

ایجاد پوشش‌های کامپوزیتی آلومینیم-تیتانیم-نیتروژن بر سطح تیتانیم خالص تجاری توسط فرایند قوس تنگستن-گاز محافظ

سجاد ارجمند^{۱*} و مجید طاووسی^۲

۱- بخش مهندسی مواد، دانشکده فنی و مهندسی، دانشگاه شهید باهنر کرمان، کرمان، ایران

۲- دانشکده مهندسی مواد، دانشگاه صنعتی مالک اشتر، شاهین شهر، اصفهان، ایران

(دریافت مقاله: ۱۳۹۸/۱۰/۱۷ - دریافت نسخه نهایی: ۱۳۹۹/۸/۱۵)

چکیده - هدف از انجام پژوهش حاضر، ایجاد پوشش‌های کامپوزیتی حاوی ترکیب‌های بین فلزی Ti-Al-N بر سطح زیرلایه تیتانیم خالص به منظور ارتقای خواص سطحی آن است. در این ارتباط عملیات پوشش‌دهی با استفاده از فرایند قوس تنگستن-گاز محافظ و با بهره‌گیری از سیم جوش آلومینیم ۱۱۰۰ در دو محیط آرگون و آرگون حاوی نیتروژن انجام شد. بررسی‌های فازی و ساختاری نمونه‌ها توسط دستگاه پراش سنچ پرتو ایکس، میکروسکوپ نوری و میکروسکوپ الکترونی روبشی صورت گرفت. مقدار سختی و رفتار خوردگی پوشش‌های حاصل نیز به ترتیب توسط دستگاه سختی سنچ (ویکرز) و پتانسیواستات مقایسه شد. نتایج حاصل حکایت از امکان ایجاد ساختار کامپوزیتی حاوی ترکیب‌های بین فلزی Al_3Ti ، $Ti_3Al_2N_2$ و Ti_3Al بر سطح زیرلایه تیتانیم دارد. کمترین میزان فازهای ترد و عیوب جوش در شرایط پوشش‌دهی با استفاده از گاز آرگون در فصل مشترک اتصال بین تیتانیم و پوشش قابل حصول است. اگرچه با انجام جوشکاری در حضور نیتروژن در گاز محافظ، عیوب ساختاری جوش مانند تخلخل و غیریکنواختی افزایش می‌یابد، پوشش‌های حاصل در حضور این گاز از سختی بیشتر (بیش از ۱۰۰ ویکرز) و مقاومت به خوردگی بالاتری (بیش از ۲ برابر) در مقایسه با نمونه‌های حاصل تحت گاز محافظ آرگون برخوردار بودند.

واژه‌های کلیدی: پوشش کامپوزیتی، فرایند قوس تنگستن-گاز محافظ، ترکیب بین فلزی، خوردگی.

Development of Al-Ti-N Composite Coatings on Commercially Pure Ti Surface by Tungsten Inert Gas Process

S. Arjmand^{1*} and M. Tavoosi²

1- Department of Metallurgy and Materials Science, Shahid Bahonar University of Kerman, Kerman, Iran.

2- Department of Materials Engineering, Malek-Ashtar University of Technology, Shahin-Shahr, Isfahan, Iran.

Abstract: The present work aims to modify surface properties of pure Ti by development of Ti-Al-N intermetallic composite coatings. In this regard, tungsten inert gas (TIG) cladding process was carried out using Al 1100 as filler rod with Ar and Ar+N₂ as shielding gases. Phase and structure of the samples were investigated by X-ray diffraction (XRD) technique, optical microscopy (OM) and scanning electron microscopy (SEM). Hardness values and corrosion behavior of the obtained coatings

* : مسئول مکاتبات، پست الکترونیکی: Sajad1992arjmand@gmail.com

were also compared using Vickers microhardness tester and potentiostat, respectively. The results showed that composite structure containing Al_3Ti , $Ti_3Al_2N_2$ and Ti_3Al intermetallic compounds could be formed on the surface of pure Ti. Amounts of brittle phases and welding defects at the titanium-coating interface were least by welding under pure Ar shielding. Despite the increasing amount of structural defects such as porosity and non-uniformity under Ar+N₂ shielding, the prepared coatings had higher hardness (more than 100 HV) and corrosion resistance (more than twice) compared with those obtained under Ar shielding.

Keywords: Composite coating, TIG process, Intermetallic compound, Corrosion.

۱- مقدمه

بر آن اعمال و در ادامه با انجام انجماد سریع لایه ذوب شده، امکان ایجاد ساختارهای مورد نظر (که بیشتر غیرتعادلی هستند) را فراهم می‌آورد [۷]. تاکنون مطالعات گسترده‌ای در زمینه ایجاد ساختارهای کامپوزیتی سخت شامل ذرات تقویت‌کننده‌ای همچون Ti_3Al ، Al_3Ti ، $TiAl$ ، TiB_2 ، TiB ، Ti_5Si_3 ، TiC بر سطح تیتانیم و آلیاژهای آن صورت گرفته است. نتایج این تحقیقات حکایت از ترشوندگی بهتر ترکیبات حاصل به روش درجا در حین انجماد فاز مذاب دارد [۸-۱۰]. به‌عنوان نمونه در پژوهش طاووسی و ارجمند [۸]، پس از تولید پوشش کامپوزیتی درجا Al/Al_3Ti بر سطح تیتانیم خالص توسط فرایند قوس تنگستن-گاز محافظ، سختی سطح از حدود ۱۷۰ ویکرز (در زیرلایه) به حدود ۳۹۰ ویکرز (در پوشش) ارتقا یافت. در این مورد، پوشش فوق با زیرلایه تیتانیم، پیوند متالورژیکی مناسب برقرار و اطراف فصل مشترک اتصال عاری از هرگونه عیب همچون حفره، ترک و تخلخل گزارش شده است. تیجو و همکاران [۱۱ و ۱۲] پوشش کامپوزیتی $TiC-TiB_2$ را بر سطح آلیاژ $Ti-6Al-4V$ توسط مخلوط پودری Ti و B_4C و فرایند قوس تنگستن-گاز محافظ تولید کردند. نتایج نشان داد که چقرمگی شکست پوشش حاوی ذرات $TiC-TiB_2$ بیشتر از چقرمگی شکست پوشش حاوی ذرات TiC یا ذرات TiB_2 است. همچنین سختی پوشش حاوی ذرات $TiC-TiB_2$ حدود سه برابر و مقاومت به سایش آن حدود چهار برابر بیشتر از سختی زیرلایه تیتانیم بود. همچنین، مشخصه‌های فرایند همچون شدت جریان و سرعت جوشکاری اثر جالب توجهی روی مورفولوژی فازهای تشکیل شده در پوشش داشته و این مورد عامل تعیین‌کننده خواص مکانیکی کامپوزیت در نظر گرفته شد.

تیتانیم و آلیاژهای آن به دلیل داشتن خواصی همچون نسبت استحکام به وزن بالا، مقاومت به اکسیداسیون خوب، مقاومت به خوردگی بالا و چگالی به نسبت پایین در صنایعی همچون هوافضا، پزشکی، شیمیایی، خودروسازی و ورزشی استفاده می‌شوند [۱]. با وجود این خواص مطلوب، این فلز به دلیل سختی پایین و ضریب اصطکاک بالا مستعد آسیب به خصوص از طریق انواع مکانیزم‌های سایش است. مقاومت سایشی یک پدیده سطحی است و به‌طور اساسی به خواص سطحی ماده برمی‌گردد. اصلاح خواص سطحی یکی از مهم‌ترین و مؤثرترین روش‌هایی است که برای بهبود خواص تریبولوژیکی تیتانیم استفاده می‌شود. یکی از این اصلاحات، ایجاد پوشش‌های کامپوزیتی روی سطح است [۲]. همچنین زمانی که تیتانیم با یک فلز نجیب‌تر مانند طلا، پلاتین و گرافیت در الکترولیت حاوی یون کلرید تماس پیدا کند، پتانسیل الکتروود آن کاهش، نرخ خوردگی آن افزایش و در نهایت دچار خوردگی گالوانیکی می‌شود. لازم به ذکر است این فلز بر خلاف آلومینیوم، در برابر خوردگی حفره‌ای مقاومت خوب، اما با قرارگیری در محیط خورنده متوسط دچار خوردگی شکافی و یا خوردگی فرسایشی می‌شود. بنابراین مقاومت به خوردگی این فلز در شرایط گفته شده، نیاز به بهبود دارد. به دلیل بهبود مقاومت به خوردگی تیتانیم می‌توان از عملیات سطحی و پوشش‌های دارای مقاومت به خوردگی بالا روی سطح آن استفاده کرد [۳ و ۴].

یک روش مناسب برای بهبود سختی و مقاومت به سایش تیتانیم، آلیاژسازی سطحی آن به صورت درجا است [۵ و ۶]. در این فرایند پوشش مورد نظر با استفاده از یک منبع پرانرژی همچون لیزر و یا پرتو الکترونی، به صورت ذوب سطحی زیرلایه

۲- مواد و روش تحقیق

در این پژوهش، از ورق تیتانیوم خالص تجاری با ضخامت دو میلی‌متر به‌عنوان زیرلایه و از سیم‌جوش آلومینیم خالص ۱۱۰۰ با قطر دو میلی‌متر به‌عنوان فلز پوشش بهره گرفته شد. به‌منظور انجام فرایند پوشش‌دهی، نمونه‌هایی با ابعاد 6×3 سانتی‌متر از ورق تیتانیوم برش داده و برای انجام فرایند آماده‌سازی شد. گفتنی است که سه نمونه تیتانیوم خالص، نمونه تهیه شده در اتمسفر آرگون و نمونه تهیه شده در اتمسفر آرگون حاوی نیتروژن به ترتیب با نمونه ۱، نمونه ۲ و نمونه ۳ نامگذاری شدند. قبل از انجام فرایند جوشکاری، زیرلایه تیتانیوم و سیم‌جوش آلومینیم توسط استون تمیزکاری و چربی‌زدایی شدند. برای انجام فرایند پوشش‌دهی از روش جوشکاری قوس تنگستن-گاز محافظ پالسی استفاده شد. در تمامی جوشکاری‌ها، شدت جریان حداکثر و حداقل به ترتیب ۷۵ و ۳۵ آمپر، زمان پالس $0/3$ ثانیه، ولتاژ قوس ۱۰ ولت و سرعت جوشکاری $0/2$ سانتی‌متر بر ثانیه ثابت در نظر گرفته شد (انتخاب این مشخصه‌ها بر اساس نتایج تحقیقات پیشین صورت گرفت [۱۶ و ۱۷]). و جوشکاری در دو نوع گاز محافظ مختلف شامل آرگون خالص و آرگون حاوی ۲۵ درصد حجمی نیتروژن به‌صورت تک‌پاس انجام شد (علت انتخاب حجم اشاره شده گاز نیتروژن در گاز مورد استفاده، بیشترین مقدار سختی بوده که در نتایج پژوهش‌های پیشین به‌دست آمده است [۱۷]). شکل (۱) طرحواره فرایند قوس تنگستن-گاز محافظ برای ایجاد پوشش کامپوزیتی روی سطح زیرلایه تیتانیوم توسط سیم‌جوش آلومینیم خالص در دو اتمسفر آرگون و آرگون حاوی نیتروژن، فیکسچر مجهز به بلوک مسی، نمونه پوشش‌دهی شده در اتمسفر آرگون و نمونه پوشش‌دهی شده در اتمسفر آرگون و نیتروژن را نشان می‌دهد.

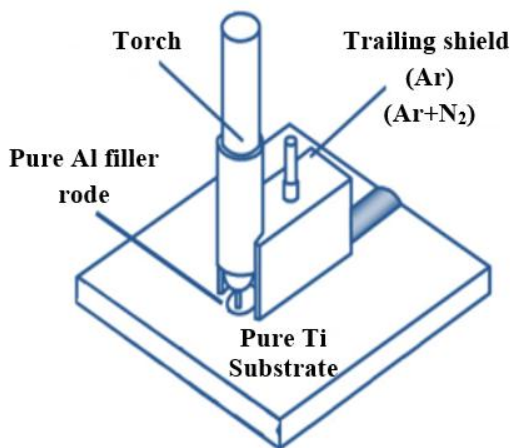
آزمون‌های پراش سنجی پرتو ایکس^۲ (XRD) با استفاده از دستگاه مدل X'Pert Pro MPD، ساخت شرکت Panalytical هلند انجام شد. تیوب پرتو ایکس استفاده شده از نوع مسی با طول موج $1/542$ آنگستروم، ولتاژ کاری ۴۰ کیلوولت، $2\theta = 30-80$ درجه و اندازه گام $0/03$ درجه انتخاب شد.

اصلاح‌سازی سطحی تیتانیوم توسط فرایند جوشکاری قوس تنگستن-گاز محافظ توسط پژوهشگران دیگر نیز بررسی شده است. ارجمند و همکاران [۱۳] پوشش کامپوزیتی Al/Ti_5Si_3 - Al_3Ti را بر سطح تیتانیوم توسط فرایند قوس تنگستن-گاز محافظ ایجاد کردند. نتایج نشان داد که با افزایش نرخ تزریق سیم‌جوش^۱ به حوضچه مذاب (از ۵ به ۸ میلی‌متر بر ثانیه) و افزایش تعداد پاس جوشکاری (از ۱ به ۲ پاس) کسر حجمی ذرات بین‌فلزی افزایش و به‌دنبال آن سختی و مقاومت به خوردگی پوشش‌ها بهبود یافت. میردها [۱۴] به‌منظور آلیاژسازی سطحی تیتانیوم خالص از فرایند قوس تنگستن-گاز محافظ در اتمسفر آرگون و مخلوط پودری تیتانیوم و آلومینیم استفاده کرد. در این مورد، شکل‌گیری ترکیب‌های بین‌فلزی $Ti-Al$ به‌صورت درجا، موجب افزایش سختی سطح بیش از ۳ تا ۴ برابر نسبت به تیتانیوم زیرلایه شد (افزایش سختی تا حدود ۵۰۰ ویکرز). در پژوهشی دیگر وزیری و حیدرزاده [۱]، عملیات پوشش‌دهی تیتانیوم توسط فرایند قوس تنگستن-گاز محافظ در اتمسفر غنی از نیتروژن را با استفاده از پودرهای آلومینیم و تیتانیوم انجام دادند. در این رابطه شکل‌گیری فازهای نیتریدی بر سطح این ماده موجب افزایش سختی سطح آن شد (افزایش سختی تا حدود ۱۰۰۰ ویکرز). طبق پژوهش پردریکس و تریکت [۱۵]، شکل‌گیری فازهای نیتریدی در مرزخانه‌های تیتانیوم از رشد دانه این ماده به‌ویژه در دماهای بالا تا حد زیادی جلوگیری می‌کند.

با توجه به مطالب مطرح، نوآوری این پژوهش، ایجاد پوشش‌های کامپوزیتی دوتایی $Ti-Al$ و سه‌تایی $Ti-Al-N$ بر سطح تیتانیوم خالص، به‌منظور ارتقاء خواص سطحی آن و مقایسه دقیق ریزساختاری، فازی، سختی و مقاومت به خوردگی آنها است. بنابراین هدف از پژوهش حاضر، ایجاد ساختارهای کامپوزیتی فوق‌به‌صورت درجا بر سطح تیتانیوم خالص است که در این رابطه، پوشش‌دهی سیم‌جوش آلومینیم خالص بر سطح آن، توسط فرایند تیگ تحت گاز محافظ آرگون و آرگون-نیتروژن انجام و ساختارهای حاصل به دقت ارزیابی شده است.



(ب)



(الف)



(د)



(ج)

شکل ۱- الف) طرحواره فرایند قوس تنگستن-گاز محافظ برای ایجاد پوشش کامپوزیتی روی سطح زیرلایه تیتانیوم خالص توسط سیم جوش آلومینیم خالص ۱۱۰۰ در دو اتمسفر آرگون و آرگون حاوی نیتروژن، (ب) فیکسچر مجهز به بلوک مسی، (ج) نمونه پوشش دهی شده در اتمسفر آرگون و (د) نمونه پوشش دهی شده در اتمسفر آرگون و نیتروژن

[۱۲]. به منظور اندازه‌گیری مقادیر سختی لایه‌های سطحی آلیاژی از یک دستگاه میکروسختی سنج مدل ویلسون با فرورونده ویکرز استفاده شد. بار اعمالی در آزمایش‌ها ۲۰۰ گرم، زمان بارگذاری ۱۰ ثانیه و بزرگنمایی ۲۰۰ برابر انتخاب شد. برای بررسی رفتار خوردگی پوشش‌ها از دستگاه پتانسیواستات مدل EG&G 273A استفاده شد. محلول و الکتروود مرجع مورد استفاده به ترتیب ۳/۵ درصد سدیم کلراید و $Ag/AgCl$ بود و آزمایش‌ها در دمای محیط انجام و هر کدام سه مرتبه برای اطمینان از نتایج حاصل، تکرار شد (با نرخ اسکن یک میلی‌ولت بر ثانیه، پتانسیل ابتدایی ۲۵۰- میلی‌ولت و پتانسیل نهایی ۲۵۰ میلی‌ولت). لازم به ذکر است که، نرخ اسکن طبق مراجع و استاندارد ASTM G5، انتخاب شد [۸].

لازم به ذکر است که عمق نفوذ پرتو ایکس برابر با ۲۰ میکرومتر بوده است. بررسی‌های ساختاری نمونه‌های حاصل از جوشکاری، توسط میکروسکوپ نوری^۳ (OM) مدل BH2-UMA ساخت شرکت Olympus کشور ژاپن و میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی^۴ (FESEM) مدل Mira 3-XMU مجهز به طیف‌سنجی پراش انرژی پرتو ایکس^۵ (EDS)، موجود در مرکز پژوهش متالورژی رازی کرج انجام شد. قبل از بررسی‌های ریزساختاری، مقطع عرضی نمونه‌ها توسط کاغذ سنباده (۴۰۰ الی ۵۰۰۰) و پولیش همراه با خمیر الماسه، آماده‌سازی شد. در ادامه از محلول اچ کرول (آب مقطر، اسید نیتریک و اسید هیدروفلوئوریک به ترتیب برابر با ۹۲، ۶ و ۲ میلی‌لیتر) با استاندارد ASTM E 407 برای آشکار کردن ریزساختار نمونه‌ها، استفاده شد

زیرلایه در کمترین میزان رقت ایجاد می‌شوند و با کاهش در این میزان، فلز پایه کمتر ذوب شده و بنابراین منطقه متأثر از حرارت^۶ (HAZ) جوش باریک‌تر و در نهایت خواص مکانیکی پوشش مطلوب‌تر خواهد بود [۹]. مشخصه‌های مختلف فرایند جوشکاری قوس تنگستن-گاز محافظ پالسی شامل سرعت جوشکاری، ولتاژ جوشکاری، دمای پیش گرم نمونه، شدت جریان حداقل و حداکثر و اتمسفر محافظ مورد استفاده در جوشکاری بر خواص ساختاری و فازی پوشش‌های حاصل از این فرایند مؤثر است. در این تحقیق به منظور امکان انجام مقایسه، تمامی مشخصه‌های فرایند قوس تنگستن-گاز محافظ ثابت در نظر گرفته شده و تلاش شد تا فرایند پوشش دهی آلومینیم بر سطح تیتانیم با استفاده از دو نوع مختلف گاز محافظ در حضور و عدم حضور نیتروژن دنبال شود.

در این راستا، تصاویر ریزساختاری مربوط به نمونه پوشش دهی شده (از محل سطح مقطع) تحت اتمسفر گاز محافظ آرگون در شکل (۲) ارائه شده است. همان‌گونه که در این شکل مشاهده می‌شود، ریزساختار نمونه مورد بحث پس از انجام پوشش دهی شامل رسوباتی تیغه‌ای و ستاره‌ای شکل است که در زمینه به صورت کاملاً غیریکنواخت توزیع شده‌اند (شکل ۲-ب). علاوه بر این، رسوباتی از فازهای سفید رنگ نیز در مرز دانه‌های زمینه قابل مشاهده است. برای بررسی نوع فازهای حاصل، از تجزیه عنصری (شکل ۳) (با دقت ± 2 درصد و دقیق بودن گزارش نتایج تا دو رقم اعشار) و آزمون پراش پرتو ایکس استفاده شد که نتایج آن در شکل (۴-الف) و الگوهای پراش استاندارد فازهای معرفی شده در شکل (۴-ب) قابل مشاهده است. مطابق نتایج حاصل از این آزمون‌ها و نمودار تعادلی فازی دو تایی [۵] Ti-Al (شکل ۵)، رسوبات تیغه‌ای و ستاره‌ای شکل موجود، به ترکیب بین فلزی Al_3Ti (شکل ۳-الف)، حاصل از واکنش پریکتیک در دمای $1350^\circ C$ درجه سانتی‌گراد و ترکیب بین فلزی TiAl (شکل ۳-ب) حاصل از واکنش پریکتیک در دمای $1480^\circ C$ درجه سانتی‌گراد و رسوبات روشن موجود در مرز دانه، به فاز تیتانیم خالص (شکل ۳-ج) نسبت داده شده، که در زمینه آلومینیم خالص (شکل ۳-د) پراکنده شده‌اند.

قبل از آزمون‌های الکتروشیمیایی، پتانسیل الکتروودمداری، برای یک پتانسیل محاسبه شده پایدار، یک ساعت محاسبه شد. گفتنی است که برای آماده‌سازی الکتروولیت از مواد شیمیایی با خلوص بالا و آب مقطر دوبار تقطیر استفاده شد. نمونه‌هایی با ابعاد 10×10 میلی‌متر از منطقه جوش، توسط دستگاه وایرکات برش داده و سطح آنها توسط استون تمیزکاری و چربی‌زدایی شد و در دمای محیط خشک شدند. در ادامه، این نمونه‌ها توسط کاغذ سنباده (400 تا 3000) و پولیش همراه با خمیر الماسه، آماده‌سازی شد. با استفاده از برون‌یابی تافل منحنی‌های آندی و کاتدی، مقادیر پتانسیل خوردگی و چگالی جریان خوردگی محاسبه شد. آزمون امپدانس الکتروشیمیایی تحت شرایط پتانسیل الکتروودمداری نمونه‌های قبل و دامنه نوسانات 10 میلی‌ولت و دامنه فرکانس از 100 کیلوهرتز تا $0/01$ هرتز، انجام شد. نتایج آزمون‌های الکتروشیمیایی توسط نرم‌افزارهای Power Suite و ZView تحلیل شد.

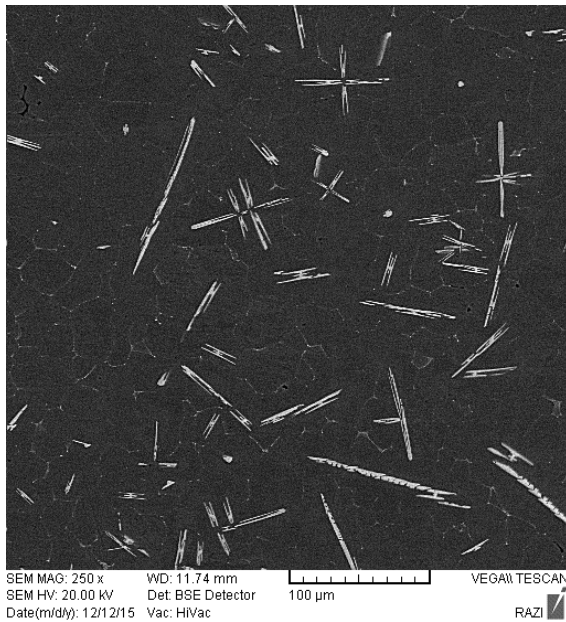
۳- نتایج و بحث

بالاترین میزان اختلاط فلز جوش، گاز محافظ موجود در اتمسفر و زیرلایه، از مهم‌ترین پیش‌فرض‌های لازم برای ایجاد ساختارهای کامپوزیتی درجا در حین فرایند تیگ، توسط سیم آلومینیم بر سطح تیتانیم هستند. در این رابطه، لازم است تا درصد قابل توجهی از زیرلایه و گاز محافظ در حوضچه مذاب آلومینیم حل شده و به این ترتیب در حین انجماد، شرایط برای رسوب ترکیب‌های بین فلزی آلومینیم-تیتانیم-نیتروژن فراهم شود. قابل توضیح است که میزان اختلاط فلز جوش و زیرلایه برای نمونه‌های ۲ و ۳، طبق رابطه (۱) [۸] به صورت کمی محاسبه و به ترتیب برابر با ۱۲ درصد و ۱۶ درصد هستند.

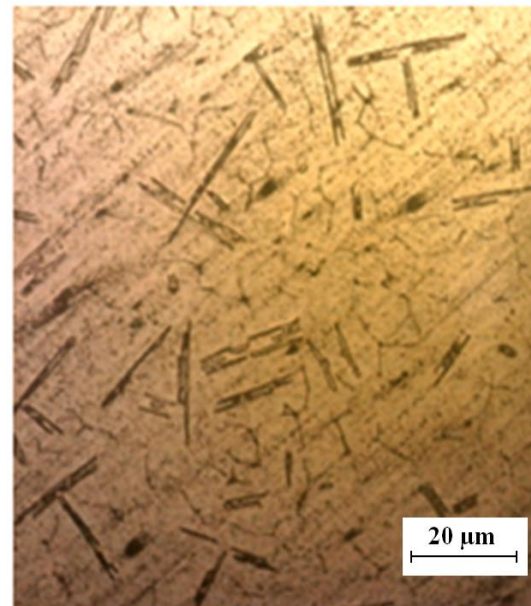
Dilution Ratio (DR)=

$$(1) \quad (1 - B/A) \times 100$$

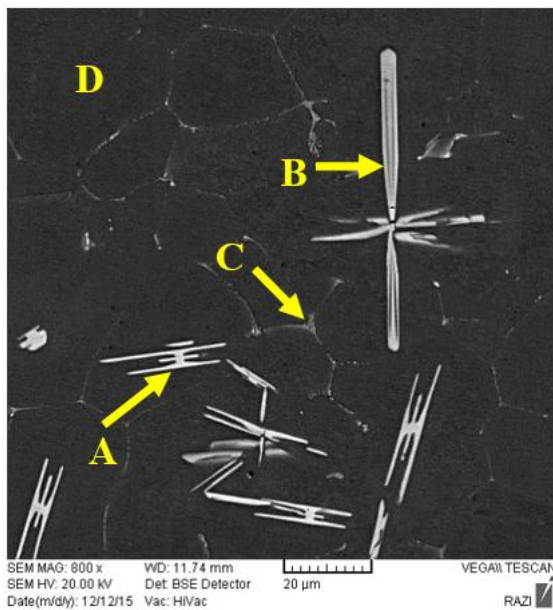
رابطه فوق میزان رقت در پوشش را نشان می‌دهد. در این رابطه، B و A به ترتیب سطح مقطع عرضی سیم جوش ذوب شده و سطح مقطع عرضی پوشش است. در واقع، پیوندهای متالورژیکی بین پوشش و



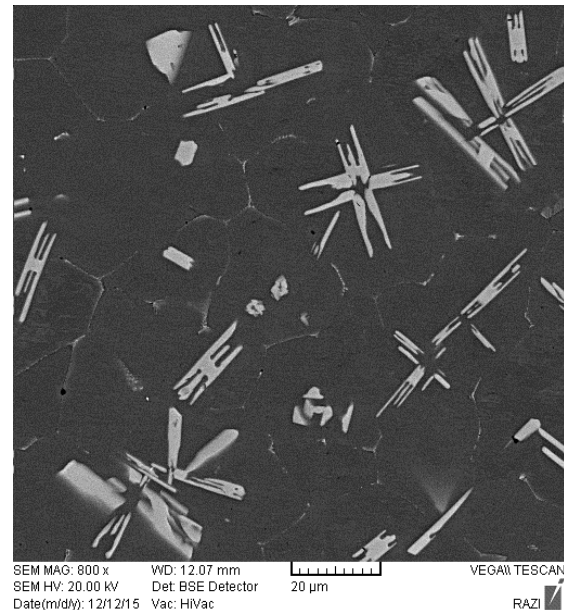
(ب)



(الف)



(د)

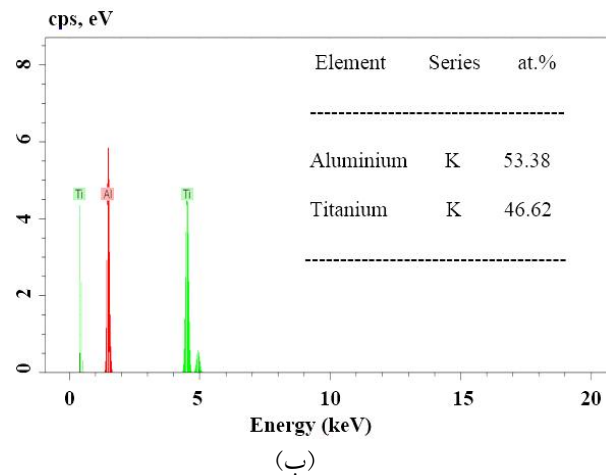


(ج)

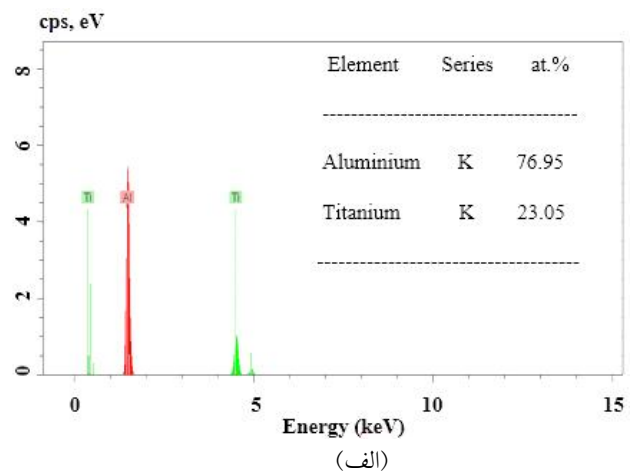
شکل ۲- الف) تصویر میکروسکوپی نوری، ب، ج) و د) تصاویر میکروسکوپی الکترونی روبشی نمونه پوشش‌دهی شده تحت اتمسفر محافظ گاز آرگون (رنگی در نسخه الکترونیکی)

بین فلزی پایدار Ti_3Al (α_2), $TiAl$ (γ), Al_2Ti و Al_3Ti در دمای اتاق وجود دارد [۵]. همچنین مطابق این نمودار، در قسمت غنی از آلومینیم تحول پریتهکتیک بین آلومینیم و فاز Al_3Ti رخ می‌دهد. شکل (ب-۵) شکل نمادینی از این قسمت را نشان می‌دهد.

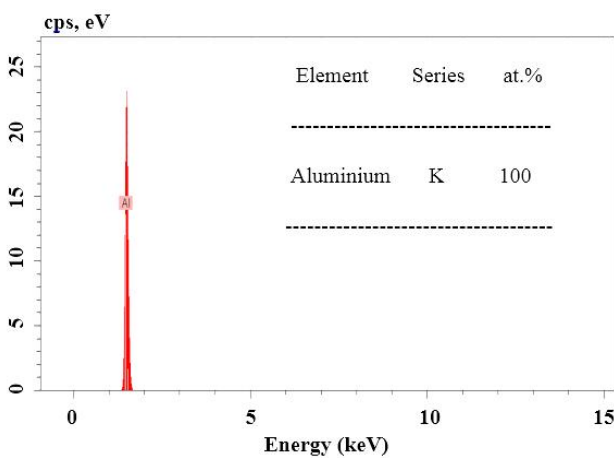
همچنین، محدوده تشکیل ترکیبات فوق روی شکل (۵-الف) مشخص شده است. لازم به ذکر است که این نتایج بر اساس نسبت اتمی از نتایج آنالیز عنصری به دست آمده است (شکل ۳). همان‌گونه که در شکل (۵) مشاهده می‌شود، چهار ترکیب



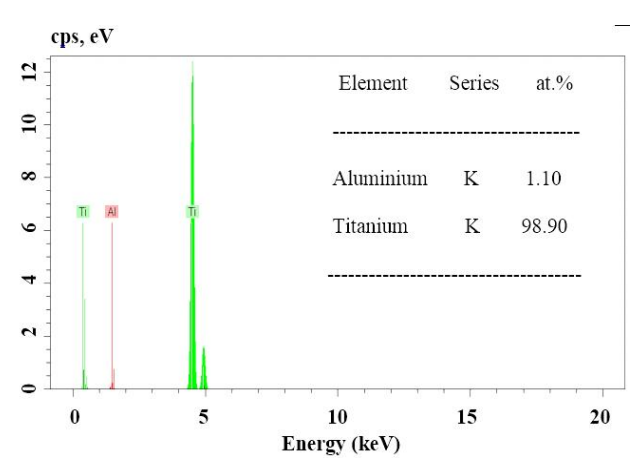
(ب)



(ف)



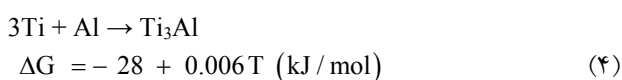
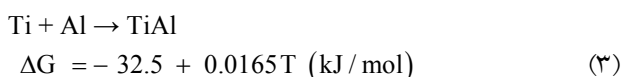
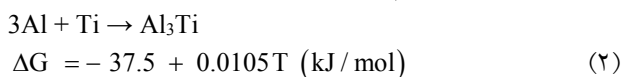
(د)



(ج)

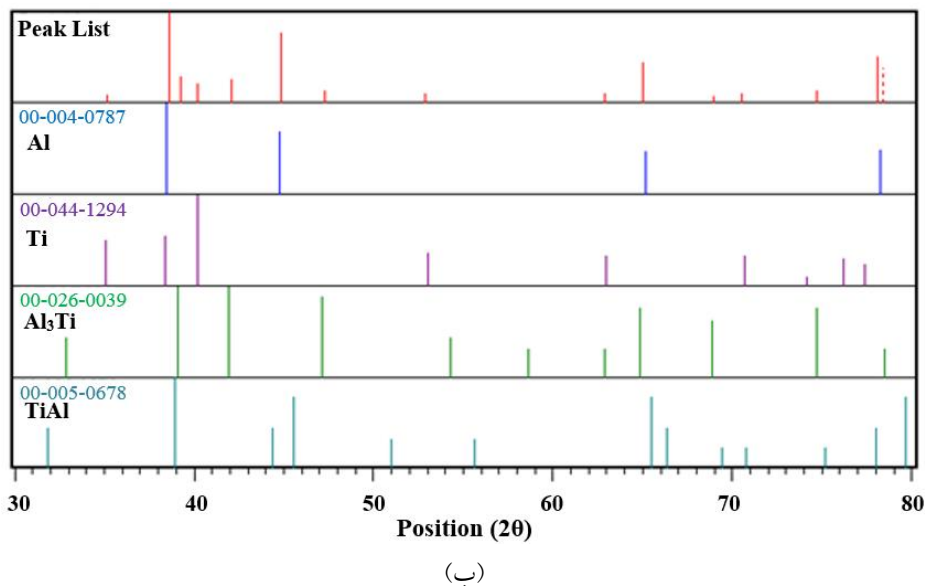
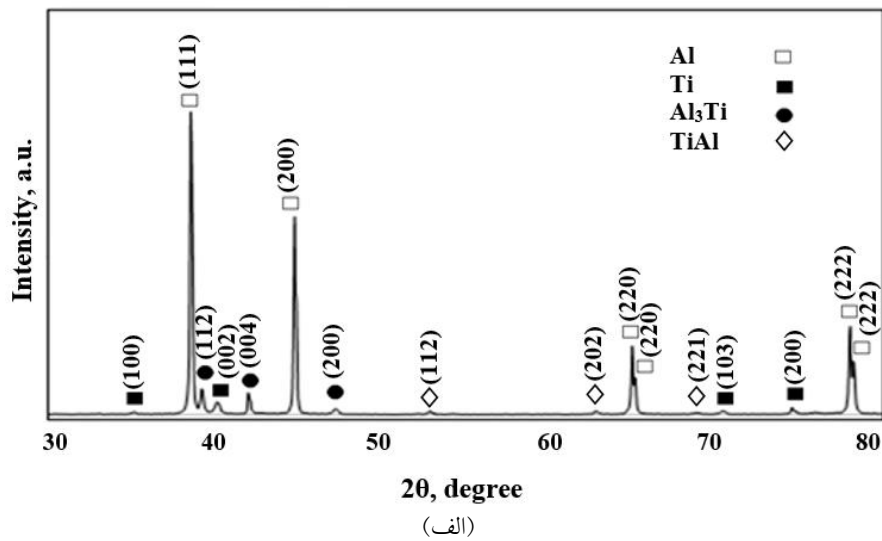
شکل ۳- نتایج تجزیه عنصری مربوط به فازهای مختلف نشان داده شده در شکل (۲-د، الف) فاز A، (ب) فاز B، (ج) فاز مرزدانه‌ای C و (د) فاز زمینه (D)

(واکنش‌های ۲ و ۳ [۸]). همان‌گونه که در شکل (۴) مشاهده می‌شود، پیک‌های ترکیب $TiAl$ نسبت به پیک‌های ترکیب Al_3Ti ظریف‌تر بوده و از شدت کمتری برخوردار هستند. در این شرایط، به دلیل غیرتعادلی بودن فرایند انجماد (نرخ بالای سرد شدن)، درصدی از فاز تیتانیوم موجود نیز به صورت خالص در مرز دانه‌های آلومینیم، رسوب می‌کند.



بر اساس این شکل، انجماد آلومینیم در حضور Al_3Ti با تشکیل یک لایه جامد آلومینیم روی سطح ذرات Al_3Ti و نفوذ تیتانیوم به داخل دانه‌های آلومینیم اتفاق می‌افتد. در این مورد، نفوذ آلومینیم باعث ایجاد پیوند نفوذی بین تیتانیوم و Al_3Ti می‌شود که نسبت به پیوندهای مکانیکی، فصل مشترک قوی‌تری است [۸ و ۱۰].

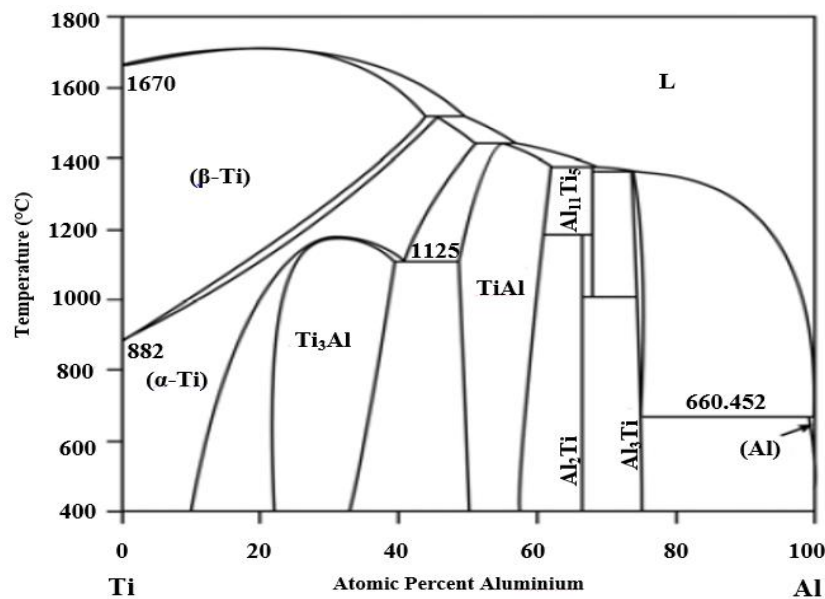
لازم به ذکر است که در حین فرایند اتصال، در تماس فلز پوشش با زیرلایه، مقداری از عنصر تیتانیوم در حوضچه جوش وارد شده و در مذاب آلومینیم حل می‌شود. در این فرایند، تیتانیوم و آلومینیم وارد واکنش شده و با تشکیل رسوباتی از ترکیب‌های بین‌فلزی $TiAl$ و Al_3Ti در زمینه، رسوب می‌کند



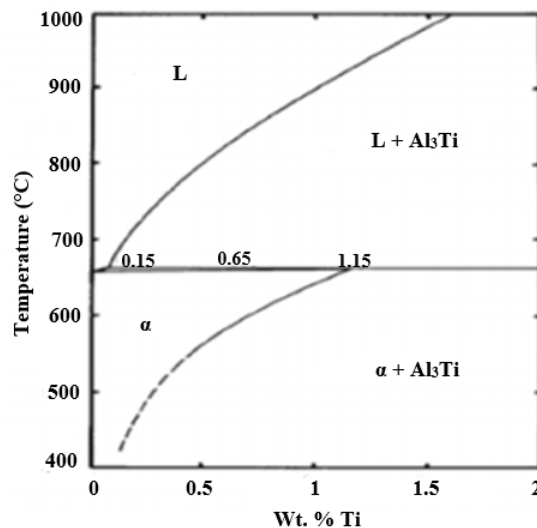
شکل ۴- الف) الگوی پراش پرتو ایکس نمونه پوشش‌دهی شده با سیم‌جوش آلومینیم در اتمسفر آرگون و ب) الگوهای پراش استاندارد فازهای معرفی شده

ترکیب Ti_3Al است. در نتیجه مطالب ارائه شده نشان می‌دهد که ساختار کامپوزیتی مورد نظر ($Al/Al_3Ti-TiAl$) به خوبی در سطح تشکیل شده است که این موضوع، می‌تواند بهبود خواص سطحی تیتانیوم زمینه را به همراه داشته باشد. در راستای بررسی وضعیت فصل مشترک پوشش مورد بحث و زیرلایه تیتانیوم، تصاویر میکروسکوپی نوری و الکترونی روبشی از پوشش و زیرلایه تهیه و نتایج آن در شکل (۶) آورده شده است.

با توجه به روابط (۲) و (۳)، شکل‌گیری و مشاهده فازهای Al_3Ti و $TiAl$ در ساختار پوشش کامپوزیتی، به کمتر بودن انرژی آزاد گیبس تشکیل این ترکیبات نسبت به انرژی آزاد گیبس ترکیب Ti_3Al ، نسبت داده می‌شود [۱۸]. به علاوه، همان‌طور که در نمودار تعادلی فازی دو تایی $Ti-Al$ (شکل ۵-الف) مشخص است و با توجه به درصد آلومینیم موجود در سیم‌جوش (حدود ۹۹/۶ درصد)، احتمال تشکیل ترکیب‌های Al_3Ti و $TiAl$ به مراتب بیشتر از احتمال تشکیل



(الف)

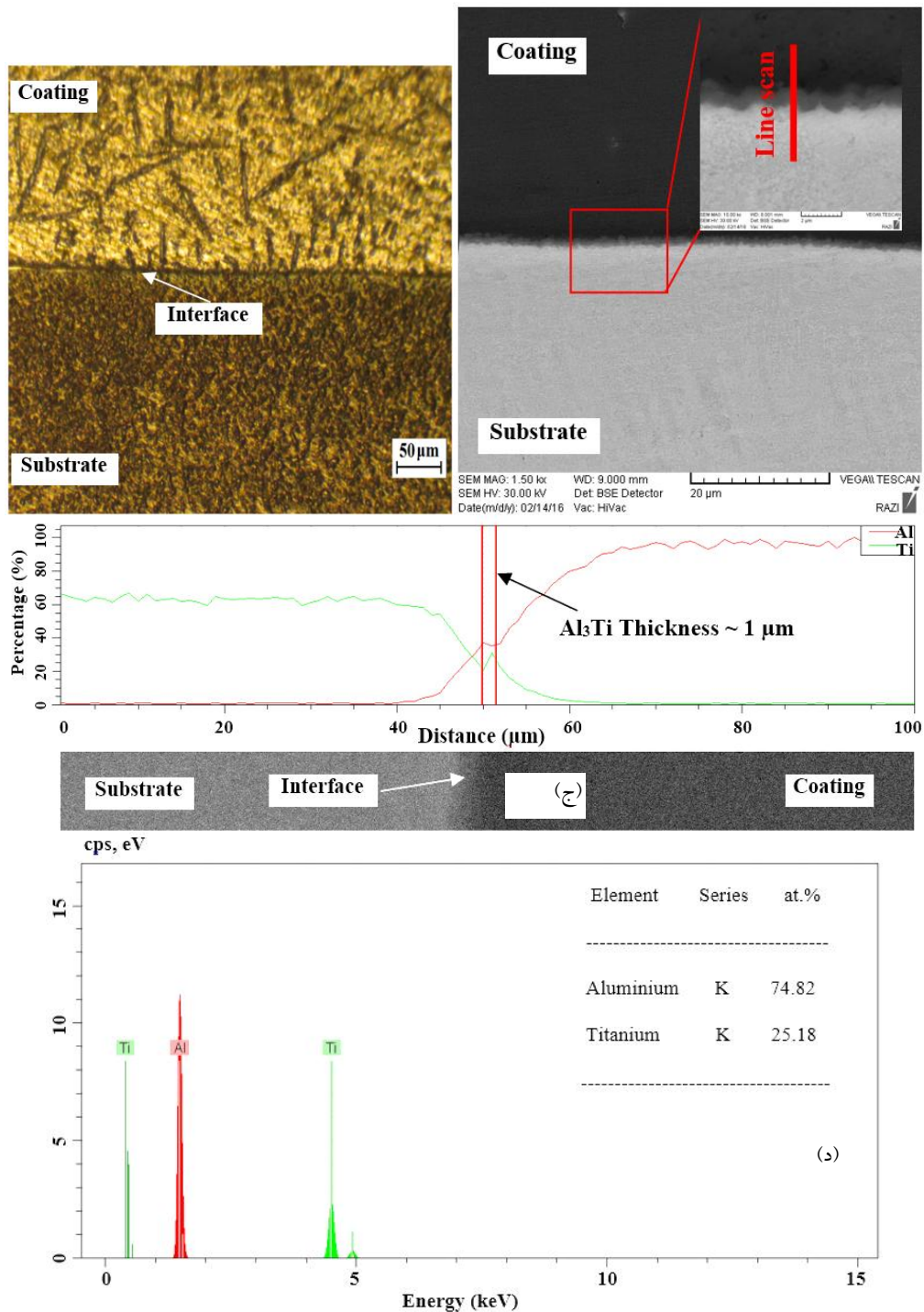


(ب)

شکل ۵- الف) نمودار تعادلی فازی دو تایی تیتانیم- آلومینیم و ب) قسمت غنی از آلومینیم در نمودار تعادلی فازی تیتانیم- آلومینیم [۱۳]

(شکل ۳)) با ضخامت حدود یک میکرومتر (خطا ± 0.2 میکرومتر)، در فصل مشترک بین پوشش و زیرلایه تشکیل شده است. شکل (۷) نقشه توزیع عناصر تیتانیم، آلومینیم و اکسیژن در اطراف فصل مشترک پوشش/ زیرلایه را نشان می‌دهد. در واقع، این شکل نیز تأییدی بر تشکیل ترکیب بین‌فلزی Al_3Ti در فصل مشترک به صورت ناهموار و همچنین توزیع اکسیژن به صورت کاملاً غیریکنواخت در پوشش است (شکل ۷- د).

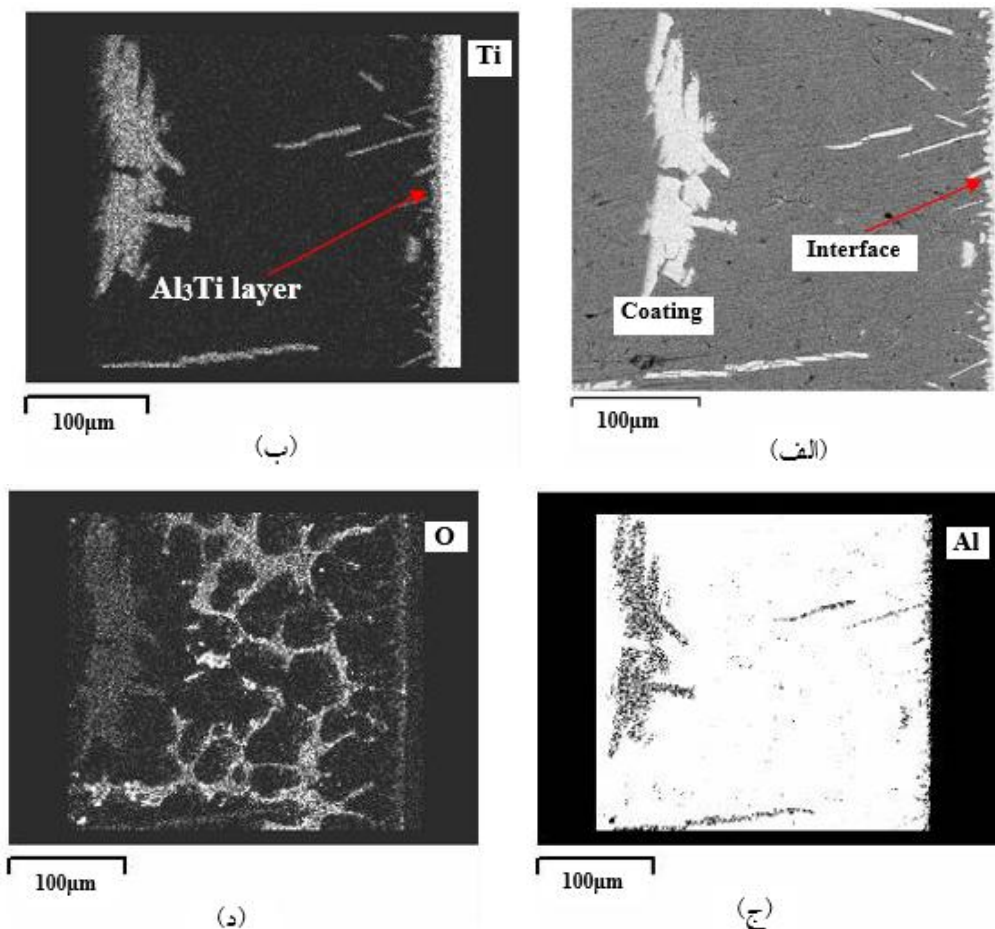
همان‌طور که از شکل (۶- الف) [۸] و (۶- ب) مشاهده می‌شود، فصل مشترک بین پوشش و زیرلایه به صورت ناهموار بوده و اطراف آن عاری از هرگونه عیب همچون حفره و ترک است و در نتیجه پیوند متالورژیکی مناسب بین پوشش و زیرلایه تیتانیم ایجاد شده است. همچنین مطابق شکل (۶- ب) و بر اساس نتایج تحلیل خطی (شکل ۶- ج) و تجزیه عنصری (شکل ۶- د)، لایه بسیار ظریفی از ترکیب بین‌فلزی Al_3Ti (بر اساس نسبت اتمی از نتایج تجزیه عنصری



شکل ۶- الف) تصویر میکروسکوپی نوری [۸]، ب) تصویر میکروسکوپی الکترونی روبشی از پوشش و زیرلایه نمونه کامپوزیتی حاصل در حضور گاز محافظ آرگون خالص، ج) تحلیل خطی و د) تجزیه عنصری فاز فصل مشترک

ترمودینامیکی [۱۹]، حضور لایه اکسیدی TiO_2 بر سطح زیرلایه تیتانیوم، به دلیل تمایل بالای واکنش بین تیتانیوم و اکسیژن اتمسفر است.

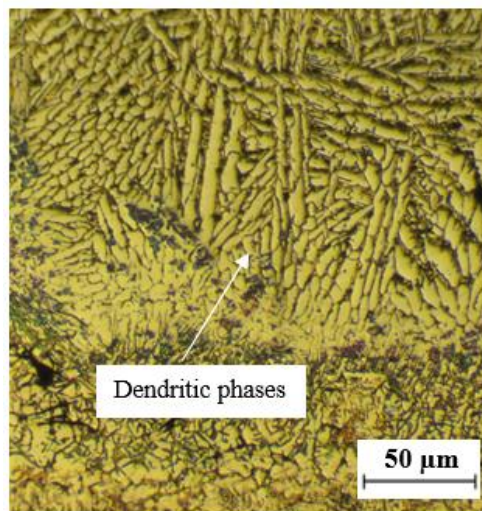
دلیل این مورد سرعت سرمایش و گرمایش بالا و در نتیجه سرعت انجماد زیاد در طول فرایند قوس تنگستن-گاز محافظ بوده است. گفتنی است که طبق روابط



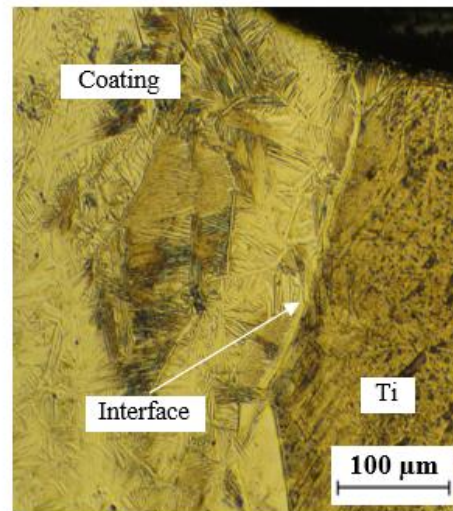
شکل ۷- الف) تصویر میکروسکوپی الکترونی روبشی از نمونه کامپوزیتی حاصل در حضور گاز محافظ آرگون خالص،
 ب) نقشه توزیع عنصر تیتانیم، ج) نقشه توزیع عنصر آلومینیم و د) نقشه توزیع عنصر اکسیژن

نیتروژن (حرف C در شکل ۸-ج) است. در این مورد، الگوهای پراش استاندارد فازهای معرفی شده در شکل (۱۰-الف)، در شکل (۱۰-ب) نشان داده شده است. این نتایج در تأیید نتایج حاصل از پراش پرتو ایکس بوده و نشان می‌دهد که در حین فرایند جوشکاری، تیتانیم (از زیرلایه) و نیتروژن اتمی (از گاز محافظ) وارد حوضچه مذاب شده و به این ترتیب شرایط برای ایجاد ترکیب‌های بین‌فلزی مورد نظر مهیا شده است. در هنگام استفاده از گاز نیتروژن به دلیل سرعت انجماد سریع‌تر نسبت به اتمسفر حاوی گاز آرگون خالص و به دنبال آن تمرکز قوس بیشتر، این ترکیب بر سطح تیتانیم تشکیل نمی‌شود. در واقع، تغییر شرایط پایداری فازی در حضور نیتروژن، دلیل اصلی عدم امکان شکل‌گیری ترکیب بین‌فلزی Al_3Ti است [۱].

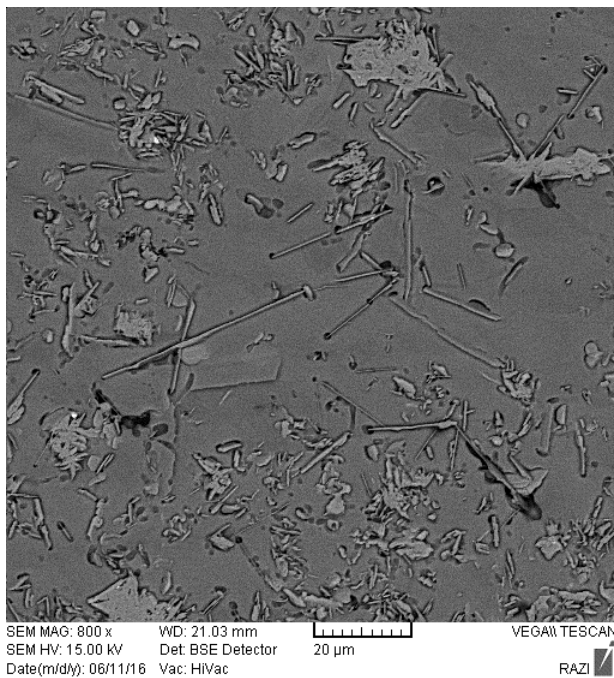
به منظور بررسی و انجام مقایسه ریزساختار نمونه کامپوزیتی حاصل در اتمسفر محافظ حاوی نیتروژن با نمونه مورد بحث، تصاویر ریزساختاری مربوط به این نمونه در شکل (۸) ارائه شده است. همان‌طور که ملاحظه می‌شود، ساختار این نمونه، با نمونه کامپوزیتی قبل بسیار متفاوت است. برخلاف نمونه قبل، این نمونه دارای ساختار دندریتی شکل بوده که رسوباتی کلوخه‌ای و سوزنی شکل به صورت کاملاً غیریکنواخت، در آن توزیع شده است. در راستای بررسی ساختاری و فازی نمونه مورد بحث، از تجزیه عنصری (شکل ۹) و پراش سنج پرتو ایکس (شکل ۱۰) استفاده شد. نتایج حاصل حاکی از آن است که، ساختار این نمونه شامل رسوباتی از فازهای بین‌فلزی Ti_3Al و $Ti_3Al_2N_2$ (به ترتیب حروف A و B در شکل ۸-ج) در زمینه محلول جامد آلومینیم-تیتانیم-



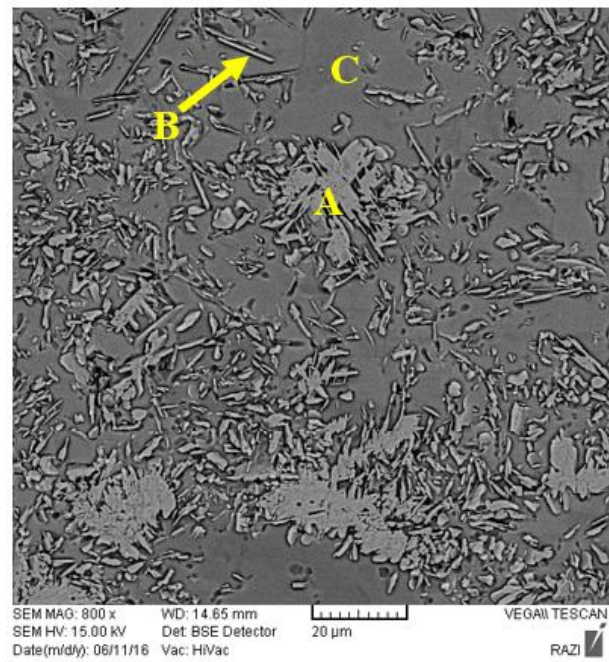
(ب)



(الف)



(د)

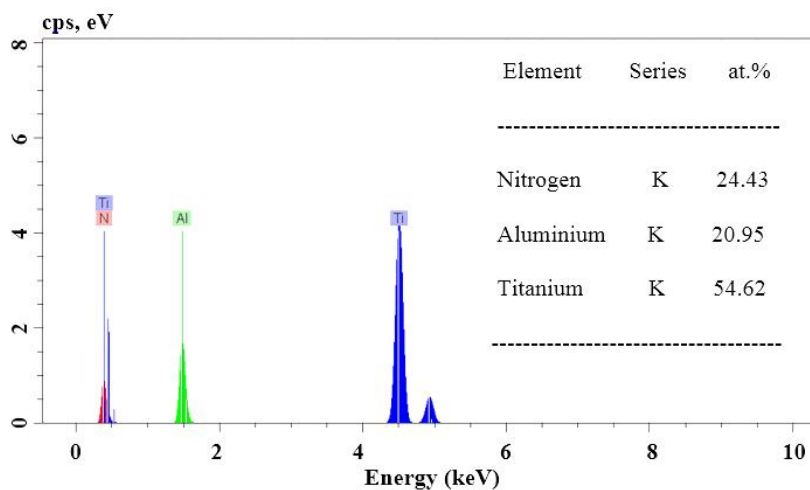


(ج)

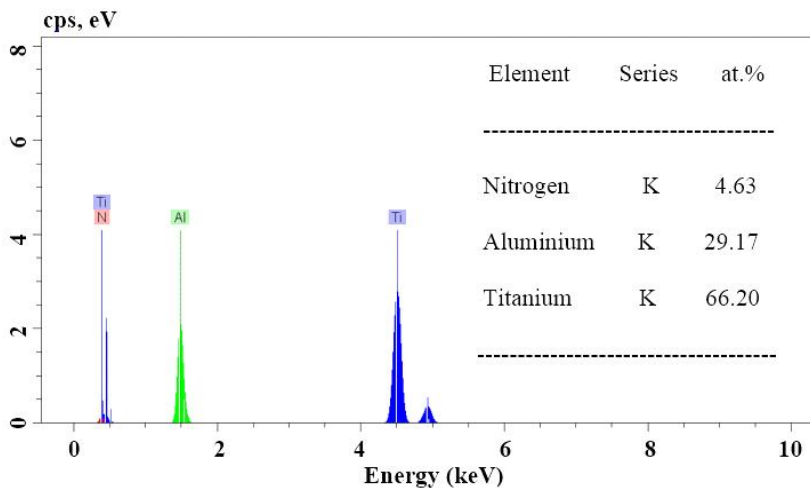
شکل ۸- الف) و ب) تصاویر میکروسکوپی نوری، ج) و د) تصاویر میکروسکوپی الکترونی روبشی از نمونه کامپوزیتی حاصل در اتمسفر آرگون حاوی ۲۵ درصد حجمی گاز نیتروژن

گرفته در فصل مشترک و در حضور نیتروژن، مربوط به ترکیب $TiN_{0.9}$ است (این فاز بر اساس درصد اتمی تیتانیوم و نیتروژن قابل تشخیص است). برخلاف آنچه در مورد شکل (۶) بیان شد، ضخامت فصل مشترک در این حالت بسیار زیادتر بوده و به حدود ۲۰ میکرومتر می‌رسد.

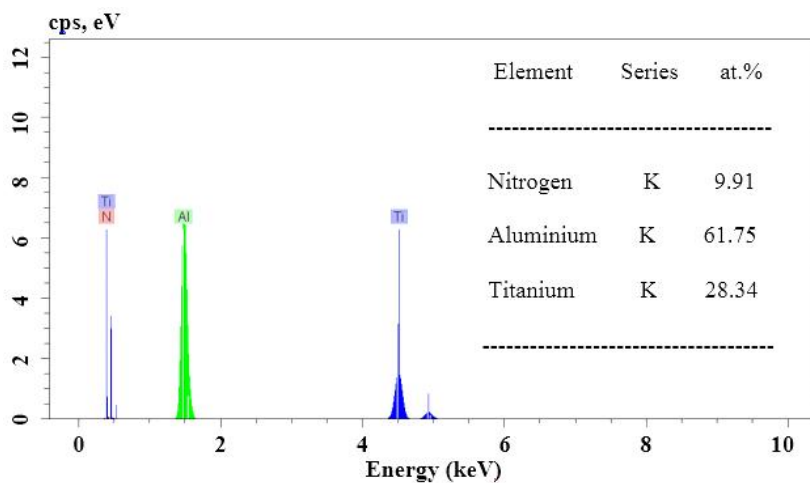
برای بررسی فصل مشترک اتصال در حضور نیتروژن، تصویر میکروسکوپی الکترونی روبشی از پوشش به‌همراه تجزیه عنصری فاز شکل گرفته در فصل مشترک، در شکل (۱۱) آورده شده است. بر اساس این شکل و برخلاف نمونه حاصل در اتمسفر آرگون خالص، فاز پیوسته شکل



(الف)

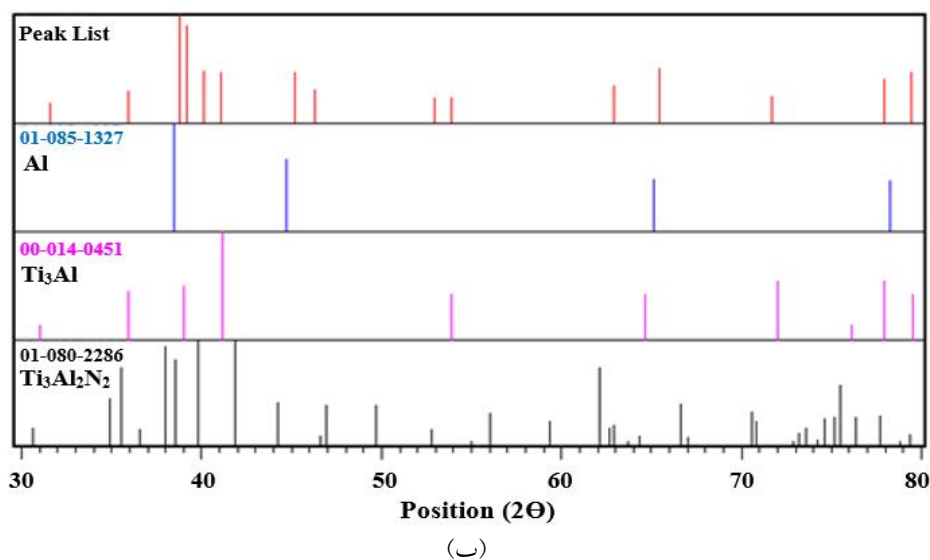
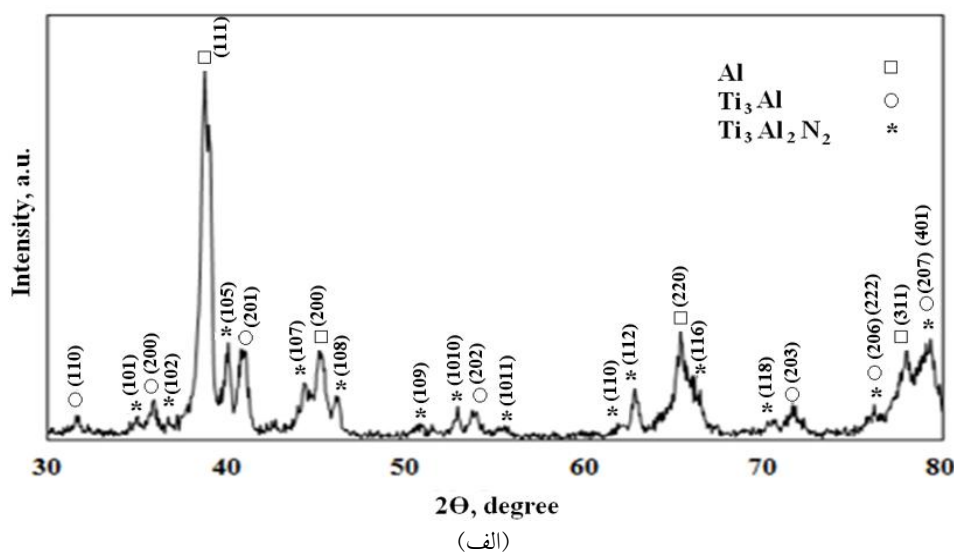


(ب)



(ج)

شکل ۹- نتایج تجزیه عنصری مربوط به نواحی: الف) A، ب) B و ج) C در شکل (۸)

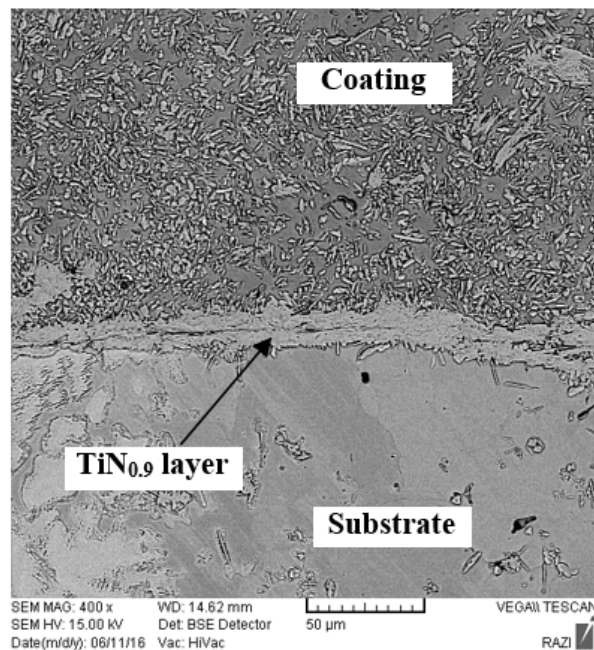


شکل ۱۰- الف) الگوی پراش پرتو ایکس نمونه جوشکاری شده در گاز محافظ آرگون حاوی ۲۵ درصد حجمی گاز نیتروژن و ب) الگوهای پراش استاندارد فازهای معرفی شده

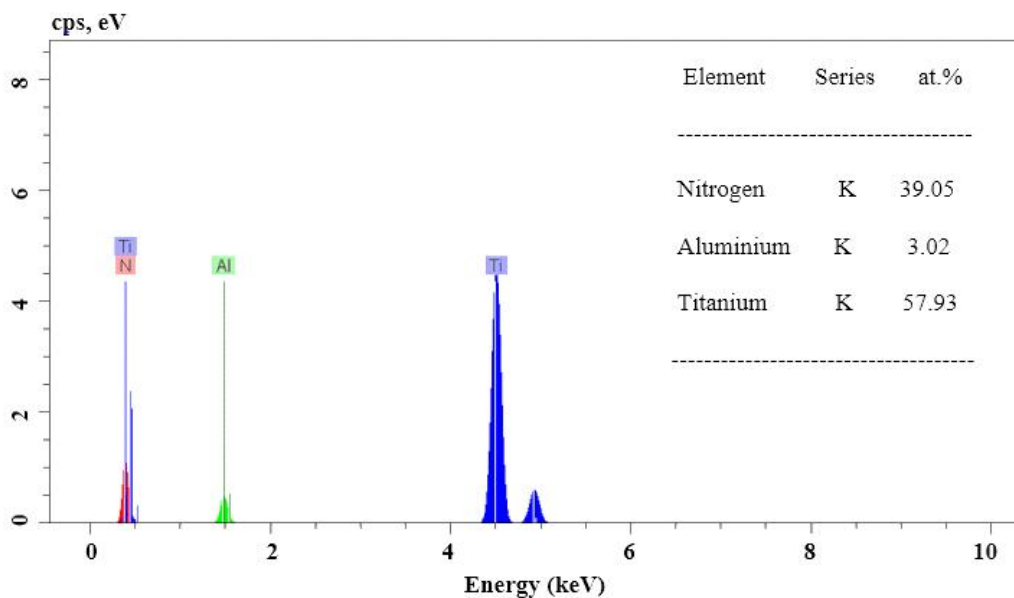
جوش نمونه کامپوزیتی حاصل با استفاده از گاز محافظ آرگون، به حدود ۲۸۰ ویکرز می‌رسد. این در حالی است که سختی متوسط منطقه جوش درباره نمونه کامپوزیتی حاصل در حضور گاز نیتروژن در حدود ۳۹۰ ویکرز برآورد می‌شود (سختی فلز پایه ۱۶۵ ویکرز). دلیل بالا بودن سختی این نمونه، در مقایسه با نمونه پوشش‌دهی شده دیگر، تشکیل درصد بالاتری از ترکیب‌های بین‌فلزی Ti_3Al و $Ti_3Al_2N_2$ در زمینه و انحلال درصدی از نیتروژن به صورت بین‌نشین در ساختار و اعوجاج احتمالی شبکه است.

در این مورد نیز ضخامت زیاد فصل مشترک در این حالت، به سرعت نفوذ بالاتر اتم‌های بین‌نشین نیتروژن نسبت به سرعت نفوذ اتم‌های جانشین تیتانیوم و آلومینیم، نسبت داده می‌شود.

شکل (۱۲) تغییرات سختی برحسب فاصله از مرکز ناحیه پوشش‌دهی شده در حضور و عدم حضور نیتروژن در گاز محافظ را نشان می‌دهد. مناطق ۱، ۲ و ۳ در این شکل به ترتیب مربوط به فلز پایه، منطقه متأثر از حرارت و منطقه جوش^۷ است. همان‌طور که در این شکل مشاهده می‌شود، حداکثر مقدار سختی منطقه



(الف)

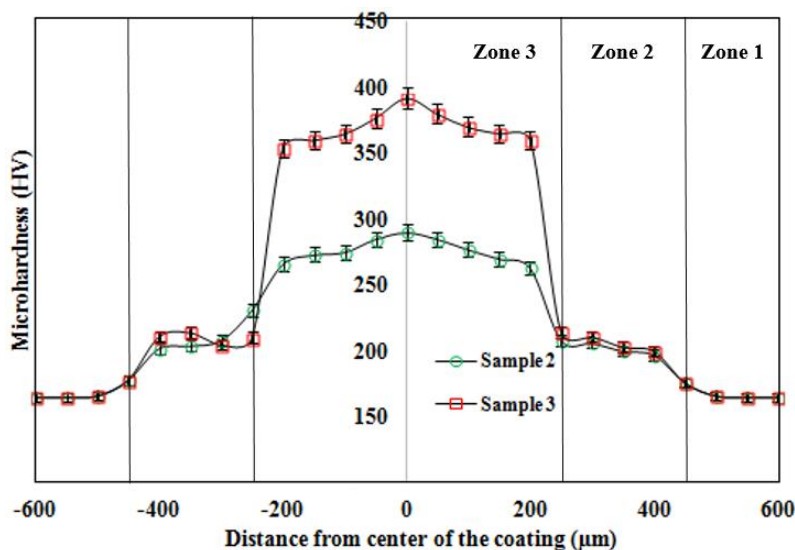


(ب)

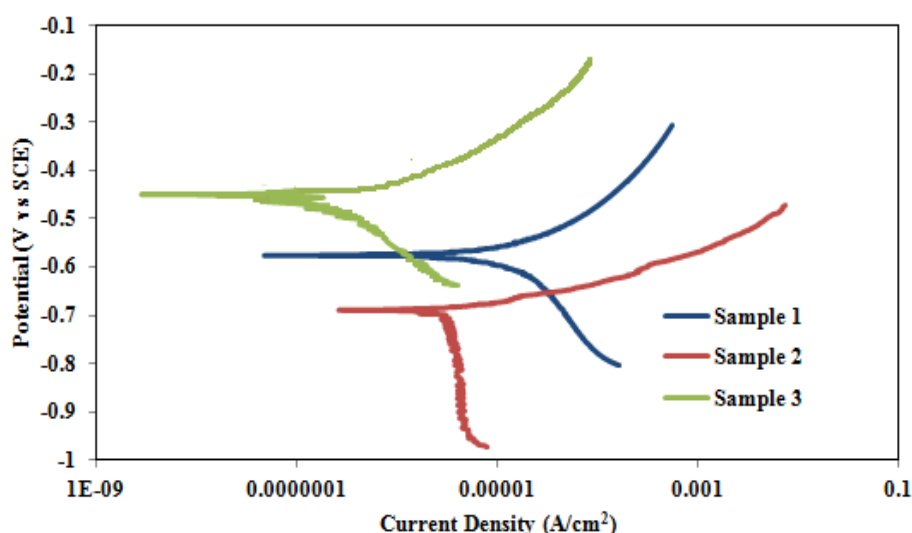
شکل ۱۱- الف) تصویر میکروسکوپی الکترونی روبشی از پوشش و زیرلایه نمونه کامپوزیتی حاصل در حضور گاز محافظ نیتروژن و ب) تجزیه عنصری فاز فصل مشترک

و وزیری و همکاران [۱] است. دلیل این است که در پژوهش‌های آنها از تیتانیوم و آلومینیم به صورت پودری شکل استفاده شده، درحالی که در پژوهش حاضر از سیم‌جوش آلومینیم بهره گرفته شده است.

قابل توضیح است که متوسط سختی فازهای Ti_3Al ، $TiAl$ ، Al_3Ti و $Ti_3Al_2N_2$ به ترتیب حدود ۲۷۳، ۲۴۵، ۲۸۱ و ۳۹۹ ویکرز تخمین زده شد. در هر حال، این نتایج متفاوت از نتایج پژوهش‌های میردها [۱۴]



شکل ۱۲- تغییرات سختی (ویکرز) برحسب فاصله از مرکز ناحیه پوشش‌دهی شده (میکرومتر) در نمونه‌های کامپوزیتی حاصل در اتمسفر آرگون خالص (Sample 2) و اتمسفر آرگون حاوی نیتروژن (Sample 3)



شکل ۱۳- منحنی‌های پلاریزاسیون خوردگی نمونه‌های تیتانیم خالص (Sample 1)، تهیه شده در اتمسفر آرگون (Sample 2) و تهیه شده در اتمسفر آرگون حاوی نیتروژن (Sample 3) در محلول ۳/۵ درصد سدیم کلرید

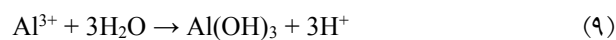
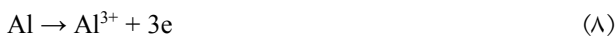
(Sample 3) در محلول ۳/۵ درصد وزنی سدیم کلرید و جدول (۱) مقادیر چگالی جریان خوردگی (i_{corr})، پتانسیل خوردگی (E_{corr})، شیب خط آندی (β_a)، شیب خط کاتدی (β_c)، مقاومت پلاریزاسیون (R_p) (طبق رابطه [۲۰]۵) که ابعاد آن مقاومت در مساحت نمونه (به‌عنوان مثال اهم بر متر مربع) است و بازده محافظت پوشش (P) (طبق رابطه [۲۰]۶) مربوط به آنها را نشان می‌دهد.

به‌منظور بررسی مقاومت به خوردگی پوشش‌های گفته شده، آزمون‌های پتانسیواستات و امپدانس الکتروشیمیایی درباره نمونه‌های مورد بحث انجام و نتایج آن در شکل‌های (۱۳) تا (۱۸) ارائه شده است. شکل (۱۳) نمودارهای پلاریزاسیون نمونه‌های تیتانیم خالص (Sample 1)، پوشش در حضور گاز آرگون (Sample 2) و پوشش در حضور گاز آرگون و نیتروژن

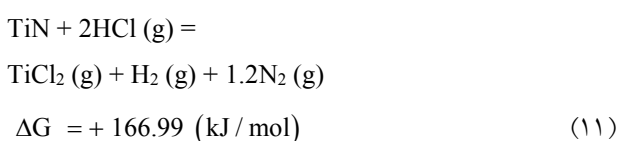
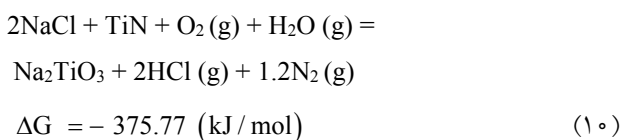
جدول ۱- مقادیر چگالی جریان خوردگی و پتانسیل خوردگی نمونه‌های تیتانیوم خالص (نمونه ۱)، تهیه شده در اتمسفر آرگون (نمونه ۲) و تهیه شده در اتمسفر آرگون حاوی نیتروژن (نمونه ۳)

نمونه	i_{corr}	E_{corr}	β_a	β_c	R_p	P
	(میکروآمپر بر سانتی متر مربع)	(میلی‌ولت)	(V/dec)	(V/dec)	(کیلو اهم بر سانتی متر مربع)	(درصد)
نمونه ۱	۷/۹۲	-۵۸۷/۲۳	۰/۰۹	-۰/۰۷	۲/۳۸	-
نمونه ۲	۱۰/۵۲	-۶۹۰/۴۹	۰/۰۶	-۰/۰۴	۱/۰۲	-۳۲/۸۲
نمونه ۳	۳/۳۰	-۴۸۱/۱۱	۰/۲۱	-۰/۱۱	۸/۷۸	۵۸/۳۳

شده در حضور گاز آرگون و فلز پایه برخوردار است. دلیل این مطلب درصد بالاتر ترکیب‌های بین‌فلزی Ti_3Al و $Ti_3Al_2N_2$ در پوشش و همچنین تشکیل فاز پیوسته و ضخیم $TiN_{0.9}$ در فصل مشترک پوشش و زیرلایه است. لازم به ذکر است در سیستم دوتایی Ti-Al، واکنش‌های آندی و کاتدی زیر، در محلول ۳/۵ درصد وزنی سدیم کلرید به‌وقوع می‌پیوندد:



در واقع در محلول ۳/۵ درصد وزنی سدیم کلرید، واکنش کاتدی (۷)، به دلیل حضور آب مقطر و اکسیژن در محلول، به‌وقوع می‌پیوندد [۲۱]. لازم به ذکر است که آلومینیم به دلیل دارا بودن لایه اکسیدی فعال‌تر (Al_2O_3) نسبت به لایه اکسیدی غیرفعال‌تر بر سطح تیتانیوم (TiO_2)، سریع‌تر دچار خوردگی شده و بنابراین واکنش (۸) به‌عنوان واکنش آندی در نظر گرفته می‌شود [۲۱]. همچنین، واکنش (۹) در سیستم رخ داده و محصول خوردگی $Al(OH)_3$ را به‌وجود می‌آورد [۲۱]. در سیستم سه‌تایی Ti-Al-N، احتمال واکنش‌های زیر وجود دارد [۲۲]:

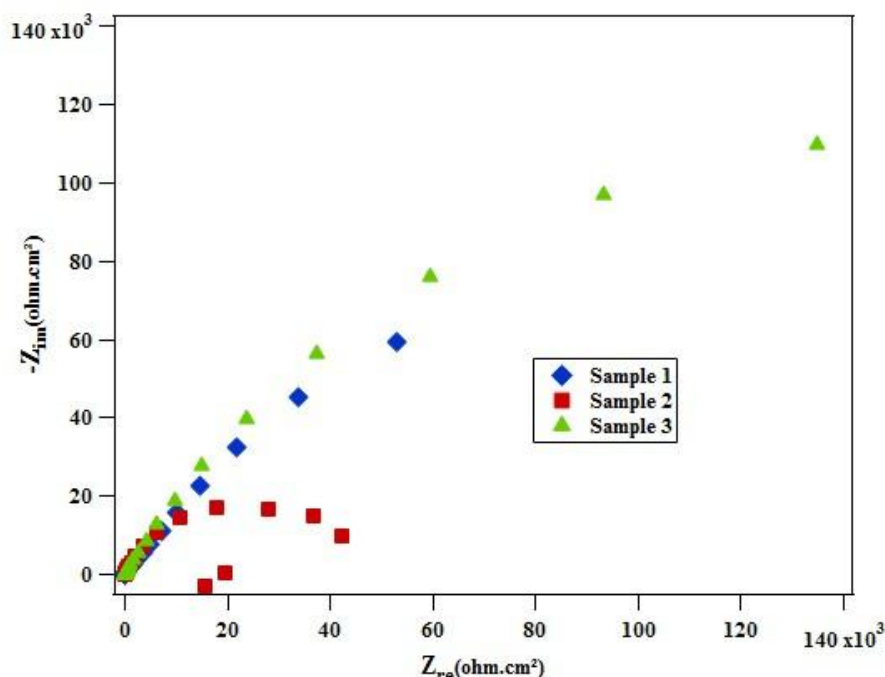


گفتنی است که واکنش‌های آندی و کاتدی تحت کنترل پلاریزاسیون اکتیواسیون بوده و حداقل یک دهک از خطی بودن در پتانسیل اضافی آندی بالاتر از $+100$ میلی‌ولت و پتانسیل اضافی کاتدی پایین‌تر از -100 میلی‌ولت برقرار شده است:

$$R_p = \frac{\beta_a \beta_c}{2.3 i_{corr} (\beta_a + \beta_c)} \quad (5)$$

$$P = \left(1 - i_{corr} / i_{corr}^0\right) \times 100 \quad (6)$$

در رابطه (۶)، i_{corr} و i_{corr}^0 به ترتیب چگالی جریان خوردگی پوشش و زیرلایه هستند. در این مورد پوشش تهیه شده در اتمسفر نیتروژن بیشترین مقاومت پلاریزاسیون (R_p) برابر با ۸/۷۸ کیلو اهم بر سانتی متر مربع را دارد. به‌علاوه، بازده محافظ پوشش تهیه شده در اتمسفرهای آرگون و آرگون حاوی نیتروژن به ترتیب برابر با ۳۲/۸۲ - و ۵۸/۳۳ درصد است. همچنین با توجه به نتایج حاصل، چگالی جریان خوردگی و پتانسیل خوردگی پوشش ایجاد شده با استفاده از گاز محافظ آرگون به ترتیب ۱۰/۵۲ میکرو آمپر بر سانتی متر مربع و $-690/49$ میلی‌ولت است. این در حالی است که چگالی جریان خوردگی و پتانسیل خوردگی پوشش ایجاد شده در اتمسفر آرگون حاوی نیتروژن به ترتیب به حدود ۳/۳۰ میکروآمپر بر سانتی متر مربع و $-481/11$ میلی‌ولت می‌رسد (گفتنی است که چگالی جریان خوردگی و پتانسیل خوردگی فلز پایه به ترتیب ۷/۹۲ میکروآمپر بر سانتی متر مربع و $-587/23$ میلی‌ولت است). با توجه به نتایج فوق، پوشش ایجاد شده در حضور گاز نیتروژن، از مقاومت به خوردگی بهتری نسبت به پوشش ایجاد



شکل ۱۴- نمودار نایکوئیست برای نمونه‌های تیتانیوم خالص (Sample 1)، تهیه شده در اتمسفر آرگون (Sample 2) و تهیه شده در اتمسفر آرگون حاوی نیتروژن (Sample 3) در محلول ۳/۵ درصد سدیم کلرید

ظرفیت است. لازم به اشاره است که انحراف از معیار پارامترهای گزارش شده در جدول (۲)، (Chi-squared) برای نمونه‌های شماره ۱، ۲ و ۳ به ترتیب برابر با 1.97×10^{-3} ، 2.7×10^{-2} و 2.64×10^{-4} گزارش می‌شود. در جدول (۳) درصد خطای پارامترهای گزارش شده در جدول (۲)، به صورت آماری، آورده شده است.

همان‌گونه که در شکل (۱۴) مشاهده می‌شود، افزایش قطر منحنی نایکوئیست که نشان‌دهنده مقاومت انتقال بار در فرکانس‌های پایین است، حاکی از بهبود مقاومت به خوردگی پوشش تهیه شده در حضور گاز آرگون حاوی نیتروژن و افت مقاومت به خوردگی پوشش تهیه شده در حضور آرگون، نسبت به نمونه تیتانیوم خالص است که در تطابق با نتایج آزمایش پلاریزاسیون است. لازم به اشاره است که، قطر دایره بزرگ‌تر به معنی مقاومت به خوردگی بهتر است، که نشان‌دهنده بیشترین مقدار امپدانس عبور یون‌ها در طول لایه اکسیدی و یا پوشش، پوشش ضخیم‌تر (شکل ۱۱- الف)، ریزساختار یکنواخت‌تر و خواص دی‌الکتریک بیشتر پوشش است [۲۳].

در واقع، واکنش (۱۱) به دلیل دارا بودن تغییرات انرژی آزاد گیبس مثبت رخ نمی‌دهد. در نتیجه، واکنش (۱۰) به لحاظ ترمودینامیکی انجام شده (به دلیل دارا بودن تغییرات انرژی آزاد گیبس منفی) و ترکیب به عنوان محصول خوردگی در نظر گرفته شده است [۲۲]. به علاوه، از آنجایی که پایداری حرارتی فازها در سیستم Ti-Al-N بیشتر از پایداری حرارتی فازها در سیستم Ti-N است، مقاومت به خوردگی فازها در سیستم Ti-Al-N، بیشتر گزارش شده است [۲۲].

به منظور بررسی رفتار خوردگی نمونه‌ها در پتانسیل ناحیه روئین گذرا، آزمون امپدانس الکتروشیمیایی با توجه به آزمون پلاریزاسیون آندی انجام شد. شکل (۱۴) نمودار نایکوئیست نمونه‌های مختلف و جدول (۲) داده‌های مربوط به این نمودارها شامل مقاومت محلول (R_s)، مقاومت لایه پوشش (R_{coat})، مقاومت انتقال بار (R_{ct})، ظرفیت اکسید (Q_{oxid})، ظرفیت فصل مشترک محلول-پوشش (Q_{coat}) و ظرفیت فصل مشترک محلول-فصل مشترک (C_{dl}) را نشان می‌دهد. n_1 و n_2 به ترتیب ثابت مربوط به فصل مشترک-محلول و پوشش-محلول

جدول ۲- پارامترهای مدار معادل تیتانیوم خالص (نمونه ۱)، پوشش تهیه شده در اتمسفر آرگون (نمونه ۲) و پوشش تهیه شده در اتمسفر آرگون- نیتروژن (نمونه ۳)

نمونه	نمونه ۱	نمونه ۲	نمونه ۳
R_s	۱۶/۹۴	۱۷/۳۲	۱۷/۰۵
(اهم بر سانتی متر مربع)			
R_{coat}	-	۴/۵۸	۵/۸۳
(کیلو اهم بر سانتی متر مربع)			
Q_{coat}	-	۱/۰۸	۱/۳۵
(نانوفاراد بر سانتی متر مربع)			
n_1	۰/۶۲	۰/۷۹	۰/۹۶
R_{oxid}	۰/۱۱	۰/۴۹	۰/۷۴
(کیلو اهم بر سانتی متر مربع)			
Q_{oxid}	۳۱۳/۱۲	۱۴۸/۳۴	۱۶۰/۹۵
(نانوفاراد بر سانتی متر مربع)			
n_2	-	۰/۸۴	۰/۹۳
R_{ct}	۱/۹۳	۱/۱۱	۸/۳۱
(کیلو اهم بر سانتی متر مربع)			
C_{dl}	۱۸۰۰/۲۳	۱۷۵۵/۴۵	۱۹۲۰/۶۵
(نانوفاراد بر سانتی متر مربع)			

جدول ۳- درصد خطای پارامترهای گزارش شده در جدول (۲)، به صورت آماری

نمونه / درصد خطا (%)	R_s	R_{coat}	Q_{coat}	n_1	R_{oxid}	Q_{oxid}	n_2	R_{ct}	C_{dl}
نمونه ۳	۳/۷۶	-	-	۴/۲۱	۵/۲۳	۶/۰۶	-	۳/۲۹	۶/۰۲
نمونه ۲	۳/۴۴	۶/۰۱	۷/۰۹	۴/۰۲	۸/۷۶	۶/۴۵	۴/۸۴	۲/۳۴	۷/۲۴
نمونه ۱	۳/۶۵	۲/۰۳	۵/۶۵	۳/۹۲	۳/۷۷	۳/۷۱	۳/۲۵	۱/۲۱	۴/۳۹

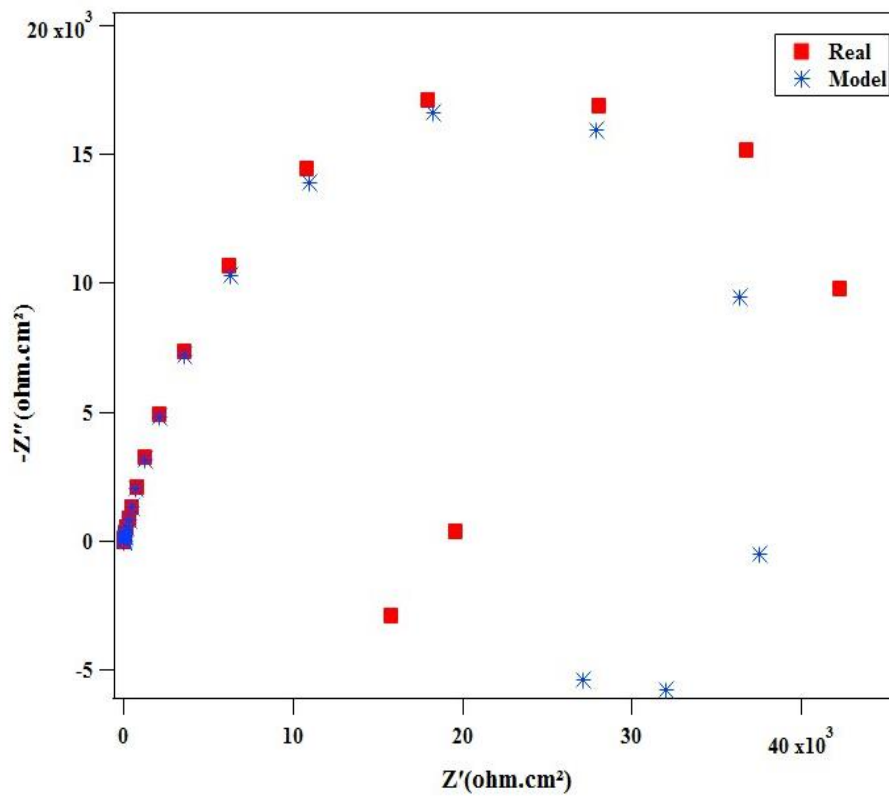
برگشت منحنی نایکوئیست نمونه شماره ۲، در مدار معادل آن لحاظ شده، که توضیحات آن در ادامه ارائه شده است.

همچنین، هر چقدر مقادیر n_1 و n_2 به عدد یک نزدیک تر باشد، نشان دهنده این است که نمونه اصطلاحاً به عنوان یک خازن قوی تر در نظر گرفته شده و ریز ساختار متراکم تر و یکنواخت تر و بنابراین مقاومت به خوردگی بالاتری دارد [۲۱]. در این مورد نمونه تهیه شده در اتمسفر آرگون و نیتروژن (نمونه ۳)، طبق جدول (۲)، دارای بیشترین مقادیر n_1 و n_2 به ترتیب برابر با ۰/۹۶ و ۰/۹۳ است و در نتیجه از مقاومت به خوردگی بالاتری برخوردار است.

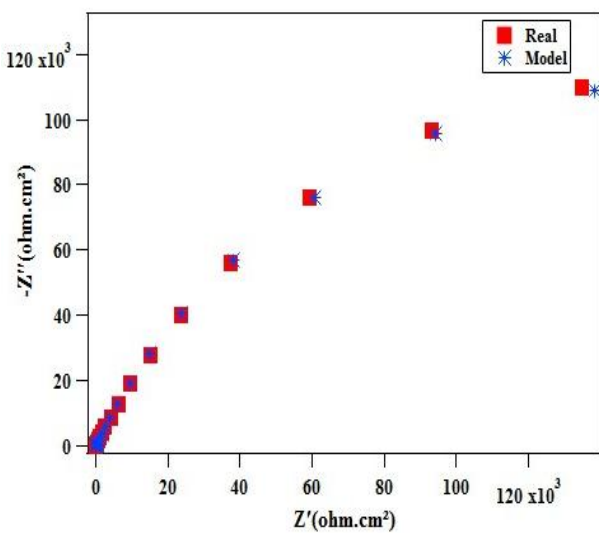
به منظور بررسی مکانیزم و روند خوردگی به روش امپدانس الکتروشیمیایی بایستی روند نمای کلی سیستم به شکل مدارهای الکتریکی شبیه سازی شود، بنابراین سه مدار برای حصول اطلاعات برای نمونه تیتانیوم خالص و نمونه های پوشش که دارای انطباق بالایی بوده است، طراحی، انتخاب و در شکل (۱۶) ارائه شده است.

به علاوه، میزان تطبیق مدل پیشنهادی با داده های واقعی نمودارهای نایکوئیست، به صورت گرافیکی در شکل (۱۵) ارائه شده است.

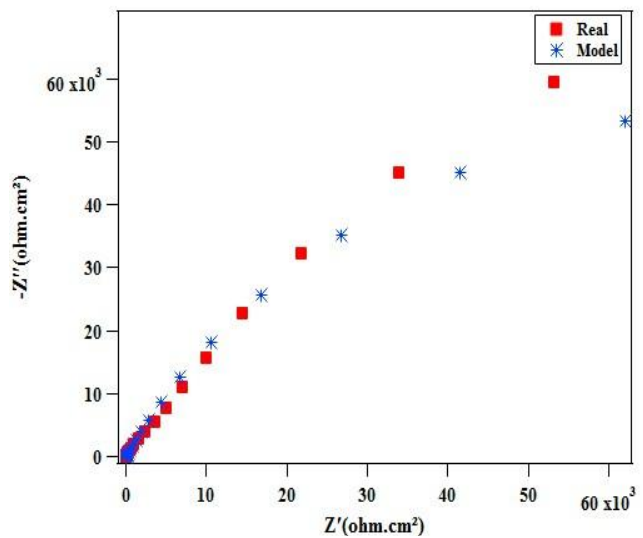
لازم به ذکر است که، برگشت منحنی نایکوئیست نمونه شماره ۲ (نمونه تهیه شده تحت گاز آرگون) در فرکانس های کم به دلیل توزیع غیر یکنواخت فازهای Al_3Ti و $AlTi$ در زمینه [۲۳] (شکل ۲) و همچنین تشکیل لایه پیوسته Al_3Ti با ضخامت کم و حدود یک میکرومتر در فصل مشترک است (شکل های ۶ و ۷). به عبارت دیگر، مطابق پژوهش قاسمی و همکاران [۲۳]، با افزایش ضخامت پوشش در فصل مشترک اتصال، قطر منحنی نایکوئیست آن افزایش یافته، هیچ برگشتی نداشته و در نتیجه مقاومت به خوردگی آن افزایش یافته است. در این مورد، ضخامت زیاد لایه بین فلزی $TiN_{0.9}$ در فصل مشترک (حدود ۲۰ میکرومتر) (شکل ۱۱- الف) موجب ارتقاء مقاومت به خوردگی پوشش و عدم برگشت منحنی نایکوئیست آن شده است (منحنی نایکوئیست نمونه شماره ۳). به علاوه،



(الف)



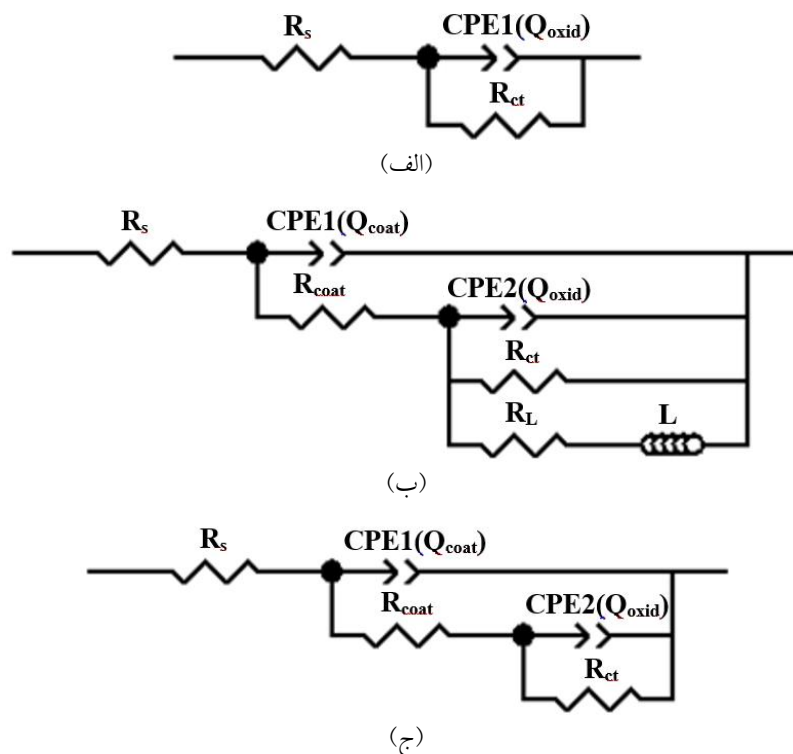
(ج)



(ب)

شکل ۱۵- نتایج انطباق نقاط به دست آمده از آزمون (منحنی‌های نایکوئیست) (Real) با نقاط حاصل از شبیه‌سازی

توسط مدار الکتریکی (Model): (الف) نمونه ۱، (ب) نمونه ۲ و (ج) نمونه ۳



شکل ۱۶- سه مدار معادل برای داده‌های امپدانس نمونه‌های مختلف: الف) تیتانیوم خالص، ب) نمونه در حضور گاز محافظ آرگون و ج) نمونه در حضور گاز محافظ آرگون حاوی نیتروژن

هدایت یون‌ها در طول لایه اکسیدی) موازی با یک خازن (به دلیل خواص دی‌الکتریک آن) است (شکل ۱۶- الف). به علاوه، انطباق اطلاعات تئوری و آزمایشگاهی توسط عنصر فاز ثابت^۹ (CPE) وابسته به فرکانس به دست آمده است. امپدانس عنصر فاز ثابت طبق رابطه زیر محاسبه می‌شود [۲۴]:

$$Z_{CPE} = [Q(j\omega)^n]^{-1} \quad (۱۲)$$

در این رابطه Q و n پارامترهای مستقل از فرکانس بوده که وابسته به دما و مقدار عددی n هستند ($-1 \leq n \leq 1$) [۲۱]. همچنین $-1 = j$ و ω فرکانس زاویه‌ای است. در حقیقت، CPE یک خازن ایده‌آل برای $n = 1$ ، یک مقاومت ایده‌آل برای $n = 0$ و یک القاگر ایده‌آل برای $n = -1$ است. به طور کلی، حضور یک CPE به دلیل وجود غیرهمگنی در سیستم و یا نفوذ غیریکنواخت است، که تحلیل مدار الکتریکی آن به صورت یک خط انتقالی توزیع شده غیرهمگن RC (مقاومت-خازن) است. در واقع، ویژگی‌های فیزیکی پوشش مانند ناهمگنی سطحی،

مدار معادل تک‌حلقه (شکل ۱۶- الف) مربوط به زیرلایه با یک ثابت زمانی و مدارهای معادل دو حلقه (شکل ۱۶- ب و ج) مربوط به پوشش‌های تهیه شده در اتمسفر آرگون و آرگون حاوی نیتروژن با دو ثابت زمانی است. لازم به اشاره است که، برگشت منحنی نایکوئیست نمونه شماره ۲، با یک حلقه القاگر یا سلف^۸ در مدار معادل آن مشخص می‌شود و مقادیر L (القاگر) و R_L (مقاومت القاگر) به ترتیب برابر با $302/74$ هنری و $0/95$ کیلو اهم در سانتی متر مربع محاسبه شد (شکل ۱۶- ب). طبق تحقیق قاسمی و همکاران [۲۳]، این مورد به دلیل واکنش‌های انجام شده حین آزمون یا تبدیل فلز به یون و ایجاد محصولات خوردگی روی سطح فلز و سپس جذب گونه‌های اکسیدی موجود در الکترولیت است. گفتنی است که، این فرایند باعث ایجاد خوردگی موضعی و تشکیل حفره روی سطح فلز شده است. در واقع، مدل فیزیکی برای تیتانیوم خالص، حضور لایه اکسیدی را نشان می‌دهد که به صورت یک مقاومت (به دلیل

برای فصل مشترک الکترولیت/ زیرلایه تیتانیم است. طبق نتایج البیورا [۲۵]، سطح ماده که در تماس با الکترولیت قرار دارد، با داشتن زاویه فاز بیشتر و بازه فرکانس گسترده‌تر، پایدارتر است.

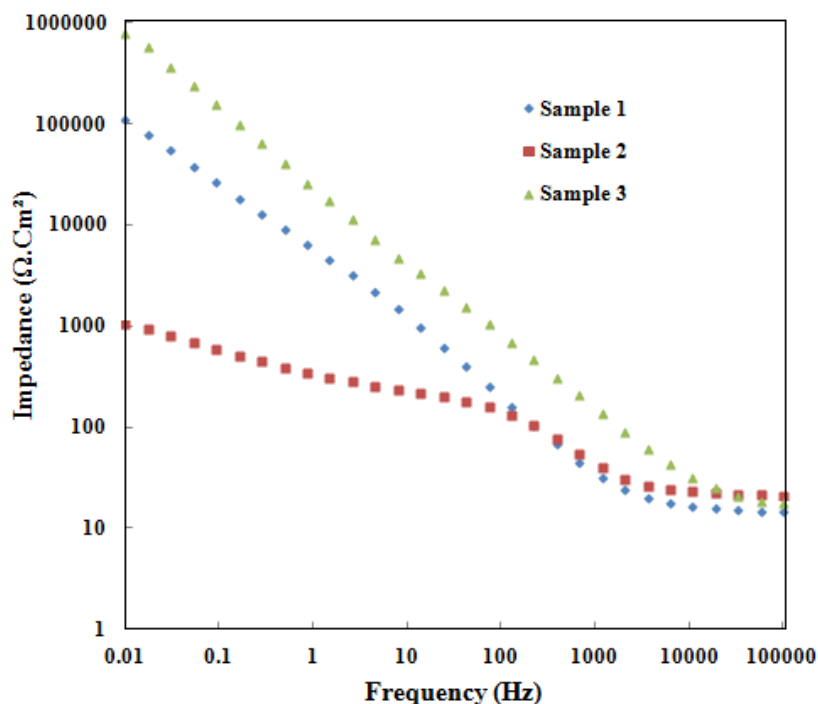
در نتیجه، نمونه تهیه شده در اتمسفر نیتروژن خواص پایدارتر و مقاومت به خوردگی بیشتری در مقایسه با نمونه تیتانیم خالص و نمونه تهیه شده در اتمسفر آرگون دارد و بنابراین نتایج آزمایش امیدانس الکتروشیمیایی صحت نتایج آزمایش پلاریزاسیون را تأیید می‌کند. همان‌گونه که اشاره شد، دلیل این مورد درصد بالاتر ترکیب‌های بین‌فلزی $Ti_3Al_2N_2$ و Ti_3Al در پوشش و همچنین تشکیل فاز پیوسته و ضخیم $TiN_{0.9}$ در فصل مشترک پوشش و زیرلایه است.

البته با وجود سختی و مقاومت خوردگی بالاتر نمونه کامپوزیتی حاصل در حضور گاز نیتروژن نسبت به نمونه پوشش‌دهی شده دیگر، بررسی‌های میکروسکوپی نمونه مورد بحث، نشان از حضور عیوب ساختاری در آن دارد. شکل (۱۹) توزیع، موقعیت و درصد حفرات گازی در کل نمونه را نشان می‌دهد. همان‌گونه که مشاهده می‌شود، ساختار این نمونه دارای عیوبی همچون حفرات گازی و تخلخل است که خود می‌تواند بر یکنواختی خواص تأثیرگذار باشد. لازم به ذکر است که درصد حفرات گازی در خط مرکزی جوش (شکل ۱۹-ب) بیشتر است. این مورد می‌تواند به دلیل زیاد بودن نرخ سرد شدن (حاصل ضرب گرادیان دمایی 1° در نرخ رشد $11(G \times R)$) در خط مرکزی جوش نسبت به خط ذوب باشد که این مطلب در خط مرکزی جوش انجماد سریع‌تر و به دنبال آن عدم خروج حفرات گازی از حوضچه مذاب را به همراه داشته است [۱۸]. بنابراین حل شدن گاز نیتروژن در حوضچه مذاب و به دنبال آن وقوع انجماد سریع و همچنین شکل‌گیری فازهای بین‌فلزی سخت و ترد در پوشش عوامل اصلی ایجاد این معایب در ساختار هستند.

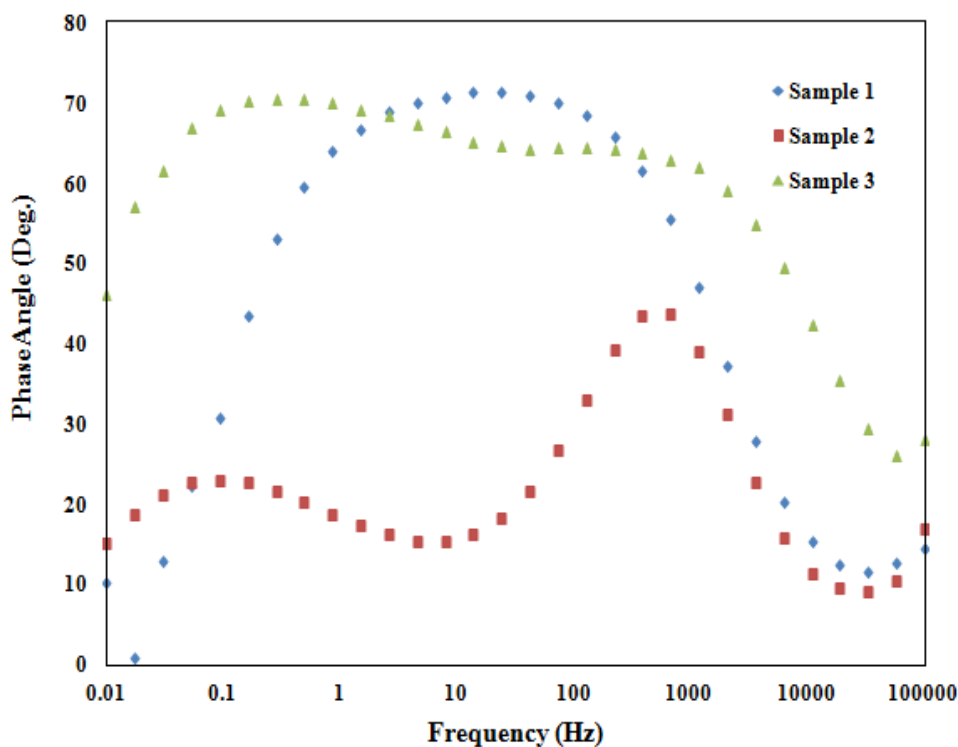
زبری سطح، و تخلخل باعث می‌شوند پوشش مانند یک خازن غیرایده‌آل (Q) عمل کند (شکل ۱۶).

مدل ارائه شده بر اساس پوشش حاوی ترکیب‌های بین‌فلزی، لایه میانی تیتانیم و با در نظر گرفتن برخی فعل‌وانفعالات مثل تشکیل لایه اکسید تیتانیم که موجب ایجاد استثناهایی در روند پیشرفت خوردگی می‌شود، طراحی و مدل شده است. با توجه به شکل (۱۶) و جدول (۲)، حداکثر مقدار R_{ct} مربوط به نمونه تهیه شده در اتمسفر آرگون- نیتروژن و برابر با $8/31$ کیلوهم در سانتی‌متر مربع است. قابل ذکر است که هر چه قدر مقدار R_{ct} بزرگ‌تر باشد، مقاومت به خوردگی بیشتر است. با وجود این، اعداد به دست آمده برای R_p و R_{ct} مقداری تفاوت دارند، که دلیل این مورد رخ دادن خوردگی غیریکنواخت (برای محاسبه R_p باید خوردگی یکنواخت باشد) و همچنین خطای استفاده از مدار معادل است [۲۲].

شکل (۱۷) منحنی‌های بد (امپدانس نسبت به فرکانس) و منحنی‌های بد- فاز (زاویه فاز نسبت به فرکانس) برای نمونه‌های مختلف را نشان می‌دهد. شکل (۱۸) نتایج انطباق بسیار خوب نقاط به دست آمده از آزمون (منحنی‌های بد و بد- فاز) با نقاط حاصل از شبیه‌سازی توسط مدار الکترونیکی را به صورت گرافیکی نشان می‌دهد. در حقیقت در شکل (۱۷)، مقدار امیدانس در منطقه با فرکانس زیاد، مربوط به مقاومت محلول (R_s) است، در حالی که منطقه با فرکانس کم مربوط به مقدار مقاومت کل یا مجموع مقاومت پلاریزاسیون به علاوه مقاومت محلول ($R_s + R_p$) است. در این مورد، پوشش تهیه شده در اتمسفر آرگون حاوی نیتروژن، دارای بیشترین مقاومت انتقال شارژ بوده، که در شکل (۱۷-الف) مشخص شده است. در شکل (۱۷-ب) دو ثابت زمانی مشخص شده است که پاسخ مداری لایه دوگانه پوشش‌ها است. یک ثابت زمانی در فرکانس‌های زیاد، مربوط به واکنش خوردگی در فصل مشترک الکترولیت/ پوشش برای نمونه‌های پوشش داده شده و فصل مشترک الکترولیت/ لایه اکسیدی برای نمونه تیتانیم خالص است و ثابت زمانی دیگر در فرکانس‌های کم

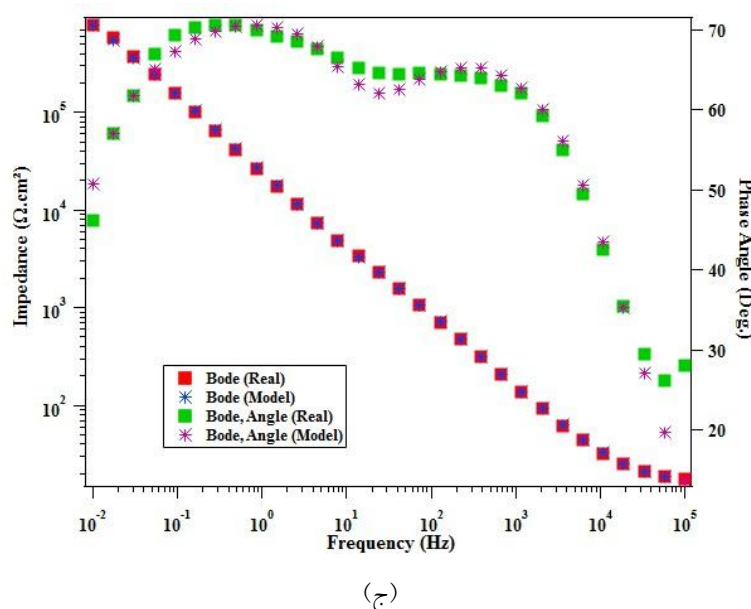
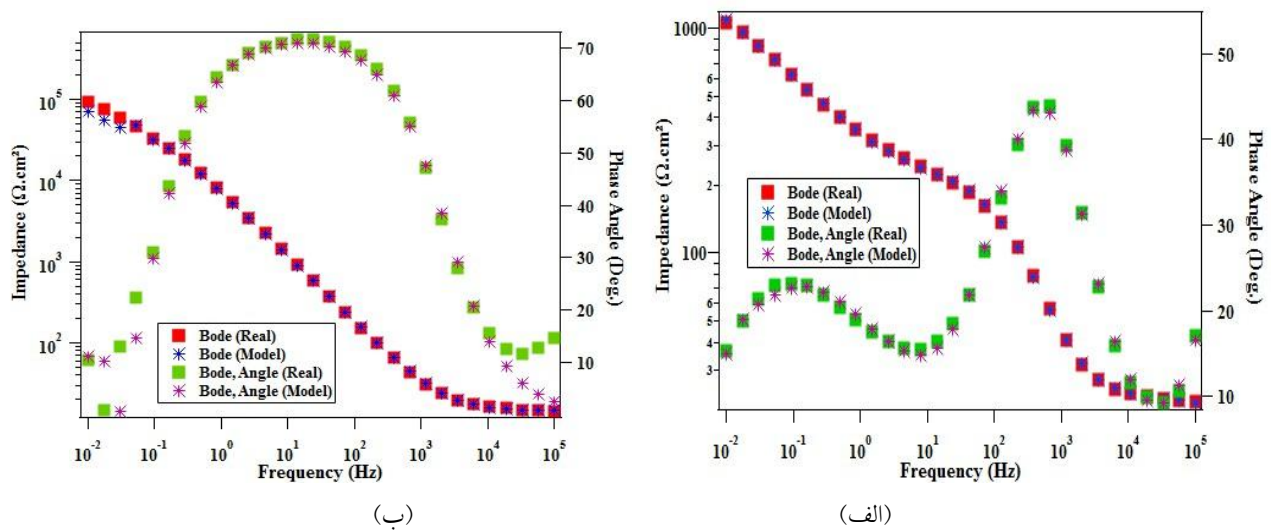


(الف)



(ب)

شکل ۱۷- الف) منحنی‌های بد (امپدانس نسبت به فرکانس) و ب) منحنی‌های بد- فاز (زاویه فاز نسبت به فرکانس) برای نمونه‌های تیتانیم خالص (Sample 1)، تهیه شده در اتمسفر آرگون (Sample 2) و تهیه شده در اتمسفر آرگون حاوی نیتروژن (Sample 3) در محلول ۳/۵ درصد سدیم کلرید

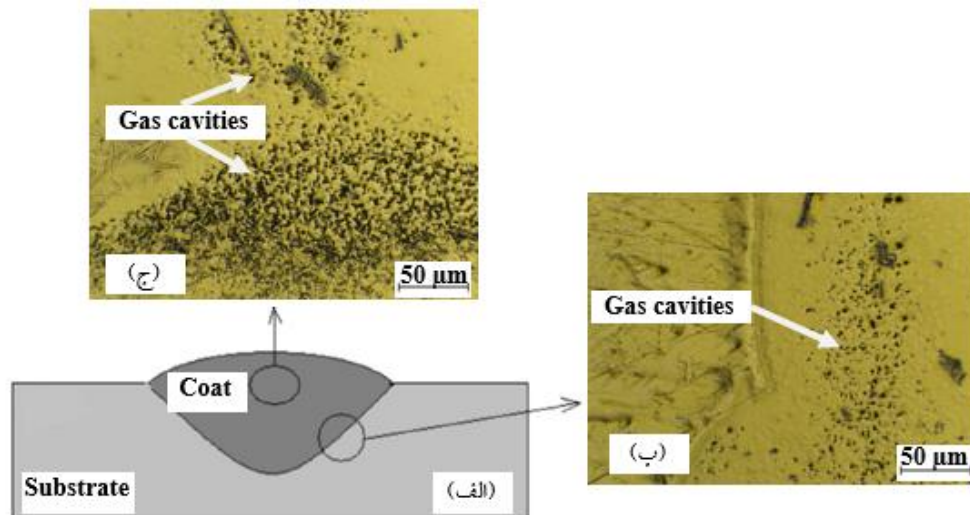


شکل ۱۸- نتایج انطباق نقاط به دست آمده از آزمون (منحنی‌های بد و بد- فاز) (Real) با نقاط حاصل از شبیه‌سازی توسط مدار الکتریکی (Model): الف) نمونه ۱، ب) نمونه ۲ و ج) نمونه ۳

۴- نتیجه‌گیری

هدف از انجام این تحقیق، بررسی امکان ایجاد پوشش‌های کامپوزیتی حاوی ترکیب‌های بین‌فلزی آلومینیم-تیتانیم-نیتروژن بر سطح تیتانیم است. نتایج حاصل از این تحقیق نشان داد که امکان ایجاد پوشش‌های کامپوزیتی حاوی ترکیب‌های بین‌فلزی Ti_3Al و $Ti_3Al_2N_2$ ، Al_3Ti بر سطح زیرلایه تیتانیم توسط فرایند تیگ و در حضور گاز نیتروژن وجود دارد. در

صورت عدم استفاده از گاز نیتروژن در گاز محافظ، تنها امکان رسوب ترکیب Al_3Ti و $TiAl$ در ساختار وجود داشته و سختی سطح تا حدود 280° ویکرز قابل افزایش است. این در حالی است که مقاومت به خوردگی در این حالت، در مقایسه با مقاومت به خوردگی زیرلایه کاهش می‌یابد. اگرچه با انجام جوشکاری در حضور نیتروژن در گاز محافظ، عیوب ساختاری جوش همچون تخلخل و غیریکنواختی افزایش می‌یابد،



شکل ۱۹- الف) طرحواره‌ای از پوشش و زیرلایه تیتانیم، ب) تصویر میکروسکوپی نوری از عیوب اطراف خط ذوب و ج) تصویر میکروسکوپی نوری از عیوب موجود در خط مرکزی جوش

تشکر و سپاسگزاری

نویسندگان از سرکار خانم مهندس زهرا رجبی بابت همکاری در ساخت نمونه‌ها و انجام پژوهش، صمیمانه تشکر می‌کنند.

پوشش‌های حاصل در حضور این گاز از سختی (بیش از ۱۰۰ ویکرز) و مقاومت به خوردگی بالاتری در مقایسه با نمونه‌های حاصل تحت گاز محافظ آرگون و تیتانیم خالص برخوردار هستند.

واژه‌نامه

1. filler injection rate
2. x-ray diffraction
3. optical microscope
4. field emission scanning electron microscope
5. energy dispersive spectroscopy
6. heat affected zone inductive loop
7. weld zone
8. inductive loop
9. constant phase element
10. temperature gradient
11. growth rate

مراجع

1. Vaziri, A., and Heydarzadeh Sohi, M., "Liquid Phase Surface Alloying of CP-Titanium with Aluminum in an Atmosphere of Argon and Nitrogen", *Surface & Coatings Technology*, Vol. 206, pp. 3788-3794, 2012.
2. Liu, Z., Donatus, U., Thompson, E., and Skeldon, P., "Corrosion Behaviour of the Anodic Oxide Film on Commercially Pure Titanium in NaCl Environment", *International Journal of Electrochemical Science*, Vol. 9, pp. 3558-3573, 2014.
3. Torres, Y., Sarria, P., Jose Gotor, F., and Gutierrez, E., "Surface Modification of Ti-6Al-4V Alloys Manufactured by Selective Laser Melting: Microstructural and Tribo-Mechanical Characterization", *Surface & Coatings Technology*, Vol. 348, pp. 31-40, 2018.
4. Yazdi, R., and Kashani Bozorg, S. F., "Microstructure and Wear of In-Situ Ti/(TiN+TiB) Hybrid Composite Layers Produced using Liquid Phase Process", *Materials Chemistry and Physics*, Vol. 157, pp. 147-157, 2014.
5. Li-bin, N., and Ju-mei, Z., "In-Situ Synthesis of Al₃Ti Particles Reinforced Al-Based Composite Coating", *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, Vol. 22, pp. 1387-1392, 2012.
6. Shoja Razavi, R., Salehi, M., Monirvaghefi, M., and Mozafamia, R., "Effect of Laser Gas Nitriding on the

- Microstructure and Corrosion Properties of Ti-6Al-4V Alloy”, *Iron and Steel Institute of Japan International*, Vol. 47, pp. 709-714, 2007.
7. Majumdar, J., “Laser Surface Engineering of Titanium and Its Alloys for Improved Wear, Corrosion and High-Temperature Oxidation Resistance”, *Laser Surface Engineering*, Vol. 21, pp. 483-521, 2015.
 8. Tavoosi, M., and Arjmand, S., “In- Situ Formation of Al/Al₃Ti Composite Coating on Pure Ti Surface by TIG Surfacing Process”, *Surfaces and Interfaces*, Vol. 8, pp. 1-7, 2017.
 9. Fu, Y., Zhang, X., and Sui, J., “Microstructure and Wear Resistance of One-Step In-Situ Synthesized TiN/Al Composite Coatings on Ti-6Al-4V Alloy by a Laser Nitriding Process”, *Optics & Laser Technology*, Vol. 67, pp. 78-85, 2015.
 10. Zhecheva, A., Sha, W., and Malinov, S., “Enhancing the Microstructure and Properties of Titanium Alloys Through Nitridig and Other Surface Engineering Method”, *Surface and Coatings Technology*, Vol. 200, pp. 2192-2207, 2005.
 11. Tijo, D., Masanta, M., and Kumar Das, A., “In-Situ TiC-TiB₂ Coating on Ti-6Al-4V Alloy by Tungsten Inert Gas (TIG) Cladding Method: Part-I. Microstructure Evolution”, *Surface & Coatings Technology*, Vol. 344, pp. 541-552, 2018.
 12. Tijo, D., and Masanta, M., “In-Situ TiC-TiB₂ Coating on Ti-6Al-4V Alloy by Tungsten Inert Gas (TIG) Cladding Method: Part-II. Mechanical performance”, *Surface & Coatings Technology*, Vol. 344, pp. 579-589, 2018.
 13. Arjmand, S., Khayati, G. R., and Akbari, G. H., “Al/Ti₅Si₃-Al₃Ti Composite Prepared Via In-Situ Surface Coating of Ti using Tungsten Inert Gas Welding”, *Journal of Alloys and Compounds*, Vol. 808, pp. 1-15, 2019.
 14. Mridha, S., “Intermetallics Coatings Produced by TIG Surface Melting”, *Journal of Materials Processing Technology*, Vol. 113, pp. 516-520, 2000.
 15. Perdrix, P., and Trichet, M. F., “Influence of Nitrogen on the Microstructure and Mechanical Properties of Ti-48Al Alloy”, *Intermetallics*, Vol. 9, pp. 147-155, 2001.
 16. Tavoosi, M., and Arjmand, S., “The Formation of Al₃Ti Intermetallic Compound at the Junction Interface of Titanium-Aluminum Diffusional Coupling by Means of Diffusional Annealing Process”, *Journal of Advanced Materials in Engineering*, Vol. 37, pp. 37-44, 2018.
 17. Tavoosi, M., Arjmand, S., and Adelimooghaddam, B., “Surface Alloying of Commercially Pure Titanium with Aluminium and Nitrogen using GTAW Processing”, *Surface & Coatings Technology*, Vol. 311, pp. 314-320, 2017.
 18. Khoshhal, R., Soltanieh, M., and Mirjalili, M., “Formation and Growth of Titanium Aluminum Layer at the Surface of Titanium Sheets Immersed in Molten Aluminum”, *International Journal of Materials Science & Engineering*, Vol. 7, pp. 24-31, 2010.
 19. Hillert, M., *Phase Equilibria, Phase Diagrams and Phase Transformation (Their Thermodynamic Basis)*, 2nd ed., The United States of America by Cambridge University Press, New York, 2008.
 20. Li, G., Zhang, L., Cai, F., Yang, Y., Wang, Q., and Zhang, S., “Characterization and Corrosion Behaviors of TiN/TiAlN Multilayer Coatings by Ion Source Enhanced Hybrid Arc Ion Plating”, *Surface & Coatings Technology*, Vol. 366, pp. 355-365, 2019.
 21. Sun, S., Zheng, Q., Li, D., Hu, S., and Wen, J., “Exfoliation Corrosion of Extruded 2024-T4 in the Coastal Environments in China”, *Corrosion Science*, Vol. 53, pp. 2527-2538, 2011.
 22. Zheng, D., Zhu, S., and Wang, F., “The Influence of TiAlN and Enamel Coatings on the Corrosion Behavior of Ti6Al4V Alloy in the Presence of Solid NaCl Deposit and Water Vapor at 450 °C”, *Surface & Coatings Technology*, Vol. 201, pp. 5859-5864, 2007.
 23. Ghasemi, A., Raja, V. S., Blawert, C., Dietzel, W., and Kainer, K. U., “The Role of Anions in the Formation and Corrosion Resistance of the Plasma Electrolytic Oxidation Coatings”, *Surface & Coatings Technology*, Vol. 204, pp. 1469-1478, 2010.
 24. Shukla, A. K., and Balasubramaniam, R., “Effect of Surface Treatment on Electrochemical Behavior of CP Ti, Ti-6Al-4V and Ti-13Nb-13Zr Alloys in Simulated Human Body Fluid”, *Corrosion Science*, Vol. 48, pp. 1696-1720, 2006.
 25. Oliveira, V., Aguiar, C., Vazquez, A. M., Robin, A., and Barboza, M., “Improving Corrosion Resistance of Ti-6Al-4V Alloy Through Plasma-Assisted PVD Deposited Nitride Coatings” *Corrosion Science*, Vol. 88, pp. 317-327, 2014.