

افزایش مقاومت به خوردگی پوشش‌های Arc-PVD بر روی ABS

حمید کریمی احمدآبادی^۱، سعیدرضا اله‌کرم^{۲*}

^۱ کارشناسی ارشد مهندسی مواد و متالورژی، ^۲ استاد تمام، آزمایشگاه جنبه‌های مکانیکی خوردگی، دانشکده مهندسی متالورژی و مواد، دانشکده فنی دانشگاه تهران، تهران، ایران
* نویسنده مسئول: akaram@ut.ac.ir

تاریخ دریافت: ۱۴۰۲/۰۱/۰۱ تاریخ پذیرش: ۱۴۰۲/۰۴/۳۱

چکیده

با هدف بهبود مقاومت در برابر خوردگی قطعات پلیمری (ABS) ^۱ آבקاری الکتریکی ^۲ شده با نیکل-کروم، راهکارهایی برای افزایش مقاومت به خوردگی و حذف میکروقطرات ^۳ سطحی در پوشش‌های تبخیر فیزیکی ^۴ کروم در حین پوشش‌دهی معرفی شدند. شش راهکار مورد بررسی قرار گرفتند: میکرواچ با کمک پلاسمای آرگون، بمباران یونی، افزایش ضخامت پوشش، ایجاد مولتی لایه‌های نیتريد کروم و نیتريد تیتانیوم، ایجاد پوشش با ولتاژ بایاس گرادیانی و حذف لایه کروم در فرآیند آבקاری. پوشش‌های ترکیبی Cr-CrN-Cr و Ti-TiN-Cr با ساختارهای چندلایه بر روی زیرلایه‌های پلیمری آבקاری شده مورد استفاده در روکش دستگیره‌های خودرو، قرار گرفتند. در فصل مشترک زیرلایه-پوشش، عملیات سطحی اعمال شد. رفتار خوردگی پوشش‌ها با روش آزمون اسپری نمک اسید استیک مس ^۵ مورد بررسی قرار گرفت. نتایج آزمایش‌های اسپری نمک اسید استیک مس نشان داد که با انجام عملیات سطحی مقاومت به خوردگی پوشش‌ها به میزان ۵۰ تا ۶۰ درصد بهبود می‌یابد. حذف قطرات و آخال‌های موجود در سطح با کمک عملیات سطحی و تغییر ساختار ستونی پوشش با تغییر در ولتاژ بایاس، از تشکیل و رشد مسیرهای نفوذی در سرتاسر نقایص جلوگیری کرده و باعث عدم تشکیل سلول‌های خوردگی می‌شود. همچنین با حذف لایه کروم آבקاری و اعمال پوشش‌ها بر روی آבקاری نیکل، مقاومت به خوردگی تا ۸۰ درصد بهبود یافت که راه حل امیدوارکننده‌ای برای بهبود مقاومت به خوردگی قطعات پوشش داده شده است.

کلیدواژه: نانو پوشش‌های PVD، افزایش مقاومت به خوردگی، پلیمرهای ABS، پوشش‌های چندلایه، پوشش نیتريد تیتانیوم، پوشش نیتريد کروم

¹ Acrylonitrile Butadiene Styrene

² Electroplating

³ Microparticles

⁴ Physical Vapor Deposition (PVD)

⁵ CASS Test (Copper Accelerated Salt Spray Test)

Increasing the Corrosion Resistance of Arc-PVD Coatings on ABS

H. Karimi AhmadAbadi¹, S. R. Allah Karam^{2*}

¹ MSc in materials and metallurgy engineering, ² full professor, Corrosion Mechanical Aspects Laboratory, Faculty of Metallurgical and Materials Engineering, Technical College of Tehran University, Tehran, Iran

* **Corresponding Author:** akaram@ut.ac.ir

Submission: 2023, 03, 21 **Acceptance:** 2023, 07, 22

Abstract

In order to improve the corrosion resistance of polymer (ABS) components, electroplated nickel-chromium coatings and solutions were introduced to increase resistance to corrosion and remove surface micro-defects in chrome cathodic arc coatings during the coating process. Six solutions were examined: micro-etching with argon plasma, ion bombardment, increasing coating thickness, creating chromium nitride and titanium nitride multilayers, creating coatings with gradient bias voltage, and removing chromium layers during the plating process. Combination coatings of Cr-CrN-Cr and Ti-TiN-Cr with multilayer structures were used on electroplated polymer substrates for coating car handles. Surface treatments were applied in the common sublayer-coating interface. The corrosion behavior of the coatings was investigated using the Copper Accelerated Salt Spray (CASS) test method. The results of CASS showed that surface treatment improves the corrosion resistance of coatings by 50-60%. By eliminating droplets and inclusions on the surface using surface treatments and changing the columnar structure of the coating with bias voltage changes prevents the formation and growth of diffusion paths throughout the defects and prevents the formation of corrosion cells. Furthermore, by removing the electroplated chromium layer and applying coatings onto nickel electroplating, corrosion resistance was improved by up to 80%, providing a hopeful solution for improving the corrosion resistance of coated parts.

Keywords: PVD nano coatings, increased corrosion resistance, ABS polymers, multilayer coatings, titanium nitride coating, chromium nitride coating

۱- مقدمه

ABS یک پلاستیک مهندسی است که دارای بخش بوتادین است که به طور یکنواخت روی زمینه اکریلونیتریل-استایرن توزیع شده است. دارای چقرمگی عالی، پایداری ابعادی خوب، قابلیت پردازش آسان، مقاومت شیمیایی بالا و قیمت پایین می‌باشد. با این حال، از کاستی‌های ذاتی از نظر استحکام مکانیکی و آسیب پذیری در برابر شرایط محیطی رنج می‌برد. علاوه بر این، نارسا است و به راحتی ساییده می‌شود [1,2]. مواد پلاستیکی معمولاً به منظور ایجاد مزایای فلزات، آبکاری می‌شوند. متالیزاسیون روی پلاستیک باعث براقت و جلوه‌های تزئینی، مقاومت در برابر سایش و خوردگی بالا، هدایت الکتریکی، انعطاف پذیری در طراحی قطعات و کاهش وزن در مقایسه با همتایان فلزی خود می‌شود [3-5]. پلاستیک با روکش فلزی در صنایع الکترونیک، صنعت نفت، صنایع دفاع، قطعات بدنه خودرو، محفظه‌های الکترونیکی، سیستم تهویه و بسیاری موارد دیگر کاربردی است [6,7].

آبکاری ABS می‌تواند برای افزایش استحکام و یکپارچگی ساختاری و همچنین بهبود دوام و مقاومت حرارتی و در نتیجه خواص فلزی روی این مواد مفید باشد. ABS به عنوان مناسب‌ترین کاندید برای آبکاری می‌باشد، زیرا تنها با استفاده از فرآیند پیش تصفیه شیمیایی و بدون استفاده از هیچ‌گونه سایش مکانیکی می‌توان یک پوشش فلزی بر روی آن قرار داد [1].

فرآیند آبکاری را می‌توان به دو بخش آبکاری الکترولس^۱ و آبکاری الکتریکی تقسیم کرد. آبکاری بدون الکتریسته به طور یکنواخت یک لایه فلزی رسانای الکتریکی را بر روی زیرلایه نارسا ABS رسوب می‌دهد. مرحله آبکاری الکتریکی با کمک جریان، ضخامت بیشتری از فلزات مانند مس، نیکل، کروم یا ترکیبی از آن‌ها را ایجاد می‌کند [1].

در صنایع خودروسازی به طور معمول از ABS استفاده می‌شود. به منظور افزایش خواص مکانیکی این نوع پلاستیک از آبکاری

نیکل الکترولس و سپس به منظور ایجاد ظاهری زیبا و فلزی از آبکاری الکتریکی کروم استفاده می‌شود. اما با توجه به کاربرد آن‌ها در تجهیزات بیرونی خودرو و تماس با محیطی خورنده، متأسفانه دارای مقاومت خوبی در برابر خوردگی نبوده و به مرور زمان دچار خوردگی حفره‌ای می‌شود [8]. یکی از روش‌هایی که می‌تواند برای افزایش خواص خوردگی این پوشش کاربردی باشد، استفاده از پوشش‌های فیزیکی بخار^۲ (PVD) است [9]. پوشش‌های PVD دارای روش‌های متفاوتی برای لایه‌نشانی می‌باشد که یکی از آن‌ها قوس-کاتدی^۳ است. این روش یک تکنیک عملی است که به طور گسترده برای رسوب پوشش‌های فلزی و سرامیکی مثل TiN, CrN, Cr به دلیل نرخ رسوب بالای آن استفاده می‌شود. روش Arc-PVD همچنین منجر به تشکیل غیرقابل اجتناب عیوب ریزساختاری ذاتی در طول رسوب می‌شود که بر خواص مکانیکی پوشش و مقاومت در برابر خوردگی تأثیر می‌گذارد. عیوب پوشش مانند حفره‌های باز، سوراخ‌های سوزنی و معایب مخروطی به عنوان مسیرهایی برای خوردگی موضعی عمل می‌کنند. به عنوان مثال، حفره‌های باز ناشی از حذف ذرات با پیوند ضعیف از پوشش، می‌توانند به عنوان مسیرهای نفوذ عوامل خورنده به سمت سطح مشترک زیرلایه باشد که منجر به خوردگی موضعی پوشش می‌شود [10].

از سوی دیگر، قطرات تولید شده چسبندگی پوشش را کاهش داده و زبری سطح را افزایش می‌دهند. این عیوب با افزایش شکاف و خوردگی گالوانیکی بین بستر آندی و پوشش کاتدی، آسیب سیستم زیرلایه-پوشش را تسریع می‌کنند [11]. رابطه بین اندازه قطرات و ضخامت لایه ایجاد شده و تأثیر آن بر رفتار خوردگی بررسی شده است. به عنوان مثال، وانگ و همکاران [12]، یک مکانیسم خوردگی مربوط به میکروقطرات را گزارش کردند. آن‌ها مشاهده کردند که با کاهش ضخامت، نقایص پوشش افزایش یافته و باعث تسریع خوردگی سطح مشترک زیرلایه-پوشش می‌شود.

¹ Electroless Plating

² Physical Vapor Deposition

³ Arc-PVD

پتروگالی و همکاران [13] اشاره کردند که چگالی جریان خوردگی فولادهای پوشش CrN، قوس کاتدی تحت تأثیر انحلال قطرات فلزی کروم قرار می‌گیرد. آن‌ها عدم وجود حفره خوردگی در فولاد را مشاهده کردند و پیشنهاد کردند که آسیب معمولاً در مرز قطرات قرار دارد. انحلال قطرات به عنوان روش حفاظت کاتدی فولاد پیشنهاد شد [11].

چن و همکاران [14] نشان دادند که خوردگی حفره‌ای در محل‌های نقص سطحی مانند ذرات درشت ایجاد می‌شود. انحلال ذرات درشت محصولات خوردگی را بین سطح مشترک پوشش-ذره ایجاد می‌کند و حفره‌های باز روی پوشش ایجاد می‌کند.

سوگوماران و همکاران [15] پیشنهاد کرد که قطرات نقش مهمی در مکانیزم‌های خوردگی موضعی پوشش دارند. هسته فلزی قطرات بیش از یک جفت سلول گالوانیکی تولید می‌کند و به دلیل ترکیب موضعی ناهمگن به صورت آندی عمل می‌کند. بنابراین، انحلال جزئی یا کامل قطرات رخ می‌دهد. خوردگی قطره‌ای با تشکیل اکسیدهایی مانند Cr_2O_3 مشهود بود. نویسندگان همچنین دریافتند که برخی از قطرات دست نخورده بوده و تحت تأثیر خوردگی قرار نگرفته‌اند [11].

گروور و همکاران [8] به منظور بهبود مقاومت در برابر خوردگی و سایر خواص پوشش‌های TiN رسوب شده بر روی فولادهای کم کربن از یک لایه میانی نیکل الکترولس و نیکل الکتریکی در زیر پوشش TiN استفاده کردند. آن‌ها نیکل را به کمک فرآیند آبکاری الکترولس با استفاده از حمام هیپوفسفیته اسیدی زیر پوشش TiN به روش کندوپاش مگنترون، ایجاد کردند و با انجام آزمون‌های خوردگی بر روی پوشش‌های دوبلکس مشخص شد که مقاومت در برابر خوردگی را به طور قابل توجه‌ای بهبود می‌بخشند. همچنین با بررسی آبکاری نیکل الکترولس و نیکل الکتریکی به عنوان لایه‌های میانی به این نتیجه دست یافت‌اند که آبکاری نیکل الکترولس نسبت به آبکاری الکتریکی دارای برتری است، زیرا ساختار متراکم و آمورف الکترولس مقاومت بهتری در برابر محیط‌های خورنده نشان می‌دهد [16].

ونت و همکاران [11] به منظور بهینه‌سازی پارامترهای فرآیند رسوب‌گذاری برای کنترل تعداد قطرات در فیلم‌های CrN رسوب‌شده با Arc-PVD به این مهم دست یافتند که می‌توان با تغییر در ولتاژ بایاس که به شدت بر انرژی یون‌های فرودی تأثیر می‌گذارد، تکانه آن را کنترل کرد و میکروقطرات ضعیف را حذف و زبری پوشش را کاهش داد. به این ترتیب، ولتاژ بایاس گرادیانی برای افزایش تدریجی انرژی ضربه‌ای اتم‌ها بر سطح زیرلایه اعمال شد که امکان تنظیم توزیع تنش داخلی، کاهش حفره‌ها و بهبود خواص و ویژگی‌های ریزساختاری پوشش را فراهم می‌کرد.

تان و همکاران [17] پوشش‌های CrN را بررسی کردند و دریافتند که ولتاژ بایاس گرادیانی منجر به تغییرات سطحی و ریزساختاری این لایه‌ها می‌شود که ریزساختارهای از مخروطی هرمی به سلولی تغییر می‌کند. به طور مشابه، لایه‌های CrN رسوب‌شده توسط ولتاژهای بایاس گرادیانی باعث کاهش اندازه دانه و بهبود خواص پوشش مانند چسبندگی، مقاومت در برابر سایش و خوردگی می‌شوند [18].

ابوسویلیک و همکاران [19] در تحقیقاتی که درمورد اثر رسوب چند مرحله‌ای CrN و اچ آرگون در بین لایه‌ها و همچنین بمباران یونی تیتانیوم در هنگام لایه نشانی انجام دادند، به این نتیجه رسیدند که با انجام عملیات ذکر شده می‌توان تا حدی با حذف قطرات و آخال‌های سطح پوشش و صاف کردن سطح مشترک، از تشکیل مسیرهای نفوذی در سرتاسر نقایص جلوگیری کرد. بنابراین با این راهکار می‌توان از تشکیل سلول‌های خوردگی جلوگیری کرد و مقاومت به خوردگی سیستم زیرلایه-پوشش را بهبود بخشید.

در این مطالعه هدف بررسی اثر عوامل مختلف بر روی مقاومت به خوردگی حفره‌ای پوشش‌های PVD است. و نوآوری طرح بررسی اثر این عوامل بر روی زیرلایه پلاستیکی (ABS) است که مورد بررسی و مطالعه قرار گرفته است.

۲- مواد و روش تحقیق

زیرلایه از جنس ABS که در تجهیزات بیرونی خودرو مورد استفاده قرار می‌گیرد، انتخاب شد. قطعات مطابق شرایطی که

آبکاری الکترولس روی پلاستیک ABS بسته به نیاز محصول نهایی می‌تواند آبکاری سراسری یا آبکاری انتخابی باشد. با آبکاری سراسری - که مقرون به صرفه‌ترین شکل آبکاری پلاستیک در نظر گرفته می‌شود - بر روی کل سطح یک رسوب فلزی با ضخامت ۱۰۰ تا ۲۶۰۰ میکرومتر دریافت می‌کند.

مراحل آبکاری الکتریکی روی پلاستیک ABS

در حالی که آبکاری الکترولس اغلب به تنهایی مورد استفاده قرار می‌گیرد، همچنین می‌تواند به عنوان یک لایه زیرین برای پوشش اعمال شده از طریق آبکاری الکتریکی عمل کند. فرآیند آبکاری الکتریکی شامل یک محلول الکترولیتی یا حمام مخصوص است. پوشش، یا فلز آبکاری، به یک آند (الکتروود با بار مثبت) یک مدار الکتریکی متصل می‌شود، در حالی که بستر پوشش داده شده در یک کاتد (الکتروود با بار منفی) قرار می‌گیرد. هر دو غوطه‌ور هستند و جریان DC به آند داده می‌شود. اتم‌های فلز را اکسید کرده و در حمام حل می‌کند. در کاتد، یون‌های فلزی حل شده کاهش می‌یابند، سپس روی بستر قرار می‌گیرند.

آبکاری معمولاً برای پلاستیک ABS در کاربردهای صنعتی ترجیح داده می‌شود، زیرا ضخامت بیشتر از آبکاری، مزایای زیادی مانند مقاومت در برابر خوردگی بالاتر، محافظت در برابر سایش و افزایش دوام را به همراه دارد.

با توجه به استفاده روز افزون لوازم و وسایل پلیمری، افزودن قابلیت‌ها و خواص جدید به این دست از مواد مورد توجه و بررسی قرار گرفته است. پلیمرها به علت دارا بودن خواص فیزیکی خوب و همچنین راحتی در شکل‌دهی در بسیار از صنایع مورد استفاده قرار گرفته است. از جمله در صنعت خودرو که بسیاری از تجهیزات و لوازم خودرو از جنس پلیمر ABS ساخته می‌شود. یکی از مشکلات اصلی در حوزه پلیمرها ایجاد ظاهر فلزی توام با خواص خوردگی مطابق فلزات است. به طور معمول از آبکاری نیکل-کروم برای پوشش‌دهی آن‌ها استفاده می‌شود. قطعات پس از آبکاری به منظور پوشش‌دهی با روش PVD ابتدا با آب شستشو شدند، سپس با خمیر پولیش صیقل داده شد و با

برای استفاده در خودرو آماده‌سازی می‌شود تهیه شد. قطعات بعد از شستشو با محلول تمیزکننده قلیایی برای ایجاد پوشش مس به روش آبکاری الکترولس درون وان آبکاری قرار داده شد و سپس به کمک روش آبکاری الکتریکی یک لایه پوشش ضخیم نیکل بر روی آن ایجاد شد و در نهایت به منظور ایجاد ظاهری فلزی بر روی آن یک لایه نازک پوشش کروم آبکاری شد. همچنین یکسری نمونه بدون آبکاری پوشش کروم نهایی نیز آماده شدند.

مراحل آبکاری الکترولس روی پلاستیک ABS

آبکاری روی پلاستیک ABS با خود آبکاری شروع نمی‌شود، بلکه با چندین مرحله آماده‌سازی که قطعات را برای این فرآیند مناسب‌تر می‌کند، شروع می‌شود. زیرلایه پلاستیکی که نارسانا است، قبل از انجام آبکاری باید رسانا شود. هدف افزایش خاصیت چسبندگی است. آبکاری الکترولس یا فرآیند رسوب فلز بر روی سطح زیرلایه بدون وارد کردن جریان الکتریکی به حمام آبکاری، این تغییر را امکان‌پذیر می‌کند.

به منظور انجام آبکاری الکترولس ابتدا تمام نمونه‌ها به وسیله محلول تمیز کننده قلیایی و محلول‌های اسید کرومیک از هرگونه آلودگی و گرد و غبار تمیز شدند. سپس با کمک محلول‌های اسید سولفوریک سطح نمونه‌ها اچ شد که باعث افزایش سطح زیرلایه می‌شود. با شستشو قطعات و افزودن خنثی کننده بی‌سولفیت سدیم، محلول اچ اضافی به طور کامل حذف شد. برای افزایش قدرت جذب سطحی، عملیات پیش فعال‌سازی^۱ انجام شد و در مرحله فعال‌سازی با افزودن محلول فلزی گران‌بها (پلاتین، طلا و پالادیوم) با غلظت کم سطوح را برای آبکاری الکترولس آماده شد. در نهایت پس از شستشو، قطعات در وان الکترولس قرار گرفت و پوشش نیکل بر روی آن‌ها اعمال شد.

نیکل رایج‌ترین فلز انتخابی برای اکثر کاربردها است، اما گاهی اوقات از آبکاری مس نیز استفاده می‌شود. نیکل در بیشتر موارد سطح را رسانا می‌کند، اما گاهی اوقات مس به دلیل مقاومت کمتر در برابر تاول زدن، روی قطعات خودرو اعمال می‌شود.

¹ Pre-activate

آب مقطر آبکشی شدند و در نهایت با متانول تمام آلودگی‌های احتمالی بر روی سطح از بین رفت. هر نمونه جداگانه برای لایه نشانی پوشش PVD درون محفظه سیستم لایه نشانی Arc-PVD قرار گرفت، شرایط لایه نشانی هر پوشش در جدول ۱ مشخص شده است. لایه نشانی در سیستم Arc1600 با محفظه خلاء استوانه‌ای با ابعاد $\varnothing 160 \text{ cm} * H180 \text{ cm}$ دارای ۲۰ کاتد قوس با تارگت ۳ اینچی انجام شد.

به منظور بررسی خواص خوردگی پوشش‌های PVD، طبق بررسی مقالات و منابع ۱۰ پوشش که در جدول ۲ شماره بندی شده است بر روی ABS‌های آبکاری شده ایجاد شد. این پوشش بر روی یکسری نمونه ۱۰ تایی که آبکاری الکتریکی کروم شده انجام شد و دقیقاً همان پوشش‌ها بر روی یکسری نمونه ۱۰ تایی دیگر بدون آبکاری الکتریکی کروم نیز اعمال شدند. یعنی سری دوم فقط دارای آبکاری الکترولس نیکل بوده و بر روی آن پوشش PVD اعمال شده است.

جدول ۱ - شرایط لایه‌نشانی PVD

پارامترها						مراحل
تعداد کاتد روشن	درصد بایاس	ولتاژ بایاس	زمان	فشار گاز آرگون	فشار پایه	تمیز کاری پلاسما
0	50%	600 v	240 sec	6E-3 torr	5E-5 torr	
تعداد کاتد روشن	درصد بایاس	ولتاژ بایاس	زمان	فشار گاز آرگون	فشار پایه	Zr or Cr
9	50%	120 v	30 sec	3E-3 torr	5E-5 torr	
تعداد کاتد روشن	درصد بایاس	ولتاژ بایاس	زمان	فشار گاز نیتروژن	فشار پایه	لایه اصلی TiN
9	50%	50 v	90 sec	6.5E-3 torr	5E-5 torr	
تعداد کاتد روشن	درصد بایاس	ولتاژ بایاس	زمان	فشار گاز نیتروژن	فشار پایه	لایه اصلی CrN
5	50%	50 v	90 sec	6.5E-3 torr	5E-5 torr	
تعداد کاتد روشن	درصد بایاس	ولتاژ بایاس	زمان	فشار گاز آرگون	فشار پایه	بمباران یونی (IB)
2	50%	600 v	60 sec	3E-3 torr	5E-5 torr	
تعداد کاتد روشن	درصد بایاس	ولتاژ بایاس	زمان	فشار گاز آرگون	فشار پایه	اچ با پلاسما آرگون (Ech)
0	50%	600 v	180 sec	6E-3 torr	5E-5 torr	

جدول ۲ - پوشش‌ها PVD اعمال شده بر روی ABS آبکاری شده

شماره	پوشش	توضیحات
C1	$Cr + 4xCrN + Cr$	پوشش CrN در 4 ران 90 ثانیه‌ای ایجاد شد. بعد از هر ران به مدت 180 ثانیه برای خنک شدن در نظر گرفته شد.
C2	$Cr + 4xCrN$	پوشش CrN در 4 ران 90 ثانیه‌ای ایجاد شد. (فاقد Cr نهایی) بعد از هر ران به مدت 180 ثانیه برای خنک شدن در نظر گرفته شد.
C3	$Ti + 4xTiN + Cr$	پوشش TiN در 4 ران 90 ثانیه‌ای ایجاد شد. بعد از هر ران به مدت 180 ثانیه برای خنک شدن در نظر گرفته شد.
C4	$Ti + 4xTiN$	پوشش TiN در 4 ران 90 ثانیه‌ای ایجاد شد. (فاقد Cr نهایی) بعد از هر ران به مدت 180 ثانیه برای خنک شدن در نظر گرفته شد.
C5	$Ti + 2xTiN + IB + 2xTiN + Cr$	بعد از 2 ران TiN 90 ثانیه‌ای، یک مرحله 60 ثانیه‌ای بمباران یونی انجام شد. بین هر مرحله 180 ثانیه زمان خنک شدن در نظر گرفته شد.
C6	$Cr + 2xCrN + IB + 2xCrN + Cr$	بعد از 2 ران CrN 90 ثانیه‌ای، یک مرحله 60 ثانیه‌ای بمباران یونی انجام شد. بین هر مرحله 180 ثانیه زمان خنک شدن در نظر گرفته شد.
C7	$Ti + 4x(TiN + Ech) + Cr$	بعد از هر ران TiN 90 ثانیه‌ای و 60 ثانیه‌ای زمان خنک شدن، یک مرحله 180 ثانیه‌ای با پلاسما گاز آرگون اچ شد.
C8	$Cr + 4x(CrN + Ech) + Cr$	بعد از هر ران CrN 90 ثانیه‌ای و 60 ثانیه‌ای زمان خنک شدن، یک مرحله 180 ثانیه‌ای با پلاسما گاز آرگون اچ شد.
C9	$Ti + 4xTiN (G Bias) + Cr$	پوشش TiN با بایاس گرادیانی ایجاد شد. لایه اول با بایاس 40 ولت، لایه دوم با بایاس 50 ولت، لایه سوم با بایاس 60 ولت و لایه چهارم با بایاس 80 ولت ایجاد شدند. در بین هر ران 180 ثانیه برای خنک شدن در نظر گرفته شد.
C10	$Cr + 4xCrN (G Bias) + Cr$	پوشش CrN با بایاس گرادیانی ایجاد شد. لایه اول با بایاس 40 ولت، لایه دوم با بایاس 50 ولت، لایه سوم با بایاس 60 ولت و لایه چهارم با بایاس 80 ولت ایجاد شدند. در بین هر ران 180 ثانیه برای خنک شدن در نظر گرفته شد.

نشانی و امکان تغییر شکل ABS ها لایه اصلی در چهار مرحله ایجاد می‌شود. به اینصورت که بعد از ۹۰ ثانیه روشن بودن تارگت‌ها، ۱۸۰ ثانیه تارگت‌ها خاموش شدند تا دمای نمونه‌ها به هولدر منتقل شده و به کمک سیستم آبگرد محفظه خنک شود. مرحله خنک سازی در بین تمام مراحل لایه نشانی که در جدول ۲ گزارش شده است، اعمال شد.

پس از انجام چهار مرحله لایه اصلی و همچنین انجام عملیات سطحی دیگر مانند بمباران یونی و اچ پلاسما آرگون به منظور ایجاد ظاهر تزئینی کرومی برای نمونه یک لایه نازک کروم با

در مرحله لایه نشانی PVD با قرارگیری هر نمونه درون محفظه و اطمینان از اتصال الکتریکی بین قطعه و هولدر، ابتدا به مدت ۲۴۰ ثانیه فرآیند تمیزکاری با پلاسمای گاز آرگون با شرایط جدول ۱ انجام می‌شود. پس از اتمام این مرحله ابتدا یک زیرلایه نازک از Ti یا Cr (بسته به اینکه پوشش اصلی TiN باشد یا CrN) به منظور افزایش چسبندگی پوشش نهایی بر روی نمونه‌ها اعمال می‌شود (شرایط در جدول ۱). بعد از اعمال زیرلایه بلافاصله مرحله اول لایه اصلی بر روی نمونه انجام می‌شود. به علت تولید گرما و افزایش دمای نمونه هنگام لایه

تفاوت‌های پتانسیل بین قطرات غنی از فلز و پوشش سرامیکی شروع می‌شود [24].

شکل ۱ میکروگراف‌هایی از سطح مقطع پوشش و عیوب معمولی که در پوشش‌های Arc-PVD، نیتريد کروم یافت می‌شوند (به عنوان مثال: میکرو قطرات^۱، سوراخ‌ها^۲ و حفره‌ها^۳) را نشان می‌دهد. به طور کلی، پوشش‌های CrN و TiN به دلیل پایداری شیمیایی در محیط‌های خوردنده معمولی، مقاومت بالایی در برابر خوردگی نشان می‌دهند. با این حال، عیوب پوشش مرتبط ناشی از فرآیند Arc-PVD، ویژگی‌های ریزساختاری مرتبطی هستند که تخلخل را افزایش می‌دهند و کانال‌هایی را تشکیل می‌دهند که نفوذ الکترولیت را از طریق رسوب تسهیل می‌کنند (شکل ۱-الف). بنابراین، آن‌ها ممکن است به طور قابل توجه‌ای بر رفتار خوردگی پوشش تأثیر بگذارند [19].

قطرات می‌توانند به طور جزئی یا به طور کامل در پوشش قرار گیرند و باعث ایجاد نقص سوراخ سوزنی^۴ باز و بسته شوند (شکل ۱-الف). سوراخ‌های سوزنی شکل، منافذ باریک و عمیقی هستند که به دلیل قطرات موجود بر روی سطح ایجاد می‌شوند. هیچ اثری از منافذ بسته (بدون اتصال به سطح) در اولین مراحل خوردگی وجود ندارد، در حالی که وجود قطرات بدون شک پاسخ الکتریکی پوشش را تغییر می‌دهد. با این حال، منافذ باز در تماس با الکترولیت به طور فعال در فرآیند خوردگی الکتروشیمیایی شرکت می‌کنند. قطرات بزرگ، مانند آنچه در شکل ۱-پ نشان داده شده است، با ایجاد ستون‌های بزرگ (در بالای قطره)، سوراخ‌های مستقیم و برآمدگی‌های بزرگ روی سطح، تغییراتی در ریزساختار پوشش ایجاد می‌کند. بنابراین، عیوب بزرگتر منجر به یک مسیر سریع برای محیط‌های خوردگی در پوشش می‌شود، که ممکن است خوردگی حفره‌ای زیرلایه را تشدید کند. شدت خوردگی موضعی بستگی به باز کردن مسیرهای اطراف نقص به سمت سطح زیرلایه دارد [25]. شکل ۱-ت یک فضای خالی باز را نشان می‌دهد که ناشی از جدا شدن قطرات ضعیف است [19].

شرایط زیرلایه (جدول ۱) بر روی تمام نمونه‌ها بجز نمونه‌های ۲ و ۴ اعمال شد.

به منظور بررسی خواص خوردگی پوشش‌ها از آزمون اسپری نمک اسید استیک مس (CASS test) استفاده شد. این آزمون طبق استاندارد ASTM B368 برای ارزیابی عملکرد خوردگی پوشش‌های تزئینی مس/نیکل/کروم یا نیکل/کروم روی فولاد، آلیاژهای روی، آلیاژهای آلومینیوم و پلاستیک‌های طراحی شده برای کاربرد در شرایط خوردنده، قابل استفاده است. در این آزمون محلول خوردنده با حل کردن ۵ قسمت وزنی کلرید سدیم (NaCl) در ۹۵ قسمت آب مطابق با مشخصات D1193 نوع IV و افزودن ۰.۲۵ گرم کلرید مس معرف (CuCl₂·2H₂O) به هر لیتر محلول آب نمک آماده می‌شود. در نهایت با افزودن اسید استیک، pH این محلول در محدوده ۳.۱ تا ۳.۳ تنظیم می‌شود. مطابق با این استاندارد تمام نمونه‌ها همراه با هم در داخل محفظه پاشش مه قرار گرفتند و بعد از گذشت ۴۸ ساعت انجام آزمون، مورد ارزیابی قرار گرفتند.

۳- نتایج و بحث

مکانیزم خوردگی حفره‌ای پوشش‌های PVD

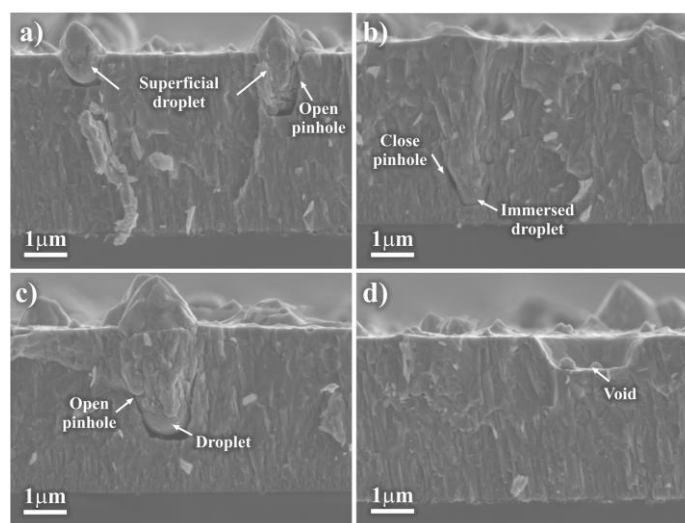
پوشش‌های CrN و TiN اساساً مواد سرامیکی هستند که در محیط‌های خوردنده دارای مقاومت بالایی هستند [20-23]. این بی‌اثری شیمیایی قرار است از هرگونه فعل و انفعالات بین سطح مشترک زیرلایه - پوشش و محیط خوردنده جلوگیری کند. با این حال، به دلیل تشکیل قطرات (ذرات غنی از فلز) و یا اجزاء (گرد و غبار سرامیک و فلز)، مقاومت در برابر خوردگی پوشش‌های CrN و TiN به خوبی مواد حجیم آن‌ها نیست. دلیل اصلی رفتار خوردگی پوشش‌های CrN و TiN معمولی این است که به محض تشکیل یک قطره یا سوراخ سوزنی، عیوب در سراسر پوشش به رشد خود ادامه می‌دهند و یک رابط بین نقص و خوشه آن و پوشش ایجاد می‌شود. بنابراین، مسیرها یا کانال‌های نفوذی بین نقص (قطره) و محیط‌های خوردنده تشکیل می‌شوند که در نهایت منجر به تشکیل سلول خوردگی گالوانیکی می‌شود. در همین حال، خوردگی حفره‌ای به دلیل

¹ Superficial droplet

² Pinhole

³ Voids

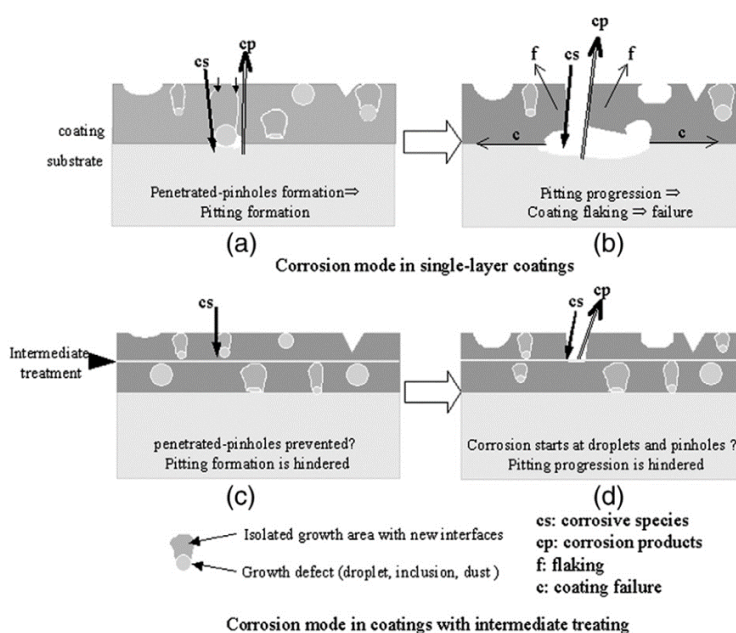
⁴ Pinhole defects



شکل ۱ - مقطع معمولی و ویژگی‌های عیوب به‌دست آمده در پوشش‌های CrN مورد مطالعه: (a) قطرات سطحی با حفره باز، (b) قطره داخلی با منافذ سوزنی بسته، (c) قطره بزرگ با برآمدگی زیاد و منافذ باز، و (d) حفره باز راه‌حل‌هایی برای حذف قطرات در پوشش

قسمت دوم مدل خوردگی قطعات ABS آبکاری، پوشش داده شده در شکل ۲-ب نشان داده شده است. در اواسط رسوب، سطح پوشش با روش‌های متفاوتی صاف شد و قطرات و سایر اجزا حذف شدند و رسوب بعدی انجام شد. صاف کردن سطح مشترک بین لایه‌های پایینی و بالایی یک پوشش قرار است هر سوراخ یا منافذی را مسدود کند و سطح زیرلایه را محافظت کند. در نتیجه این عملیات سطحی سلول خوردگی به سختی تشکیل می‌شود زیرا مسیرهای نفوذی تشکیل نشده‌اند (شکل ۲-ب). هنگامی که قطرات و اجزا در لایه بالایی پوشش در دسترس هستند، سرعت خوردگی در محل‌های نقص‌هاست، زیرا آن‌ها توسط پوشش CrN و یا TiN احاطه شده‌اند، که اساساً مقاوم است و هیچ تماس مستقیمی با زیرلایه فعال‌تر ندارد. با ادامه خوردگی در محل‌های نقص، خوردگی موضعی و سلول گالوانیکی در سطح مشترک زیرلایه-پوشش تقریباً سرکوب می‌شود. عملیات سطحی بررسی شده در مطالعه حاضر ساده و به راحتی برای کاربردهای صنعتی به کار می‌روند که انتظار می‌رود مقاومت به خوردگی پوشش‌های قوس-کاتدی را بهبود بخشد [31].

بر اساس نتایج تجربی و بحث‌های این مطالعه، حالت خوردگی و مکانیسم شکست پوشش‌ها Arc-PVD، به ویژه پوشش‌های CrN و TiN، به صورت شماتیک در شکل ۲ نشان داده شده است. مطابق شکل ۲-الف، خوردگی موضعی معمولاً به دلیل تشکیل سوراخ‌ها یا مسیرهای نفوذی از سطح مشترک زیرلایه-پوشش شروع می‌شود. در زمان شروع چنین واکنشی، و به دلیل غلظت بالای یون در سطح مشترک با برهمکنش‌های شدید کاتد (پوشش) و آنود (منطقه حفره‌ای فلز زیرلایه) یک خوردگی سریع در سطح مشترک رخ می‌دهد. حفره‌ها به سرعت در جهت جانبی پیشرفت می‌کنند و باعث شکستگی و پوسته پوسته شدن پوشش در ناحیه فصل مشترک می‌شوند. در نهایت این فرآیند منجر به خرابی پوشش می‌شود. این مدل خوردگی مشابه بسیاری از گزارش‌های موجود در ادبیات مرتبط است. سونوبه و همکاران [26]، ایچی‌مورا و کاوانا [27]، دونگ و همکاران [28]، آن و همکاران [29]، و وانگ و همکاران [30] حالت‌های خوردگی مشابه‌ای را گزارش کرده‌اند.



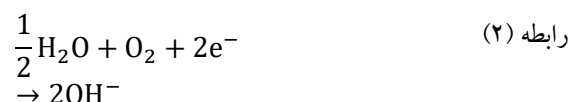
شکل ۲ - مدل‌های خوردگی پوشش‌های CrN و TiN در حالت بدون عملیات سطحی و در حالت انجام عملیات سطحی

اثر تغییر پوشش زیرین از آبکاری الکتریکی نیکل - کروم به آبکاری الکتروکروم

مطابق جدول ۱ و ۲ تمام پوشش‌ها با شرایط متفاوت بر روی ABS های آبکاری نیکل-کروم الکتریکی شده و نیکل الکتروکروم شده ایجاد شد و سپس به کمک آزمون اسپری نمک اسید استیک مس بررسی شدند. با مقایسه میزان خوردگی بر روی سطح پوشش‌ها به طور واضح مشخص است با حذف لایه زیرین آبکاری کروم روی ABS ها میزان تخریب خوردگی نیز کاهش یافته و به طور قابل توجهی (نسبت به روش‌های دیگر) باعث حفاظت از پوشش در مقابل شرایط خورنده شده است. به طور کلی واکنش‌های خوردگی از دو نیم واکنش آندی



و کاتدی



تشکیل شده است. [32] در این دو واکنش، قسمت آندی وظیفه تولید الکترون و قسمت کاتدی وظیفه مصرف الکترون را بر عهده دارند. هر کدام از واکنش‌های فوق کند و یا محدود شوند سرعت خوردگی کاهش پیدا می‌کند و همچنین اگر سرعت واکنش کاتدی افزایش یابد، سرعت خوردگی افزایش پیدا می‌کند. بنابراین اگر بر روی پوشش‌های ایجاد شده بر روی قطعاتی که در تماس با الکترولیت هستند، عیوب و منافذ و ترک‌هایی وجود داشته باشد. با تماس الکترولیت به زیرلایه یک سل الکتروشیمیایی تشکیل می‌شود که یک کاتد بزرگ (سطح پوشش) و یک سطح آند بسیار ریز (زیرلایه) دارد [33,34]. بنابراین با تقاضای الکترون از سطح بسیار بزرگ کاتد فلز آند به شدت شروع به خورده شدن می‌کند. مطابق جدول EMF عناصری که فعالتر هستند (پتانسیل منفی‌تر) تمایل به از دست دادن الکترون دارند و عناصری با پتانسیل کمتر تمایل به گرفتن الکترون دارند، بنابراین کروم که نسبت به نیکل دارای پتانسیل فعالتری است، می‌تواند به یون نیکل الکترون بدهد. بنابراین در سل الکتروشیمیایی کروم-نیکل، کروم نقش حفاظتی برای

آبکاری نیکل-کروم اعمال شده است به شدت به صورت حفره‌ای خورده شدند (حتی میزان خوردگی از حالت بدون پوشش PVD نیز شدیدتر بود) ولی با اعمال همان پوشش‌ها بر روی ABS آبکاری شده با نیکل نتایج کاملاً متفاوت بود و مقاومت خوبی در برابر محیط خورنده از خود نشان داد (شکل ۳، ۴ و ۵).

نیکل بازی کرده و از خورده شدن نیکل جلوگیری می‌کند (شکل ۵). اما در پوشش‌های با زیرلایه آبکاری نیکل-کروم، پوشش نیتريد کروم باعث حفاظت از آبکاری نشده و مطابق شکل ۴ پوشش دچار خوردگی حفره‌ای شده و حتی لایه آبکاری شده نیز به طور موضعی خورده می‌شود. بنابراین با بررسی نتایج آزمون اسپری نمک اسید استیک مس مشاهده شد که در قطعاتی که پوشش Arc-PVD بر روی

C0



شکل ۳ - نمونه‌های با پوشش آبکاری Ni-Cr بدون پوشش PVD بعد از آزمون CASS

C1 C2 C3 C4 C5 C6 C7 C8 C9 C10



شکل ۴ - نمونه‌های با پوشش آبکاری Ni-Cr با پوشش PVD بعد از آزمون CASS

N1 N2 N3 N4 N5 N6 N7 N8 N9 N10

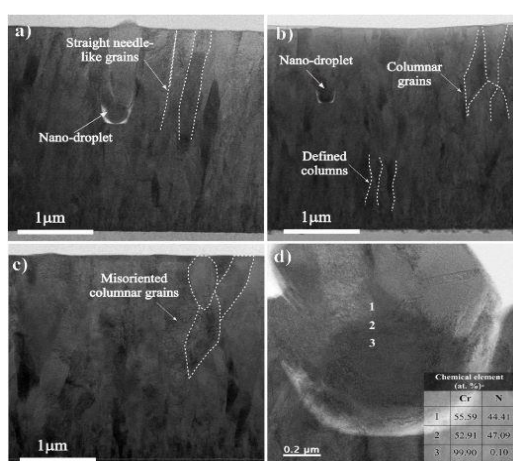


شکل ۵ - نمونه‌های با پوشش آّبکاری Ni با پوشش PVD بعد از آزمون CASS

اثر ولتاژ بایاس گرادیانی

شکل ۶ الف-پ ریزساختار سطوح مقطع پوشش CrN را وابسته به ولتاژهای بایاس اعمال شده نشان می‌دهد. تمام پوشش‌ها دارای ساختار ستونی متراکم با ضخامت مشابه هستند. قطر ستون در بالای پوشش با افزایش ولتاژ بایاس روند افزایشی دارد. تغییر آشکاری در نانوساختار پوشش حاصل از اصلاح ولتاژ بایاس اعمال شده وجود دارد. در ولتاژ بایاس ۴۰ ولت یک ریزساختار ستونی کاملاً مشخص حاوی دانه‌های سوزنی مانند (با اندازه‌های ۰.۲ تا ۰.۳ میکرومتر) ایجاد کرد که تقریباً در کل ضخامت پوشش در نزدیکی سطح گسترش می‌یابد (شکل ۶-الف). از طرف دیگر، ولتاژ بایاس درجه بندی شده، یک ناحیه ستونی

ایجاد می‌کند که به دو بخش تقسیم می‌شود (شکل ۶-ب). در مرحله اول، پوشش داخلی یک ریزساختار کاملاً ستونی مشخص را نشان می‌دهد که از کمترین ولتاژ بایاس (۴۰ ولت) مشتق شده است. به دلیل ولتاژهای بایاس بالاتر، ستون‌های مستقیم در ناحیه بیرونی قطع می‌شوند و ریزساختار به دانه‌های ستونی با قطر بین ۰/۳ تا ۰/۴۵ میکرومتر نزدیک می‌شود. این اثر به وضوح در ریزساختار پوشش رسوب شده با ولتاژ بایاس ۸۰ ولت نشان داده شده در شکل ۶-پ مشاهده می‌شود که از فرآیند هسته‌زایی مجدد ناشی از چگالی نقص بالاتر و تنش‌های فشاری ناشی می‌شود. کنتراست لکه‌دار به نقص چگالی شبکه بالاتر و تنش بیشتر ساختار کریستالی مرتبط است [11,35].



شکل ۶ - میکروگراف‌های مقطع STEM از پوشش CrN رشد کرده در ولتاژهای بایاس (الف) ۴۰ ولت، (ب) ۸۰/۶۰/۴۰ ولت، (ج) ۸۰ ولت، و (د) ترکیب معمولی قطرات به دست آمده در Arc-PVD نیتريد کروم پوشش‌ها اثر بمباران یونی و اچ با پلاسمای آرگون

علاوه بر عملیات سطحی بمباران یونی، پوشش‌های CrN و TiN با اچ سطحی پلاسما یون آرگون و پوشش‌دهی مداوم (بدون وقفه) آماده شدند. این پوشش‌ها نیز به طور مشابهی باعث بسته شدن تعدادی منافذ سطحی و حذف قطرات روی سطح می‌شوند. بنابراین می‌توان نتیجه گرفت که با حذف قطرات و اجزا سطح پوشش، می‌توان عیوب پوشش را کاهش داد و یا منافذ سطحی را مسدود کرد، که از تشکیل خوردگی موضعی در سطح مشترک زیرلایه-پوشش جلوگیری کند.

خوردگی موضعی در سطح مشترک پوشش سطح توسط یک سلول گالوانیکی تشکیل شده در فصل مشترک ایجاد می‌شود. اگرچه قطرات و حفرات در پوشش رسوب شده با قوس کاتدی وجود دارند، اما خواص خوردگی آن‌ها را می‌توان با مسدود کردن هر حفره یا مسیری برای جلوگیری از تماس مستقیم بین سطح زیرلایه و محیط خورنده بهبود بخشید. حذف سطحی قطرات می‌تواند به کاهش مشکل خوردگی ناشی از رشد نقص کمک کند [36-38].

در این بخش دو عملیات سطحی در پوشش‌های CrN و TiN از نظر نقش آن‌ها در بهبود مقاومت به خوردگی کلی یک سیستم زیرلایه-پوشش مورد بررسی قرار گرفت.

برای انجام بمباران یونی مطابق جدول ۱ و ۲ بین مرحله اصلی دوم و سوم لایه نشانی CrN و TiN با بمباران یون‌های Cr (برای پوشش CrN) و بمباران یون‌های Ti (برای پوشش TiN) منافذ باز و همچنین قطرات سطحی پوشش‌های Arc-PVD اصلاح شده و قبل از اعمال ادامه پوشش سطحی صاف و یکدست حاصل می‌شود. این عملیات باعث بسته شدن مسیرهای نفوذ محلول خورنده به درون پوشش و عدم تماس آن با پوشش زیرلایه می‌شود و باعث کاهش خوردگی حفره‌ای می‌شود. مطابق جدول ۳ و شکل ۴ که نتایج بعد از آزمون اسپری نمک اسید استیک مس را نشان می‌دهد، مشخص است که میزان مقاومت به خوردگی پوشش‌ها نسبت به حالتی که عملیات سطحی انجام نشده، بهبود یافته است.

جدول ۳ - نتایج آزمون CASS برای نمونه‌های با آبکاری Ni-Cr (درجه بندی خوردگی از ۱ تا ۶ که عدد ۱ بهترین و ۶ بدترین است)

شماره نمونه	پوشش	درجه خوردگی	نتایج آزمون اسپری نمک اسید استیک مس
C1	$Cr + 4xCrN + Cr$	4	اندازه حفرات ایجاد شده نسبتاً بزرگ می‌باشد.
C2	$Cr + 4xCrN$	5	اندازه حفرات ایجاد شده بزرگ می‌باشد.
C3	$Ti + 4xTiN + Cr$	1	اندازه حفرات ایجاد شده نسبتاً کوچک می‌باشد.
C4	$Ti + 4xTiN$	2	اندازه حفرات ایجاد شده بزرگ می‌باشد.
C5	$Ti + 2xTiN + IB + 2xTiN + Cr$	3	اندازه حفرات ایجاد شده نسبتاً کوچک می‌باشد.
C6	$Cr + 2xCrN + IB + 2xCrN + Cr$	4	اندازه حفرات ایجاد شده نسبتاً کوچک می‌باشد.
C7	$Ti + 4x(TiN+Ech) + Cr$	4	اندازه حفرات ایجاد شده کوچک می‌باشد.
C8	$Cr + 4x(CrN+Ech) + Cr$	5	اندازه حفرات ایجاد شده کوچک می‌باشد.
C9	$Ti + 4xTiN (G Bias) + Cr$	6	اندازه حفرات ایجاد شده کوچک می‌باشد.
C10	$Cr + 4xCrN (G Bias) + Cr$	3	اندازه حفرات ایجاد شده نسبتاً بزرگ می‌باشد.

جدول ۴ - نتایج آزمون CASS برای نمونه‌های با آبکاری الکترولس Ni

شماره نمونه	پوشش	نتایج آزمون اسپری نمک اسید استیک مس
N1	$Cr + 4xCrN + Cr$	براقیت پوشش نسبتاً خوب است اما یکسری حفرات خیلی کوچک روی سطح وجود دارد.
N2	$Cr + 4xCrN$	پوشش نسبت به نمونه‌های دیگر براقیت خوبی دارد و حفرات کم و خیلی کوچک است.
N3	$Ti + 4xTiN + Cr$	براقیت پوشش خوب نیست. و میزان حفرات کوچک نسبتاً زیاد است.
N4	$Ti + 4xTiN$	میزان حفرات پوشش خیلی زیاد است و رنگ پوشش از طلایی به تیره تغییر کرده است.
N5	$Ti + 2xTiN + IB + 2xTiN + Cr$	براقیت پوشش نمونه نسبتاً خوب است و میزان حفرات کوچک در بعضی از قسمت‌های پوشش بیشتر است.
N6	$Cr + 2xCrN + IB + 2xCrN + Cr$	در بعضی قسمت‌های پوشش میزان حفرات کوچک بیشتر است.
N7	$Ti + 4x(TiN + Ech) + Cr$	حفرات کوچک و پراکنده مشاهده می‌شود و براقیت پوشش تا حدودی از بین رفته است.
N8	$Cr + 4x(CrN + Ech) + Cr$	در بعضی از قسمت‌های پوشش در دایره‌هایی میزان حفرات کوچک بیشتر است. براقیت پوشش حفظ شده است.
N9	$Ti + 4xTiN (G Bias) + Cr$	پوشش قبل از آزمون خوردگی چسبندگی خوبی نداشت همچنین در پوشش حفرات کوچک وجود دارد.
N10	$Cr + 4xCrN (G Bias) + Cr$	پوشش دارای براقیت خوبی است و میزان حفرات سطح نسبت به بقیه نمونه‌ها کمتر است و در دایره‌هایی مقدار آن‌ها بیشتر است.

نتیجه‌گیری

در مطالعه حاضر رفتار خوردگی پوشش‌های نیتريد تیتانیوم و نیتريد کروم که به روش Arc-PVD بر روی زیرلایه‌ها ABS آبکاری شده رسوب شده است، مورد بررسی قرار گرفت. با بررسی بیشتر مشخص شد پوشش‌های قوس-کاتدی دارای عیوب ساختاری و ذاتی مانند قطرات و حفرات باز هستند که به طور قابل توجه‌ای به پدیده خوردگی حفره‌ای کمک می‌کند. در ادامه چهار عملیات سطحی پوشش‌های CrN و TiN از نظر نقش آن‌ها در بهبود مقاومت به خوردگی کلی یک سیستم زیرلایه-پوشش مورد بررسی قرار گرفته شد. مقاومت به خوردگی این پوشش‌ها توسط آزمایش اسپری نمک اسید استیک مس ارزیابی شد. نتایج این مطالعه به شرح زیر خلاصه می‌شود:

- در مورد پوشش‌های TiN و CrN که بر روی بسترهای پلیمری ABS با آبکاری نیکل اعمال شدند، مشخص شد که خواص مقاومت در برابر خوردگی موضعی به طور قابل توجه‌ای بهبود می‌یابد.
- با ایجاد پوشش‌ها با ولتاژ بایاس گرادیانی عیوب سطحی پوشش‌ها کاهش یافته و می‌تواند باعث افزایش مقاومت به خوردگی حفره‌ای پوشش‌های قوس-کاتدی شود.
- عملیات سطحی مانند بمباران یونی و اچ پلاسما آرگون در بین لایه‌های پوشش PVD نیتريدی باعث کاهش عیوب سطحی مانند قطرات و حفرات می‌شود.

- از نظر ظاهر تزئینی پوشش، مقاومت در برابر خوردگی، پایداری الکتروشیمیایی و سادگی تکنولوژی اصلاح سطح، تغییر نحوه آبکاری زیرین لایه PVD به نیکل می‌تواند کاندیدای مناسبی برای کاربرد در پوشش‌دهی قطعات پلیمری خارجی خودرو باشد.
- نتایج مطالعه حاضر نشان داد که استفاده از عملیات سطحی ساده امکان بهبود مقاومت به خوردگی را ایجاد می‌کند.

مراجع

- [1] S. Olivera, H.B. Muralidhara, K. Venkatesh, K. Gopalakrishna, C.S. Vivek, Plating on acrylonitrile-butadiene-styrene (ABS) plastic: a review, *J. Mater. Sci.* <https://doi.org/10.1007/s10853-015-9668-7>. 51 (2016) Pp. 3657–3674.
- [2] W. Wang, S. Ji, I. Lee, A facile method of nickel electroless deposition on various neutral hydrophobic polymer surfaces, *Appl. Surf. Sci.* <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2013.06.108>. 283 (2013) Pp. 309–320.
- [3] P. Dechaisit, W. Trakarnpruk, Ni electroless plating of ABS polymer by palladium and tin-free process, *J. Met. Mater. Miner.* 21 (2011) Pp.19–27.
- [4] S. Tengsuwan, M. Ohshima, Environmentally benign electroless nickel plating using supercritical carbon-dioxide on hydrophilically modified acrylonitrile-butadiene-styrene, *Appl. Surf. Sci.* <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2014.05.040>. 311 (2014) Pp. 189–200
- [5] S. Arai, T. Sato, M. Endo, Fabrication of various electroless Ni-P alloy/multiwalled carbon nanotube composite films on an acrylonitrile butadiene styrene resin, *Surf. Coatings Technol.* <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2010.11.030>. 205 (2011) Pp. 3175–3181.
- [6] M. Bazzaoui, J.I. Martins, E.A. Bazzaoui, A. Albourine, Environmentally friendly process for nickel electroplating of ABS, *Appl. Surf. Sci.* <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2012.04.146>. 258 (2012) Pp. 7968–7975.
- [7] Z. Shu, X. Wang, Environment-friendly Pd free surface activation technics for ABS surface, *Appl. Surf. Sci.* <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2012.01.141>. 258 (2012) Pp. 5328–5331.
- [8] A.K. Graver, K. Singh, M.K. Totlani, A.K. Suri, TiN coatings on nickel and electroless nickel (EN) plated mild steel, *Trans. Inst. Met. Finish.* 78 (2000) 23–28. <https://doi.org/10.1080/00202967.2000.11871299>.
- [9] L. D'Avico, R. Beltrami, N. Lecis, S.P. Trasatti, Corrosion behavior and surface properties of PVD coatings for mold technology applications, *Coatings*. 9 (2019). <https://doi.org/10.3390/coatings9010007>.
- [10] L.A. Dobrzański, K. Lukaszewicz, A. Zarychta, L. Cunha, Corrosion resistance of multilayer coatings deposited by PVD techniques onto the brass substrate, *J. Mater. Process. Technol.* <https://doi.org/10.1016/j.jmatprotec.2005.02.081>. 164–165 (2005) Pp 816–821.
- [11] M.L. Cedeño-Vente, J. Manríquez, G.C. Mondragón-Rodríguez, N. Camacho, A.E. Gómez-Ovalle, J.M. Gonzalez-Carmona, J.M. Alvarado-Orozco, D.G. Espinosa-Arbelaiz, Application of a transmission line model to evaluate the influence of structural defects on the corrosion behavior of arc-PVD CrN coatings, *Ceram. Int.* <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2021.04.087>. 47 (2021) Pp. 20885–20899.
- [12] H.. Wang, M.. Stack, S.. Lyon, P. Hovsepian, W.-D. Münz, The corrosion behaviour of macroparticle defects in arc bond-sputtered CrN/NbN superlattice coatings, *Surf. Coatings Technol.* [https://doi.org/10.1016/S0257-8972\(00\)00554-5](https://doi.org/10.1016/S0257-8972(00)00554-5). 126 (2000) Pp. 279–287
- [13] C. Petrogalli, L. Montesano, M. Gelfi, G.M. La Vecchia, L. Solazzi, Tribological and corrosion behavior of CrN coatings: Roles of substrate and deposition defects, *Surf. Coatings Technol.* <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2014.07.063>. 258 (2014) Pp. 878–885.

- [14] W. Chen, T. Hu, C. Wang, H. Xiao, X. Meng, The effect of microstructure on corrosion behavior of a novel AlCrTiSiN ceramic coating, *Ceram. Int.* <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.02.022>. 46 (2020) Pp. 12584–12592.
- [15] A.A. Sugumaran, Y. Purandare, A.P. Ehiasarian, P.E. Hovsepian, Technical note: Corrosion behavior of post-deposition polished droplet-embedded arc evaporated and droplet-free high power impulse magnetron sputtering/direct current magnetron sputtering coatings, *Corrosion*. <https://doi.org/10.5006/2064>. 73 (2017) Pp. 685–693.
- [16] K. Singh, A.K. Grover, M.K. Totlani, A.K. Suri, Magnetron sputtered TiN coatings modified by chromium, nickel and electroless nickel (EN) interlayers on mild steel, *Miner. Process. Extr. Metall. Rev.* <https://doi.org/10.1080/08827509808962520>. 22 (2001) Pp. 651–679.
- [17] S. Tan, X. Zhang, X. Wu, F. Fang, Effect of graded bias on microstructure and hardness of CrNx films, in: *Adv. Mater. Res.*, 2011: <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/AMR.154-155.1476>. Pp. 1476–1480.
- [18] S. Cen, X. Lv, B. Xu, Y. Xu, The effect of gradient bias design on electrochemistry and tribology behaviors of PVD CrN film in a simulative marine environment, *Materials (Basel)*. <https://doi.org/10.3390/ma11091753>. 11 (2018) Pp. 4–5.
- [19] S.B. Abusuilik, K. Inoue, Effects of intermediate surface treatments on corrosion resistance of cathodic arc PVD hard coatings, *Surf. Coatings Technol.* <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2013.09.026>. 237 (2013) Pp. 421–428.
- [20] H. Olia, R. Ebrahimi-Kahrizsangi, F. Ashrafizadeh, I. Ebrahimzadeh, Corrosion study of TiN, TiAlN and CrN multilayer coatings deposit on martensitic stainless steel by arc cathodic physical vapour deposition, *Mater. Res. Express*. <https://doi.org/10.1088/2053-1591/aaff11>. 6 (2019) Pp. 046425.
- [21] X. Suo, C. Guo, D. Kong, L. Wang, Corrosion behaviour of TiN and CrN coatings produced by magnetron sputtering process on aluminium alloy, *Int. J. Electrochem. Sci.* <https://doi.org/10.20964/2019.01.81>. 14 (2019) Pp. 826–837.
- [22] G. Faghani, S.M. Rabiee, S. Nourouzi, H. Elmkhah, Corrosion behavior of TiN/CrN nanoscale multi-layered coating in ringer's solution, *Int. J. Eng. Trans. B Appl.* 33 (2020) Pp. 329–336. <https://doi.org/10.5829/IJE.2020.33.02B.18>.
- [23] D. Er, G. Taghavi Pourian Azar, K. Kazmanlı, M. Ürgen, The corrosion protection ability of TiAlN coatings produced with CA-PVD under superimposed pulse bias, *Surf. Coatings Technol.* <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2018.04.034>. 346 (2018) Pp. 1–8.
- [24] M. Geng, G. He, Z. Sun, J. Chen, Z. Yang, Y. Li, Corrosion damage mechanism of TiN/ZrN nanoscale multilayer anti-erosion coating, *Coatings*. 8 (2018). <https://doi.org/10.3390/COATINGS8110400>.
- [25] P. Panjan, A. Drnovšek, P. Gselman, M. Čekada, M. Panjan, T. Bončina, D.K. Merl, Influence of growth defects on the corrosion resistance of sputter-deposited TiAlN hard coatings, *Coatings*. 9 (2019). <https://doi.org/10.3390/coatings9080511>.
- [26] Yasushi.S& Shigeo M, The Japan Society of Mechanical Engineers NII-Electronic Library Service, *JSME Annu. Meet.* <http://ci.nii.ac.jp/naid/110004226492/>. 2009 (2009) Pp. 157–158.
- [27] J.J. Heckman, H. Ichimura, P.E. Todd, Matching As An Econometric Evaluation Estimator: Evidence from Evaluating a Job Training Programme, *Rev. Econ. Stud.* <https://doi.org/10.2307/2971733>. 64 (1997) 605–654.
- [28] H. Dong, Y. Sun, T. Bell, Enhanced corrosion resistance of duplex coatings, *Surf. Coatings Technol.* 90 (1997) 91–101. [https://doi.org/10.1016/S0257-8972\(96\)03099-X](https://doi.org/10.1016/S0257-8972(96)03099-X).

- [29] D.B. Lewis, S.J. Creasey, C. Wüstefeld, A.P. Ehiasarian, P.E. Hovsepian, The role of the growth defects on the corrosion resistance of CrN/NbN superlattice coatings deposited at low temperatures, *Thin Solid Films*. 503 (2006) Pp. 143–148. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2005.08.375>.
- [30] H.W. Wang, M.M. Stack, S.B. Lyon, P. Hovsepian, W.D. Münz, The corrosion behaviour of macroparticle defects in arc bond-sputtered CrN/NbN superlattice coatings, *Surf. Coatings Technol.* 126 (2000) Pp. 279–287. [https://doi.org/10.1016/S0257-8972\(00\)00554-5](https://doi.org/10.1016/S0257-8972(00)00554-5).
- [31] S.B. Abusuilik, K. Inoue, Effects of intermediate surface treatments on corrosion resistance of cathodic arc PVD hard coatings, *Surf. Coatings Technol.* 237 (2013) Pp. 421–428. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2013.09.026>.
- [32] I. Pana, V. Braic, M. Dinu, E.S. Massima Mouele, A.C. Parau, L.F. Petrik, M. Braic, In vitro corrosion of titanium nitride and oxynitride-based biocompatible coatings deposited on stainless steel, *Coatings*. <https://doi.org/10.3390/COATINGS10080710>. 10 (2020) Pp. 710.
- [33] H. Hoche, C. Pusch, M. Oechsner, Corrosion and wear protection of mild steel substrates by innovative PVD coatings, *Surf. Coatings Technol.* 391 (2020). <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2020.125659>.
- [34] V.K. William Grips, H.C. Barshilia, V.E. Selvi, Kalavati, K.S. Rajam, Electrochemical behavior of single layer CrN, TiN, TiAlN coatings and nanolayered TiAlN/CrN multilayer coatings prepared by reactive direct current magnetron sputtering, *Thin Solid Films*. 514 (2006) Pp. 204–211. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2006.03.008>.
- [35] A.P. Ehiasarian, P.E. Hovsepian, L. Hultman, U. Helmersson, Comparison of microstructure and mechanical properties of chromium nitride-based coatings deposited by high power impulse magnetron sputtering and by the combined steered cathodic arc/unbalanced magnetron technique, *Thin Solid Films*. 457 (2004) Pp. 270–277. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2003.11.113>.
- [36] X. Zhao, P. Munroe, D. Habibi, Z. Xie, Roles of compressive residual stress in enhancing the corrosion resistance of nano nitride composite coatings on steel, *J. Asian Ceram. Soc.* 1 (2013) Pp. 86–94. <https://doi.org/10.1016/j.jascer.2013.03.002>.
- [37] V.K.K.W. Grips, V. Ezhil Selvi, H.C. Barshilia, K.S. Rajam, Effect of electroless nickel interlayer on the electrochemical behavior of single layer CrN, TiN, TiAlN coatings and nanolayered TiAlN/CrN multilayer coatings prepared by reactive dc magnetron sputtering, *Electrochim. Acta*. 51 (2006) Pp. 3461–3468. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2005.09.042>.
- [38] M. Nordin, M. Herranen, S. Hogmark, Influence of lamellae thickness on the corrosion behaviour of multilayered PVD TiN/CrN coatings, *Thin Solid Films*. 348 (1999) Pp. 202–209. [https://doi.org/10.1016/S0040-6090\(99\)00192-3](https://doi.org/10.1016/S0040-6090(99)00192-3).

