

فرآیندهای نوین در مهندسی مواد

ma.iaumajlesi.ac.ir

اثر افزودن سیلیسیم بر رفتار مکانیکی و خوردگی پوشش کاربید تانتالم تولید شده به روش کندوپاش مگنترونی



مینا سادات امامیان^۱، سید علیرضا حسینی^{۲*}، مصطفی علیشاهی^۲

۱- دانشجوی کارشناسی ارشد، دانشکده فنی و مهندسی، دانشگاه حکیم سبزواری، سبزوار، ایران.

۲- استادیار، دانشکده فنی و مهندسی، دانشگاه حکیم سبزواری، سبزوار، ایران.

sar.hosseini@hsu.ac.ir*

چکیده

در این پژوهش پوشش های Ta، TaC و TaSiC به روش کندوپاش مگنترونی غیر واکنشی لایه‌نشانی شده و خواص ساختاری، رئی ساختاری، مکافکی و خوردگی بررسی شده است. نتایج XRD نشان دادند که پوشش Ta ساختار کریستالی تانتالم α ، پوشش TaC ساختار کریستالی TaC_{0.6} و پوشش TaSiC ماهیت شبه آمورف از خود نشان دادند. در این ارتباط، پوشش Ta رئی ساختاری ستونی با زبری بالا و تنش پسماند کششی از خود نشان داد، در حالی که افزودن کربن و سیلیسیم به پوشش سبب فشرده شدن رئی ساختار، کاهش زبری سطح و تغییر ماهیت تنش پسماند از کششی به فشاری شد. همچنین نتایج آزمون نانوفرورونده نشان داد که افزودن کربن به پوشش تانتالم باعث افزایش حدود چهار برابری سختی پوشش می‌شود، ولی افزودن سیلیسیم به پوشش TaC سختی پوشش را اندکی کاهش می‌دهد. مطالعات خوردگی نشان داد همه پوشش ها نسبت به زیرلایه ST37 کاتدی از خود نشان دادند که م ی‌تواند منجر به خوردگی گالوانیک شود. علاوه بر این نتایج خوردگی نشان داد که پوشش Ta بازده حفاظتی به میزان ۷۸/۹٪ برای فولاد ساده کربری را به همراه دارد و افزودن کربن و سیلیسیم به پوشش سبب افزایش بازده حفاظتی به مقادیر ۹۰/۱٪ و ۹۵/۵٪ به ترتیب برای پوشش های TaC و TaSiC می‌شود. در این ارتباط نقش این عناصر در فشرده‌گی پوشش و کاهش مسری‌هایی که محلول خورنده می‌تواند به زیرلایه برسد، کلیدی تشخیص داده شد.

اطلاعات مقاله

دریافت: ۱۴۰۰/۱۱/۲۴

پذیرش: ۱۴۰۱/۰۲/۲۰

کلید واژگان:

پوشش

تانتالم

کربن

سیلیسیم

کندوپاش مگنترونی

سختی

خوردگی

The Effect of Silicon Doping on the Mechanical and Corrosion Properties of Tantalum Carbide Coating Deposited by Magnetron Sputtering Technique

Mina Sadat Emamian¹, Seyed Alireza Hosseini^{2*}, Mostafa Alishahi²

1- Assistant Professor, Faculty of Engineering, Hakim Sabzevari University, Sabzevar, Iran.

2- M.Sc. student, Faculty of Engineering, Hakim Sabzevari University, Sabzevar, Iran.

* sar.hosseini@hsu.ac.ir

Article Information

Original Research Paper

Dor:

20.1001.1.24233226.1401.16.4.7.0

Keywords:

Coating

Tantalum

Carbon

Silicon

Magnetron Sputtering

Hardness

Corrosion.

Abstract

In this study, Ta, TaC and TaSiC coatings have been deposited by a non-reactive magnetron sputtering method, and their structural, microstructural, mechanical, and corrosion properties have been investigated. XRD results revealed the presence of α -Ta and TaC_{0.6} phase structures in the Ta and TaC coatings, respectively. However, the TaSiC coating showed a quasi-amorphous structure. Additionally, the Ta coating showed a columnar microstructure with rough topography and tensile residual stress, while the addition of carbon and silicon resulted in the compactness and smoothness and domination compressive residual stress in the TaC and TaSiC coatings. Nanoindentation results showed that the addition of carbon to the Ta coating increased the hardness by four times, however the addition of silicon to the TaC coating had an adverse effect on the hardness of the coating. The corrosion studies revealed that the coatings have a cathodic nature with respect to the ST37 substrate, making the samples susceptible to galvanic corrosion. Furthermore, the addition of carbon and silicon was found to improve the corrosion resistance of the coatings by increasing the coating compactness and decreasing the density of open porosities.

۱- مقدمه

استفاده از مهندسی سطح روشی مؤثر و مقرون به صرفه جهت افزایش سختی، مقاومت به سایش و مقاومت به خوردگی سازه‌های فلزی در برابر آسیب‌های محیطی است [۱-۴]. کندوپاش مگنترونی^۱ یکی از روش‌های لایه‌نشانی فیزیکی بخار (PVD)^۲ است که می‌تواند پوشش‌های مختلف با ترکیب شیمیایی و خواص مختلف نظیر پوشش‌های سخت، مقاوم به سایش، روانکار، تزیینی، مقاوم خوردگی، الکتریکی و یا نوری را تولید کند [۵-۱۱].

تانتالم یک عنصر بلرنگ خاکستری با عدد اتمی ۷۳ و جرم اتمی ۱۸۰٫۹۵ گرم بر مول است که دارای نقطه ذوب حدود ۲۹۹۶ درجه سانتی‌گراد و پس از تنگستن، نئوم و کربن دارای بالاترین نقطه ذوب است که خواص ماشین‌کاری عالی و دمای انتقال تردی-نرمی بسیار پایین دارد [۱۲-۱۳]. تانتالم دارای دو ساختار α و β بوده که α فاز پایدار آن است و ساختار کریستالوگرافی bcc دارد، در حالی که فاز β نیمه‌پایدار بوده و ساختار آن تراگونال است. از فلز تانتالم به دلیل نجیب بودن به‌عنوان جانشین پلاتین استفاده می‌شود و بیشترین کاربرد آن در حال حاضر در صنایع الکترونیکی است. تانتالم سختی بالا دارد و در عین حال منعطف است و رسانای خوب الکتریسیته است [۱۴-۱۷]. در میان کاربیدهای فلزی، کاربید تانتالم دارای سختی بالا، نقطه ذوب بالا (حدود ۴۲۵۰ کلوین)، مقاومت خوب در برابر اکسید شدن و شوک حرارتی، ضریب انبساط حرارتی پایین، فشار بخار پایین در دمای بالا، خصوصیات خزشی و خستگی عالی است [۱۸].

خواص منحصربه‌فرد تانتالم و آلیاژهای آن باعث استفاده گسترده آن‌ها به صورت بالک و پوشش در صنایع مختلف شده است. در این ارتباط، پوشش‌های پایه تانتالم نظیر تانتالم فلزی، کاربید تانتالم، اکسید تانتالم و نیتريد تانتالم به علت سختی و نقطه ذوب بالا، پایداری شیمیایی بسیار خوب، مقاومت به سایش مناسب و خواص زیست‌سازی خوب کاربرد گسترده‌ای در کاربردهای صنعتی و پزشکی دارند [۱۹]. اسماعیلی و همکاران [۲۰]، نشان دادند که اعمال پوشش کاربید تانتالم روی زیرلایه تیتانیم سبب افزایش

سختی، کاهش نرخ خوردگی، افزایش پایداری شیمیایی و زبری سطح شده و در نتیجه افزایش چسبندگی و رشد بیشتر سلول‌های استخوان ساز MG63 را سبب می‌شود. در این ارتباط پوشش کاربید تانتالم TaC به‌عنوان یک سد فیزیکی در برابر محلول عمل کرده و آزاد شدن یون‌های سمی مثل وانادیوم را بیش از ۵۰ درصد کاهش داده است. پولادی و همکاران [۲۱]، اثر میزان کربن در پوشش کاربید تانتالم را بر ساختار، ریزساختار و زیست‌سازی آن بررسی کرده و گزارش دادند که بسته به درصد کربن، پوشش می‌تواند ماهیت فلزی، سرامیکی و یا آمورف از خود نشان دهند. همچنین نشان دادند که با افزایش درصد کربن موجود در پوشش مورفولوژی پوشش کاربید تانتالم از هرمی به کروی تغییر می‌کند که این امر با کاهش زبری و ترشوندگی سطح پوشش همراه است.

گزارش‌های بسیار زیادی نشان می‌دهند که افزودن سیلیسیم به پوشش‌های کاربیدی می‌تواند بهبود خواص پوشش‌ها را به همراه داشته باشد. به‌طور مثال گزارش شده است که حضور یک غلظت مناسب از سیلیسیم منجر به افزایش مقاومت به خوردگی در پوشش‌های WSiN [۲۲]، CrSiN [۲۳]، TiSiNb [۲۴-۲۵]، CrAlSiN [۲۶]، ZrSiN [۲۷]، افزایش سختی در پوشش‌های WSiN [۲۲]، MoSiC [۲۸]، ZrSiC [۲۸]، افزایش مقاومت به سایش در پوشش‌های WSiN [۲۲]، CrSiN [۲۳]، و بهبود زیست‌سازی در پوشش‌های TiSiO₂ [۳۰]، TiSiN [۳۱]، TiSiNb [۲۴-۲۵] و ZrSiN [۲۷] می‌شود. دو همکاران^۳ [۱۸]، دریافتند که ریزساختار، مورفولوژی سطح و خواص مکانیکی پوشش TaSiC به شدت وابسته به مقدار سیلیسیم موجود در پوشش است. در این پوشش افزایش سیلیسیم سبب تغییر ساختار پوشش از یک ساختار محلول جامد Ta(C, Si) به یک ساختار نانوکامپوزیتی حاوی دانه‌های محلول جامد Ta(C, Si) احاطه شده با فاز آمورف می‌شود. همچنین افزودن سیلیسیم تا ۶/۵ درصد اتمی سبب افزایش سختی و چقرمگی شکست پوشش می‌شود ولی حضور مقادیر بیشتر سیلیسیم در پوشش با کاهش خواص مکانیکی همراه می‌شود [۱۸]. ولی علیرغم نقش بسیار مؤثر سیلیسیم در بهبود خواص

درصد) استفاده شد. تارگت‌ها در بالا و روبه‌روی نگهدارنده زیرلایه قرار گرفتند. فاصله بین تارگت‌ها و پایه نگهدارنده زیرلایه ۱۸ سانتی‌متر در نظر گرفته شد. لایه‌نشانی در دمای محیط بدون اعمال بایاس به زیرلایه و به مدت ۱۲۰ دقیقه انجام شد.

ضخامت پوشش و انحنا و ویفر سیلیکونی توسط پروفیلومتر (Veeco) Dektak-150 اندازه‌گیری شد. ترکیب شیمیایی پوشش‌ها توسط آزمون XPS و به وسیله دستگاه ESCALAB 250Xi مجهز به یک تکفام ساز دایره‌ای Rowland و یک منبع پرتو اشعه ی ایکس Al K α بررسی شد. همچنین مطالعات میکروسکوپی بر روی نمونه‌ها توسط FESEM مدل TESCAN MIRA3 صورت پذیرفت. در ادامه مورفولوژی و توپوگرافی سطح پوشش‌ها توسط میکروسکوپ نفوذی اتمی (AFM) مدل Ntegra Prima و میکروسکوپ NT-MDT ارزیابی و پارامتر زبری میانگین سطح نفوذی به کمک نرم‌افزار Gwyddion از نتایج AFM استخراج شد. از یک دستگاه XRD مدل Rigaku SmartLab Diffractionmeter مجهز به یک لامپ مسی با طول موج ۵۴۰۵۶/۱ انگستروم جهت بررسی ساختار کریستالی پوشش‌ها استفاده شد. خواص مکانیکی پوشش‌ها توسط آزمون نانوفرورنده توسط دستگاه Hysitron Dual Head TI950 و با استفاده از فرورونده برکویچ^{۱۳} با شعاع انحنای کمتر از ۵۰ نانومتر ارزیابی شد و از مدل استاندارد اولیور و فار^{۱۴} برای محاسبات خواص مکانیکی استفاده شد [۳۲]. رفتار خوردگی پوشش‌های لایه‌نشانی شده روی زیرلایه فولادی در محلول ۳/۵ درصد وزنی کلرید سدیم توسط آزمون‌های PDP و EIS ارزیابی شدند. در سلول الکتروشیمیایی مورد استفاده، نمونه الکتروکاتود کاری بوده و از یک الکتروکاتود پلاتینی به عنوان الکتروکاتود کمکی و یک الکتروکاتود استاندارد Ag/AgCl به عنوان الکتروکاتود مرجع استفاده شد.

۳- نتایج و بحث

۳-۱- مشخصه‌یابی پوشش‌های پایه تانتالم

شکل (۱) طیف XPS پوشش‌های TaC، Ta و TaSiC را در بازه انرژی پیوندی بین ۰-۱۰۰۰ الکترون‌ولت نشان می‌دهد.

پوشش‌های کاربید فلزات انتقالی^۴ (TMC)، بررسی‌ها نشان می‌دهد که تاکنون گزارشی در ارتباط با خواص خوردگی پوشش TaSiC منتشر نشده است. لذا در پژوهش حاضر سعی بر آن است تا اثر حضور سیلیسیم در پوشش TaSiC بر ریزساختار، خواص مکانیکی و خواص خوردگی پوشش بررسی شود.

بدین منظور با استفاده از سه هدف (تارگت)^۵ تانتالم، کربن و سیلیسیم در یک سیستم کندوپاش مگنترونی پوشش‌های Ta، TaC و TaSiC تولید شدند. بهش‌های حاصل توسط میکروسکوپ الکترونی روبشی نشر میخانی (FESEM)^۶، میکروسکوپ نفوذی اتمی (AFM)^۷ و روش پراش پرتو ایکس (XRD)^۸ مشخصه‌یابی شدند. خواص مکانیکی پوشش‌ها توسط آزمون نانوفرورنده^۹ و رفتار خوردگی آن‌ها به کمک آزمون‌های پلاریزاسیون پتانسیل-دینامیک (PDP)^{۱۰} و طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی (EIS)^{۱۱} ارزیابی شد.

۲- مواد و روش انجام پژوهش

در این پژوهش از ویفر سیلیکونی (۱۰۰) و فولاد ساده کربنی (ST37) به عنوان زیرلایه استفاده شد. پیش از لایه‌نشانی، زیر لایه‌های فولادی با استفاده از کاغذ سنباده کاربید سیلیسیم تا درجه ۲۰۰۰ سنباده خورده و سپس توسط پودر الماس تا درجه ۰/۵ میکرومتر پولیش شد. هر دو نوع زیرلایه پیش از قرار گرفتن درون محفظه لایه‌نشانی، ابتدا به مدت ۱۰ دقیقه در استون و سپس ۱۰ دقیقه در اتانول تحت امواج التراسونیک تمیزکاری شده و در نهایت توسط هوای فشرده خشک شدند.

لایه‌نشانی پوشش‌های Ta، TaC و TaSiC به روش کندوپاش مگنترونی غیرواکنشی^{۱۱} با استفاده از تارگت‌های دایره‌ای شکل با قطر ۸ سانتی‌متر و در محفظه استوانه‌ای با فشار پایه حدود ۱۰^{-۴} پاسکال و فشار کاری ۰/۳ پاسکال لایه‌نشانی شدند. تارگت‌های تانتالم و سیلیسیم (خلوص ۵/۹۹) تحت رژیم جریان مستقیم کندوپاش شدند، در حالی که از یک رژیم جریان پالسی با فرکانس ۳۵۰ کیلوهرتز برای کندوپاش تارگت کربن (خلوص ۹/۹۹

فوتوپیک‌های^{۱۵} مرتبط با سیلیسیم، اکسیژن، کربن و تانتالم در این شکل مشخص شده است که دلالت بر حضور این عناصر در پوشش های حاصل دارد. تغییر شدت نسبی فوتوپیک‌های مرتبط با عناصر یادشده دلالت بر تغییر ترکیب شیمیایی در این پوشش ها دارد. نتیجه آنالیز عنصری حاصل از اندازه‌گیری سطح زیر پیک های مرتبط با عناصر مختلف نشان داد که پوشش TaC حاوی ۲۶/۳ درصد اتمی کربن و پوشش TaSiC حاوی ۲۱/۲ درصد اتمی کربن و ۱۸/۳ درصد اتمی سیلیسیم است. شایان ذکر است مقدار اکسیژن موجود در پوشش های کمتر از ۵ درصد اتمی است که از آن صرف نظر شده است. محاسبه نسبت کربن به تانتالم مقدار ۳۵/۰ را برای هر دو پوشش TaC و TaSiC نشان می‌دهد و لذا می‌توان بیان داشت که هر دو پوشش غنی از تانتالم هستند و ماهیت فلزی دارند. از سوی دیگر این نتیجه نشان می‌دهد که سیلیسیم تأثیری بر نسبت کربن به تانتالم نداشته است که این امر را می‌توان به توان یکسان اعمالی بر روی دو تارگت تانتالم و کربن در طول لایه نشانی هر دو پوشش TaC و TaSiC نسبت داد.

شکل (۲) الگوی پراش پرتوایکس (XRD) پوشش های Ta، TaC و TaSiC را نشان می‌دهد. حضور صفحات کریستالی (۱۱۰)، (۲۰۰)، (۲۱۱) و (۲۲۰) به ترتیب در زوایای ۴/۳۸، ۵/۵۵، ۷/۶۹ و ۴/۸۲ درجه بیانگر این امر است که این پوشش از فاز تانتالم α (کارت PDF شماره 01-089-4763) تشکیل شده است. با افزودن کربن به پوشش تانتالم مشاهده می‌شود که الگوی XRD حاصل پهن تر شده است که این امر بیان گر کاهش اندازه دانه پوشش است. با توجه به ماهیت نسبتاً پهن پیک مشاهده شده در پوشش TaC تعیین دقیق فازهای موجود در پوشش ممکن نیست ولی موقعیت پیک‌های حاصل نشان می‌دهد که احتمالاً پوشش حاوی فاز TaC_{0.6} با ساختار کریستالی رومبوهدرال (کارت PDF شماره 00-029-1294) است. در این ارتباط پیک پهن مشاهده شده در زوایای بین ۳۰ تا ۴۶ درجه احتمالاً از همپوشانی پیک های مربوطه به صفحات کریستالی (۱۰۱)، (۰۱۲)، (۱۰۴)، (۰۱۵) و (۱۰۷) این فاز و دو پیک پهن مشاهده شده در زوایای بین ۶۴ تا ۸۶ درجه از همپوشانی

پیک‌های مربوطه به صفحات کریستالی (۱۰۱۹)، (۲۰۵)، (۰۲۷)، (۲۰۸)، (۰۰۲۴) و (۱۰۲۲) فاز TaC_{0.6} تشکیل شده است. با توجه به اینکه نسبت کربن به تانتالم در پوشش TaC برابر با ۳۵/۰ است که این مقدار به مراتب کمتر از مقدار ۶۰/۰ در فاز TaC_{0.6} است می‌توان بیان داشت که در پوشش، دو فاز تانتالم α و TaC_{0.6} به طور هم زمان وجود دارند. در این ارتباط آثار همپوشانی پیک های مربوط به فاز تانتالم α در الگوی پراش پرتوایکس پوشش TaC به خوبی دیده می‌شود. افزودن سیلیسیم به پوشش TaC نظم کریستالی پوشش را تحت تأثیر شدیدی قرار می‌دهد، به طوری که الگوی پراش پرتوایکس پوشش TaSiC فقط از دو پیک بسیار پهن تشکیل شده است و این امر بیان گر ماهیت شبه آمورف پوشش و این واقعیت است که اتم های کندوپاش شده انرژی کافی برای تشکیل نظم بلند دامنه نداشته‌اند. در این ارتباط ساختار مشابهی برای پوشش سه عنصری تنگستن-کربن-بور تولید شده به روش کندوپاش مگنترونی گزارش شده است [۳۳].

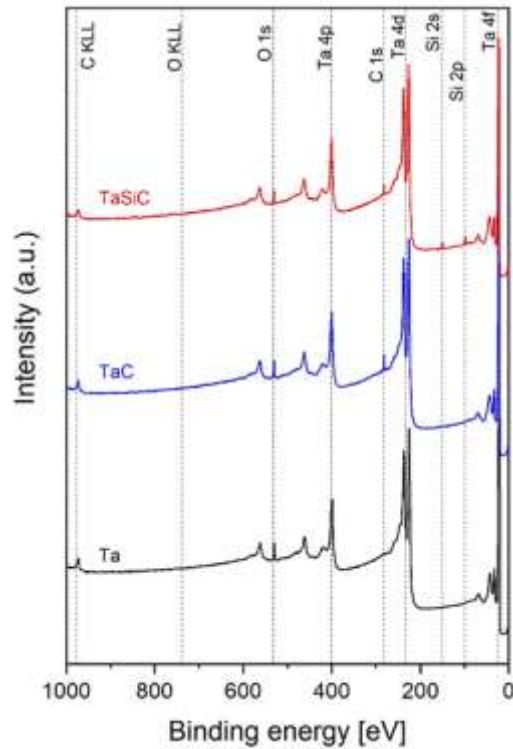
شکل (۳) تصویر FESEM از مقطع عرضی پوشش های Ta، TaC و TaSiC را نشان می‌دهد. اندازه‌گیری ضخامت پوشش‌های نشان می‌دهد که پوشش های Ta، TaC و TaSiC به ترتیب دارای ضخامت ۹۰۰، ۹۰۰ و ۹۶۰ نانومتر هستند. در تمام پوشش ها مشاهده می‌شود که ضخامت پوشش یکنواخت است.

در شکل (۳) به وضوح دیده می‌شود که پوشش Ta ساختاری ستونی از خود نشان می‌دهد در حالی که افزودن کربن سبب فشرده شدن ساختار شده و اثری از ساختار ستونی در پوشش TaC مشاهده نمی‌شود.

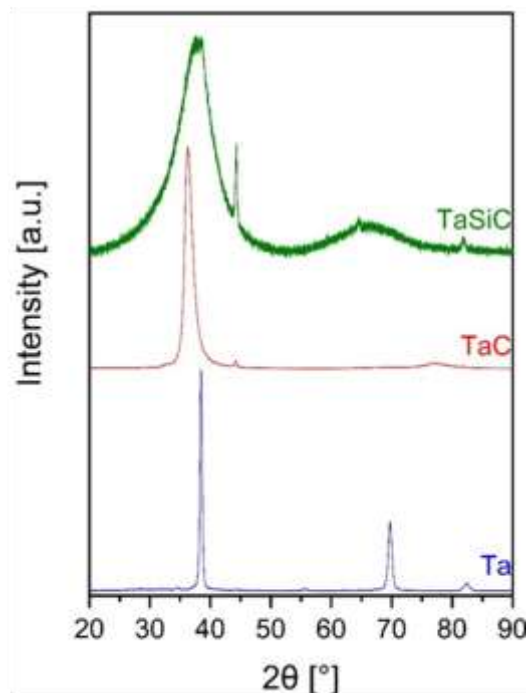
همچنین مشاهده می شود که افزودن سیلیسیم به پوشش TaC منجر به فشرده شدن بیشتر ساختار می شود. افزایش فشردگی پوشش اهمیت زیادی در خواص خوردگی دارد. یک پوشش فشرده میزان نفوذ محیط خورنده به درون ساختار خود و همچنین به زیرلایه را به حداقل می رساند. این امر از یک سو با کاهش سطح تماس پوشش با محیط خورنده و از سوی دیگری با کاهش میزان تماس زیرلایه با محلول خورنده افزایش مقاومت به خوردگی را به همراه دارد [۴۹، ۵۱].

شکل (۳) نتایج حاصل از مورفولوژی و توپوگرافی را نشان می دهد. همان گونه که مشاهده می شود سطح پوشش تانتالم پوشیده از دانه های کروی شکل است که میانگین اندازه آن ها حدود ۶۰ نانومتر است. این دانه ها زبری میانگین حدود ۲/۷۰ نانومتر را در پوشش ایجاد کرده اند.

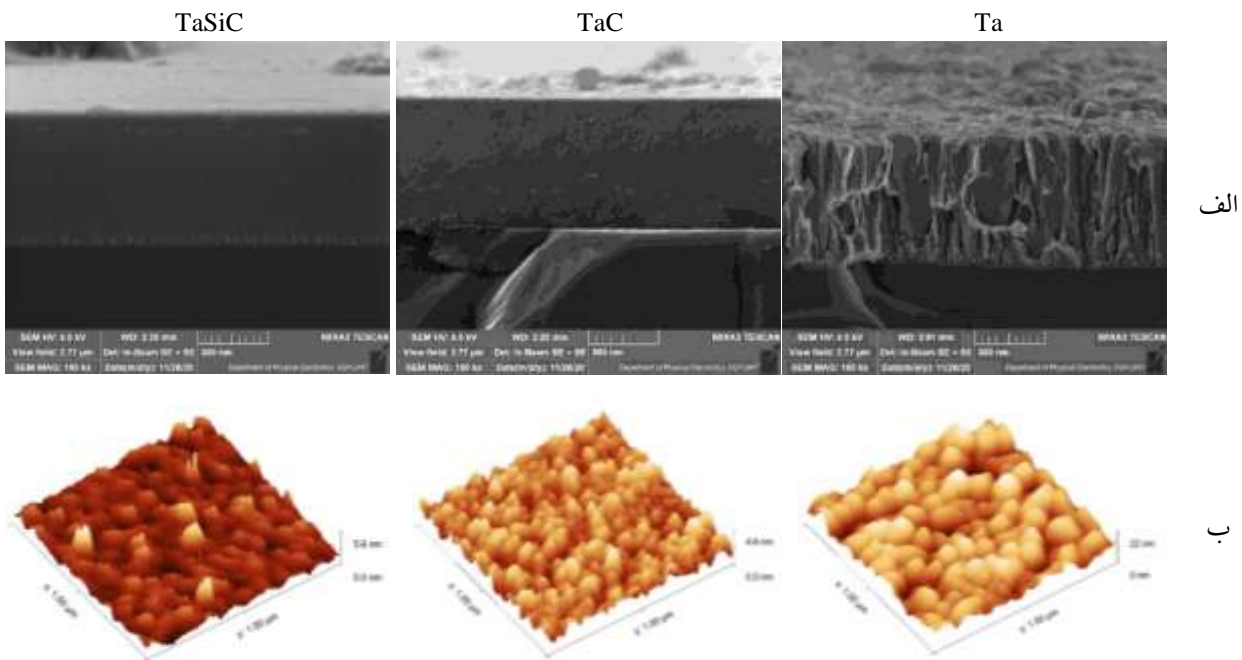
افزودن کربن به پوشش تانتالم سبب ریزتر شدن دانه ها در سطح پوشش TaC شده است به نحوی که میانگین اندازه دانه های کروی مشاهده شده در سطح به حدود ۳۰ نانومتر کاهش یافته است. همچنین زبری پوشش TaC به حدود ۰/۵۰ نانومتر کاهش یافته است. افزایش سیلیسیم به پوشش سبب کاهش بیشتر زبری سطح به حدود ۰/۴۱ نانومتر شده است و مورفولوژی سطح را از شکل دانه ای به شکلی تقریباً مسطح تبدیل کرده است. این نتایج نشان می دهد که تغییرات ساختاری در مقطع و سطح پوشش همخوانی خوبی باهم دارند. در این ارتباط انتظار می رود یک پوشش با ساختار ستونی زبری بیشتری در مقایسه با پوشش با ساختار فشرده از خود نشان دهد. همچنین در لایه نشانی به روش کندوپاش مگنترونی که عموماً شرایط غنی تعادلی حاکم است و فازهای شبه پایدار تشکیل می شوند، امکان ایجاد نظم کریستالی و تشکیل دانه های بزرگ برای یک سیستم تک عنصری نظیر پوشش Ta به مراتب آسان تر از یک سیستم دو و یا چند عنصری نظیر TaC و TaSiC است [۳۴].



شکل (۱): طیف کامل XPS از سطح اچ شده پوشش های Ta، TaC و TaSiC.



شکل (۲): الگوی پراش پرتو ایکس حاصل از پوشش های Ta، TaC و TaSiC.



شکل (۳): تصویر (الف) FESEM، (ب) AFM سه بعدی از سطح پوشش های Ta، TaC و TaSiC.

۲-۳- بررسی خواص مکانیکی پوشش ها

۳-۲-۱- تنش پسماند

تنش پسماند موجود در پوشش های Ta، TaC و TaSiC با اندازه گیری انحنای ویفر سیلیکونی پیش و پس از لایه نشانی و به کمک رابطه استونی^{۱۶} اندازه گیری شد [۱]. نتایج نشان داد که تنش پسماند در پوشش Ta از نوع کششی و مقدار آن حدود ۵/۰ گیگاپاسکال است، در حالی که تنش پسماند پوشش های TaC و TaSiC به صورت فشاری بوده و مقادیر آن ها به ترتیب حدود ۷/۰ و ۹/۰ گیگاپاسکال اندازه گیری شد. به بیان دیگر لایه نشانی پوشش Ta با تنش کششی همراه است در حالی که افزودن کربن به این پوشش سبب تغییر ماهیت تنش پسماند پوشش به فشاری می شود و افزودن سطحی به پوشش منجر به افزایش مقدار تنش فشاری می گردد.

عموماً تنش کششی موجود در پوشش حاصل از کندوپاش به سست سازی^{۱۷} مرزخانه ها [۳۵] و نیروی جاذبه بین فصل مشترک ستون ها [۳۶] نسبت داده می شود. در نقطه مقابل تنش فشاری در پوشش های کندوپاش شده با مکانیزم کوبش اتمی^{۱۸} شرح داده می شود [۳۵، ۳۷-۳۸]. در این مکانیزم بمباران پوشش در حال رشد توسط ذرات پراثری،

عامل تنش فشاری در پوشش های حاصل از کندوپاش است. بمباران سطح در حال رشد پوشش توسط ذرات پراثری سبب تولید عیوب نقطه ای در پوشش و اعوجاج شبکه شده [۳۵-۳۶] و همچنین فشردن ریزساختار [۳۹-۴۰] را به همراه دارد که هر دو عامل می توانند تنش فشاری به وجود آورند. لذا تغییرات تنش پسماند در پوشش ها را می توان به تغییر ساختار نسبت داد که خود وابسته به انرژی اتم های جذب سطحی شده در حین لایه نشانی است. همان طور که پیشتر بیان شد ساختار ستونی و وجود نیروی جاذبه بین فصل مشترک ستون ها منجر به ایجاد تنش پسماند کششی در پوشش می شود در حالی که ساختارهای فشرده عموماً با تنش پسماند فشاری همراه هستند. تصاویر مقطع عرضی پوشش در شکل (۳) به خوبی نشان می دهد که افزودن کربن و سیلیسیم به پوشش Ta منجر به فشردن ساختار می شود. با توجه به اینکه اتم های کربن و سیلیسیم از تارگت های مجزا به سطح زیر لایه می رسند می توان انرژی مضاعفی را به همراه داشته باشند و ساختار فشرده تری را سبب شوند.

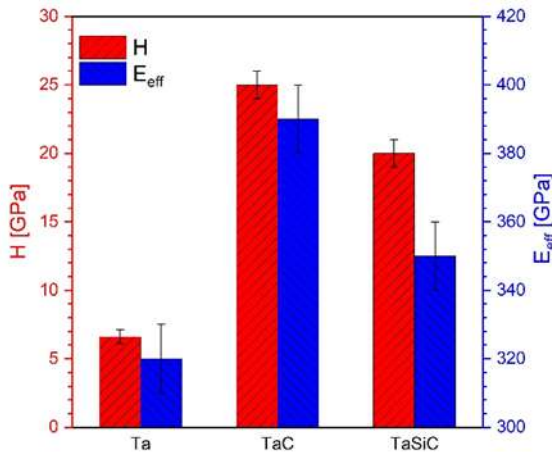
۳-۲-۲- سختی و مدول الاستیک

سختی (H) و مدول الاستیک مؤثر (E_{eff}) پوشش‌های مورد مطالعه توسط آزمون نانوفرورونده اندازه‌گیری شد. به منظور جلوگیری از اثرگذاری زایلای بر خواص مکانیکی پوشش‌ها، انتخاب بار در آزمون نانوفرورنده به نحوی صورت پذیرفت که بهترین عمق فرورونده کمتر از ۱۰ درصد ضخامت پوشش‌ها باشد. شکل (۴) مقادیر سختی و مدول الاستیک مؤثر به دست آمده از آزمون نانوفرورنده را نشان می‌دهد. مشاهده می‌شود که پوشش تانتالم خالص سختی حدود ۷ گیگاپاسکال از خود نشان می‌دهد که مشابه با مقدار گزارش شده برای پوشش تانتالم فاز α است [۴۱]. افزودن کربن به پوشش سبب افزایش بیش از سه برابری سختی پوشش (حدود ۲۵ گیگاپاسکال) می‌شود. در این

ارتباط سختی پوشش کاربید تانتالم به شدت وابسته به درصد کربن پوشش است. دو همکاران [۴۲]، نشان دادند که سختی پوشش کاربید تانتالم با حدود ۳۰ درصد اتمی کربن حدود ۲۲ گیگاپاسکال بوده و افزایش درصد کربن تا حدود ۵۵ درصد اتمی منجر به افزایش سختی تا ۳۶ گیگاپاسکال شده درحالی که افزایش بیشتر میزان کربن موجود در پوشش به حدود ۷۴ درصد اتمی منجر به کاهش سختی تا حدود ۱۵ گیگاپاسکال شده است. سختی پوشش TaC در پژوهش حاضر با حدود ۲۵ درصد اتمی کربن به دست آمده برای پوشش حاوی حدود ۳۰ درصد کربن در پژوهش دو همکاران است. این امر را می‌توان به روش متفاوت لایه‌نشانی در این دو پژوهش نسبت داد به نحوی که دو همکاران از روش کندوپاش واکنشی برای لایه‌نشانی استفاده کردند درحالی که پژوهش حاضر از روش کندوپاش غیر واکنشی جهت لایه‌نشانی استفاده کرده است. همچنین مقایسه سختی پوشش TaC با سختی پوشش لایه‌نشانی شده به روش CVD نشان می‌دهد که روش کندوپاش مگنترونی سختی بالاتری را می‌تواند فراهم می‌آورد. در این ارتباط گزارش شده است که سختی پوشش کاربید تانتالم در روش CVD بسته به دمای لایه‌نشانی بین ۵ تا ۲۲ گیگاپاسکال متغیر است که کمتر از سختی پوشش TaC در پژوهش حاضر

است [۴۳].

مشابه با سختی، مدول الاستیک پوشش کاربید تانتالم نیز به شدت وابسته به مقدار کربن موجود در پوشش است. مدول الاستیک پوشش TaC با حدود ۳۰ درصد اتمی کربن حدود ۲۵۸ گیگاپاسکال گزارش شده است که می‌تواند با افزایش مقدار کربن موجود در پوشش به حدود ۵۵ درصد اتمی تا حدود ۳۶۷ گیگاپاسکال افزایش یابد [۴۲]. مقدار اندازه‌گیری شده برای مدول الاستیک مؤثر پوشش TaC در پژوهش حاضر حدود ۳۹۰ گیگاپاسکال است که بزرگ‌تر از مقادیر گزارش شده برای پوشش تولید شده به روش کندوپاش مگنترونی (۳۶۷ گیگاپاسکال [۴۲]) و یا به روش CVD (۲۶۵ گیگاپاسکال [۴۳]) است.



شکل (۴): تغییرات سختی و مدول الاستیک مؤثر در پوشش‌های Ta, TaC و TaSiC.

۳-۳- بررسی رفتار خوردگی پوشش‌ها

۳-۳-۱- آزمون PDP

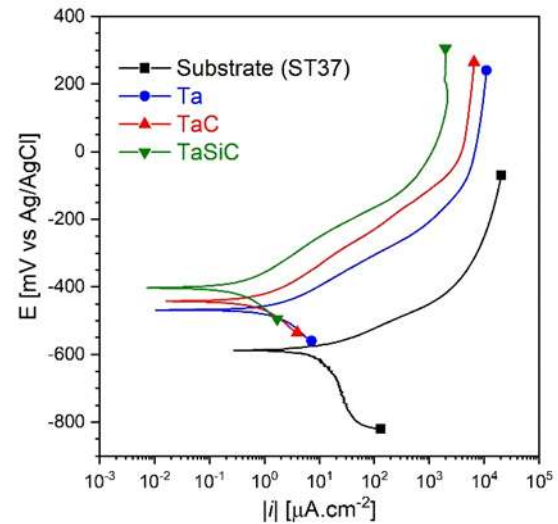
شکل (۵) منحنی‌های پلاریزاسیون فولاد ST37 بدون پوشش را در مقایسه با نمونه لایه‌نشانی شده با پوشش‌های Ta, TaC و TaSiC در محلول ۳/۵ درصد وزنی کلرید سدیم را نشان می‌دهد. مشاهده می‌شود که منحنی PDP نمونه‌های لایه‌نشانی شده به سمت بالا (پتانسیل‌های نجیب‌تر) و چپ (چگالی جریان‌های کمتر) جابجا شده است که به ترتیب نشان‌دهنده خنثی بودن بیشتر پوشش نسبت به زیرلایه و مقاومت به خوردگی بهتر پوشش از زیرلایه است.

است، تشکیل شود. این امر می‌تواند خوردگی شدید را به همراه داشته باشد، زیرا در این مناطق باید الکترون مورد نیاز برای واکنش کاتدی بر روی سطح وسیع کاتد (پوشش مجاور)، توسط سطح بسیار کمی از آنند (زیرلایه) تأمین شود [۴۶].

با بررسی جدول (۱) و مقایسه نرخ خوردگی پوشش‌های پایه تانتالم با زیرلایه ST37 مشاهده می‌شود که اعمال پوشش Ta، سبب کاهش چشم‌گیر نرخ خوردگی شده است. محاسبه بازده حفاظتی برای این پوشش نشان می‌دهد که پوشش Ta بازده حفاظتی حدود ۷۹ درصد را به همراه دارد. شایان‌ذکر است که پوشش تانتالم به دلیل لایه رویین سطحی خود به هیچ‌وجه تحت تأثیر محیط خورنده قرار نمی‌گیرد ولی با توجه به وجود عیب در پوشش، محلول خورنده می‌تواند به زیرلایه نفوذ کرده و خوردگی زیرلایه را سبب شود. لذا بازده حفاظتی در پوشش‌های پایه تانتالم بشدت وابسته به درصد تخلخل و عیوب موجود در پوشش است. همان‌طور که در شکل (۳) نشان داده شد، پوشش Ta دارای ساختار ستونی است لذا فاصله بین ستون‌ها می‌تواند مسیر مناسبی برای یون‌های خورنده موجود در محلول که سایزی کمتر از یک نانومتر دارند، باشد تا به سطح زیرلایه رسیده و خوردگی گالوانیک را سبب شوند.

افزودن کربن به پوشش تانتالم سبب فشرده شدن ساختار پوشش می‌شود، لذا انتظار می‌رود مسیرهای دسترسی محلول خورنده به زیرلایه در پوشش TaC کاهش یابد و بازده حفاظتی پوشش افزایش یابد. جدول (۱) که نرخ خوردگی پوشش TaC تقریباً نصف نرخ خوردگی پوشش Ta است. در واقع پوشش TaC بازده حفاظتی حدود ۹۰ درصد را برای زیرلایه ST37 به همراه آورده است. افزودن سیلیسیم می‌تواند کاهش بیشتر نرخ خوردگی را به همراه داشته باشد به نحوی که حضور سیلیسیم در پوشش TaSiC سبب شده است که نرخ خوردگی در مقایسه با پوشش TaC از ۰/۷۸ میکروآمپر بر سانتی‌متر مربع به حدود ۰/۳۵ میکروآمپر بر سانتی‌متر مربع کاهش یابد. این کاهش سبب شده است که بازده حفاظتی پوشش TaSiC به حدود ۹۶ درصد افزایش یابد. با توجه به اینکه پوشش TaSiC بالاترین بازده حفاظتی

به‌منظور بررسی دقیق‌تر، پارامترهای الکتروشیمیایی مانند پتانسیل خوردگی (E_{corr})، چگالی جریان خوردگی (i_{corr})، شیب تافل آنودی (β_a)، شیب تافل کاتدی (β_c)، مقاومت پلاریزاسیون (R_p) و بازده حفاظت (P_i) از طریق روش برون‌یابی تافل^{۱۹} و با استفاده از منحنی‌های PDP محاسبه و در جدول (۱) لیست شدند [۴۴-۴۵].



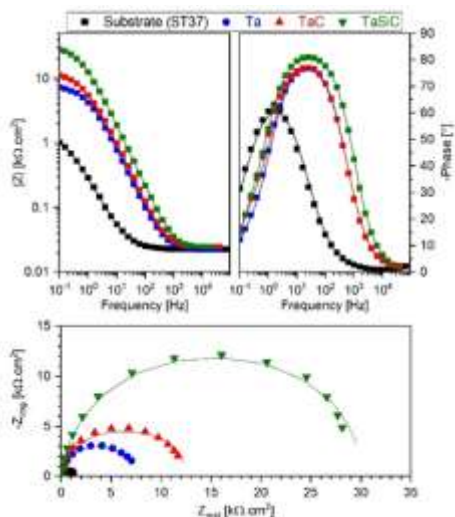
شکل (۵): منحنی‌های PDP مربوط فولاد ST37 بدون پوشش و با پوشش‌های Ta، TaC، TaSiC.

جدول (۱) نشان می‌دهد که پتانسیل خوردگی پوشش‌های پایه تانتالم نجیب‌تر از پتانسیل خوردگی زیرلایه ST37 است. همچنین با توجه به مقادیر پتانسیل خوردگی می‌توان بیان داشت که از نظر ترمودینامیکی استعداد به خوردگی در پوشش‌ها به ترتیب $TaSiC < TaC < Ta$ تغییر می‌کند. پتانسیل خوردگی نجیب‌تر پوشش‌های پایه تانتالم در مقایسه با زیرلایه را می‌توان به تشکیل یک لایه رویین نازک از جنس پنتوکسید تانتالم (Ta_2O_5) نسبت داد. این لایه رویین در برابر محلول‌ها، نفوذناپذیر است و از نظر الکتروشیمیایی ماهیتی خنثی دارد [۴۶]. یا توجه به اینکه پوشش‌های پایه تانتالم از لحاظ ترمودینامیکی تمایل به خوردگی کمتری نسبت به زیرلایه ST37 دارد، پوشش به صورت کاتدی از زیرلایه محافظت می‌کند. در این ارتباط زوج گالوانیک پوشش-زیرلایه که می‌تواند در محل حفرات راه‌باز و یا نقاطی که پوشش آسیب دیده و یا به طور موضعی جدا شده

بُد در پوشش های پایه تانتالم نزدیک به $\frac{\pi}{2}$ است که این امر نشان دهنده بروز رفتار خازنی در پوشش های پایه تانتالم است [۴۷-۴۹]. در رسم بُد، عموماً منطقه فرکانس بالا را به عیوب موضعی سطح، منطقه فرکانس متوسط را به فرآیندهای مرتبط با پوشش و منطقه فرکانس پایین را به فرآیندهایی که در فصل مشترک فلز / پوشش رخ می دهند ارتباط می دهند [۵۰].

خوردگی حفره ای به دلیل وجود عیوب و حفرات پوشش های PVD که مسیری برای نفوذ و رسیدن محلول خوردنده به زیر لایه را مهیا می کنند همواره به عنوان یکی از نکات مهمی است که باید در مطالعه خوردگی این پوشش ها توجه کرد. بسته به ماهیت، هندسه و درصد عیوب و حفرات و همچنین بسته به ماهیت و رفتار الکتروشیمیایی پوشش مورد مطالعه معمولاً نفوذ محلول خوردنده در پوشش های PVD توسط مدارهای الکتریکی مختلفی شبیه سازی می شود [۴۹، ۵۱].

در شکل (۷) دو مدار معادل جهت بررسی دقیق تر رفتار خوردگی فولاد ST38 و همچنین پوشش ها آورده شده است تا به کمک آن ها بتوان فصل مشترک محلول / نمونه را شبیه سازی و منحنی های EIS را آنالیز کرد.



شکل (۶): (الف) رسم بُد و (ب) رسم نایکوئیست برای فولاد ST37 بدون پوشش و با پوشش های Ta, TaC و TaSiC.

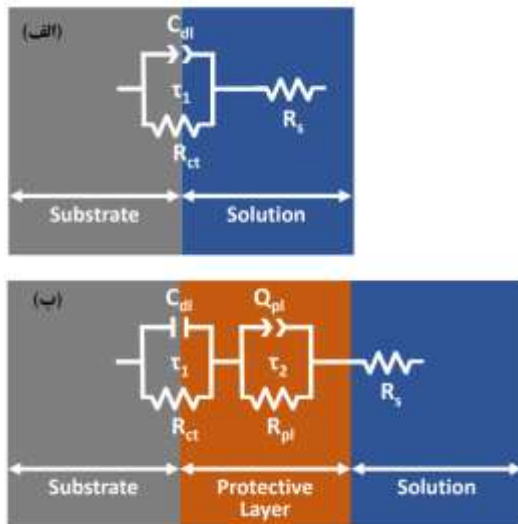
را در مقایسه با پوشش های Ta و TaC از خود نشان داده است می توان بیان داشت که ساختار این پوشش نسبت به دو پوشش دیگر فشرده تر بوده است و لذا عیوب راه به در کمتری در این پوشش وجود دارد. تصاویر FESEM از مقطع عرضی پوشش TaSiC در شکل (۳) می تواند چنین نتیجه گیری را تأیید کند.

شیب تافل پارامتری است که به طور مستقیم به مکانیزم خوردگی حاکم در سیستم مورد مطالعه وابسته است. مشاهده می شود که شیب تافل آندی و کاتدی برای تمام پوشش های مورد مطالعه در این پژوهش بسیار نزدیک به یکدیگر هستند لذا می توان بیان داشت که پوشش های Ta, TaC و TaSiC همگی از مکانیزم خوردگی یکسانی تبعیت می کنند. همان طور که پیشتر بیان شد در این پوشش ها شاهد خوردگی زیر لایه هستیم و پوشش به دلیل لایه روین سطحی خود رفتار نجیبی از خود نشان می دهد و دچار انحلال نمی شود. در بخش بعد و توسط آزمون EIS این موضوع به طور دقیق تر مورد ارزیابی قرار خواهد گرفت.

۳-۲-۳- آزمون EIS

خوردگی فولاد ST37 لایه نشانی شده با پوشش های پایه تانتالم به دلیل نفوذ محلول خوردنده و رسیدن آن به زیر لایه از طریق حفرات راه باز موجود در پوشش است. در این پژوهش جهت بررسی مکانیزم خوردگی حاکم در این سیستم و برای درک بیشتر پدیده خوردگی فولاد ST37 بدون و با پوشش پایه تانتالم از آزمون EIS کمک گرفته شد.

شکل (۶) رسم بُد^{۲۰} و رسم نایکوئیست^{۲۱} حاصل از آزمون EIS برای زیر لایه و پوشش های Ta, TaC و TaSiC را نشان می دهد. با توجه به رسم نایکوئیست می توان بیان داشت که امپدانس حقیقی در هر سه زیر لایه لایه نشانی شده با پوشش های پایه تانتالم به مراتب بیشتر از فولاد ST37 است. لذا همانند با نتایج به دست آمده از آزمون PDP، می توان بیان داشت که اعمال پوشش پایه تانتالم سبب شد ه است که مقاومت به خوردگی فولاد ST37 بشدت افزایش یابد. همچنین شکل (۶) نشان می دهد که زاویه بیشینه فاز در رسم



شکل (۴): مدار معادل مورد استفاده برای آنالیز داده‌های EIS مربوط به فولاد ST37 (الف) بدون پوشش (ب) با پوشش پایه تانتالم.

مشاهده می‌شود که مدار معادل مورد استفاده برای آنالیز خوردگی پوشش‌های Ta, TaC و TaSiC یکسان است، لذا می‌توان بیان داشت که مکانیزم خوردگی حاکم در این پوشش‌ها نیز یکسان است. این نتیجه با نتیجه‌ای که پیشتر از مقایسه پارامترهای β_a و β_c حاصل از آزمون پلاریزاسیون گرفته شده بود در تطابق است.

داده‌های حاصل از آزمون EIS به کمک مدارهای معادل شکل (۷) و با استفاده از نرم افزار Zview/Zplot [۵۲] آنالیز شدند. در شکل (۶) نتایج عملی به دست آمده از آزمون EIS به صورت نقطه و داده‌های برازش شده به صورت خط رسم شده‌اند که مشاهده می‌شود که تطابق خوبی بین داده‌های به دست آمده از آزمایش و داده‌های برازش شده برقرار است. نتایج حاصل از آنالیز EIS و مقادیر متناظر با هر عنصر در این مدار معادل برای نمونه‌های مختلف در جدول (۲) آورده شده‌اند.

پژوهشگران نشان داده‌اند که می‌توان ارتباط مستقیمی بین نرخ خوردگی و اطلاعات به دست آمده از آنالیز EIS برقرار کرد، اما تاکنون معیارهای مختلفی توسط محققین گوناگون انتخاب شده است. به طور کلی بر اساس رابطه (۲) که به رابطه استرن-گیری^{۲۷} معروف است، نرخ خوردگی یک فلز در شرایط خوردگی آزاد نسبت عکس با مقاومت پلاریزاسیون (R_p) دارد:

شکل (۷-الف) مدار معادل رندلر^{۲۲} را که از آن عموماً برای آنالیز خوردگی فولاد کربنی استفاده می‌شود را نشان می‌دهد و شکل (۷-ب) مدار معادل مورد استفاده برای آنالیز مکانیزم خوردگی نمونه‌های پوشش‌دار را نشان می‌دهد. در این مدارها R_s مقاومت جبران نشده^{۲۳} محلول بین الکترود مرجع و الکترود کاری و C_{dl} ظرفیت خازنی لایه دوگانه الکتریکی (EDL)^{۲۴}، R_{ct} مقاومت انتقال بار و Q_{pl} ظرفیت خازنی پوشش محافظ، R_{pl} مقاومت پوشش محافظ است. مدار معادل در شکل (۷-الف) دارای یک ثابت زمانی^{۲۵} $\tau_1 = C_{dl}R_{ct}$ است که به مقاومت انتقال بار و ظرفیت خازنی لایه دوگانه الکتریکی نسبت داده می‌شود در حالی که مدار شکل (۷-ب) دارای و ثابت زمانی است. ثابت زمانی $\tau_1 = C_{dl}R_{ct}$ همبسته با منطقه فرکانس پایین که مشابه قسمت الف به مقاومت انتقال بار و ظرفیت خازنی لایه دوگانه الکتریکی نسبت داده می‌شود و ثابت زمانی $\tau_2 = Q_{pl}R_{pl}$ همبسته با منطقه فرکانس بالا که به فیلم محافظ سطحی و مقاومت محلول موجود در حفرات این فیلم نسبت داده می‌شود. در این مطالعات به علت وجود انحراف از رفتار خازنی ایده آل در سیستم، از یک عنصر فازی ثابت (CPE)^{۲۶} به جای خازن استفاده می‌شود. امپدانس CPE توسط رابطه (۱) بیان می‌شود:

$$Z \quad (1)$$

در این رابطه Y_0 و n اعداد ثابت هستند، $j = \sqrt{-1}$ و ω فرکانس زاویه‌ای است.

خوردگی استفاده کرد. با توجه به مدارهای معادل موجود در این پژوهش، مقاومت پلاریزاسیون در فرکانس صفر (R_p) برابر با مجموع مقاومت های R_s ، R_{dl} و R_{pl} است. در این ارتباط مقدار R_p برای زیرلایه و پوشش های مورد مطالعه محاسبه شده و در جدول (۲) آورده شده است. جدول (۲) نشان می دهد که نتایج به دست آمده با نتایج آزمون پلاریزاسیون همخوانی دارد و تمام پوشش های مورد مطالعه مقاومت پلاریزاسیون بالاتری در مقایسه با زیرلایه از خود نشان داده اند. از سوی دیگر مقایسه پوشش ها با یکدیگر نشان می دهد که به ترتیب $Ta < TaC < TaSiC$ افزایش مقاومت پلاریزاسیون و به عبارتی مقاومت به خوردگی در پوشش ها مشاهده می گردد.

$$R \quad (2)$$

با این وجود اینکه این رابطه به طور کامل صحیح نیست و نیاز به ضرایب تصحیحی دارد، ولی می توان بیان داشت که جریان خوردگی بشدت زیاد وابسته به عکس R_p و با شدتی کمتر وابسته به ضرایب تافل آندی و کاتدی است. لذا عکس مقاومت پلاریزاسیون را می توان به عنوان معیاری مناسب جهت پیش بینی نرخ خوردگی به کار گرفت. آزمون EIS یکی از بهترین ابزارهای موجود برای تعیین R_p و در نتیجه نرخ خوردگی است. در این ارتباط مطالعات نشان داده است که مقاومت پلاریزاسیون در واقع مقاومت در فرکانس صفر بوده و از م می توان از آن به عنوان معیار مقاومت

جدول (۱): پارامترهای الکتروشیمیایی به دست آمده از منحنی های پلاریزاسیون برای فولاد ST37 بدون پوشش و با پوشش های Ta، TaC و TaSiC

P _i (%)	R _p (kΩ.cm ²)	β _c (mV)	β _a (mV)	i _{corr} (μA.cm ⁻²)	E _{corr} (mV vs. Ag/AgCl)	پوشش
-	۵۸/۲	۲۰۱	۶۱	۹۰/۷	-۵۹۱	ST37
۷۸/۹	۳۳/۱۴	۱۳۵	۹۲	۶۷/۱	-۴۷۱	Ta
۹۰/۱	۱۳/۳۱	۱۲۵	۱۰۱	۷۸/۰	-۴۴۵	TaC
۹۵/۵	۴۰/۶۸	۱۳۵	۹۳	۴۰/۰	-۴۰۲	TaSiC

جدول (۲): پارامترهای الکتروشیمیایی به دست آمده از آزمون EIS برای فولاد ST37 بدون پوشش و با پوشش های Ta، TaC و TaSiC

R _p (kΩ.cm ²)	χ ² (× 10 ³)	R _{pl} (kΩ.cm ²)	n _{pl}	C _{pl} (μF.s ⁿ⁻¹ .cm ⁻²)	R _{ct} (kΩ.cm ²)	C _{dl} (μF.s ⁿ⁻¹ .cm ⁻²)	R _s (Ω.cm ²)	
۱/۴	۵/۴	-	-	-	۱/۴	۷۷۵/۶	۲۲/۷	ST37
۸/۰	۱/۴	۶/۰	۰/۹۲	۲۹/۹	۲/۰	۴۴۹/۷	۲۳/۷	Ta
۱۲/۶	۴/۰	۷/۷	۰/۹۱	۲۶/۲	۴/۸	۱۸۰/۱	۲۴/۴	TaC
۳۰/۱	۱/۶	۱۸/۲	۰/۹۳	۱۲/۹	۱۱/۹	۶۷/۰	۲۴/۱	TaSiC

پوشش TaSiC شد.

۴- نتیجه گیری

۲ - پوشش Ta ساختار کربیدتالی تانتالم α و پوشش TaC ساختار کربیدتالی TaC_{0.6} از خود نشان دادند درحالی که الگوی پراش پرتو ایکس پوشش TaSiC فقط از دو پیک بسط یافته تشکیل شده بود که نشان دهنده ماهیت شبه آمورف پوشش و نظم کم دامنه اتم های تشکیل دهنده آن است.

۳ - رئی ساختار پوشش Ta به صورت ستونی و حاوی تنش پسماند کششی بود درحالی که افزودن کربن و سیلیسیم به پوشش تانتالم سبب فشردگی ساختار و تغیر ماهیت تنش پسماند از کششی به فشاری شد. پوشش

پوشش های Ta، TaC و TaSiC در این پژوهش با روش کندوپاش مگنترونی غیر واکنشی روی لاینشانی شدند. بر اساس تلفته های ارائه شده در این پژوهش می توان بطن داشت که:

۱ - افزودن کربن از طریق یک تارگت کربن در حین لاینشانی پوشش تانتالم منجر به مشارکت حدود ۲۶ درصد اتمی کربن در پوشش TaC شد. همچنین استفاده هم زمان از تارگت کربن و تارگت سیلیسیم در حین لاینشانی پوشش تانتالم سبب مشارکت حدود ۲۰ درصد اتمی کربن و ۱۸ درصد اتمی سیلیسیم در

[4] D. E. J. Talbot & J. D. R. Talbot, "Corrosion Science and Technology", Second Edition, CRC Press, 2007.

[5] P. J. Kelly & R. D. Arnell, "Magnetron sputtering: a review of recent developments and applications", Vacuum, vol. 56, pp. 159-172, 2000.

[6] C. Petrogalli, L. Montesano, M. Gelfi, G. M. La Vecchia & L. Solazzi, "Tribological and corrosion behavior of CrN coatings: Roles of substrate and deposition defects", Surface and Coatings Technology, vol. 258, pp. 878-885, 2014.

[7] S. S. Firouzabadi, K. Dehghani, M. Naderi & F. Mahboubi, "Numerical investigation of sputtering power effect on nano-tribological properties of tantalum-nitride film using molecular dynamics simulation", Applied Surface Science, vol. 367, pp. 197-204, 2016.

[8] R. Gago, M. Vinnichenko, R. Hübner & A. Redondo-Cubero, "Bonding structure and morphology of chromium oxide films grown by pulsed-DC reactive magnetron sputter deposition", Journal of Alloys and Compounds, vol. 672, pp. 529-535, 2016.

[9] H. Gao, Y. Li, C. Li, F. Ma, Z. Song & K. Xu, "Tuning the electronic properties in TaN_x/Ag nanocomposite thin films", RSC Advances, vol. 6, pp. 30998-31004, 2016.

[10] N. Srinatha, Y. S. No, V. B. Kamble, S. Chakravarty, N. Suriyamurthy, B. Angadi, A. M. Umarji & W. K. Choi, "Effect of RF power on the structural, optical and gas sensing properties of RF-sputtered Al doped ZnO thin films", RSC Advances, vol. 6, pp. 9779-9788, 2016.

[11] D. Zheng, J. Xiong, P. Guo, S. Wang & H. Gu, "AlN-based film buck acoustic resonator operated in shear mode for detection of carcinoembryonic antigens", RSC Advances, vol. 6, pp. 4908-4913, 2016.

[12] G. Tourillon, "Electrochemically Synthesized Co and Fe Nanowires and Nanotubes", Electrochemical and Solid-State Letters, vol. 3, pp. 20, 1999.

[13] A. I. H. Committee, "Properties and Selection: Nonferrous Alloys and Special-Purpose Materials", ASM International, 1990.

[14] L. Gladczuk, A. Patel, C. Singh Paur & M. Sosnowski, "Tantalum films for protective coatings of steel", Thin Solid Films, vol. 467, pp. 150-157, 2004.

Ta بهترین زبری سطحی و پوشش TaSiC کمترین زبری سطحی را از خود نشان دادند.

۴ - افزودن کربن به پوشش Ta سبب افزایش سختی از ۶/۶ گئیگاپاسکال به حدود ۲۵ گئیگاپاسکال و افزایش مدول الاستیک مؤثر از ۳۲۰ به ۳۹۰ گئیگاپاسکال در پوشش TaC شد. ولی افزودن سطحی به پوشش TaC سبب کاهش سختی و مدول الاستیک به ترتیب به مقادیر ۲۰ و ۳۵۰ گئیگاپاسکال شد.

۵ - مطالعات خوردگی نشان داد که میزان تخلخل و عیب موجود در پوشش های پای تانتالم نقش تعیین کننده در مقاومت به خوردگی نهایی پوشش دارد. در این ارتباط پوشش TaSiC با توجه به ساختار فشرده خود بهترین مقاومت به خوردگی و پوشش Ta با توجه به ساختار غنی ستونی خود کمترین مقاومت به خوردگی را از خود نشان دادند.

۵- تشکر و قدردانی

نویسندگان بابت حمایت های صورت گرفته در راستای انجام این پژوهش، از دانشگاه حکیم سبزواری و دانشگاه ماساریک کشور جمهوری چک تشکر می کنند.

۶- مراجع

[۱] علیخاه‌ای، م، محبوبی، ف، و موسوی خوبی، س. (۱۳۹۷). بررسی رفتار خوردگی پوشش تانتالم لای نای نشانی شده به روش کندوپاش مگنترونی. فرآیندهای نوین در مهندسی مواد (مهندسی مواد مجلری)، دوره ۱۲، شماره ۲، (پلیپی ۴۵)، صفحه ۱۵۱-۱۳۹.

[۲] علیخاه‌ای، م، بنیلا، م، و مری‌واقفی، س. (۱۳۹۲). تشکلی و بررسی اثر درصد CNT بر رفتار خوردگی پوشش الکترولس کامپوزیتی Ni-P-CNT. فرآیندهای نوین در مهندسی مواد (مهندسی مواد مجلری)، دوره ۷، شماره ۳، (پلیپی ۲۶)، صفحه ۳۸-۳۱.

[۳] سلیمانی گیلکجانی، ر، محبوبی، ف، و علیخاه‌ای، م. (۱۳۹۳). بررسی رفتار خوردگی و تریبولوژیکی پوشش الکترولس نانو کامپوزیتی Ni-P-SiC اعمال شده روی سطح آلومینم Al6061. فرآیندهای نوین در مهندسی مواد (مهندسی مواد مجلری)، دوره ۸، شماره ۲، (پلیپی ۲۲۹)، صفحه ۱۲۱-۱۱۳.

- [25] A. M. G. Tavares, W. S. Ramos, J. C. G. De Blas, E. S. N. Lopes, R. Caram, W. W. Batista & S. A. Souza, "Influence of Si addition on the microstructure and mechanical properties of Ti-35Nb alloy for applications in orthopedic implants", *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials*, vol. 51, pp. 74-87, 2015.
- [26] C. H. Lin & J. G. Duh, "Electrochemical impedance spectroscopy (EIS) study on corrosion performance of CrAlSiN coated steels in 3.5wt.% NaCl solution", *Surface and Coatings Technology*, vol. 204, pp. 784-787, 2009.
- [27] X. Cui, G. Jin, J. Hao, J. Li & T. Guo, "The influences of Si content on biocompatibility and corrosion resistance of Zr-Si-N films", *Surface and Coatings Technology*, vol. 228, pp. S524-S528, 2013.
- [28] J. E. Krzanowski & J. Wormwood, "Microstructure and mechanical properties of Mo-Si-C and Zr-Si-C thin films: Compositional routes for film densification and hardness enhancement", *Surface and Coatings Technology*, vol. 201, pp. 2942-2952, 2006.
- [29] S. Y. Lee, B. Kim, S. D. Kim, G. Kim & Y. S. Hong, "Effect of Si doping on the wear properties of CrN coatings synthesized by unbalanced magnetron sputtering", *Thin Solid Films*, vol. 506-507, pp. 192-196, 2006.
- [30] L. Wang, L. Shi, J. Chen, Z. Shi, L. Ren & Y. Wang, "Biocompatibility of Si-incorporated TiO₂ film prepared by micro-arc oxidation", *Materials Letters*, vol. 116, pp. 35-38, 2014.
- [31] P. Trivedi, P. Gupta, S. Srivastava, R. Jayaganthan, R. Chandra & P. Roy, "Characterization and in vitro biocompatibility study of Ti-Si-N nanocomposite coatings developed by using physical vapor deposition", *Applied Surface Science*, vol. 293, pp. 143-150, 2014.
- [32] W. C. Oliver & G. M. Pharr, "An improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments", *Journal of Materials Research*, vol. 7, pp. 1564-1583, 1992.
- [33] M. Alishahi, S. Mirzaei, P. Souček, L. Zábranský, V. Buršíková, M. Stupavská, V. Peřina, K. Balázs, Z. Czigány & P. Vašina, "Evolution of structure and mechanical properties of hard yet fracture resistant W-B-C coatings with varying C/W ratio", *Surface and Coatings Technology*, vol. 340, pp. 103-111, 2018.
- [15] S. Lee, D. Windover, M. Audino, D. Matson & E. McClanahan, "High-rate sputter deposited tantalum coating on steel for wear and erosion mitigation", *Surface and Coatings Technology*, vol. 149, pp. 62-69, 2002.
- [16] H. Ren, "Ion assisted magnetron sputtering of tantalum thin film deposition and characterization", Ph.D thesis, New Jersey Institute of Technology, 2007.
- [17] S. Myers, J. Lin, R. M. Souza, W. D. Sproul & J. J. Moore, "The β to α phase transition of tantalum coatings deposited by modulated pulsed power magnetron sputtering", *Surface and Coatings Technology*, vol. 214, pp. 38-45, 2013.
- [18] S. Du, M. Wen, L. Yang, P. Ren, Q. Meng, K. Zhang & W. Zheng, "Structural, hardness and toughness evolution in Si-incorporated TaC films", *Ceramics International*, vol. 44, pp. 9318-9325, 2018.
- [19] K. Tillmann, A. Thust, A. Gerber, M. P. Weides & K. Urban, "Atomic Structure of [beta]-Tantalum Nanocrystallites", *Microscopy and Microanalysis*, vol. 11, pp. 534-544, 2005.
- [20] M. M. Esmaeili, M. Mahmoodi & R. Imani, "Tantalum carbide coating on Ti-6Al-4V by electron beam physical vapor deposition method: Study of corrosion and biocompatibility behavior", *International Journal of Applied Ceramic Technology*, vol. 14, pp. 374-382, 2017.
- [21] A. Poladi, H. R. Mohammadian Semnani, E. Emadoddin, F. Mahboubi & H. R. Ghomi, "Wettability and Biocompatibility of TaC_x Films Deposited on AISI316L Stainless Steel: Effect of Methane Concentration", *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials*, vol. pp. 2019.
- [22] H. Zhao & F. Ye, "Effect of Si-incorporation on the structure, mechanical, tribological and corrosion properties of WSiN coatings", *Applied Surface Science*, vol. 356, pp. 958-966, 2015.
- [23] D. Yang, H. Chen, Y. Ye, C. Wang, H. Zhao & D. Gong, "Doping silicon to enhance the anti-corrosion and anti-wear abilities of chromium nitride coating in seawater", *Surface Topography: Metrology and Properties*, vol. 6, pp. 044001, 2018.
- [24] A. M. G. Tavares, B. S. Fernandes, S. A. Souza, W. W. Batista, F. G. C. Cunha, R. Landers & M. C. S. S. Macedo, "The addition of Si to the Ti-35Nb alloy and its effect on the corrosion resistance, when applied to biomedical materials", *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 591, pp. 91-99, 2014.

- [44] E. McCafferty, "Validation of corrosion rates measured by the Tafel extrapolation method", *Corrosion Science*, vol. 47, pp. 3202-3215, 2005.
- [45] S. Pugal Mani, A. Srinivasan & N. Rajendran, "Effect of nitrides on the corrosion behaviour of 316L SS bipolar plates for Proton Exchange Membrane Fuel Cell (PEMFC)", *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 40, pp. 3359-3369, 2015.
- [46] M. Alishahi, F. Mahboubi, S. M. Mousavi Khoie, M. Aparicio, R. Hübner, F. Soldera & R. Gago, "Electrochemical behavior of nanocrystalline Ta/TaN multilayer on 316L stainless steel: Novel bipolar plates for proton exchange membrane fuel-cells", *Journal of Power Sources*, vol. 322, pp. 1-9, 2016.
- [47] S. Maeng, L. Axe, T. A. Tyson, L. Gladczuk & M. Sosnowski, "Corrosion behaviour of magnetron sputtered α - and β -Ta coatings on AISI 4340 steel as a function of coating thickness", *Corrosion Science*, vol. 48, pp. 2154-2171, 2006.
- [48] A. Robin, "Corrosion behaviour of tantalum in sodium hydroxide solutions", *Journal of Applied Electrochemistry*, vol. 33, pp. 37-42, 2003.
- [49] C. Liu, Q. Bi, A. Leyland & A. Matthews, "An electrochemical impedance spectroscopy study of the corrosion behaviour of PVD coated steels in 0.5 N NaCl aqueous solution: Part I. Establishment of equivalent circuits for EIS data modelling", *Corrosion Science*, vol. 45, pp. 1243-1256, 2003.
- [50] 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, pp. 380-384, 2013.
- [51] C. Liu, Q. Bi, A. Leyland & A. Matthews, "An electrochemical impedance spectroscopy study of the corrosion behaviour of PVD coated steels in 0.5 N NaCl aqueous solution: Part II.: EIS interpretation of corrosion behaviour", *Corrosion Science*, vol. 45, pp. 1257-1273, 2003.
- [52] V. Schnabel, J. Bednarcik, D. Music, T. Pazur, C. Hostert & J. M. Schneider, "Temperature-Induced Short-Range Order Changes in Co67B33 Glassy Thin Films and Elastic Limit Implications", *Materials Research Letters*, vol. 3, pp. 82-87, 2015.
- [34] J. E. Krzanowski, "Phase formation and phase separation in multiphase thin film hard coatings", *Surface and Coatings Technology*, vol. 188-189, pp. 376-383, 2004.
- [35] H. Windischmann, "Intrinsic stress in sputter-deposited thin films", *Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences*, vol. 17, pp. 547-596, 1992.
- [36] G. Abadias, W. P. Leroy, S. Mahieu & D. Depla, "Influence of particle and energy flux on stress and texture development in magnetron sputtered TiN films", *Journal of Physics D: Applied Physics*, vol. 46, pp. 055301, 2013.
- [37] F. M. D'Heurle, "Aluminum films deposited by rf sputtering", *Metallurgical and Materials Transactions B*, vol. 1, pp. 725-732, 1970.
- [38] G. Abadias, L. E. Koutsokeras, P. Guerin & P. Patsalas, "Stress evolution in magnetron sputtered Ti-Zr-N and Ti-Ta-N films studied by in situ wafer curvature: Role of energetic particles", *Thin Solid Films*, vol. 518, pp. 1532-1537, 2009.
- [39] D. M. Mattox, "Handbook of physical vapor deposition (PVD) processing film formation, adhesion, surface preparation and contamination control", Noyes Publications, Westwood, N.J., 1998.
- [40] Y. G. Shen, Y. W. Mai, D. R. McKenzie, Q. C. Zhang, W. D. McFall & W. E. McBride, "Composition, residual stress, and structural properties of thin tungsten nitride films deposited by reactive magnetron sputtering", *Journal of Applied Physics*, vol. 88, pp. 1380, 2000.
- [41] D. Bernoulli, U. Müller, M. Schwarzenberger, R. Hauert & R. Spolenak, "Magnetron sputter deposited tantalum and tantalum nitride thin films: An analysis of phase, hardness and composition", *Thin Solid Films*, vol. 548, pp. 157-161, 2013.
- [42] S. Du, K. Zhang, M. Wen, Y. Qin, R. Li, H. Jin, X. Bao, P. Ren & W. Zheng, "Optimizing the tribological behavior of tantalum carbide coating for the bearing in total hip joint replacement", *Vacuum*, vol. 150, pp. 222-231, 2018.
- [43] Y. Long, A. Javed, J. Chen, Z.-K. Chen & X. Xiong, "The effect of deposition temperature on the microstructure and mechanical properties of TaC coatings", *Materials Letters*, vol. 121, pp. 202-205, 2014.

۶- پی نوشت

- | | |
|---|---------------------------------|
| [1] Magnetron Sputtering Deposition | [15] Photo-Peaks |
| [2] Physical Vapor Deposition | [16] Stoney Equation |
| [3] Du et al | [17] Relaxation |
| [4] Transition Metal Carbide | [18] Atomic Peening Mechanism |
| [5] Target | [19] Tafel Extrapolation Method |
| [6] Field-Emission Scanning Electron Microscopy | [20] Bode |
| [7] Atomic Force Microscopy | [21] Nyquist |
| [8] X-Ray Diffraction | [22] Randles |
| [9] Nanoindentation | [23] Uncompensated Resistance |
| [10] Potentiodynamic Polarization | [24] Electrical Double Layer |
| [11] Electrochemical Impedance Spectroscopy | [25] Time Constant |
| [12] Non-Reactive | [26] Constant Phase Element |
| [13] Berkovich | [27] Stern-Geary Equation |
| [14] Oliver and Pharr Model | |