

## بررسی تاثیر عنصر کربن بر رفتار الکتروشیمیایی و مورفولوژیکی پوشش

### TiCN اعمال شده به روش PACVD

یاسر مهدوی نفتچالی، بهروز قاسمی، فتح الله قدس

دانشکده مهندسی مواد و متالورژی، دانشگاه سمنان

(دریافت مقاله: ۱۴۰۲/۷/۲۷ - پذیرش مقاله: ۱۴۰۲/۱۱/۲۵)

#### چکیده

با اعمال پارامترهای مناسب در فرآیندهای پوشش دهی به روش رسوب شیمیایی متأثر از پلاسما، PACVD، می توان عملکرد فولاد های کم آلیاژ را در برابر عوامل سطحی تحت تاثیر قرار داده و بهبود بخشید. در این تحقیق آلیاژ زیر لایه فولاد کم آلیاژ 34CrNiMo6 بوده که به منظور ایجاد تغییرات ریزساختاری و بهبود خواص سطحی آن، فرایند پوشش دهی به روش PACVD و حاوی بخارات TiCl<sub>4</sub>، CH<sub>4</sub> و N<sub>2</sub> به منظور اعمال N، C، Ti به همراه وارد کردن Fe به ترکیب پوششها، در طول فرایند پوشش دهی انجام شده است. بررسی های ریزساختاری و ترکیب شیمیایی توسط پراش پرتو ایکس (GIXRD)، میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی، FESEM، و طیف سنجی پراکندگی انرژی (EDS) و زبری سطح پوششها (S<sub>a</sub>) توسط میکروسکوپ نیروی اتمی AFM مشخص شده اند. برای بررسی خواص الکتروشیمیایی نمونه ها از محلول ۳.۵ درصد وزنی NaCl استفاده کرده و آزمون های پلاریزاسیون پتانسیودینامیکی و طیف سنجی امپدانس (EIS) نمونه ها انجام شده است. نتایج تحقیق نشان می دهد با اعمال بیشتر گاز CH<sub>4</sub>، میزان کندوپاش مربوط به Fe بیشتر شده و مقدار آن در سطح مربوط به پوششها افزایش یافته است و نیز کیفیت سطحی پوششها تحت تاثیر قرار گرفته و بهبود یافته است. همچنین از نتایج بر می آید که تشکیل فازهای نیتريدی و C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> و میزان نیتروژن سطح پوششها، عامل تعیین کننده مقاومت پوششها در مقابل خوردگی قلمداد می شود.

واژه های کلیدی: فولاد 34CrNiMo6، مورفولوژی، بررسی های الکتروشیمیایی، پوشش

### The investigation of morphological and electrochemical behavior of 34CrNiMo6 steel coated by PACVD method

#### Abstract:

By applying the appropriate parameters in the PACVD process, It is possible to influence and improve the performance of low-alloy steels against surface factors. In this study, low-alloy steel substrate, 34CrNiMo6 is used in order to create microstructural changes and improve its surface properties, the coating process by method PACVD Contains vapors of TiCl<sub>4</sub>, CH<sub>4</sub> and N<sub>2</sub> in order to apply Ti, C, N along with adding Fe to the composition of the coatings by this process. Investigations of microstructure and chemical composition by X-ray diffraction, Field emission scanning electron microscopy and energy dispersive spectroscopy (EDS) have been characterized. to check the electrochemical properties of the samples, a 3.5% wt NaCl solution was used, and potential dynamic polarization and impedance spectroscopy (EIS) tests were performed on the samples. The results of the research show that by applying more CH<sub>4</sub> gas, the sputter rate of Fe increased and its amount was increased at the surface of the coatings, and the surface of the coatings has been improved. Also, it can be seen that the formation of C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> phase and the amount of nitrogen on the surface of the coatings are considered to be the determining factors of the corrosion resistance of the coatings.

**Keywords:** 34CrNiMo6 steel, Morphology, electrochemical properties, coating.

**E-mail of Corresponding author :** bghasemi@semnan.ac.ir

۱- مقدمه

که دارای خواص مکانیکی قابل قبول و ظاهری زیبا می باشند اشاره کرد [۲-۶]. همچنین وجود کربن می تواند منجر به ایجاد خواص متنوع و بهبود خواص تریبولوژیکی فولاد گردد [۷]. تکنیک ها و روش های متنوعی برای رسوب دهی بر روی سطوح قطعات فولادی وجود دارند که استفاده از هر کدام به نوبه خود منجر به ایجاد خواص منحصر به فرد می گردد. اما استفاده از فرآیند رسوب دهی شیمیایی از فاز بخار و روش کامل تر آن که در محیط پلاسما انجام می شود یعنی PACVD بنا به دلایلی نظیر قابلیت ایجاد پوشش های یکنواخت بر روی سطوح قطعات با پیچیدگی هندسی زیاد، ایجاد کندوپاش جهت رسیدن به فاز یا فازهای مورد نظر و ایجاد چسبندگی بهتر پوشش با زیرلایه نسبت به فرآیندهایی نظیر PVD و CVD ترجیح داده می شود [۸ و ۹].

فولاد 34CrNiMo6 از نوع فولادهای کم آلیاژ بوده که امروزه کاربردهایی در ساخت قطعات مهندسی عمومی مانند چرخ دنده ها و ساخت قطعات انتقال نیرو مانند شفت ها دارد [۱۲-۱۰]. علیرغم خواص خوبی نظیر استحکام بالا و انعطاف پذیری خوب که فولاد مذکور دارد به منظور گستردگی کاربرد فولاد در مواجهه با محیط های خوردنده آبی و افزایش کارایی آن، نیاز است پوشش هایی با خواص مناسب در برابر خوردگی همراه با چسبندگی مناسب به سطح زیرلایه استفاده شود. همچنین به منظور افزایش چسبندگی و بهبود خواص پوشش، استفاده از نیتراسیون پلاسمایی (PN) قبل از اعمال پوشش اصلی، می تواند یک حمایت کننده بسیار خوب از پوشش ها تلقی شود [۱۳ و ۱۴].

در این تحقیق از فولاد 34CrNiMo6 (DIN 1.6582) جهت انجام مطالعات استفاده شده است. با توجه به آنکه تا کنون هیچ تحقیقی در رابطه با بهبود رفتار خوردگی فولاد

زندگی بشر، پیشرفت و توسعه آن از گذشته های دور تا کنون به شکل خاصی وابسته به فلزات و عناصر شکل پذیر و با استحکام بالا جهت ساخت ابزار آلات مهندسی و ماشین آلات با فناوری های مدرن بوده است. فلزات شکل پذیر و با استحکام بالا مانند آلیاژهای مس، آلومینیم، منیزیم و فولادها در توسعه ی این امر به عنوان عناصر کلیدی تاکنون نقش آفرینی کرده اند. اما در این میان، فولادها به عنوان اصلی ترین عنصر و در محور مرکزی این پیشرفت ها قرار داشته و توسعه آنها همچنان در حال پیشرفت است. در گرو خدماتی که فولادها بواسطه خواص خود ارائه می دهند، وجود برخی از محدودیت ها امری اجتناب ناپذیر است. به عنوان مثال زمانی که یک فولاد خواص خستگی مناسبی ارائه می دهد، ممکن است مقاومت در برابر خوردگی ضعیفی داشته باشد. آلیاژ سازی، می تواند یکی از راه حل های موثر جهت رفع برخی از این محدودیت ها و اصلاح خواص آن باشد، اما به دو دلیل غیر منطقی بنظر می آید: I) آلیاژ سازی ممکن است خواص دیگر آن مانند خواص خستگی را کاهش دهد، II) هزینه های زیاد و غیر مقرون بصرفه که سبب محدودیت استفاده آن برای صنعتگران و مهندسان می شود. بنابراین در چنین مواردی رویکرد مناسب و متعارف جهت تقویت این فولادها استفاده از عملیات سطحی و اعمال لایه ها یا پوشش های سطحی مناسب و مقرون بصرفه می باشد. نیتراسیون و اعمال پوشش های نیتریدی با ویژگی های خاص خود نظیر افزایش سختی و مقاومت به سایش سطح همراه با کاهش احتمال پوسته شدن امروزه بیشتر مدنظر محققان و صنعتگران می باشند و پتانسیل بسیار خوبی در روش های پردازش و اعمال آن ها وجود دارد [۱]. از جمله پوشش های نیتریدی می توان به پوشش های حاوی تیتانیوم

مناسب، بسترهایی حاوی N, C, Ti و Fe (که Fe از طریق عمل کندوپاش تأمین می شود) با استفاده از جریان های متفاوت گاز متان فراهم گشته و به روش PACVD اعمال شد.

34CrNiMo6 با استفاده از فرایند پوشش دهی و به روش PACVD صورت نگرفته است بدین منظور نمونه های پوشش داده شده به همراه نمونه ی PN تنها، مورد مطالعه قرار گرفتند. به منظور ایجاد پوشش با خواص تریبولوژیکی

## ۲- روند انجام آزمایش ها

پوشش دهی، ابتدا نمونه ها بعد از پرداخت سطحی شامل سمباده زنی و پولیش کاری، توسط اسید کلریدریک ۳۳٪ اسیدشویی شده تا اکسیدهای موجود بر روی سطوح نمونه ها از بین رفته و سپس در محلول متیل اتیلن کتون (با فرمول شیمیایی  $C_8H_{18}O_6$ ) چربی زدایی شدند و بعد از خشک شدن برای پوشش دهی آماده شدند. در جدول ۱ ترکیب شیمیایی فولاد مورد استفاده در این تحقیق که توسط کوانتومتر انجام شده، آورده شده است.

در این تحقیق، نمونه فولادی 34CrNiMo6 (DIN 1.6582) تولید کارخانه فولاد آلیاژی ایران (یزد) جهت بررسی و تحقیق انتخاب شد و نمونه ها به قطر ۲۰ و ۵۰ میلیمتر و به ضخامت ۱۰ میلیمتر برش داده شدند. به منظور ایجاد یکنواختی و همگن سازی، عملیات حرارتی شامل حرارت دادن تا دمای ۸۵۰ درجه سانتیگراد و کوئنچ در روغن سپس عملیات بازپخت در ۳۵۰ درجه سانتیگراد و به مدت ۳۰ دقیقه اعمال گردید. میانگین سختی حاصل برابر  $42 \pm 2$  HRC ثبت گردید. برای انجام عملیات

جدول ۱. ترکیب شیمیایی فولاد مورد استفاده برحسب درصد وزنی در این تحقیق.

Ni	C	Si	Mn	P	S	Cr	Mo	Fe
1.3	0.08	0.28	0.5	0.01	0.00	1.4	0.16	balance

پس از انجام عملیات نیتراسیون سختی سطح نمونه ها به حدود ۵۶ راکول سی رسید. سپس برای انجام عملیات پوشش دهی، ابتدا سطح نمونه های نیتریدی به مدت ۱۰ دقیقه تحت بمباران گاز آرگون قرار گرفته تا آلودگی های احتمالی موجود بر روی سطح نمونه ها از بین بروند و در ادامه برای پوشش دهی اقدام شد. از پیش ماده  $TiCl_4$  (مرک

برای عملیات نیتراسیون و پوشش دهی از دستگاه DC-PACVD با ولتاژ پایه در محدوده ۵۸۰ تا ۶۰۰ ولت استفاده شد. قبل از انجام عملیات پوشش دهی، ابتدا نمونه ها به منظور ایجاد چسبندگی بالا، تحت پیش عملیات نیتراسیون پلاسمایی (PN) به مدت ۴ ساعت قرار گرفتند، از جریان  $N_2/H_2$  به نسبت 1/3 در طی این عملیات استفاده شد

پوشش داده شده شامل پنج نمونه به همراه نمونه نیتریده شده در جدول ۲ ارائه شده است. بررسی ساختار بلوری پوشش‌ها توسط آزمون الگوی پراش پرتو ایکس (GIXRD) مدل X'Pert برند PANalytical با تابش مس  $\lambda = 1.54060$  تحت زوایه  $10^\circ - 80^\circ$  درجه و  $\alpha = 2$ ، زمان توقف ۱ ثانیه ای، ولتاژ ۴۰ کیلو ولت و جریان ۳۰ میلی آمپر و تحت گام ۰.۰۴ درجه بر ثانیه مورد بررسی قرار گرفتند.

آلمان) برای اعمال Ti و از گاز CH<sub>4</sub> جهت اعمال C به ترکیب پوشش‌ها استفاده شد و درصد خلوص تمام گازها بیش از ۹۹.۹۹٪ بود. ابتدا و با حضور ترکیب TiCl<sub>4</sub>/N<sub>2</sub> سعی در ایجاد یک لایه نازک نیتریدی از نوع تیتانیوم در مدت زمان یک ساعت به عنوان لایه پایه گردید و در ادامه گاز CH<sub>4</sub> به مدت ۲ ساعت تحت جریان های متفاوت در محفظه دستگاه اعمال شد تعداد و مشخصات نمونه‌های

جدول ۲. شرایط نیتراسیون و پوشش‌دهی نمونه‌ها

کد نمونه	چرخه کار (درصد)	دما (درجه سانتیگراد)	نسبت و نرخ جریان گاز					ولتاژ(ولت)
			Ar	N <sub>2</sub>	H <sub>2</sub>	TiCl <sub>4</sub>	CH <sub>4</sub>	
نمونه ۰	33	500	---	100	300	---	---	600
نمونه ۱							0	
نمونه ۲	33	460	80	40	160	12	4	580
نمونه ۳							8	
نمونه ۴							12	
نمونه ۵							16	

الکتروود کار، از پلاتین به عنوان الکتروود شمارش و از کالومل اشباع (3.0 M KCl) به عنوان الکتروود مرجع استفاده شد. آزمون پلاریزاسیون پتانسیودینامیکی با سرعت اسکن 1 mV/S با شروع از -0.5 V و پایان در 0.5 V انجام شد. آزمون EIS تحت شرایط مدار باز (OCP) در طیف وسیعی از فرکانس از 10 mHz تا 10 kHz تحت جریان AC با دامنه سیگنال سینوسی 10 mV انجام شد. سطح نمونه‌های پوشش بعد از آزمون خوردگی، توسط آب مقطر تمیز شده و بلافاصله پس از خشک شدن مورد بررسی مورفولوژیکی توسط میکروسکوپ الکترونی روبشی FEISEM مجهز به آشکار ساز قرار گرفت.

ترکیب شیمیایی، مورفولوژی و ضخامت پوشش‌ها توسط FESEM مدل Mira 3-XMU TESCAN و مجهز به EDS انجام شد. زبری سطح پوشش‌ها (S<sub>a</sub>) توسط میکروسکوپ نیروی اتمی AFM ساخت Digital Instruments آمریکا تعیین شد. بررسی رفتار الکتروشیمیایی نمونه‌ها با استفاده از آزمون پلاریزاسیون پتانسیودینامیکی در دمای محیط تحت یک سیستم سه الکتروود و در محلول 3.5%Wt NaCl مورد بررسی قرار گرفتند سطح نمونه‌ها قبل از انجام آزمایش با آب مقطر دیونیزه شده و پس از خشک شدن، آزمایش بر روی آنها انجام شد. در سیستم سه الکتروود، از نمونه‌ها به عنوان

### ۳- نتایج و بحث

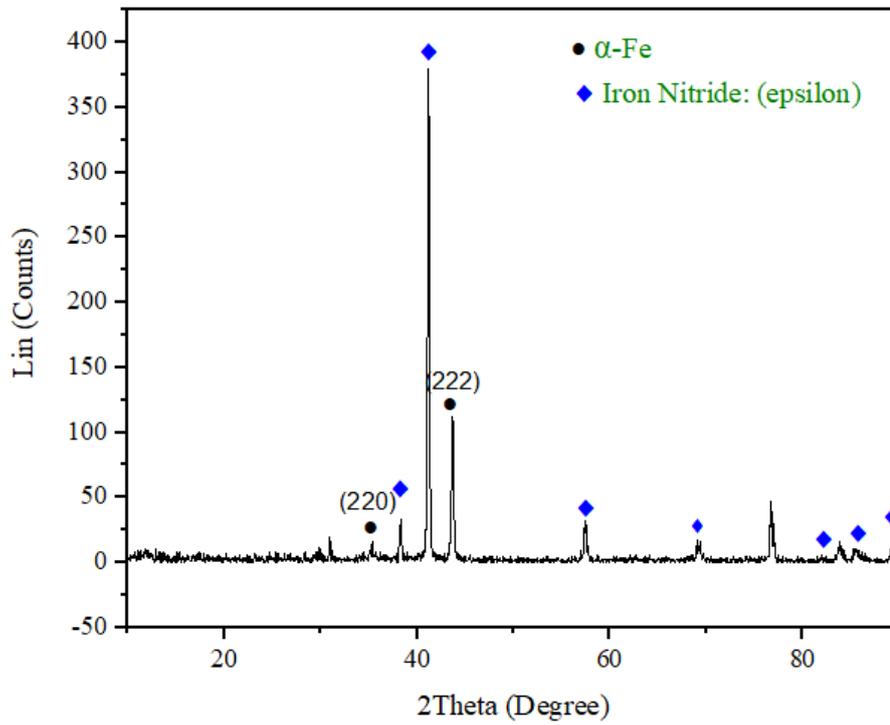
در جدول ۳ نتایج حاصل از آنالیز عنصری پوشش‌ها، ضخامت و زبری نمونه‌های پوشش داده شده، آورده شده است. با توجه به نتایج آنالیز عنصری پوشش‌ها، در تمامی نمونه‌ها ( بجز نمونه ۱ ) عناصر تیتانیوم، نیتروژن و کربن ناشی از تجزیه شیمیایی ترکیبات مربوطه و از طریق گازهای حامل آن‌ها و Fe احتمالی نیز بواسطه کندوپاش حضور داشته و این می‌تواند نشانگر تشکیل رسوب احتمالی TiN(C3N4) در پوشش‌ها باشد.

ضخامت پوشش‌ها برای نمونه‌های ۳، ۲ و ۴ با افزایش جریان گاز CH<sub>4</sub> کاهش یافته و بنظر می‌آید در این مرحله میل به تشکیل نیتريد بیشتر بوده و تشکیل کاربید در اولویت

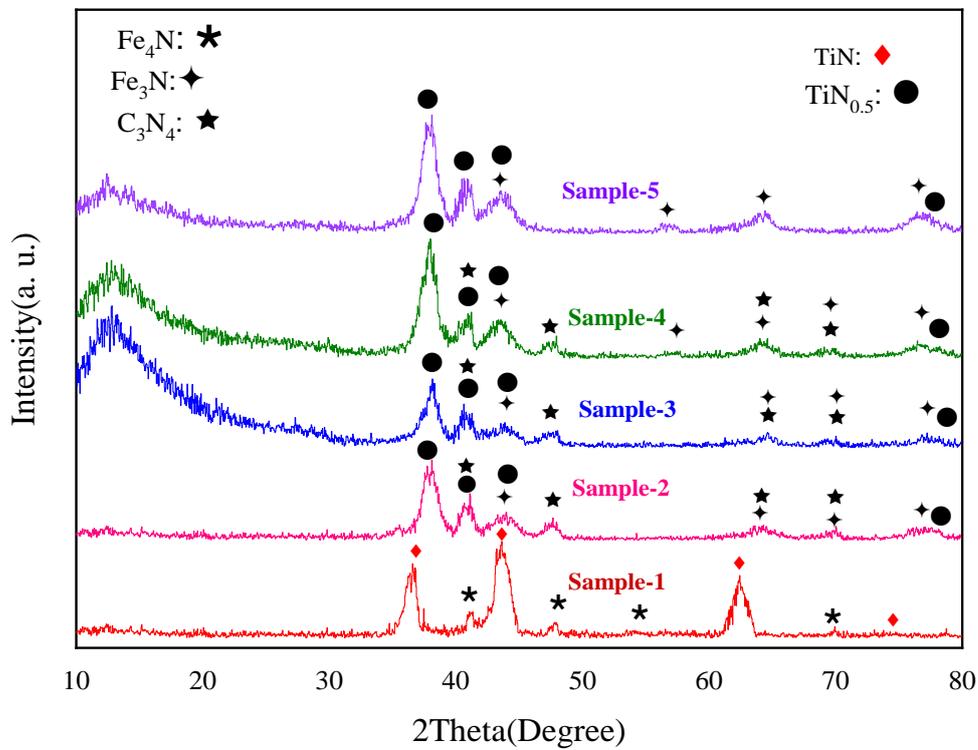
بعدي می‌باشد و این موضوع با کاهش درصد Ti و افزایش درصد Fe همراه بوده است و با افزایش درصد کربن در نمونه ۵، تشکیل کاربید هم در اولویت بوده و درصد تیتانیوم و ضخامت پوشش مجدداً افزایش یافته است. CH<sub>4</sub> و N<sub>2</sub> به هنگام یونیزاسیون در برخی موارد در درون فضای پلاسما بر ضد یکدیگر عمل کرده و هرکدام باعث پس زده شدن دیگری از ترکیب می‌شوند [۱۵]، به این خاطر محتوای عنصری نظیر کربن و نیتروژن در پوشش‌ها و بخصوص در پوشش‌های مربوط به نمونه ۳ و ۲ تغییرات قابل توجهی را نشان می‌دهد. در شکل ۱ الگوی پراش XRD زیرلایه بعد از انجام عملیات نیتراسیون پلاسمایی (نمونه ۰) نشان داده شده است، با توجه به نمودار حاصله فاز نیتريد آهن اسپیلن فاز غالب لایه تشکیل شده می‌باشد.

جدول ۳. نتایج آنالیز عنصری، ضخامت و زبری پوشش‌ها

پوشش	نمونه ۱	نمونه ۲	نمونه ۳	نمونه ۴	نمونه ۵
کربن(درصد وزنی)	---	8.24	11.58	12.13	11.35
تیتانیوم(درصدوزنی)	71.3	49.13	34.85	25.59	57.5
آهن(درصدوزنی)	2.81	18.81	24.25	35.88	19.2
اکسیژن(درصدوزنی)	---	10.02	0.6	0.6	2.0
کلر(درصدوزنی)	0.31	0.07	1.0	1.14	0.55
نیتروژن(درصدوزنی)	25.34	13.73	27.72	24.66	9.4
نیکل(درصدوزنی)	0.24	---	---	---	---
ضخامت (میکرومتر)	1.9	1.7	0.7	0.48	1.1
رافنس(نانومتر)	168	149	72	144	123



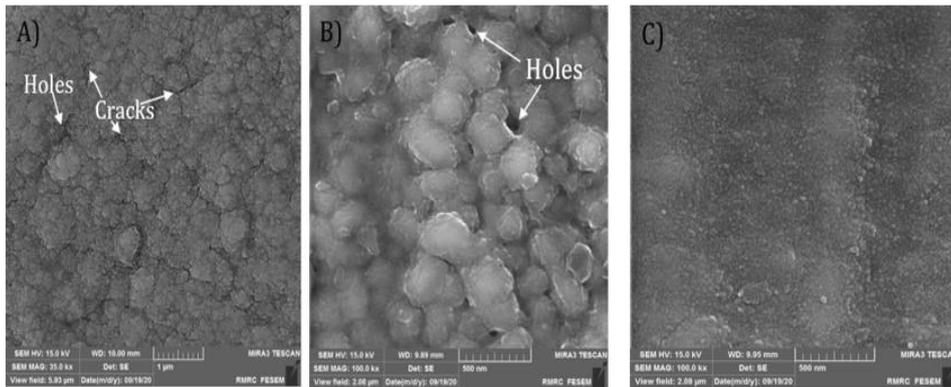
شکل ۱. الگوی پراش اشعه ایکس نمونه نیتریدی شده (نمونه ۰).



شکل ۲. الگوی پراش اشعه ایکس از نمونه‌های پوشش داده شده.

پوشش مشاهده می شود. مورفولوژی گل کلمی در پوشش مربوط به نمونه ۲ نیز مشاهده می شود اما اندکی بزرگتر و نسبت به نمونه ۱ از تراکم و فشردگی بیشتری برخوردار است به نحوی که ترک های سطحی را بشکل مناسبی پوشانده ولی حفره های کوچکی بر روی سطح ظاهر شده اند. پوشش مربوط به نمونه ۳ یک مورفولوژی کاملاً ظریف، بی عیب و نقص و بدون مورفولوژی گل کلمی را نشان می دهد و تنها پوششی است که از مورفولوژی سطحی مناسبی برخوردار می باشد.

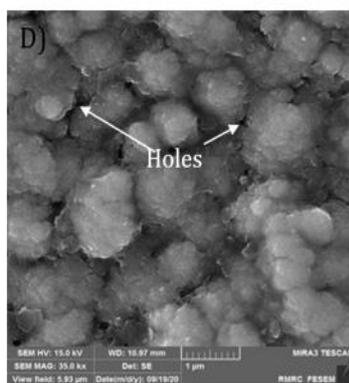
شکل ۲، الگوی پراش پرتوکس نمونه های پوشش داده شده را نشان می دهد. پیک های عریض در زوایه حدود ۱۴ درجه مشاهده می شود که احتمالاً مربوط به فاز آمورف بوده و عمدتاً کربن آمورف می باشند [۱۶]. با بررسی نتایج مربوط به شکل ۲ مشاهده می شود علاوه بر فاز آمورف که در پوشش ها دیده میشود نیتrideهای آهن، کربن و تیتانیوم هم در پوشش ها تشکیل شده است. مورفولوژی سطحی نمونه ها پس از پوشش دهی در شکل ۳ نشان داده شده است. پوشش مربوط به نمونه ۱ از یک ساختار متراکم شبیه به شکل گل کلم برخوردار است و عیوبی مثل ترک های سطحی در این



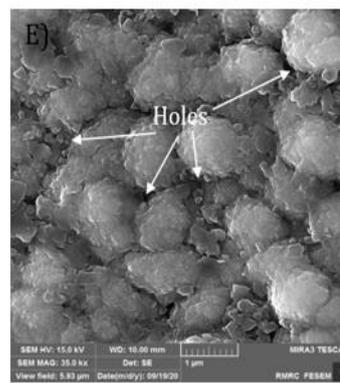
(پ)

(ب)

(الف)



(ث)



(ت)

شکل ۳. تصاویر میکروسکوپ الکترونی FESEM از مورفولوژی نمونه های پوشش داده شده (الف) نمونه ۱، (ب) نمونه ۲، (پ) نمونه ۳، (ت) نمونه ۴ (ث) نمونه ۵.

که در آن  $(E_{corr})$  پتانسیل خوردگی، چگالی جریان خوردگی،  $(\beta_c)$  شیب شاخه کاتدی،  $(\beta_a)$  شیب شاخه آندی،  $(R_p)$  مقاومت پلاریزاسیون پوشش و  $(P_i)$  شاخص تخلخل هستند. همچنین  $R_{ps}$  مقاومت پلاریزاسیون نمونه بدون پوشش،  $\beta_a$  دامنه آندی نمونه بدون پوشش و  $\Delta E_{corr}$  اختلاف پتانسیل خوردگی بین نمونه های پوشش داده شده و نمونه بدون پوشش می باشد.

مقادیر پتانسیل خوردگی  $E_{corr}$  برای نمونه ۰ بالاترین عدد و برابر ۰.۳۱۸- بوده و سایر نمونه ها و از بالا به پایین نمونه ۳، نمونه ۴، نمونه ۲، نمونه ۱ و نمونه ۵ و بترتیب برابر ۰.۳۹۰-، ۰.۴۱۳-، ۰.۴۷۴-، ۰.۴۷۷- و ۰.۵۰۱- بوده و برای نمونه بدون پوشش دارای کمترین مقدار و برابر ۰.۷۷۲- بدست آمد. که بر اساس پتانسیل شیمیایی، نمونه ۰ دارای بالاترین پایداری شیمیایی بوده و تمایل به خوردگی آن در مقایسه با بقیه نمونه ها کمترین مقدار بوده و نمونه خام از کمترین پایداری شیمیایی برخوردار است. با توجه به شکل ۴ و جهت تعیین چگالی جریان خوردگی  $(i_{corr})$  که از برون یابی دامنه های کاتدی و آندی برای هر نمونه بدست می آید مقادیر حاصل از نمودار برای نمونه خام بالاترین مقدار بوده و بعد از آن به ترتیب نمونه های ۵، ۴، ۳، ۰، ۲ و ۱ می باشند. بعبارتی نمونه خام دارای بالاترین سرعت خوردگی و نمونه ۱ از کمترین سرعت خوردگی برخوردار است.

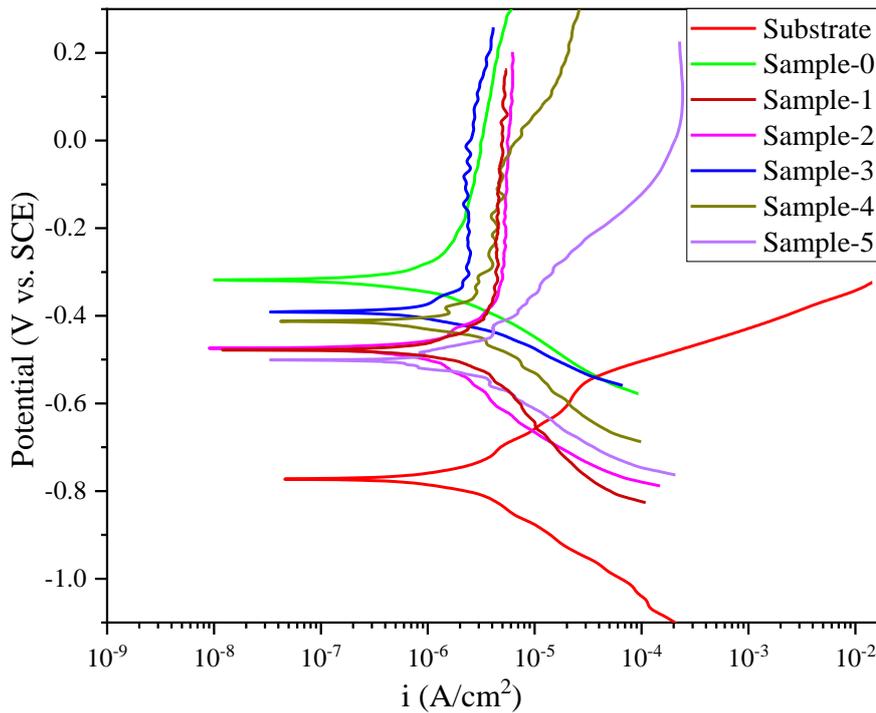
لازم به ذکر است که مورفولوژی گل کلمی در اثر غیر یکنواختی در توزیع رسوبات و تجمع آنها و تشکیل جزیره هایی بصورت گل کلم ظاهر می شوند [۱۷]. شکل گیری چنین مورفولوژی هایی به چگونگی شارژ شدن سطح توسط ذرات یونی انرژی دار و ماهیت درونی اجزا در انجام واکنش های شیمیایی و نحوه چینش ذرات رسوب بستگی دارد. مورفولوژی گل کلمی در نمونه های ۴ و ۵ نیز دیده میشود ولی اندازه آن ها بزرگتر بوده و نواقص سطحی نیز بیشتر می باشند که باعث میشوند پوشش از کیفیت سطحی مطلوبی برخوردار نباشد. در مرحله بعدی، پوشش های ایجاد شده جهت بررسی رفتار الکتروشیمیایی در محلول 3.5%wtNaCl مورد بررسی قرار گرفتند. با توجه به شکل ۴ و نتایج حاصل از آن که در جدول ۴ آمده است، مشاهده می شود که نمونه ۰ در مقایسه با نمونه های دیگر از مقاومت پلاریزاسیون بالاتری برخوردار بوده و منحنی پلاریزاسیون آن بالاتر از تمام پوشش ها و بسیار بالاتر از نمونه خام قرار دارد. با توجه به محاسبات انجام شده براساس داده های الکتروشیمیایی و با استفاده از روابط (۱) و (۲) که نتایج آن در جدول ۴ آورده شده است بر اساس روابط مذکور مقاومت و تخلخل پوشش بصورت زیر می باشند [۱۸]:

$$R_p = \frac{\beta_a \beta_c}{2.303 i_{corr} (\beta_a + \beta_c)} \quad (1)$$

$$P_i = (R_{ps} / R_p) \times 10^{-|\Delta E_{corr}| / \beta_a} \quad (2)$$

جدول ۴. نتایج داده های پولاریزاسیون پوشش ها

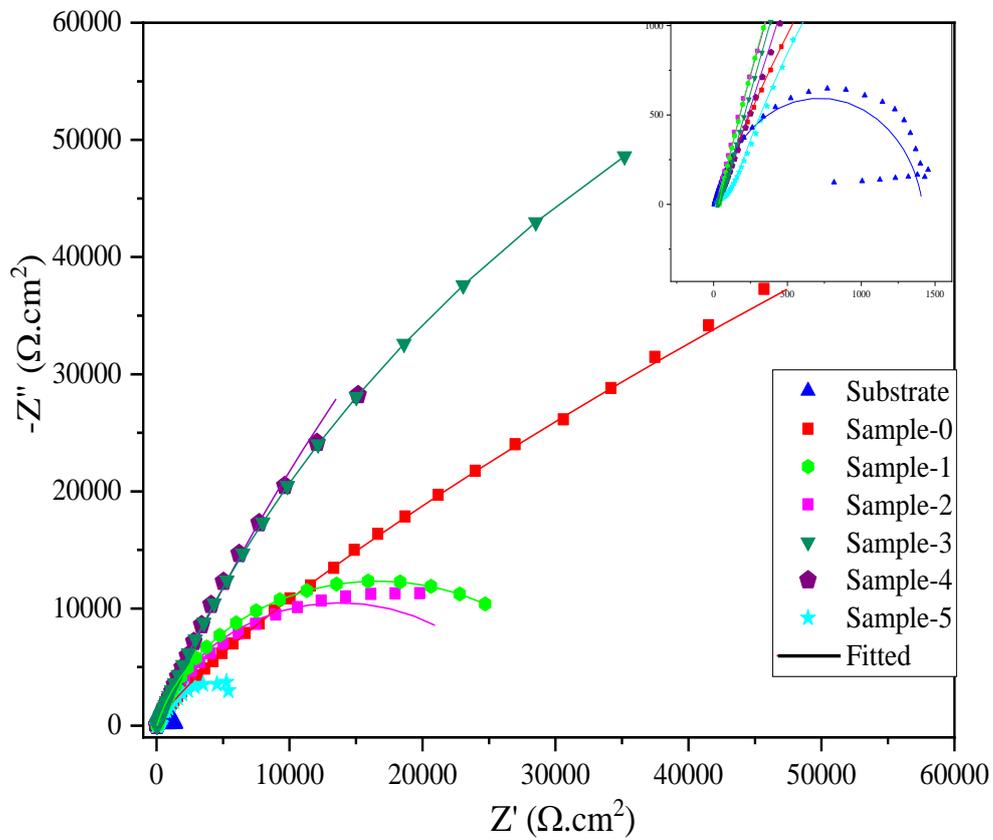
کد نمونه	$i_{corr}$ (A/cm <sup>2</sup> )	$E_{corr}$ (Volt vs. SCE)	$\beta_a$ (mV)	$\beta_c$ (mV)	$R_p$ (k $\Omega$ .cm <sup>2</sup> )	(%) $P_i$
نمونه خام	$3.27 \times 10^{-6}$	-0.772	70.1	84.4	$5.10 \times 10^6$	-
نمونه نیتریدی	$6.93 \times 10^{-7}$	-0.318	135.3	62.26	$2.70 \times 10^7$	19.17
نمونه ۰	$1.90 \times 10^{-6}$	-0.477	143.74	88.1	$1.24 \times 10^7$	41.52
نمونه ۱	$6.45 \times 10^{-7}$	-0.474	134.97	56.35	$2.67 \times 10^7$	19.29
نمونه ۲	$8.28 \times 10^{-7}$	-0.390	104.07	44.68	$1.64 \times 10^7$	31.49
نمونه ۳	$9.13 \times 10^{-7}$	-0.413	120.08	54.91	$1.79 \times 10^7$	28.83
نمونه ۴	$1.58 \times 10^{-6}$	-0.501	93.32	56.24	$9.64 \times 10^6$	53.37



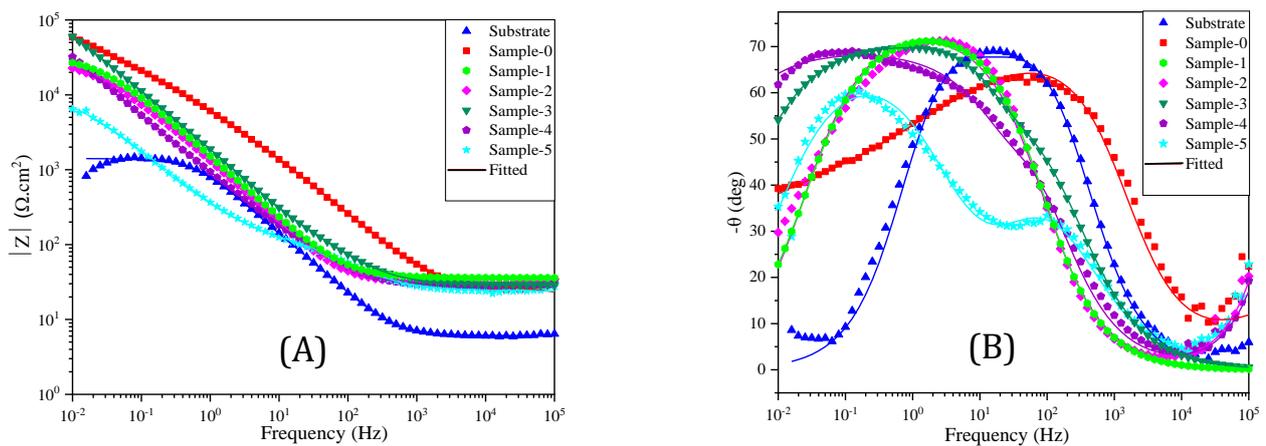
شکل ۴. نتایج آزمایش پولاریزاسیون نمونه‌های پوشش داده شده.

برخوردار بوده است. در ادامه و جهت بررسی بهتر رفتار خوردگی پوشش‌ها آزمون الکتروشیمیایی امپدانس انجام شد. روش EIS به عنوان یک روش الکتروشیمیایی غیرمخرب و به عنوان یک تکنیک بسیار قدرتمند برای بررسی خصوصیات الکتروشیمیایی فیلم‌های نازک شناخته شده است [۱۹]. نتایج حاصل از آزمون الکتروشیمیایی امپدانس براساس منحنی‌های ناپکیویست و بد انجام شده است که در شکل‌های ۵ و ۶ نشان داده شده است. براساس نمودار ۵ پوشش‌های ۳، ۴ و ۵ در مقایسه با نمونه‌های دیگر مقاومت بهتری در برابر الکترولیت از خود نشان داده اند چرا که نیم دایره‌های مربوطه از قطر بیشتری برخوردار است.

عدم همسو بودن داده‌ها در مقادیر بدست آمده از  $i_{corr}$  و  $E_{corr}$  در برخی نمونه‌ها ناشی از تراکم نقص‌های موجود بر سطح نمونه مثل زبری و منافذ می‌باشند که می‌توانند به عنوان مناطق مستعد خوردگی عمل کنند. با بررسی مورفولوژی سطح مربوط به نمونه ۲ در شکل ۳ برمی‌آید که جزایر گل‌کلمی و گرانول‌ها بصورت منظم در کنار هم شکل گرفته و از شکل‌گیری بیش از اندازه نقص‌ها جلوگیری شده است. به نظر می‌رسد شاخص‌های تخلخل و مساحت تماس الکترولیت با سطح پوشش از عوامل موثر بر خوردگی نمونه‌ها بوده و بر این اساس پوشش مربوط به نمونه ۲ از بالاترین مقاومت خوردگی در محیط خورنده



شکل ۵: نمودار نایکوئیست مربوط به پوشش ها.

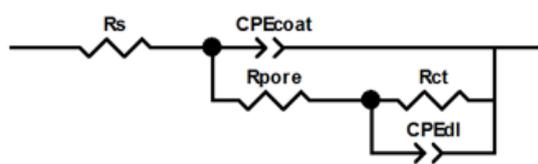
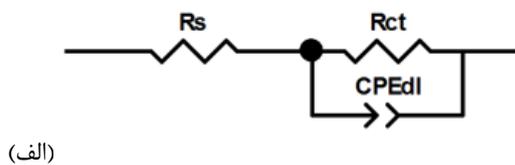


شکل 6: منحنی های مربوط به امپدانس بد نمونه های پوشش داده شده

جایی که  $Y_0$  ثابت  $Q$  و برحسب  $(Fs n^{-1}) m^{-1}$  (  $\omega=2\pi f, Z$  ) فرکانس زاویه ای  $f$  سیگنال فرکانس زاویه ای هست) برحسب  $(rad n^{-1})$ ،  $z$  واحد موهومی و  $n$  توان خازن را نشان می دهد، چنانچه  $n=1$  باشد، نشان دهنده خازن ایده آل و اگر  $n<1$  باشد، نشان دهنده خازن غیرایده آل می باشد و میزان انحراف از حالت خالص یا ایده آل را نشان می دهد. ظرفیت خازنی مرتبط با عنصر فاز ثابت  $Q$  را می توان طبق معادله زیر حساب کرد:

$$CPE = (Y_0 R_s^{1-n})^{1-n} \quad (4)$$

مقادیر مربوط به هر مؤلفه با حداقل مقادیر  $\chi$ -square (معادل  $10^{-4}$ ) توسط نرم افزار  $Zview$  صورت گرفته و داده های بدست آمده در جدول ۵ خلاصه شده است.  $R_s$  نشان دهنده سهم اهمی از محلول الکترولیت و  $R_{po}$  یا  $R_{pore}$  بیانگر ممانعت از نفوذ الکترولیت به داخل پوشش می باشد.



(ب)

شکل ۷. مدار معادل الکتریکی الف) مدار تک زمانی ب) مدار دو زمانی.

مقدار  $R_{po}$  مربوط به پوشش نمونه ۵ از بقیه کمتر بوده و بالاترین مقدار آن مربوط به پوشش نمونه ۳ است که بالاترین مقاومت را در برابر نفوذ عامل خورنده به پوشش دارا می باشد و این ناشی از کیفیت سطحی مناسب ایجاد شده در

در شکل ۶ نمودار بد مربوط به نمونه‌ها نشان داده شده است. در شکل ۶-الف تغییرات امپدانس  $|Z|$  بر حسب فرکانس بیانگر آن است که نمونه‌های ۰ و ۳ از امپدانس بالاتری برخوردار هستند همچنین نمونه‌های خام و ۵ از کمترین مقاومت در برابر خوردگی برخوردار می باشند. در شکل 6- B تغییرات بد زاویه ای بر حسب فرکانس بیانگر آن است که در همه پوشش‌ها یک تک فرایند زمانی حاکم بوده عبارتی پوشش‌ها با یک مکانیزم ثابت و مشخص در برابر الکترولیت واکنش نشان داده و خورده شده اند ولی در نمونه ۵ دو ثابت زمانی در جریان خوردگی اتفاق افتاده است که این احتمالاً ناشی از آن است که پوشش ۵ در طول خوردگی به فصل مشترک پوشش/ زیر لایه رسیده است. با توجه به داده ها و نتایج حاصل از منحنی های EIS، مدارهای الکتریکی معادل را می توان مطابق شکل ۷(الف-ب) انجام داد. در مدار الکتریکی معادل (شکل ۷-الف)، عنصر  $Q_{dl}$  فاز ثابت (CPE) لایه دوگانه،  $R_{ct}$  مقاومت در مقابل انتقال شارژ و  $R_s$  مقاومت در مقابل محلول الکترولیت می باشند، از این مدار (تک ثابت زمان) در تحلیل داده های مربوط به زیر لایه استفاده می شود. همچنین مدار مناسب جهت تحلیل داده های مربوط به پوشش ها و سطح نیتراته شده استفاده از مدار الکتریکی معادل با دو ثابت زمانی (شکل ۷-ب) می باشد که در آن،  $Q_{coat}$  ( $Q_{co}$ ) نشان دهنده CPE یا ثابت پوشش،  $R_{pore}$  مقاومت در مقابل ایجاد حفره،  $Q_{dl}$  نشان دهنده CPE یا ثابت لایه دوگانه و  $R_{ct}$  نیز مقاومت در مقابل انتقال شارژ می باشند. مدول امپدانس عنصر فاز ثابت را می توان از معادله زیر محاسبه کرد:

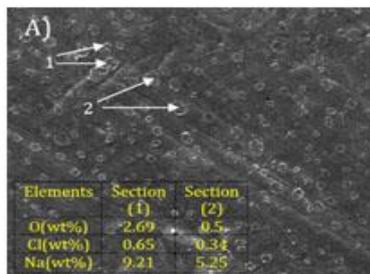
$$Z_Q = 1/[Y_0 (j\omega)^n] \quad (3)$$

افزایش آن می تواند ناشی از افزایش محتوای عناصری نظیر آهن در ترکیب پوشش در اثر کندوپاش و متقابلا افزایش محتوای ترکیبات نیتریدی آهن باشد.

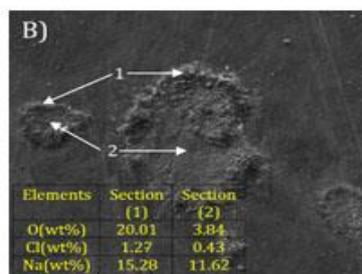
پوشش ۳ است.  $R_{ct}$  مربوط به مقاومت در مقابل انتقال بار که از شکل گیری لایه دوگانه بوجود می آید [۹]. کمترین مقدار  $R_{ct}$  مربوط به نمونه خام و بدون پوشش و بیشترین مقدار آن مربوط به نمونه نیتریدی شده و نمونه ۳ است. دلیل

جدول ۵- داده های مربوط به نتایج آزمایش امپدانس نمونه های پوشش داده شده

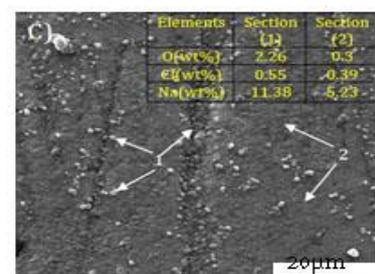
کد نمونه	$R_s(\Omega.cm^2)$	$R_{ct}(\Omega.cm^2)$	$Q_{dl}(F.cm^{-2})$	$(CPE_n)_{dl}$	$R_{po}(\Omega.cm^2)$	$Q_{Co}(F.cm^{-2})$	$(CPE_n)_{Co}$
نمونه خام	6.06	1.43E3	5.25 E-5	0.95	---	---	---
نمونه ۰	24.96	5.72E5	1.52 E-5	0.83	29.48	4.62E-5	0.43
نمونه ۱	35.84	3.36E4	2.01 E-5	0.70	96.2	1.25E-4	0.83
نمونه ۲	15.24	4.22E4	1.28E-4	0.88	17.98	5.60E-5	0.45
نمونه ۳	30.40	2.04E5	9.50E-6	0.98	816.25	1.16E-4	0.75
نمونه ۴	23.25	2.70E5	7.28 E-5	0.77	426.5	1.81E-4	0.77
نمونه ۵	35.84	1.12E4	5.93E-4	0.77	128.8	6.27E-4	0.74



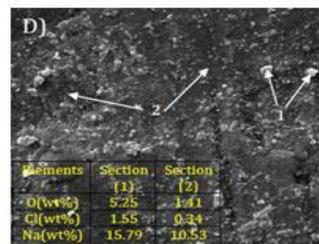
(الف)



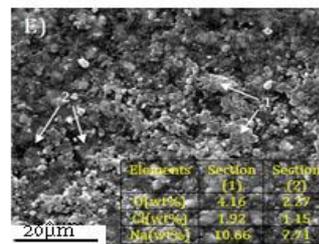
(ب)



(پ)



(ت)



(ث)

شکل ۸. بررسی های مورفولوژیکی سطحی نمونه های خورده شده الف)  $TiCN_0$  ب)  $TiCN_1$  پ)  $TiCN_2$  ت)  $TiCN_3$  ث)  $TiCN_4$ .

قرار گرفت و نتایج تحقیق و بررسی را می توان بصورت زیر خلاصه کرد.

۱- بررسی های سطحی نشان داد با تنظیم گاز  $CH_4$  و افزایش جریان آن ، به دلیل نوع و حجم مختلف ترکیبات تولیدی نظیر کاربیدها و نیتrideها، در ساختارهای سطحی پوشش ها تغییرات زیادی ایجاد می شود. طبق نتایج XRD ساختار  $TiN$  از حالت ساده FCC به ساختار تتراگونال تغییر فاز یافته است، تفکیک عناصر با آنالیز EDS نشان می دهد که این اتفاق بدلیل کاهش محتوای نیتروژن پس از اعمال گاز متان بوده که همچنین منجر به تولید فاز  $C_3N_4$  شده است، این تغییر و تحولات ریزساختاری در بهبود عملکرد الکتروشیمیایی پوشش ها موثر بوده است.

۲- عملکرد الکتروشیمیایی پوشش های مربوط به نمونه های ۳ و ۴ پس از اعمال گاز  $CH_4$  بشکل قابل توجهی بهبود یافته است، که بخشی از این افزایش مقاومت به خوردگی مربوط به نیتريد آهن تشکیل شده در ترکیب پوشش بوده است.

۳- بهترین عملکرد خوردگی مربوط به زیرلایه نیتريدی شده بوده چرا که از نیتريد آهن اپسین شکل گرفته بود و از میان نمونه های پوشش داده شده با استفاده از جریان گاز متان ، می توان به نمونه ۳ اشاره کرد که دلیل مقاومت خوب آن در برابر خوردگی ناشی از ایجاد پوشش یکنواخت و عاری از عیوب سطحی نظیر حفرات و خلل و فرج بوده است.

#### مراجع

[1] Ricerby, D.S (David.S. Matthews.A. (Allen. Advanced Surface Coatings: a Handbook of Surface Engineering)) 1991.

[2] L.E. Gustavsson, H. Barankova, L. Bardos. Some properties of  $TiN$  films produced in

ظرفیت خازن دولایه ( $Q_{dl}$ ) به عنوان معیاری از مقاومت لایه پسیو (خازن عکس مقاومت)، برای پوشش ۳ کمترین مقدار را نشان می دهد و از این موضوع می توان استنباط کرد که پوشش ۳ بهترین رفتار لایه پسیو را دارا می باشد.

در شکل ۸ رفتار خوردگی پوشش ها پس از آزمون پلاریزاسیون بوسیله FEISEM مجهز به آشکارساز EDS نشان داده شده است. در نمونه ۱، ۲ و ۵ فرسودگی سطحی که بصورت تورم دیده میشود و ناشی از خوردگی است، مشهود است اما اندازه حفرات و گودال ها در پوشش ۲ بشکل قابل توجهی بزرگتر ولی تعداد آنها کمتر است (همان چیزی که به عنوان شاخص تخلخل مطرح است). ولی در سطح نمونه ۳ همینطور تا حدودی نمونه ۴، هیچگونه حفره یا گودالی مشاهده نمی شود بطوری که این پوششها رفتار منحصر به فردی را در مقایسه با سایر پوشش ها در مقابل خوردگی از خود به نمایش گذاشته اند.

با توجه به نتایج آنالیز عنصری ، که از نقاط بیشترین برآمدگی و بیشترین فرورفتگی انجام شده نشان می دهد که کمترین مقدار نفوذ محلول در پوشش مربوط به نمونه ۳ اتفاق افتاده است بر این اساس و با توجه به سایر نتایج ، پوشش مربوط به نمونه ۳ بهترین رفتار را بعنوان لایه پسیو نسبت به بقیه پوشش ها دارا بوده و مقدار نفوذ محلول خوردنده در آن کم بوده است. همچنین مقاومت به خوردگی پوشش ها را می توان بر اساس درصد فاز آمورف موجود در ترکیب پوشش ، مورد تجزیه و تحلیل قرار داد [۲۰].

#### ۴- نتیجه گیری

مورفولوژی و خواص الکتروشیمیایی فولاد  $34CrNiMo$  بعد از انجام نیتراسیون و پوشش دهی سطحی مورد مطالعه

the delayed fracture susceptibility of 34CrNiMo6 steel, and the opportunities for its application in ultra-high-strength bolts and fasteners. *Mater. Sci. Eng. A* 590 (2014) 66–73.

[12] Chunping Huang , Xin Lin, Haiou Yang, Fencheng Liu and Weidong Huang. Microstructure and Tribological Properties of Laser Forming Repaired 34CrNiMo6 Steel. *Materials* 2018, 11, 1722.

[13] A. Maniee, F. Mahboubi, R. Soleimani. The study of tribological and corrosion behavior of plasma nitrided 34CrNiMo6 steel under hot and cold wall conditions. *Materials and Design* 60 (2014) 599–604.

[14] Y. He, I. Apachitei , J. Zhou a , T. Walstock , J. Duszczuk. Effect of prior plasma nitriding applied to a hot-work tool steel on the scratch-resistant properties of PACVD TiBN and TiCN coatings. *Surface & Coatings Technology* 201 (2006) 2534–2539.

[15] Y.H. Cheng, T. Browne, B. Heckerman. Influence of CH<sub>4</sub> fraction on the composition, structure, and internal stress of the TiCN coatings deposited by LAFAD technique. *Vacuum* 85 (2010) 89-94.

[16] M. M. Shafiei, Mehdi Divandari , Seyed Mohammad Ali Boutorabi, Rahim Naghizadeh. Characterization of TiCN Thin Films Deposited by Dc-Pulsed PACVD Using Methane Precursor. *Materials Research*. 2014; 17(6): 1651-1657.

[17] F. Mahboubi, K. Abdolvahabi. The effect of temperature on plasma nitriding behaviour of DIN 1.6959 low alloy steel. *Vacuum* 81 (2006) 239–243.

[18] Zhiwei Wu, Fei Zhou, Qiang Ma, Qianzhi Wang, Zhifeng Zhou and Lawrence Kwok-Yan Li. Tribological and electrochemical properties of Cr–Si–C–N coatings in artificial seawater. *RSC Adv.*, 2016, 6, 76724–76735.

[19] S. Balasubramanian, A. Ramadoss, A. Kobayashi, J. Muthirulandi. Nanocomposite Ti–Si–N Coatings Deposited by Reactive dc

hollow cathode and microwave ECR hybrid plasma system. *Surf. Coat. Technol.* 201 (2006) 1464.

[3] H.E. Rebenne, D.G. Bhat. Review of CVD TiN coatings for wear-resistant applications: deposition processes, properties and performance. *Surf. Coat. Technol.* 63 (1994) 1.

[4] S. Zhang, W. Zhu, J. Mater. TiN coating of tool steels: a review. *Process. Technol.* 39 (1993) 165.

[5] M.Y. Al-Jaroudi, H.T.G. Hentzell, S. Gong, A. Bergton. The influence of titanium nitride reactive magnetron sputtering on hardened tool steel surfaces. *Thin Solid Films* 195 (1991) 63.

[6] L.E. Gustavsson, H. Barankova, L. Bardos. Some properties of TiN films produced in hollow cathode and microwave ECR hybrid plasma system. *Surf. Coat. Technol.* 201 (2006) 1464.

[7] S.J. Bull, D.G Bhat , M.H. Staia. Properties and performance of commercial TiCN coatings. Part 2: tribological performance. *Surface and Coatings Technology* 163 –164 (2003) 507–514.

[8] M. Rashidi, M. Tamizifar, S.M. Ali Boutorabi, Characteristics of TiAlCN ceramic coatings prepared via pulsed-DC PACVD, part I: Influence of precursors' ratio, *Ceramics International* (2019), S0272-8842(19)31816-4.

[9] F. Movassagh-Alanagh, Amir Abdollahzadeh, Masoud Asgari, Mohammad Amin Ghaffari. Influence of Si content on the wettability and corrosion resistance of nanocomposite TiSiN films deposited by pulsed-DC PACVD. *Journal of Alloys and Compounds* 739 (2018) 780-792.

[10] R. Branco, J.D. Costa, F.V. Antunes. Low-cycle fatigue behaviour of 34CrNiMo6 high strength steel. *Theor. Appl. Fract. Mech.* 58 (2012) 28-34.

[11] A. Kuduzović, M. C. Poletti, C. Sommitsch, M. Domankova, S. Mitsche. Investigations into

Magnetron Sputtering for Biomedical Applications. J. Am. Ceram. Soc. 95 (2012) 2746-2752.

[20]Z. Bangwei, Xie Haowen. Effect of alloying elements on the amorphous formation and corrosion resistance of electroless Ni-P based alloys. Materials Science and Engineering A281 (2000) 286-291.