

بررسی رفتار الکتروشیمیایی پوشش دولایه کامپوزیتی TiN/CrN ایجادشده به روش لایه‌نشانی فیزیکی از فاز بخار با استفاده از قوس کاتدی بر روی فولاد تندبر

اشکان شبان صحرایی^۱، مصطفی حاجیان حیدری^{۲*}، منصور بزرگ^۳، رضا سلطان‌علیزاده^۴

^۱ کارشناسی ارشد، دانشکده مهندسی شیمی و مواد، دانشگاه صنعتی شاهرود

^{۲*} استادیار، دانشکده مهندسی شیمی و مواد، دانشگاه صنعتی شاهرود

^۳ دانشیار، دانشکده مهندسی شیمی و مواد، دانشگاه صنعتی شاهرود

^۴ کارشناسی ارشد، گروه مهندسی مواد، دانشکده فنی و مهندسی، دانشگاه تربیت مدرس

* نویسنده مسئول: hajian@shahroodut.ac.ir

تاریخ دریافت: ۱۴۰۳/۱۱/۰۹ تاریخ پذیرش: ۱۴۰۳/۱۲/۲۹

چکیده

نانوپوشش‌های سخت مانند نیتريد تیتانيم (TiN) و نیتريد کروم (CrN) به دليل ویژگی‌های منحصربه‌فردی نظیر سختی بالا، پایداری حرارتی، مقاومت به سایش و خوردگی، در صنایع مختلف به‌ویژه برای پوشش‌دهی ابزارهای برشی و قالب‌ها کاربرد گسترده‌ای دارند. هنگامی که این پوشش‌ها به‌صورت دولایه یا چندلایه کامپوزیتی اعمال می‌شوند، عملکرد مکانیکی و شیمیایی به‌مراتب بهتری از خود نشان می‌دهند. در این پژوهش، پوشش دولایه TiN/CrN روی زیرلایه فولاد ابزار تندبر ۱/۳۲۵۵ به روش لایه‌نشانی فیزیکی از فاز بخار با استفاده از قوس کاتد (Arc-PVD) اعمال شد. آماده‌سازی دقیق سطح زیرلایه و انتخاب بهینه پارامترهای پوشش‌دهی با تکیه بر مطالعات پیشین صورت گرفت. جهت شناسایی ساختار بلوری پوشش، آزمون پراش پرتو ایکس با زاویه فرود کم (GIXRD) و برای بررسی مقاومت به خوردگی، آزمون‌های امپدانس الکتروشیمیایی و پلاریزاسیون انجام شد. نتایج آزمون GIXRD نشان‌دهنده تشکیل موفقیت‌آمیز فازهای TiN و CrN با جهت‌گیری بلوری ترجیحی در صفحه (۱۱۱) برای TiN و حضور تنش‌های پسماند جزئی بود. تحلیل منحنی‌های نایکوئیست و پراش آن‌ها با مدار معادل، افزایش چشمگیر مقاومت پلاریزاسیونی (از $1107 \Omega \cdot \text{cm}^2$ به $1450 \Omega \cdot \text{cm}^2$) و کاهش ظرفیت خازن لایه دوگانه را نشان داد که مؤید عملکرد حفاظتی مؤثر پوشش است. همچنین نتایج آزمون پلاریزاسیون بیانگر کاهش دانسیته جریان خوردگی (از $4/58$ به $1/20 \mu\text{A}/\text{cm}^2$) و جابه‌جایی پتانسیل خوردگی به سمت مقادیر نجیب‌تر (از -638 به -461 mV) بود.

کلیدواژه: پوشش دولایه کامپوزیتی TiN/CrN، لایه‌نشانی فیزیکی از فاز بخار با استفاده از قوس کاتدی، فولاد تندبر، مقاومت خوردگی الکتروشیمیایی

Electrochemical Behavior of TiN/CrN Bilayer Composite Coatings Fabricated by Cathodic Arc Physical Vapor Deposition on High-Speed Steel

A. Shaban Sahraei¹, M. Hajian Heidary^{2*}, M. Bozorg³, R. Soltanalizadeh⁴

¹ MSc, Department of Materials Engineering, Shahrood University of Technology

^{2*} Assistant Professor, Department of Materials Engineering, Shahrood University of Technology

³ Associate Professor, Department of Materials Engineering, Shahrood University of Technology

⁴ MSc, Department of Materials Engineering, Tarbiat Modares University

* Corresponding Author: hajian@shahroodut.ac.ir

Submission: 2025, 01, 28 Acceptance: 2025, 03, 19

Abstract

Hard nanocoatings such as titanium nitride (TiN) and chromium nitride (CrN) are widely used in various industries, especially for coating cutting tools and dies, due to their unique properties including high hardness, thermal stability, and resistance to wear and corrosion. When these coatings are applied as multilayer composites, they exhibit significantly improved mechanical and chemical performance. In this research, a TiN/CrN bilayer coating was applied onto a 1.3255 high-speed tool steel substrate using the physical vapor deposition (PVD) method with a cathodic arc (Arc-PVD). Precise substrate surface preparation and optimal coating parameter selection were carried out based on previous studies. Grazing incidence X-ray diffraction (GIXRD) was performed to identify the crystalline structure of the coating, and electrochemical impedance spectroscopy (EIS) and potentiodynamic polarization tests were conducted to investigate corrosion resistance. The GIXRD results indicated the successful formation of TiN and CrN phases with a preferred crystalline orientation in the (111) plane for TiN and the presence of slight residual stresses. Analysis of the Nyquist plots and their fitting with an equivalent circuit showed a significant increase in polarization resistance (from 1107 $\Omega \cdot \text{cm}^2$ to 1450 $\Omega \cdot \text{cm}^2$) and a decrease in the double-layer capacitance, confirming the effective protective performance of the coating. Furthermore, the polarization test results indicated a reduction in corrosion current density (from 4.58 to 1.20 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$) and a shift in the corrosion potential towards more noble values (from -638 to -461 mV).

Keywords: TiN/CrN Bilayer Composite Coatings, cathodic arc physical vapor deposition (Arc-PVD), Electrochemical Corrosion Resistance, High-Speed Steel

۱- مقدمه

فولادهای تندبر (HSS)^۱ به دلیل داشتن سختی و استحکام زیاد در دماهای بالا، به طور گسترده‌ای در ساخت ابزارآلات و تولید قطعات دقیق مورد استفاده قرار می‌گیرند. این نوع فولادها به ویژه در ساخت مته‌ها، تیغه‌های برش و ابزارهای ماشین کاری کاربرد دارند و تیزی و عملکرد خود را در شرایط کاری دشوار حفظ می‌کنند [۱-۳].

با این حال، عواملی مانند خوردگی و سایش می‌توانند عمر مفید آن‌ها را کاهش دهند. برای بهبود خواص مکانیکی و شیمیایی فولادهای تندبر، استفاده از پوشش‌های مختلف می‌تواند به طور قابل توجهی مقاومت آن‌ها را در برابر سایش و خوردگی افزایش دهد و در نتیجه، عملکرد کلی ابزارهای ساخته شده از این فولادها را بهبود بخشد [۴-۶]. امروزه پوشش‌های کامپوزیتی [مانند نیتريد تیتانیم (TiN) / نیتريد کروم (CrN)] به دلیل برخورداری از ویژگی‌های مطلوبی مانند سختی بالا، مدول الاستیک زیاد، مقاومت بالا در برابر سایش و ضربه اصطکاک پایین نسبت به فلزات بدون پوشش، کاربرد وسیعی در صنعت یافته‌اند [۷-۱۲]. بر این اساس، روش‌های زیادی برای ایجاد این نوع پوشش‌ها روی زیر لایه‌های مختلف توسعه یافته‌اند. یکی از این روش‌ها، لایه‌نشانی فیزیکی از فاز بخار با استفاده از قوس کاتدی (Arc-PVD) است که در مقایسه با روش‌های شیمیایی (CVD) مزایای قابل توجهی دارد و در سال‌های اخیر برای تولید نانو پوشش‌ها به کار گرفته شده است [۱۷-۱۲].

در این زمینه، موثق و همکارش [۱۸] پوشش نانو کامپوزیت چندلایه Ti/TiN/TiSiN را با استفاده از روش PVD قوس کاتدی روی فولاد زنگ‌نزن ۳۰۴ ایجاد کردند. نتایج آزمون الکتروشیمیایی در محلول کلرید سدیم نشان داد با اعمال پوشش، ظرفیت خازنی لایه دوگانه از $2 \mu F \text{ cm}^{-2}$ به $62 \mu F \text{ cm}^{-2}$ کاهش یافته است. همچنین، دانسیته جریان خوردگی در حضور پوشش به نصف مقدار اولیه کاهش یافت. این نتایج به مقاومت بالای پوشش در برابر نفوذ یون‌های خورنده و کاهش دسترسی آن‌ها به سطح زیرلایه نسبت داده شده است. در مطالعه‌ای دیگر، نم و همکارانش [۱۹] مقاومت به خوردگی

چند نوع پوشش نیتريدی دولایه را روی زیرلایه فولاد زنگ‌نزن ۳۱۶ مورد بررسی قرار دادند. نتایج این پژوهش نشان داد که پوشش‌های Cr/CrN، Ti/CrN، Cr/TiN، Ti/TiN خواص حفاظتی بسیار مطلوبی ایجاد می‌کنند، به طوری که برای پوشش Cr/CrN بازدارندگی تا حدود ۹۹/۹۹٪ حاصل شده است. آزمون‌های امپدانس نیز نشان دادند که فیلم Cr/CrN دارای بیشترین مقاومت انتقال بار (R_{ct}) است که این امر بیانگر کاهش نرخ خوردگی در محیط‌های سلول سوختی غشای پروتونی (PEMFC)^۲ بوده و به بهبود عملکرد پوشش‌ها در برابر خوردگی کمک می‌کند. فغانی و همکارانش [۲۰] رفتار خوردگی پوشش‌های تک‌لایه TiN و CrN و چندلایه TiN/CrN ایجاد شده به روش قوس کاتدی در محلول رینگر را مورد ارزیابی قرار دادند. نتایج آزمون پلاریزاسیون نشان داد که تمام نمونه‌های پوشش‌دار مقاومت پلاریزاسیونی بیشتری (از $438/2 \Omega \cdot \text{cm}^2$ تا $593/6 \Omega \cdot \text{cm}^2$) نسبت به فولاد زنگ‌نزن بدون پوشش ($268/1 \Omega \cdot \text{cm}^2$) نشان می‌دهند. نرخ خوردگی برای فولاد زنگ‌نزن C420 و پوشش‌های CrN، TiN، TiN/CrN چندلایه به ترتیب ۰/۰۸۶، ۰/۰۴۲، ۰/۰۵۰ و ۰/۰۶۸ میلی‌اینچ در سال اندازه‌گیری شده است. همچنین، نتایج آزمون امپدانس الکتروشیمیایی نشان دادند که پوشش تک‌لایه CrN دارای امپدانس بزرگ‌تر است. در نهایت، نتایج عملکرد خوردگی تأیید کردند که پوشش تک‌لایه CrN گزینه مناسبی برای پوشش‌دهی بر روی فولاد زنگ‌نزن C420 به منظور استفاده در ابزارهای جراحی عمومی است.

باتوجه به اینکه تاکنون اثر پوشش‌های سرامیکی روی زیرلایه فولاد تندبر ۱/۳۲۵۵ بررسی نشده است، در تحقیق حاضر، با کمک تحقیقات گذشته، تأثیر پوشش دولایه کامپوزیتی نیتريد تیتانیم و نیتريد کروم ایجاد شده به روش لایه‌نشانی فیزیکی از فاز بخار با استفاده از قوس کاتدی در بهبود مقاومت به خوردگی و رفتار الکتروشیمیایی فولاد تندبر با کمک آزمون‌های الکتروشیمیایی در محلول کلرید سدیم ۳/۵ درصد مورد بررسی قرار گرفته است.

^۱High Speed Steels^۲Proton Exchange Membrane Fuel Cell

۲- مواد و روش تحقیق

در این پژوهش، نمونه‌های دایره‌ای شکل با قطر ۲۰ mm و ضخامت ۵ mm از جنس فولاد تندبر ۱/۳۲۵۵ به‌عنوان زیرلایه مورد استفاده قرار گرفتند. این فولاد که با نام M35 نیز شناخته می‌شود، یک فولاد تندبر کبالت‌دار است که در مقایسه با سایر فولادهای تندبر، از مقاومت سایشی بالا و چقرمگی نسبتاً بیشتری برخوردار است. جدول ۱، مقایسه‌ای از درصد عناصر تشکیل‌دهنده فولاد تندبر ۱/۳۲۵۵ بر اساس استاندارد ASTM A600 را با نمونه‌ی فولاد تندبر تهیه‌شده برای این پژوهش نشان می‌دهد.

برای اعمال پوشش روی زیرلایه فولادی و دستیابی به شرایط سطحی مناسب، نخست سطح نمونه‌ها با استفاده از کاغذهای سنباده ۱۰۰ تا ۲۵۰۰ سنباده‌زنی و سپس با پودر آلومینا به‌صورت مکانیکی پرداخت کاری شد. پیش از فرایند پوشش‌دهی، نمونه‌ها به مدت ۳۵ دقیقه در محلولی حاوی اسید نیتریک، اتانول و آب دیونیزه با استفاده از دستگاه حمام اولتراسونیک، شستشو شدند تا به‌طور کامل از چربی‌ها و سایر آلودگی‌های سطحی پاک شوند. فرایند پوشش‌دهی در شرکت فناوریان سخت‌آرا توسط دستگاه PVD قوس‌کاندی انجام گرفت. پارامترهای پوشش‌دهی براساس مطالعات گذشته و با توجه به قابلیت‌های دستگاه و تجربه‌های پیشین در انجام چندین مورد پوشش‌دهی با مواد هدف مشابه، انتخاب شده است (جدول ۲).

مواد هدف تیتانیم و کروم با خلوص ۹۹/۶٪ و ساخت شرکت Elements American مورد استفاده قرار گرفتند.

برای ارزیابی مورفولوژی سطح پوشش و اندازه‌گیری ضخامت آن، از میکروسکوپی الکترونی روبشی گسیل میدانی (FESEM) و برای شناسایی فازها و ترکیبات ایجاد شده در پوشش، از آزمون پراش پرتوایکس با زاویه فرود کم (GIXRD) تحت پرتوی CuK α با زاویه برخورد ۴° استفاده شد که به‌عنوان مقدار پیش‌فرض برای شناسایی ساختار بلوری پوشش‌ها به کار می‌رود. انجام آزمون‌های پلاریزاسیون و امپدانس بر روی نمونه‌های بدون پوشش فولاد تندبر و دارای پوشش به‌منظور بررسی و مقاومت در برابر خوردگی با دستگاه پتانسیواستات Ivium (مدل Vertex.One) استفاده شد. حین انجام آزمون‌های الکتروشیمیایی آزمون ۰/۲ سانتی‌مترمربع از سطح نمونه‌ها در تماس با محلول قرار گرفت. آزمون امپدانس با دامنه پتانسیل ۱۰ mV و در بازه فرکانسی ۱۰۰ kHz تا ۱۰ mHz بر روی نمونه‌ها انجام شد. در این آزمون، در هر دو مرحله محلول مورد استفاده در آزمون خوردگی با ترکیب NaCl ۳/۵٪ وزنی ساخته شد. در این آزمون، نمونه به‌عنوان الکتروود کار، الکتروود پلاتین به‌عنوان الکتروود کمکی و از الکتروود کالومل جهت اندازه‌گیری پتانسیل استفاده شد. آزمون پلاریزاسیون در بازه پتانسیل ۲۵۰ mV- نسبت به پتانسیل مدار باز با سرعت روبشی ۱ mV/s انجام شد.

جدول ۱. ترکیب شیمیایی فولاد به‌کار رفته (درصد وزنی)

فولاد تندبر ۱/۳۲۵۵	ترکیب عناصر شیمیایی										
	W	Co	Cr	V	C	Mo	Si	Mn	P	S	Fe
استاندارد	۱۸/۵ - ۱۷/۵	۵ - ۴/۵	۴/۵ - ۳/۸	۱/۷ - ۱/۴	۰/۸۳ - ۰/۷۵	۰/۸ - ۰/۵	۰/۴۵	۰/۴	۰/۰۳	۰/۰۳	بقیه
کوانتومتری	۱۸/۰	۴/۸	۴	۱/۵	۰/۷۷	۰/۷	۰/۴	۰/۳۵	۰/۰۳	۰/۰۳	۶۹/۴۲

جدول ۲. پارامترهای پوشش‌دهی

ماده هدف	تیتانیوم (۹۹/۶٪) و کروم (۹۹/۶٪)
فشار کاری (TORR)	5×10^{-3}
جریان هدف (A)	۱۲۰
فاصله هدف تا بستر (CM)	۱۵
زمان پوشش‌دهی (MIN)	۹۰
سرعت چرخش نمونه‌ها (RPM)	۵
ولتاژ بایاس (V)	-۱۵۰
چرخه کاری (٪)	۵۰
دمای پوشش‌دهی (°C)	۲۵۰

استفاده از رابطه هریس^۳ محاسبه شد:

(۱)

$$TC(hkl) = [I(hkl)/I_0(hkl)] / [(1/N) \sum (I(hkl)/I_0(hkl))]$$

که در آن $I(hkl)$ شدت تجربی پیک (hkl) ، $I_0(hkl)$ شدت استاندارد همان پیک بر اساس کارت JCPDS و N تعداد پیک‌های مورد بررسی است. مقادیر TC بزرگتر از ۱ نشان‌دهنده جهت‌گیری ترجیحی در آن صفحه خاص است. با بررسی سه پیک اصلی TiN شامل (۱۱۱)، (۲۰۰) و (۲۲۰)، مقدار TC برای صفحه (۱۱۱) برابر با ۱/۴۴ محاسبه شد. این مقدار به وضوح نشان‌دهنده رشد ترجیحی کریستالیت‌های TiN در امتداد صفحه (۱۱۱) است. این جهت‌گیری که معمولاً در پوشش‌های نیتريدی مطلوب است، می‌تواند به دلیل کمینه شدن انرژی سطحی در این صفحه در طی فرآیند رسوب‌دهی باشد.

علاوه بر این، مقایسه موقعیت پیک‌های تجربی با مقادیر استاندارد JCPDS نشان‌دهنده یک جابجایی جزئی به سمت زوایای بالاتر است. این شیف‌ت می‌تواند به دلیل وجود تنش‌های پسماند فشاری در پوشش باشد. تنش‌های فشاری معمولاً در پوشش‌های PVD به دلیل بمباران یونی سطح در حین رشد ایجاد می‌شوند و می‌توانند خواص مکانیکی پوشش مانند سختی و مقاومت به سایش را بهبود بخشند.

۳- نتایج و بحث

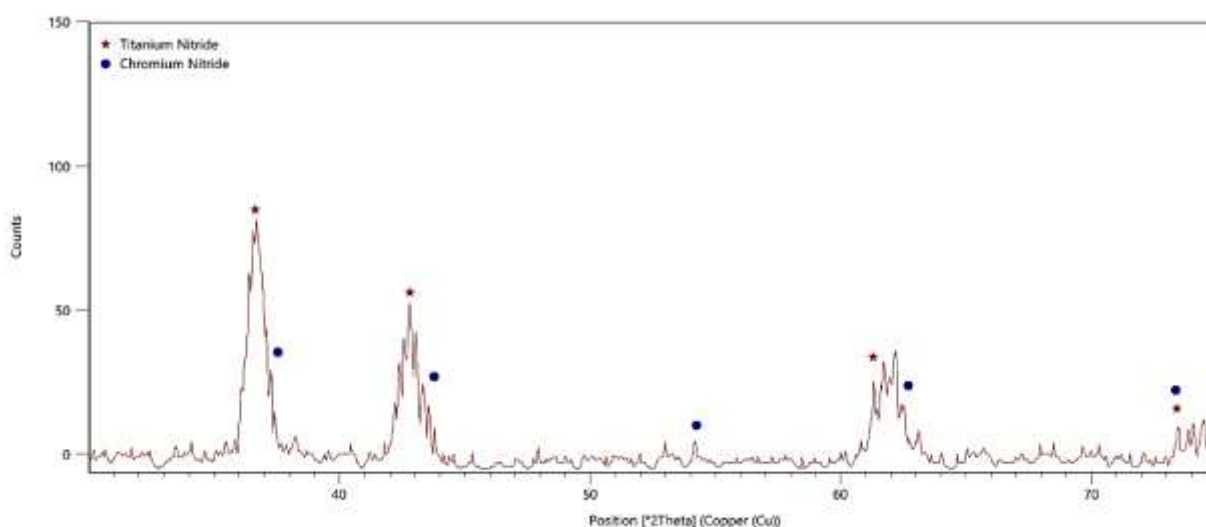
۳-۱- مشخصه‌یابی ریزساختاری

الگوی پراش پرتو ایکس با زاویه فروذ کم (GIXRD) برای شناسایی فازهای بلوری در پوشش دولایه استفاده شد که نتایج آن در شکل ۱ ارائه شده است. پیک‌های شناسایی شده با استفاده از کارت‌های استاندارد JCPDS به فازهای نیتريد تیتانیوم (TiN) با ساختار بلوری مکعبی مرکز وجهی (FCC) (کارت JCPDS شماره ۰۰-۰۳۸-۱۴۲۰) و نیتريد کروم (CrN) با ساختار بلوری مکعبی مرکز وجهی (FCC) (کارت JCPDS شماره ۰۰-۰۱۱-۰۰۶۵) تطبیق داده شدند. در این نمودار، پیک‌های مربوط به TiN با علامت ستاره (★) و پیک‌های CrN با علامت دایره (●) مشخص شده‌اند. همان‌طور که انتظار می‌رود، شدت پیک‌های مربوط به لایه رویی (TiN) به دلیل عمق نفوذ کم پرتو ایکس در روش GIXRD، بیشتر از پیک‌های لایه زیرین (CrN) است. با این حال، حضور پیک‌های مشخص از فاز CrN نشان می‌دهد که پرتو ایکس توانسته است از لایه TiN عبور کرده و به لایه زیرین نفوذ کند. عدم مشاهده پیک‌های مربوط به زیرلایه (فولاد) نیز به ماهیت حساس به سطح آنالیز GIXRD مربوط می‌شود که سیگنال را عمدتاً از لایه‌های سطحی پوشش جمع‌آوری می‌کند. برای تخمین جهت‌گیری ترجیحی^۱ در لایه TiN، ضریب بافت (TC)^۲ صفحات کریستالی مختلف با

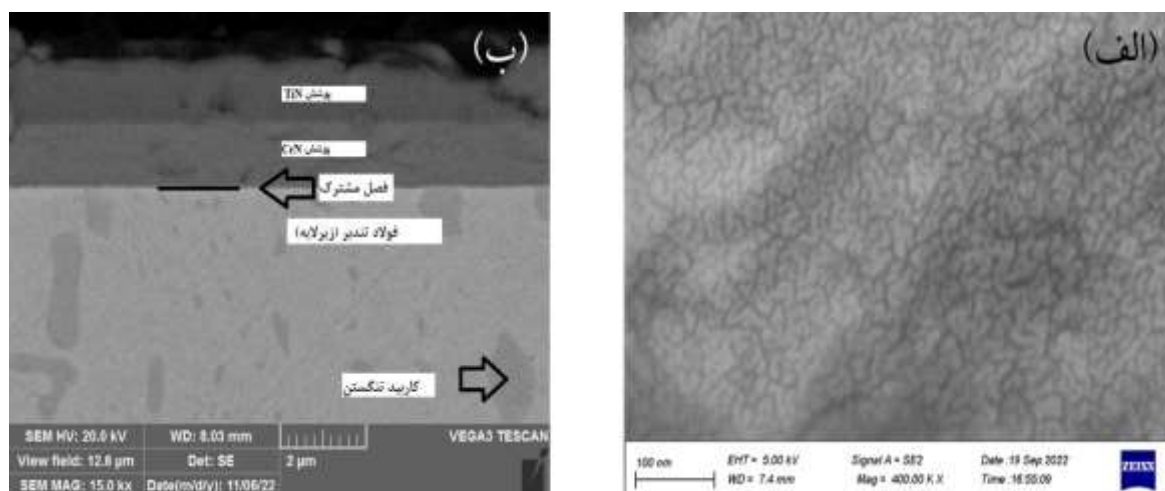
^۱Preferred Orientation

^۲Texture Coefficient

^۳Harris Equation



شکل ۱. نتایج آزمون GIXRD برای نمونه دارای پوشش TiN/CrN.



شکل ۲. تصاویر FESEM از (الف) سطح و (ب) مقطع پوشش کامپوزیتی دولایه TiN/CrN.

در تصویر سطح مقطع (شکل ۱-ب)، دو لایه مجزا به وضوح قابل تشخیص هستند: لایه رویی TiN و لایه زیرین CrN که بر روی زیرلایه فولاد تندبر (HSS) قرار گرفته‌اند.

فصل مشترک بین لایه‌های TiN و CrN و همچنین بین لایه CrN و زیرلایه، کاملاً پیوسته و بدون ترک یا حفره است که نشان‌دهنده چسبندگی مناسب بین لایه‌ها می‌باشد. ضخامت لایه‌های TiN و CrN از روی تصویر مقطع به ترتیب در حدود ۱/۵ و ۱ میکرومتر تخمین زده می‌شود.

شکل ۲، تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی (FESEM) از سطح (شکل ۱-الف) و مقطع (شکل ۱-ب) پوشش دولایه TiN/CrN را نمایش می‌دهد.

تصویر سطح (شکل ۱-الف) در بزرگنمایی بالا (۴۰۰,۰۰۰ برابر)، مورفولوژی بسیار متراکم و فشرده با دانه‌هایی دارای ساختار گل‌کلمی را نشان می‌دهد که مشخصه پوشش‌های PVD با کیفیت بالا است. این ساختار متراکم می‌تواند به بهبود خواص مکانیکی و مقاومت به خوردگی پوشش کمک کند.

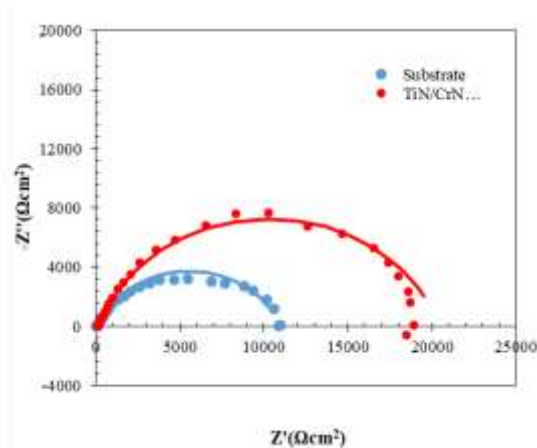
۳-۲. آزمون‌های الکتروشیمیایی

جهت بررسی اثر پوشش TiN/CrN روی خواص الکتروشیمیایی و مقاومت به خوردگی فولاد تندبر آزمون‌های امپدانس و پلاریزاسیون الکتروشیمیایی انجام شد. شکل ۳ منحنی‌های نایکوئیست الکتروشیمیایی حاصل از آزمون امپدانس الکتروشیمیایی روی نمونه فولاد تندبر بدون پوشش و با پوشش دولایه TiN/CrN را نشان می‌دهد. همان‌طور که در این شکل پیداست منحنی‌های نایکوئیست از نیم‌دایره‌های ناقص فشرده‌شده تشکیل شده که بیانگر رفتار خازنی نمونه‌ها در محلول است. به‌طور کلی قطر این نیم‌دایره (تفاوت امپدانس در فرکانس پایین و فرکانس بالا) بیانگر مقاومت پلاریزاسیون است. بر اساس این شکل قطر نیم‌دایره نمونه با پوشش TiN/CrN در مقایسه با زیرلایه به شدت افزایش یافته است که نشانه‌ای از بهبود مقاومت به خوردگی این فولاد با اعمال چندلایه پوشش TiN/CrN است. به‌منظور ارزیابی دقیق‌تر نتایج آزمون امپدانس الکتروشیمیایی با مدار معادل استفاده شده در سایر تحقیقات (شکل ۴) برازش شدند [۲۱]. در این مدار معادل RS بیانگر مقاومت محلول، Rf

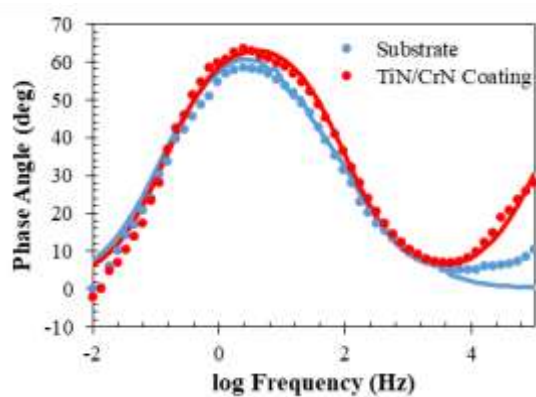
بیانگر مقاومت پوشش، Rct بیانگر مقاومت انتقال بار و CPE2 بیانگر عنصر فاز ثابت هستند. این عناصر فاز ثابت با توجه به غیر ایده‌آل بودن خازن تشکیل شده روی سطح جایگزین آن شده‌اند. نتایج حاصل از این برازش در جدول ۳ آورده شده است. همان‌طور که در این شکل پیداست برای ارزیابی نمونه فولاد تندبر بدون پوشش از مدار معادل رندلز و برای نمونه‌های پوشش‌دار از مدار معادل با دو عنصر فاز ثابت استفاده شده است. همان‌طور که در این جدول پیداست با ایجاد پوشش روی زیرلایه ظرفیت خازن لایه دوگانه از $118 \mu S s^n cm^{-2}$ به یک سوم مقدار خود کاهش یافته است. این موضوع بیانگر کاهش دسترسی یون‌های خورنده محلول به زیرلایه است. Rp ارائه شده در جدول بیانگر مقاومت پلاریزاسیون کل است که از مجموع مقاومت پوشش و مقاومت انتقال بار به دست آمده است [۲۲]. مقادیر مقاومت پلاریزاسیونی نیز بیانگر این است که اعمال پوشش سبب افزایش دو برابری مقاومت پلاریزاسیونی و در نتیجه کاهش خوردگی زیرلایه شده است.

جدول ۳. نتایج حاصل از تحلیل نتایج آزمون امپدانس الکتروشیمیایی

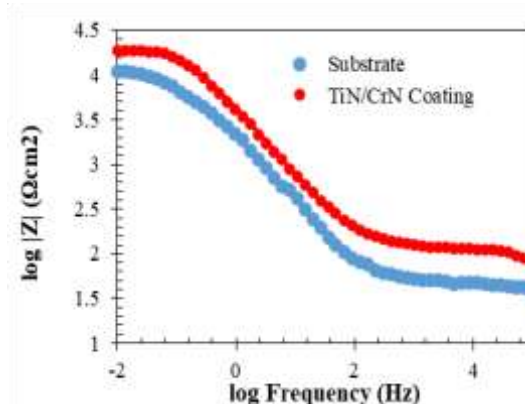
Sample	R _{ct}	R _{ct}	CPE _{ct}	n	R _f	CPE _f	n	R _p	X ²
	(Ωcm ²)	(Ωcm ²)	(μS s ⁿ cm ⁻²)		(Ωcm ²)	(μS s ⁿ cm ⁻²)		(Ωcm ²)	
Substrate	۴۴	۱۱۰۷۴	۱۱۸/۰	۰/۸۵	---	---	---	۱۱۰۷۴	۰/۰۰۳۴
Coating	۵۳	۳۱۸۰	۳۸/۲	۰/۷۹	۱۷۸۷۰	۵۰/۶	۰/۸۱	۲۱۰۵۰	۰/۰۰۷۱



(الف)

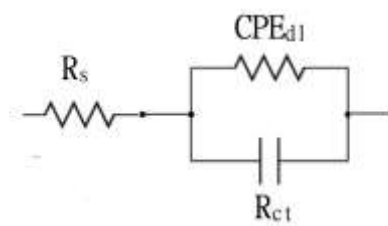


(ج)

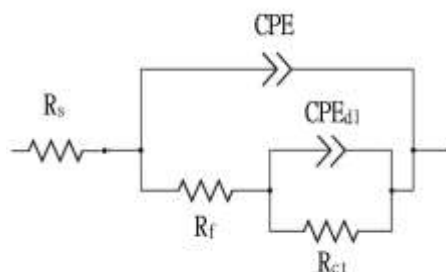


(ب)

شکل ۳. منحنی‌های (الف) نایکوئیست الکتروشیمیایی (ب) بد-بد و (ج) بد-فاز فولاد تندبر بدون پوشش و دارای پوشش TiN/CrN در محلول کلرید سدیم ۳/۵ درصد.



الف



ب

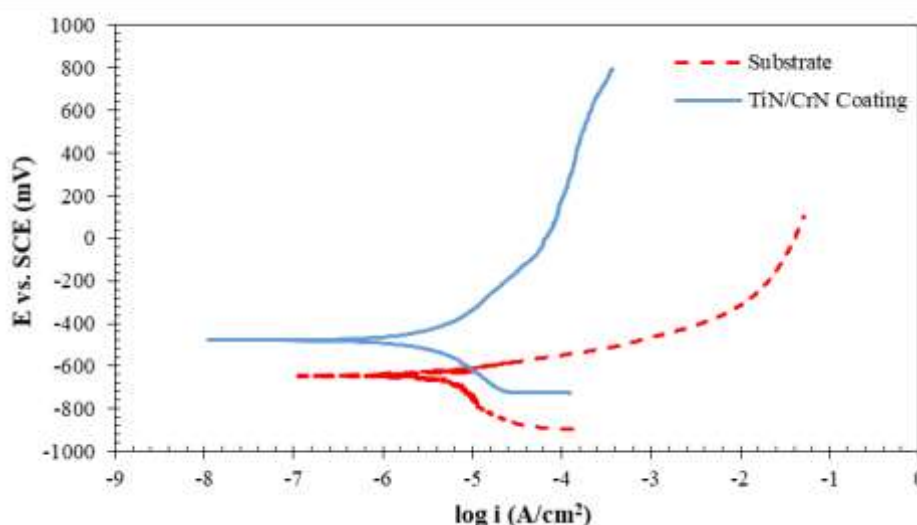
شکل ۴. مدار مورد استفاده جهت برازش نتایج آزمون امپدانس الکتروشیمیایی (الف) فولاد تندبر بدون پوشش و (ب) نمونه با پوشش TiN/CrN.

آنالیز منحنی‌های پلاریزاسیون الکتروشیمیایی با کمک نرم‌افزار Iviium انجام شد. جدول ۴ نتایج حاصل از آنالیز این منحنی‌ها را نشان می‌دهد. بر اساس اطلاعات جدول بالا دانسیته جریان خوردگی برای نمونه فولاد تندبر بدون پوشش حدوداً $1/20 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ بوده که با اعمال پوشش به $4/58 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ کاهش یافته است. از طرفی مقادیر پتانسیل خوردگی نیز از 638 mV به 461 mV یعنی پتانسیل‌های نجیب‌تر افزایش پیدا کرده است که به لحاظ ترمودینامیکی بهبود مقاومت به خوردگی را نشان می‌دهد. مثبت‌تر شدن پتانسیل خوردگی می‌تواند به حضور پوشش سرامیکی روی زیرلایه نسبت داده شود. سایر محققین نیز عملکرد مناسب پوشش TiN/CrN روی بهبود مقاومت به خوردگی زیرلایه فولاد [۳۰۴L، [۲۳ و [۲۴]، [۳۱۶] [۲۵] و [۲۶] H13 گزارش کرده‌اند.

جهت بررسی دقیق‌تر اثر اعمال پوشش چندلایه TiN/CrN روی مقاومت به خوردگی فولاد تندبر آزمون پلاریزاسیون الکتروشیمیایی روی نمونه فولاد تندبر بدون پوشش و پوشش‌دار انجام شد. شکل ۵ نتایج حاصل از این آزمون را نشان می‌دهد. همان‌طور که در این شکل پیداست اعمال پوشش موجب انتقال منحنی پلاریزاسیون به سمت چپ و دانسیته جریان‌های کمتر شده است. از طرفی حضور پوشش موجب انتقال منحنی‌های پلاریزاسیون به پتانسیل‌های مثبت‌تر شده است. این موضوع با توجه به ایجاد پوشش سرامیکی روی سطح و کاهش دسترسی یون‌های خورنده محلول به زیرلایه قابل توجیه است. از طرفی دیگر در ناحیه‌ای از منحنی پلاریزاسیون الکتروشیمیایی نمونه پوشش‌دار، با اعمال پتانسیل دانسیته جریان تغییرات کمی داشته است.

جدول ۴. نتایج حاصل از تحلیل منحنی‌های پلاریزاسیون الکتروشیمیایی با نرم‌افزار Iviium

Sample	$E_{\text{corr vs. SCE}}$ (mV)	i_{corr} ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	β_a (mV/dec)	β_c (mV/dec)
substrate	-۶۳۷	۴/۱۶	۶۶	۳۳۷
Coating	-۴۷۶	۱/۲۴	۴۲۳	۴۰۹



شکل ۵. منحنی‌های پلاریزاسیون الکتروشیمیایی فولاد تندبر با و بدون پوشش چندلایه TiN/CrN در محلول کلرید سدیم ۳/۵ درصد.

۴- نتیجه‌گیری

- در این مقاله، پوشش دولایه TiN/CrN با استفاده از روش لایه‌نشانی فیزیکی از فاز بخار به کمک قوس کاتدی (Arc-PVD) با موفقیت بر سطح فولاد تندبر ۱/۳۲۵۵ اعمال شد. آزمون‌های ساختاری و الکتروشیمیایی نشان دادند که این پوشش باعث بهبود خواص بلوری و افزایش چشمگیر مقاومت به خوردگی زیرلایه می‌شود.
- آزمون GIXRD جهت‌گیری بلوری ترجیحی در لایه TiN و وجود تنش‌های پسماند جزئی را نشان داد. از سوی دیگر، آزمون‌های امپدانس و پلاریزاسیون نشان دادند که اعمال پوشش TiN/CrN موجب کاهش چشمگیر نرخ خوردگی، افزایش مقاومت پلاریزاسیونی و بهبود رفتار الکتروشیمیایی زیرلایه شده است. این نتایج بیانگر پتانسیل بالای این پوشش در افزایش عمر کاری و عملکرد ابزارهای بر پایه فولاد تندبر در محیط‌های خورنده است.

تشکر و قدردانی

نویسندگان از همکاری شرکت محترم شرکت فناوران سخت آرا برای ارائه خدمات پوشش‌دهی سپاسگزاری می‌کنند.

مراجع

- [1] B. Yang, X. Xiong, R. Liu, J. Chen, J. Yang, H. Luan, Effect of yttrium hydride addition on microstructure and properties of powder metallurgy CM2 high speed steel, J. Mater. Res. Technol. Vol. 14, 2021, pp.1275-1283
- [2] J. Saewe, N. Carstensen, P. Kürsteiner, E.A. Jägle, J.H. Schleifenbaum, Influence of increased carbon content on the processability of high-speed steel HS6-5-3-8 by laser powder bed fusion, Addit. Manuf, Vol.46, 2021
- [3] W. Khraisat, W. Abu Jadayil, Qualitative study of carbides in liquid phase sintered M3:2 high speed steel, Heliyon, Vol. 10, 2024, pp. e33925
- [4] A.V. Sidashov, A.T. Kozakov, S.I. Yares'ko, D.S. Manturov, O.V. Marunovich, Effect of Nd: YAG pulsed laser radiation on oxidation and segregation processes in the surface layers of T8 high speed tool steel: Tribological consequences, Appl. Surf. Sci. 564 (2021) 150434. 2021.150434.
- [5] M. Gsellmann, T. Klünsner, C. Mitterer, M. Krobath, M. Wurmschuber, H. Leitner, W. Ecker, S. Marsoner, V. Maier-Kiener, D. Kiener, G. Ressel, Strength ranking for interfaces between a TiN hard coating and microstructural constituents of high speed steel determined by micromechanical testing, Mater. Des, Vol.204, 2021, pp.109690
- [6] A. Amini, N.P. Tavandashti, Smart Nanostructured Coatings Containing Graphene Oxide and pH-Responsive Polyelectrolytes for Corrosion Protection of 2024 Aluminum Alloy, Corros. Sci. Eng. Vol.46, 2023, pp. 67-84.
- [7] Y. Zhao, K. Wang, X. Zhai, M. Shi, F. Li, C. Ye, J. Shen, J. Zhang, Effect of different coatings on friction wear performance and corrosion resistance of 40Cr steel, Int. J. Electrochem. Sci. Vol.17, 2022, pp. 220753
- [8] A. Vereschaka, S. Grigoriev, N. Sitnikov, G. Oganyan, C. Sotova, Influence of thickness of multilayer composite nano-structured coating Ti-TiN-(Ti,Al,Cr)N on tool life of metal-cutting tool, Procedia CIRP. Vol. 77, 2018, pp. 545-548
- [9] A. Gilewicz, P. Chmielewska, D. Murzynski, E. Dobruchowska, B. Warcholinski, Corrosion resistance of CrN and CrCN/CrN coatings deposited using cathodic arc evaporation in Ringer's and Hank's solutions, Surf. Coatings Technol. Vol. 299, 2016, pp. 7-14
- [10] S. Grigoriev, A. Vereschaka, A. Metel, N. Sitnikov, F. Milovich, N. Andreev, S. Shevchenko, Y. Rozhkova, Investigation into performance of multilayer composite nano-structured Cr-CrN-(Cr0.35Ti0.40Al0.25)N coating for metal cutting tools, Coatings, Vol. 8, 2018, pp. 1-14
- [11] N.D. Nam, J.G. Kim, P.H. Tai, D.H. Yoon, Corrosion properties of a RF-magnetron-sputtered TiN coating deposited on 316L stainless steel, J. Korean Phys. Soc, Vol. 54, 2009, pp. 1104-1108
- [12] H. Olia, R. Ebrahimi-Kahrizsangi, F. Ashrafizadeh, I. Ebrahimzadeh, Comparative study of corrosion and corrosion-wear behavior of TiN and CrN coatings on UNS S17400 stainless steel, Corros. Rev, Vol. 36

- 2018, pp. 403–412
- [13] J. Vega, H. Scheerer, G. Andersohn, M. Oechsner, Experimental studies of the effect of Ti interlayers on the corrosion resistance of TiN PVD coatings by using electrochemical methods, *Corros. Sci.*, Vol. 133, 2018, pp. 240–250
- [14] M.A. Hussein, A.Y. Adesina, A.M. Kumar, A.A. Sorour, N. Ankah, N. Al-Aqeeli, Mechanical, in-vitro corrosion, and tribological characteristics of TiN coating produced by cathodic arc physical vapor deposition on Ti20Nb13Zr alloy for biomedical applications, *Thin Solid Films*, Vol. 709, 2020, pp. 138183.
- [15] M.A. Hussein, N.K. Ankah, A.M. Kumar, M.A. Azeem, S. Saravanan, A.A. Sorour, N. Al Aqeeli, Mechanical, biocorrosion, and antibacterial properties of nanocrystalline TiN coating for orthopedic applications, *Ceram. Int.*, Vol. 46, 2020, pp. 18573–18583
- [16] N. Ravi, R. Markandeya, S. V. Joshi, Effect of substrate roughness on adhesion and tribological properties of nc-TiAlN/a-Si₃N₄ nanocomposite coatings deposited by cathodic arc PVD process, *Surf. Eng.*, Vol. 33, 2017, pp. 7–19
- [17] L. Ward, A. Pilkington, S. Dowey, Studies on the Effect of Arc Current Mode and Substrate Rotation Configuration on the Structure and Corrosion Behavior of PVD TiN Coatings, *Coatings*, Vol. 7, 2017, pp. 50.
- [18] F. Movassagh-Alanagh, M. Mahdavi, Improving wear and corrosion resistance of AISI 304 stainless steel by a multilayered nanocomposite Ti/TiN/TiSiN coating, *Surfaces and Interfaces*, Vol. 18, 2020, pp. 100428.
- [19] N.D. Nam, M.J. Kim, D.S. Jo, J.G. Kim, D.H. Yoon, Corrosion protection of Ti/TiN, Cr/TiN, Ti/CrN, and Cr/CrN multi-coatings in simulated proton exchange membrane fuel cell environment, *Thin Solid Films*, Vol. 545, 2013, pp. 380–384
- [20] 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.*, Vol. 33, 2020, pp. 329–336
- [21] C.H. Lin, J.G. Duh, Electrochemical impedance spectroscopy (EIS) study on corrosion performance of CrAlSiN coated steels in 3.5 wt.% NaCl solution, *Surf. Coatings Technol.*, Vol. 204, 2009, pp. 784–787
- [22] C. Gaona-Tiburcio, M. Montoya-Rangel, J.A. Cabral-Miramontes, F. Estupiñan-López, P. Zambrano-Robledo, R.O. Cruz, J.G. Chacón-Nava, M.Á. Baltazar-Zamora, F. Almeraya-Calderón, Corrosion resistance of multilayer coatings deposited by PVD on Inconel 718 using electrochemical impedance spectroscopy technique, *Coatings*. Vol. 10, 2020, pp. 1–11
- [23] Y.X. Ou, J. Lin, S. Tong, W.D. Sproul, M.K. Lei, Structure, adhesion and corrosion behavior of CrN/TiN superlattice coatings deposited by the combined deep oscillation magnetron sputtering and pulsed dc magnetron sputtering, *Surf. Coatings Technol.* Vol. 293, 2016, pp. 21–27
- [24] Y.X. Ou, J. Lin, S. Tong, H.L. Che, W.D. Sproul, M.K. Lei, Wear and corrosion resistance of CrN/TiN superlattice coatings deposited by a combined deep oscillation magnetron sputtering and pulsed dc magnetron sputtering, *Appl. Surf. Sci.*, Vol. 351, 2015, pp. 332–343
- [25] N.D. Nam, D.S. Jo, J.G. Kim, D.H. Yoon, Corrosion protection of CrN/TiN multi-coating for bipolar plate of polymer electrolyte membrane fuel cell, *Thin Solid Films*. Vol. 519, 2011, pp. 6787–6791
- [26] E. Lotfi-khojasteh, M. Sahebazamani, H. Elmkhah, M. Nouri, O. Imantalab, A. Fattah-alhosseini, A study of the electrochemical and tribological properties of TiN/CrN nano-layer coating deposited on carburized-H13 hot-work steel by Arc-PVD technique, *J. Asian Ceram. Soc.*, Vol. 9, 2021, pp. 247–259.

