



## بهبود مقاومت به خوردگی آلومینیوم توسط لایه‌های نازک کرید زیرکونیوم

علی حیدرnia و حمید قمی

پژوهشکده لیزر و پلاسما، دانشگاه شهید بهشتی، تهران

پست الکترونیکی: h-gmdashty@sbu.ac.ir

(دریافت مقاله: ۱۴۰۱/۰۷/۰۱؛ دریافت نسخه نهایی: ۱۴۰۱/۱۲/۲۳)

### چکیده:

در این مقاله، لایه‌های نازک کرید زیرکونیوم (ZrC) با استفاده از روش کندوپاش مغناطیسی واکنشی بر روی زیرلایه‌های آلومینیوم و شیشه تولید شدند. از مطالعه نسبت‌های مختلف گاز استیلن ( $C_2H_2$ ، گاز واکنشی) در مخلوط گازی استیلن و آرگون (گاز کندوپاشی) مشخص شد این نسبت تأثیر بسزایی در خواص میکروساختاری و رفتار خوردگی لایه‌های نازک کرید زیرکونیوم و در نتیجه بهبود مقاومت به خوردگی آلومینیوم دارد. برای شناسایی خواص میکروساختاری لایه‌های نازک ZrC از پراش پرتو ایکس (XRD) استفاده شد. به منظور بررسی رفتار خوردگی این پوشش‌ها، از آزمون پلاریزاسیون پتانسیودینامیکی و آزمون طیف سنجی امپدانس الکتروشیمیایی در محلول ۳/۵ درصد NaCl بهره گرفته شد. همچنین از میکروسکوپ الکترونی روبشی به منظور بررسی ریخت‌شناسی سطح و ضخامت پوشش‌ها استفاده شد.

**واژه‌های کلیدی:** خوردگی، پلاریزاسیون پتانسیودینامیکی، کرید زیرکونیوم، لایه نازک، کندوپاش مغناطیسی

### ۱. مقدمه

از جمله مطالعات انجام شده در این زمینه، مطالعه افزایش مقاومت به خوردگی آلیاژ آلومینیومی با استفاده از پوشش آمورفی اکسید کروم توسط کروم و همکاران [۲] است. آنها پوشش اکسید کروم با ضخامت‌های مختلف ۱۰۰ تا ۴۰۰ نانومتر را روی آلیاژ آلومینیومی ایجاد کردند. سپس جهت ارزیابی مقاومت به خوردگی این پوشش‌ها از آزمون پلاریزاسیون پتانسیودینامیکی و اسپکتروسکوپی امپدانس الکتروشیمیایی<sup>۱</sup> بهره گرفتند و مشاهده کردند مقاومت به خوردگی آلومینیوم با افزایش ضخامت پوشش اکسید کروم افزایش می‌یابد. لیانگ و همکاران [۳] مقاومت به خوردگی لوله‌های حفاری آلومینیومی (برای کاربردهای حفاری نفت و زمین شناسی) را با ایجاد پوشش روی سطح آن، با استفاده از روش ترکیبی فورج سرد فراصوت و اکسیداسیون میکروکوس<sup>۲</sup>

آلومینیوم و آلیاژهای آن به خاطر خواصی همچون چگالی پایین و وزن کم، نسبت استحکام به وزن بالا و شکل پذیری خوب سبب کاهش مصرف سوخت و کاهش آلودگی (حاصل از کربن آن) می‌شود و در نتیجه در صنعت هواپیماسازی و خودروسازی به طور گسترده استفاده می‌شود. از طرفی آلومینیوم مقاومت به خوردگی و مقاومت به سایش پایینی دارد که در محیط‌های بسیار خورنده و اصطکاک بالا دچار تخریب زیادی می‌شود [۱]. از این رو با بهبود خواص مقاومت به خوردگی و مقاومت به سایش آلومینیوم با ایجاد پوشش‌هایی که این خاصیت را دارند می‌توان این نقیصه را برطرف کرد.

۱. Electrochemical impedance spectroscopy (EIS)

۲. Micro-arc oxidation

صابون، و شستشوی فراصوت در محلول‌های استون و اتانول هر کدام به مدت ۱۰ دقیقه تمیز شدند. پس از خشک کردن نمونه‌ها توسط هوای خشک، زیرلایه‌ها در داخل محفظه<sup>۱</sup> خلأ قرار گرفتند. محفظه توسط پمپ‌های خلأ روتاری و توربو مولکولار تا فشارهای پایین‌تر  $10^{-4}$  mbar تخلیه شد. علاوه بر آن، مخلوط گازی آرگون/استیلن در نسبت‌های ۱۵ و ۲۵،  $10^{-2}$  C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>/Ar+ mbar وارد محفظه شد و فشار محفظه در فشار  $4 \times 10^{-2}$  mbar تنظیم شد. با اعمال ولتاژ به الکترودهای دستگاه کندوپاش، گاز داخل محفظه یونیزه شده و یون‌های آرگون ایجاد و توسط میدان الکتریکی بین الکترودها به سمت هدف زیرکونیوم شتاب گرفتند. در اثر برخورد یون‌های آرگون با هدف، اتم‌های زیرکونیوم کنده شده و در تمام جهات پراکنده شدند و با اتم‌های کربن ناشی از تجزیه<sup>۲</sup> گاز استیلن واکنش داده و پوشش ZrC روی زیرلایه‌های آلومینیوم و شیشه (بدون ولتاژ اعمالی و گرمایش زیرلایه) تولید شدند. شرایط آزمایش در جدول ۱ نشان داده شده است.

بعد از پوشش دهی کربید زیرکونیوم بر روی زیرلایه‌های آلومینیومی، میکروساختار لایه‌های نازک کربید زیرکونیوم توسط دستگاه پراش پرتو ایکس (XRD) ساخت شرکت STOE بررسی شد. این دستگاه مولد پرتو ایکس Cu K $\alpha$  با طول موج  $1.54060 \text{ \AA}$ ، ولتاژ ۴۰ کیلو ولت و جریان ۴۰ میلی آمپر دارد و در بازه<sup>۳</sup> ۸۰-۲۰ درجه، طیف پراش را ثبت می‌کند. همچنین، رفتار خوردگی پوشش‌های تولید شده با استفاده از دستگاه پتانسیواستات و گالوانواستات ساخت پریستون اپلاید ریسرچ<sup>۲</sup> مدل VersaSTAT4 و به روش‌های پلاریزاسیون پتانسیو دینامیکی و طیف سنجی امپدانس الکتروشیمیایی مورد ارزیابی قرار گرفت. به منظور تعیین ضخامت پوشش‌ها از دستگاه میکروسکوپ الکترونی مدل VEGA3 و برای بررسی ریخت‌شناسی سطح پوشش‌ها از دستگاه FESEM مدل KYKY-EM8000F بهره گرفته شد.

### ۳. نتایج و بحث

#### ۳.۱. پراش پرتو ایکس

الگوی پراش پرتو ایکس لایه‌های نازک کربید زیرکونیوم تولید

بهبود دادند. آنها به وسیله<sup>۴</sup> آزمون‌های امپدانس الکتروشیمیایی و پلاریزاسیون نشان دادند که مقاومت به خوردگی این لوله‌های حفاری آلومینیومی با پوشش تقویت کننده افزایش می‌یابد. کالابرز و همکاران [۴] مقاومت به خوردگی آلومینیوم را با پوشش کامپوزیتی سیلان-زئولیت<sup>۱</sup> با غلظت‌های مختلف زئولت از ppm ۵۰۰-۸۰۰۰ مورد مطالعه قرار دادند. آنها با استفاده از آزمون پلاریزاسیون پی بردند که جریان خوردگی آلومینیوم دارای پوشش سیلان-زئولیت یک تا دو مرتبه کاهش می‌یابد و در نتیجه مقاومت به خوردگی آلومینیوم افزایش پیدا می‌کند. ژان و همکاران [۵] پوشش تیتانیوم-زیرکونیوم و تیتانیوم-زیرکونیوم-سیریم را جهت بهبود مقاومت به خوردگی آلومینیوم استفاده کردند. آنها با آزمون پلاریزاسیون دریافتند هر دو پوشش جریان خوردگی را کاهش و در نتیجه مقاومت به خوردگی آلومینیوم را افزایش می‌دهند. همچنین پوشش تیتانیوم-زیرکونیوم-سیریم نسبت به پوشش تیتانیوم-زیرکونیوم مقاومت به خوردگی بیشتری ایجاد می‌کند.

در این مطالعه، بهبود مقاومت به خوردگی آلومینیوم با ایجاد پوشش کربید زیرکونیوم روی سطح آن به وسیله<sup>۵</sup> روش کندوپاش مغناطیسی انجام گرفت. همچنین اثر نسبت‌های مختلف گاز استیلن در خواص مقاومت به خوردگی لایه‌های نازک کربید زیرکونیوم (با ضخامتی در حدود ۱ تا ۲ میکرومتر) بررسی شد. بدین منظور، تحول میکروساختاری پوشش‌ها با استفاده از آزمون پراش پرتو ایکس و رفتار خوردگی آنها با استفاده از پلاریزاسیون پتانسیو دینامیکی و طیف سنجی امپدانس الکتروشیمیایی مورد بررسی قرار گرفتند.

#### ۲. روش تجربی

برای تولید لایه‌های نازک کربید زیرکونیوم به روش کندوپاش مغناطیسی از هدف زیرکونیوم (Zr) به قطر ۵ سانتی‌متر، ضخامت ۳ میلی‌متر و خلوص ۹۹/۹۵، گاز کندوپاشی آرگون (Ar, 5N) و گاز واکنشی استیلن (C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>, 5N) استفاده شد. زیرلایه‌های آلومینیوم ابتدا توسط کاغذهای سمباده با زبری‌های ۴۰۰، ۸۰۰، ۱۲۰۰ و ۲۰۰۰ جلا داده شدند. سپس زیرلایه‌های آلومینیوم و شیشه قبل از عملیات پوشش دهی از طریق شستشوی با آب و

چگالی خطوط نابه‌جایی بر واحد حجم کریستال تعریف می‌شود و توسط رابطه (۲) تخمین زده می‌شود، برای سه نسبت گازی مختلف محاسبه و در جدول ۲ مشاهده می‌شود [۶-۸].

$$\delta = \frac{1}{D^2}, \quad (2)$$

در این رابطه،  $D$  اندازه بلورک است که از رابطه (۱) تخمین زده شد. میکروکرنش لایه‌های نازک کربید زیرکونیوم در راستای صفحه کریستالی (۱۱۱) در نسبت‌های گازی مختلف طبق رابطه (۳) تعیین می‌شود [۶]. مقادیر میکروکرنش تخمین زده شده در جدول ۲ آورده شده است.

$$\varepsilon = \frac{\beta}{\tau \tan \theta}, \quad (3)$$

از دیگر مشخصات میکروساختاری حاصل از پراش پرتو ایکس، تعیین ثابت شبکه است. برای تعیین ثابت شبکه مکعبی در راستای صفحه کریستالی (۱۱۱) کربید زیرکونیوم از رابطه (۴) استفاده می‌شود [۹]. در رابطه (۴)،  $a_{cubic}$  ثابت شبکه مکعبی بر حسب آنگستروم،  $d_{hkl}$  فاصله بین صفحات کریستالی،  $hkl$  شاخص‌های میلر هستند.

$$a_{cubic} = d_{hkl} \times \sqrt{h^2 + k^2 + l^2}; d_{hkl} = \frac{n\lambda}{\tau \sin \theta}, \quad (4)$$

مقدار ثابت شبکه محاسبه شده در راستای صفحه کریستالی (۱۱۱) کربید زیرکونیوم در سه نسبت گازی مختلف در جدول ۲ نمایش داده شده است. همانطور که از جدول ۲ پیداست به غیر از در نظر گرفتن نمونه ۱۵٪ ZrC که به خاطر میکروکرنش و چگالی نابه‌جایی بالا میکروساختار بسیار متفاوت‌تری دارد، با افزایش نسبت گاز استیلن در مخلوط گازی از ۱۰ درصد تا ۲۵ درصد، میکروکرنش و چگالی نابه‌جایی کاهش و اندازه بلورک و ثابت شبکه افزایش می‌یابد. دلیل این روند تغییرات را با توجه به این که میکروکرنش و چگالی نابه‌جایی معیاری از وجود نواقص شبکه هستند [۱۰]، قابل توجیه است. بنابراین با کاهش نواقص شبکه، اندازه کریستالی و ثابت شبکه افزایش می‌یابد. این نتیجه در توافق با نتایج مراجع [۱۰ و ۱۱] است.

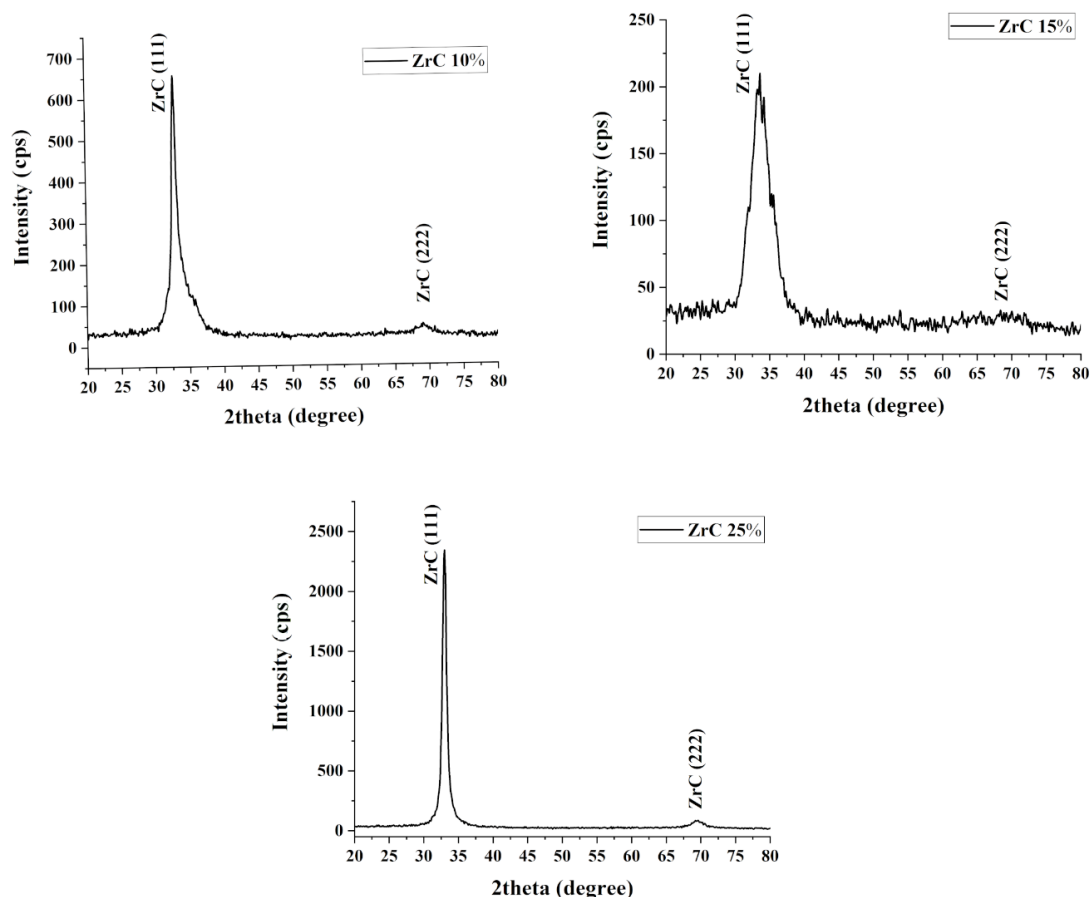
جدول ۱. شرایط پوشش دهی کربید زیرکونیوم بر روی زیرلایه‌های آلومینیوم و شیشه.

| پارامتر                      | مقدار                     |
|------------------------------|---------------------------|
| توان                         | ۱۰۰ W                     |
| فشار کاری                    | $4 \times 10^{-2}$ mbar   |
| فاصله هدف تا زیرلایه         | ۸ cm                      |
| نسبت گاز استیلن به گاز آرگون | ۱۰، ۱۵ و ۲۵               |
| زمان لایه نشانی              | ۶۰ min                    |
| کد نمونه                     | ZrC 10%, ZrC 15%, ZrC 25% |
| دمای زیرلایه                 | دمای محیط                 |
| ولتاژ اعمالی زیرلایه         | بدون بایاس                |

شده بر روی شیشه در نسبت‌های گازی مختلف (در شرایط یکسان با نمونه‌های متناظر آلومینیومی که به خاطر حذف اثر زیرلایه آلومینیومی در الگوی پراش پرتو ایکس، پوشش از زیرلایه شیشه‌ای استفاده شد) در شکل ۱ نشان داده شده است. قله‌های الگوی پراش نمونه‌ها نشان می‌دهد که لایه‌های نازک تولید شده فاز کربید زیرکونیوم دارد که متناظر با صفحات کریستالی (۱۱۱) و (۲۲۲) است. این الگو مطابق با کارت استاندارد ICDD پراش پرتو ایکس کربید زیرکونیوم با کد مرجع ۰۴۷۷-۰۷۳-۰۱ است که نشان می‌دهد لایه‌های نازک کربید زیرکونیوم ساختار کریستالی مکعبی مرکز وجهی (FCC) دارد و شامل گروه فضایی Fm-3m, no.225 است. اندازه بلورک ( $D$ ) در جهت صفحه کریستالی (۱۱۱) کربید زیرکونیوم با استفاده از رابطه شرر [۶] برای سه نسبت گازی مختلف اندازه گیری می‌شود. رابطه شرر مطابق با رابطه (۱) محاسبه می‌شود.

$$D = \frac{k\lambda}{\beta \cos \theta}, \quad (1)$$

که  $k$  ضریب ثابت شکل بلورک (که مقدار آن حدود ۰/۹ است)،  $\beta$  پهنای قله در نصف بیشینه (FWHM) بر حسب رادیان،  $\theta$  زاویه براگ بر حسب درجه و  $\lambda$  طول موج منبع پرتو ایکس ( $0.06 \text{ \AA}$ ) است. تغییرات اندازه بلورک لایه‌های نازک کربید زیرکونیوم با تغییر نسبت گازی در جدول ۲ نشان داده شده است. همچنین چگالی نابه‌جایی ( $\delta$ ) که به صورت



شکل ۱. الگوی پراش لایه‌های نازک کریید زیرکونیوم در سه نسبت گازی ۱۰، ۱۵ و ۲۵ درصد استیلن که به ترتیب با ZrC 10%، ZrC 15% و ZrC 25% نشان داده شده است.

جدول ۲. پارامترهای تخمین زده حاصل از تحلیل میکروساختار لایه‌های نازک کریید زیرکونیوم در راستای صفحه کریستالی (۱۱۱) بر اساس روش شرر در نسبت‌های گازی مختلف.

| پارامتر شبکه  | چگالی ناه‌جایی                            | میکرو کرنش                     | اندازه بلورک | کد نمونه |
|---------------|---|--------------------------------|--------------|----------|
| ( $A^\circ$ ) | $\delta (\times 10^{12}) \text{ cm}^{-2}$ | $\varepsilon (\times 10^{-5})$ | (nm)         |          |
| ۴/۶۹۶۲        | ۲/۳۵                                      | ۱/۸۷                           | ۶/۵۲         | ZrC10%   |
| ۴/۵۹۸۸        | ۱۶/۷۷                                     | ۴/۸۹                           | ۲/۴۴         | ZrC15%   |
| ۴/۶۹۹۰        | ۰/۶۷                                      | ۱/۰۲                           | ۱۲/۱۸        | ZrC25%   |

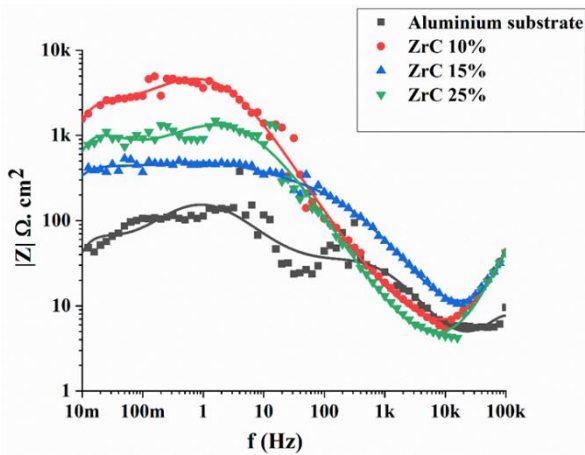
پارامترهای برون‌یابی شده از منحنی تافل پلاریزاسیون شامل پتانسیل خوردگی ( $E_{\text{corr}}$ )، چگالی جریان خوردگی ( $i_{\text{corr}}$ )، شیب شاخه آندی ( $\beta_a$ )، شیب شاخه کاتدی ( $\beta_c$ )، مقاومت پلاریزاسیون ( $R_p$ ) و بازده حفاظت در برابر خوردگی ( $P_i$ )<sup>۲</sup> در جدول ۳ نمایش داده شده است. مقاومت پلاریزاسیون ( $R_p$ ) با استفاده از معادله (۵) محاسبه می‌شود [۱۲ و ۱۳]:

### ۳. ۲. آزمون پلاریزاسیون پتانسیودینامیکی<sup>۱</sup>

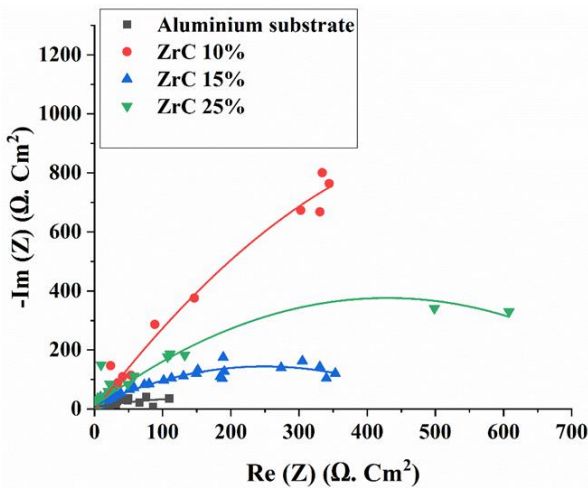
منحنی تافل حاصل از آزمون پلاریزاسیون پتانسیودینامیکی ۴ نمونه آلومینیومی که ۳ نمونه آن با لایه‌های نازک کریید زیرکونیوم در نسبت‌های گازی مختلف ( $C_2H_2/Ar + C_2H_2$ ) پوشش داده شده است، در شکل ۲ نشان داده شده است. این آزمون در محلول کلرید سدیم (NaCl) ۳/۵ wt% در دمای اتاق انجام شد.

<sup>۱</sup> Potentiodynamic polarization

<sup>۲</sup> Protective efficiency



شکل ۴. منحنی بود (Bode) زیرلایه آلومینیوم و پوشش های کربید زیرکونیوم در نسبت های گازی ۱۰٪، ۱۵٪ و ۲۵٪.

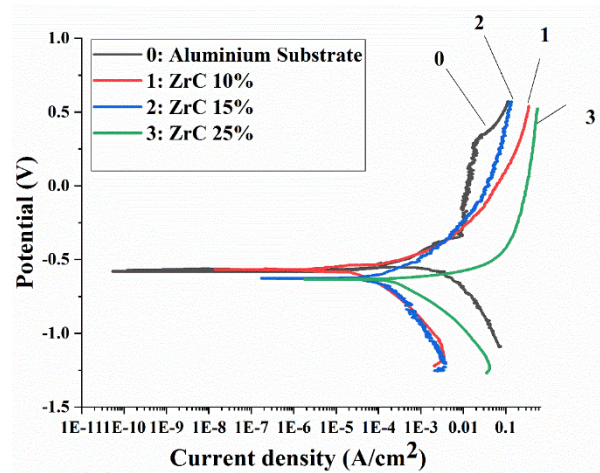


شکل ۵. منحنی های نایکوئیست زیرلایه آلومینیوم و پوشش های کربید زیرکونیوم در نسبت های گازی ۱۰٪، ۱۵٪ و ۲۵٪.

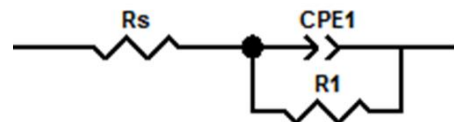
همچنین مشاهده می شود که بیشترین بازده حفاظت از فلز آلومینیوم در محیط آب دریا (محلول NaCl) در نسبت گازی ۱۰٪ استیلن به دست آمده است (۹۸/۹٪) و با افزایش این نسبت بازده حفاظت کاهش می یابد. بازده حفاظت از آلومینیوم به دست آمده به وسیله لایه های نازک کربید زیرکونیوم (بالای ۹۱٪ طبق جدول ۳) بالاتر از بازده حفاظتی (۸۰٪) است که توسط اکسید کروم در مرجع [۲] به دست آمده است.

### ۳. آزمون طیف سنجی امپدانس الکتروشیمیایی

از روش طیف سنجی امپدانس الکتروشیمیایی نیز به منظور رفتار خوردگی آلومینیوم و آلومینیوم پوشش داده شده با کربید زیرکونیوم در نسبت های متفاوت گاز استیلن بهره گرفته شد.



شکل ۲. منحنی تافل پلاریزاسیون نمونه های آلومینیومی پوشش داده شده با لایه های نازک کربید زیرکونیوم در نسبت های گازی مختلف (۰ نمونه آلومینیوم بدون پوشش، ۱ نمونه پوشش داده شده در نسبت گازی ۱۰٪ استیلن، ۲ نمونه پوشش داده شده در نسبت گازی ۱۵٪ استیلن و ۳ نمونه پوشش داده شده در نسبت گازی ۲۵٪ استیلن).



شکل ۳. مدار معادل جهت شبیه سازی پارامترهای امپدانس حاصل از روش EIS.

$$R_p = \left( \frac{\Delta V}{\Delta I} \right)_{E_{corr}} = \frac{\beta_a \beta_c}{2 / 3.3 (\beta_a + \beta_c)} \quad (5)$$

همچنین بازده حفاظت در برابر خوردگی از رابطه (۶) تخمین زده می شود [۱۴].

$$P_e = 100 \times \left( 1 - \frac{i_{corr,coat}}{i_{corr,substrate}} \right) \quad (6)$$

که  $i_{corr, coat}$  منظور چگالی جریان خوردگی پوشش کربید زیرکونیوم و  $i_{corr, substrate}$  چگالی جریان خوردگی زیرلایه آلومینیومی است. همانطور که جدول ۳ نشان می دهد چگالی جریان خوردگی پوشش های تولید شده در نسبت های مختلف گاز استیلن پایین تر از زیرلایه آلومینیومی است. همچنین تمام پوشش ها مقاومت پلاریزاسیون بالاتری از آلومینیوم دارند و این بدین معنی است که پوشش های تولید شده باعث افزایش مقاومت آلومینیوم در برابر خوردگی شده اند.

جدول ۳. پارامترهای برون‌یابی شده از منحنی‌های تافل پلاریزاسیون.

| کد نمونه | پتانسیل خوردگی (Ei) | چگالی جریان خوردگی (i <sub>corr</sub> ) | شیب آندی (β <sub>a</sub> ) | شیب کاتدی (β <sub>c</sub> ) | مقاومت پلاریزاسیون (R <sub>p</sub> ) | بازده حفاظت (P <sub>e</sub> ) |
|----------|---------------------|---|----------------------------|-----------------------------|--------------------------------------|-------------------------------|
|          | (mV)                | (mA/cm <sup>2</sup> )                   | (V/dec)                    | (V/dec)                     | (kΩ.cm <sup>2</sup> )                | (%)                           |
| Aluminum | -۵۴۵/۳۳             | ۵/۵۴                                    | ۰/۶۳۳                      | -۲/۱۱۴                      | ۰/۰۹۹                                | -                             |
| ZrC10%   | -۵۷۱/۰۵             | ۰/۰۵۹                                   | ۱۰/۲۴۵                     | -۳/۷۱۴                      | ۲۰/۰۰۹                               | ۹۸/۹                          |
| ZrC15%   | -۶۲۹/۰۳             | ۰/۲۴۲                                   | ۴/۲۵۷                      | -۲/۱۷۶                      | ۲/۵۷۸                                | ۹۵/۶                          |
| ZrC25%   | -۶۳۷/۱۸             | ۰/۴۹۷                                   | ۲۰/۹۱۰                     | -۴/۰۲۵                      | ۲/۹                                  | ۹۱/۰۲                         |

جدول ۴. پارامترهای الکتروشیمیایی استخراج شده با استفاده از شبیه سازی مدار معادل.

| کد نمونه  | R <sub>s</sub>    | CPE1 | CPE1  | R <sub>1</sub>    |
|-----------|-------------------|------|---|-------------------|
|           | Ω.cm <sup>2</sup> | n    | Y <sub>0</sub> (Ω <sup>-1</sup> .cm <sup>-2</sup> .S <sup>n</sup> ) | Ω.cm <sup>2</sup> |
| آلومینیوم | ۲/۱۲              | ۰/۹۷ | ۳/۹×۱۰ <sup>-۴</sup>  | ۱۵۲               |
| ZrC10%    | ۸/۳۸              | ۰/۹۲ | ۲×۱۰ <sup>-۵</sup>  | ۴۳۳۳              |
| ZrC15%    | ۰/۶۳              | ۰/۹۰ | ۲/۶۳×۱۰ <sup>-۵</sup>   | ۳۴۹               |
| ZrC25%    | ۳/۷۵۷             | ۰/۹۳ | ۲/۲۲×۱۰ <sup>-۵</sup>   | ۱۰۷۳              |

جدول ۴ نمایش داده شده‌اند.

همانطور که از جدول ۴ مشاهده می‌شود مقدار مقاومت پوشش‌های کربید زیرکونیوم (R<sub>1</sub>) بالاتر از آلومینیوم است و بالاترین مقاومت مربوط به نمونه ZrC10% و سپس نمونه ZrC25% و کمترین مقاومت به خوردگی متناسب به ZrC15% است. دلیل این رفتار خوردگی نمونه‌های تولید شده در نسبت‌های مختلف گاز استیلن را می‌توان به میکروساختار این پوشش‌ها نسبت داد که در بخش آزمون پراش ایکس به دست آمد. نمونه ZrC15% چگالی ناهنجاری و میکروکرنش بسیار بیشتری از ۲ نمونه دیگر دارد که باعث می‌شود ساختار شبکه را بیشتر دچار تغییر کرده و با ایجاد ترک و حفره‌های احتمالی، امکان نفوذ محلول خورنده به زیرلایه بیشتر شود و در نتیجه مقاومت به خوردگی پایین‌تری از خود نسبت به دو نمونه دیگر نشان دهد. این نتیجه در توافق با نتایج مرجع [۱۷] است. همچنین منحنی‌های بود و نایکوئیست این مطلب را نشان می‌دهند که پوشش‌های ایجاد شده در نسبت‌های گازی مختلف مقاومت به خوردگی آلومینیوم را افزایش دادند. بنابراین آزمون EIS، نتایجی که قبلاً توسط آزمون پلاریزاسیون پتانسیودینامیکی به دست آمد را تأیید کردند.

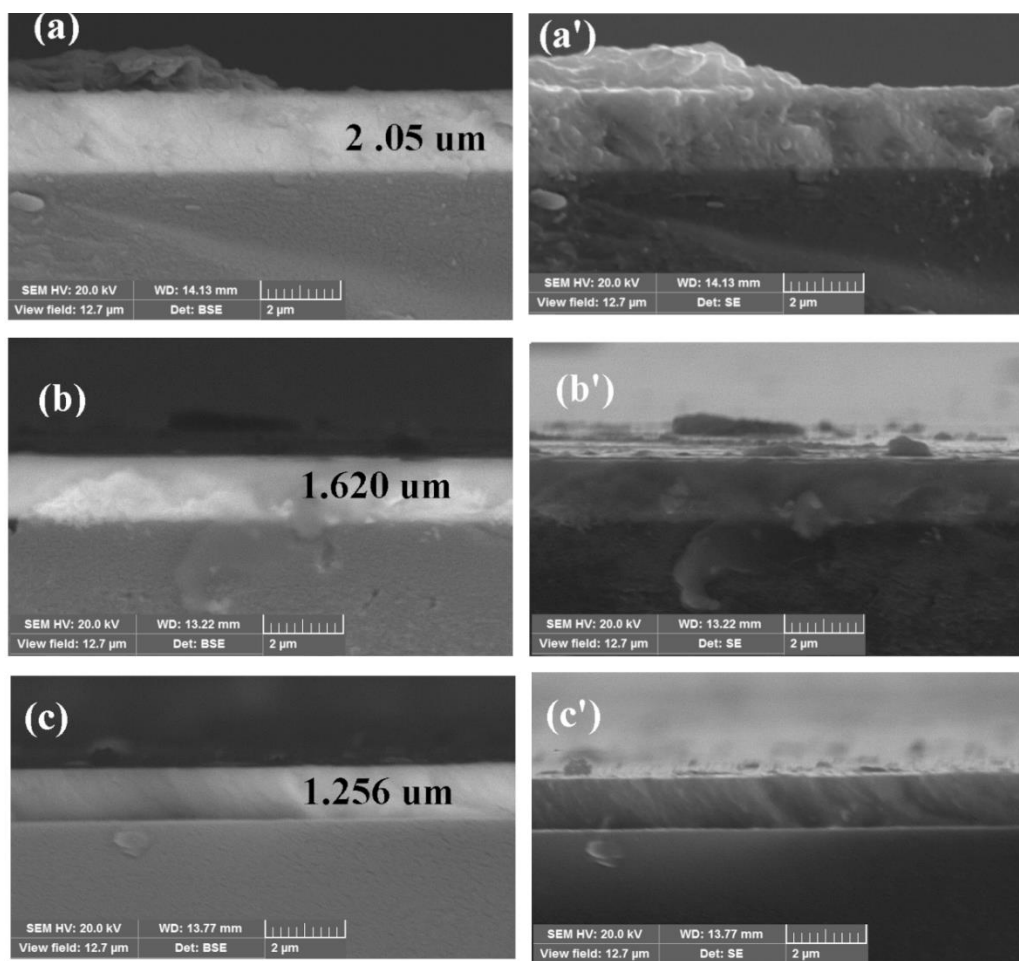
این آزمون در محلول کلرید سدیم ۳/۵ wt% و در بسامد ۱۰ kHz تا ۱۰۰ kHz و به مدت یک ساعت انجام پذیرفت. برای بررسی شبیه‌سازی رفتار الکتروشیمیایی زیرلایه و پوشش‌ها در EIS، از یک مدار معادل [۱۵ و ۱۶] به صورت شکل ۳ استفاده شد. در این مدار R<sub>s</sub> مقاومت محلول NaCl است و R<sub>1</sub> و CPE1 به ترتیب مقاومت و عنصر فاز ثابت برای پوشش کربید زیرکونیوم است.

در واقع در امپدانس اندازه‌گیری شده به روش EIS رفتار خازن آرمانی مشاهده نمی‌شود به همین دلیل از عنصر فاز ثابت که به صورت رابطه (۷) تعریف می‌شود استفاده می‌شود:

$$CPE1 = \frac{1}{Y_0(j\omega)^n} \quad (7)$$

که Y<sub>0</sub> ادمیتانس نامیده می‌شود و عکس امپدانس است و n پارامتری است که به بسامد بستگی دارد و مقدار آن بین صفر و یک تغییر می‌کند [۱۵]. منحنی‌های بود (Bode) و نایکوئیست (Nyquist) به دست آمده از روش EIS برای زیرلایه آلومینیوم و پوشش‌های کربید زیرکونیوم در نسبت‌های گازی مختلف در شکل‌های ۴ و ۵ به ترتیب نشان داده شده است.

با استفاده از منحنی‌های بود و نایکوئیست و مدار معادل در نظر گرفته شده پارامترهای مورد نظر استخراج می‌شوند که در

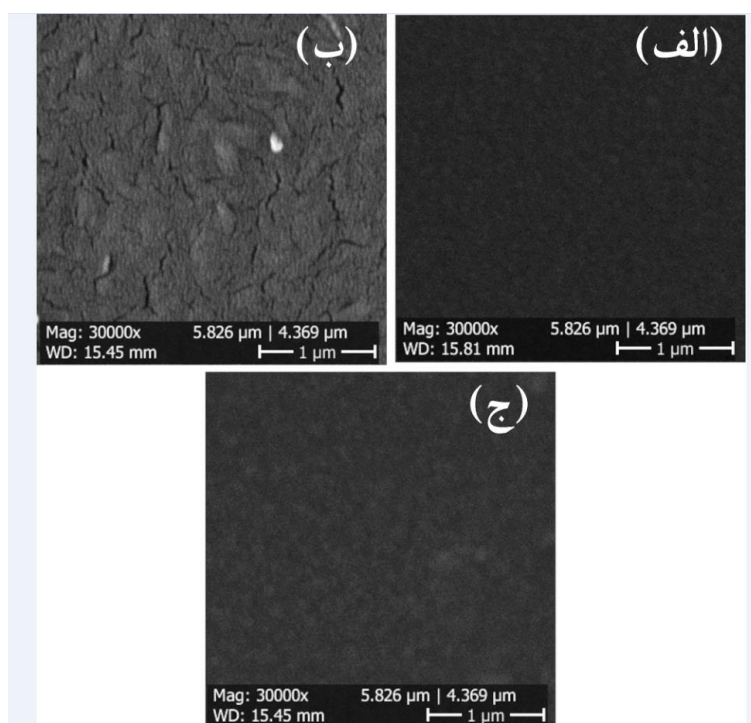


شکل ۶. تصاویر سطح مقطع پوشش های تولید شده در نسبت های مختلف گاز استیلن الف) ۱۰٪ (a) آشکارساز الکترون ثانویه و (a') آشکارساز الکترون های پس پراکنده، (ب) ۱۵٪ (b) و (b') و (ج) ۲۵٪ (c) و (c').

### ۴.۳. میکروسکوپ الکترونی روبشی

با بیشترین ضخامت، بالاترین مقاومت به خوردگی را نشان می دهد که در توافق با مراجع [۱۷-۱۹] است. همچنین ریخت شناسی سطح پوشش های تولید شده در نسبت های گازی مختلف در شکل ۷ نشان داده شده است. از شکل ۷ پیداست سطح پوشش کربید زیرکونیوم رشد کرده در نسبت گاز استیلن ۱۵٪ ترک های مشهودی دارد که متفاوت از پوشش هایی است که در نسبت های دیگر رشد کرده اند. این ترک ها را می توان به تنش ها و استرس های موجود در پوشش ۱۵٪ ZrC15 نسبت داد. این نتیجه در توافق با نتایج پراش پرتو ایکس است که مشخص شد این پوشش، میکرو کرنش و چگالی نابه جایی بیشتری در مقایسه با سایر نمونه ها دارد. همچنین این تصاویر دلیل مقاومت به خوردگی پایین تر نمونه ۱۵٪ ZrC15 را که در آزمون پلاریزاسیون و امپدانس الکتروشیمیایی نشان داده شد، توجیه می کند؛ زیرا ترک های موجود در این پوشش امکان نفوذ بیشتر محلول خورنده را فراهم می کند.

از میکروسکوپ الکترونی روبشی برای بررسی ضخامت، ریخت شناسی سطح و ترکیب عنصری پوشش های تولید شده در نسبت های مختلف گاز استیلن ۱۰٪، ۱۵٪ و ۲۵٪ بهره گرفته شد. شکل ۶ تصاویر سطح مقطع پوشش های تولید شده را نشان می دهد. همانطور که در شکل ۶ مشاهده می شود ضخامت پوشش ها با افزایش نسبت گاز استیلن کاهش می یابد. این اثر به دلیل کمتر شدن نسبت گاز کندوپاشی (آرگون) و در نتیجه کاهش یون هایی که نقش کندوپاش را ایفا می کنند، رخ می دهد. این نتیجه در توافق با کار آقای پولادی و همکاران [۱۲] است که مشاهده کردند در تولید پوشش کربید تانتالوم، با افزایش نسبت گاز متان به آرگون، ضخامت پوشش کاهش می یابد. بنابراین از نتایج تصاویر میکروسکوپ الکترونی به همراه نتایج آزمون خوردگی (پلاریزاسیون و امپدانس الکتروشیمیایی) می توان دریافت که نمونه



شکل ۷. ریخت‌شناسی سطح پوشش‌های کربید زیرکونیوم در نسبت‌های گاز استیلن (الف) ۱۰٪، (ب) ۱۵٪ و (ج) ۲۵٪.

#### ۴. نتیجه‌گیری

گاز استیلن از ۱۰٪ تا ۲۵٪، به ترتیب از  $2 \mu\text{m}$  تا  $1/250 \mu\text{m}$  کاهش می‌یابد. این تصاویر تأثیر ضخامت پوشش در مقاومت به خوردگی آن را نمایان ساخت که نمونه تولید شده در نسبت گازی ۱۰٪ که بیشترین ضخامت را دارد بهترین مقاومت به خوردگی را نیز دارد. از بررسی نتایج آزمون‌های خوردگی، نتایج پراش پرتو ایکس و تصاویر میکروسکوپ الکترونی نیز مشخص شد نمونه‌ای که در نسبت گاز استیلن ۱۵٪ تولید شده است به دلیل چگالی نابه‌جایی و میکروکرنش بیشتر و در نتیجه ترک و حفره بیشتر و امکان نفوذ بیشتر محلول خورنده، پایین‌ترین مقاومت به خوردگی دارد. به طور کلی از این مطالعه می‌توان دریافت که با ایجاد پوشش کربید زیرکونیوم بر روی آلومینیوم و آلیاژهای آن، مقاومت به خوردگی آن بهبود می‌یابد و کاربردهای گسترده‌تری برای آن در محیط‌های خورنده، اصطکاکی و حتی دمای بالا می‌توان متصور بود.

#### قدردانی

بدینوسیله، مؤلفین این مقاله مراتب تشکر و قدردانی خود را از ستاد توسعه فناوری‌های فوتونیک، لیزر، مواد پیشرفته و ساخت به خاطر حمایت از این پژوهش اعلام می‌دارند.

لایه‌های نازک کربید زیرکونیوم در نسبت‌های مختلف گاز استیلن ۱۰٪، ۱۵٪ و ۲۵٪ بر روی زیرلایه آلومینیومی بدون اعمال گرمایش و ولتاژ اعمالی زیرلایه پوشش داده شدند. الگوی پراش پرتو ایکس، جهت ترجیحی در راستای صفحه کریستالی (۱۱۱) کربید زیرکونیوم را نشان داد که حاکی از این است که پوشش‌های تولید شده شبکه مکعبی دارند. همچنین با افزایش نسبت گاز استیلن، پارامتر شبکه از  $4/5988 \text{ \AA}$  تا  $4/6990 \text{ \AA}$  و اندازه بلورک از  $2/44 \text{ nm}$  تا  $12/88 \text{ nm}$  تغییر می‌یابد. آزمون پلاریزاسیون پتانسیودینامیکی در محلول کلرید سدیم (NaCl) ۳/۵ wt% نشان داد مقاومت پلاریزاسیون ( $R_p$ ) آلومینیوم با پوشش کربید زیرکونیوم تا  $200$  برابر زیرلایه آلومینیومی افزایش می‌یابد. بیشترین مقاومت به خوردگی برای نسبت گاز استیلن ۱۰٪ به دست آمد که بازده حفاظت  $98/9\%$  را نشان داد. همچنین آزمون طیف سنجی امپدانس الکتروشیمیایی، رفتار خوردگی مشاهده شده توسط آزمون پلاریزاسیون را تأیید کرد. علاوه بر این، تصاویر میکروسکوپ الکترونی نشان دادند که ضخامت پوشش‌ها با افزایش نسبت



## مراجع

1. K Xi, et al., *Appl. Surf. Sci.* **585** (2022) 152693.
2. M Cruz and S E Rodil, *Mater. Lett.* **278** (2020) 128459.
3. J Liang, et al., *J. Mater. Eng. Perform.* **27** (2018) 4462.
4. L Calabrese, L Bonaccorsi and E Proverbio, *J. Coat. Technol. Res.* **9** (2012) 597.
5. W Zhan, et al., *Mater. Corros.* **71** (2019) 419.
6. R Rai, T Triloki and B K Singh, *Appl. Phys. A* **122** (2016) 774.
7. A R Bushroa, et al., *Vacuum* **86** (2012) 1107.
8. S Habashyani, et al., *Vacuum* **157** (2018) 497.
9. N K Das, et al., *Results Phys.* **17** (2020) 103132.
10. T Potlog, et al., *Mater. Res. Express* **6** (2019) 096440.
11. A Heidarnia and H Ghomi, *J. Theor. Appl. Phys.* **16** (2022) 162217.
12. A Poladi, et al., *Ceram. Int.* **45** (2019) 8095.
13. F E Castillejo, et al., *Surf. Coat. Technol.* **254** (2014) 104.
14. J Wang, et al., *Surf. Coat. Technol.* **421** (2021) 127468.
15. H Li, et al., *Surf. Coat. Technol.* **421** (2021) 127413.
16. Y Zhao, J Xu and S Peng, *Ceram. Int.* **47** (2021) 20032.
17. A Kavitha, K R Gunasekhar, and T Balakrishnan, *Iran. J. Sci. Technol., Trans. A Sci.* **43** (2019) 2665.
18. F B Destro, et al., *Prot. Met. Phys. Chem. Surf.* **52** (2016) 104.