

سنتر، ارزیابی خواص و سازوکار جدایش پوشش کربونیتريد تیتانیم ایجادشده روی سطح آلیاژ Ti-6Al-4V به روش نیتروژن-کربن دهی محفظه‌ای

محمود شریفی‌تبار

گروه مهندسی مواد، دانشگاه سیستان و بلوچستان

(دریافت مقاله: ۹۷/۰۴/۱۵ - پذیرش مقاله: ۹۸/۰۲/۱۷)

چکیده

در این پژوهش پوشش کربونیتريد تیتانیم روی سطح آلیاژ Ti-6Al-4V به روش نیتروژن-کربن دهی نشانده شد و سازوکار جدایش پوشش از زیرلایه مورد بررسی قرار گرفت. به این منظور نمونه‌های مکعبی از آلیاژ مدنظر درون محفظه حاوی گرافیت جاسازی شد و مجموعه درون کوره تیوبی حاوی گاز نیتروژن قرار گرفت. پس از سنتر پوشش در دماهای ۱۲۰۰ تا ۱۴۰۰ سانتی‌گراد و زمان‌های ۲۰، ۴۰ و ۶۰ دقیقه، بررسی‌های ساختاری با استفاده از پراش سنخ اشعه ایکس و رامان و ریزساختاری با استفاده از میکروسکوپ الکترونی روبشی مجهز به طیف‌سنج تفکیک انرژی (EDS) انجام شد. همچنین، تاثیر حضور پوشش بر مقاومت به خوردگی آلیاژ در محلول آبی حاوی ۵/۲ مول اسید کلریدریک، ۳/۲ مول اسید نیتریک و ۳/۲ مول اسید فلوریدریک بررسی شد. نتایج نشان داد بیش‌ترین ضخامت پوشش کربونیتريد تیتانیم ایجادشده در دمای ۱۴۰۰ سانتی‌گراد و زمان ۶۰ دقیقه در حدود ۵۰ میکرومتر بود. با افزایش دمای سنتر احتمال جدایش پوشش از زمینه بیش‌تر شد که این پدیده به حضور لایه غنی از آلومینیوم در فصل مشترک پوشش و زیرلایه و در نتیجه تشکیل فازهای ترد مانند Ti_3Al و همچنین اختلاف ضریب انبساط حرارتی پوشش و زیرلایه مرتبط بود. نتایج آزمون خوردگی نشان داد که تشکیل لایه کربونیتريد تیتانیم سبب کاهش سرعت خوردگی آلیاژ Ti-6Al-4V از $130 \text{ g.m}^{-2}.\text{min}^{-1}$ برای نمونه بدون پوشش به حدود $10 \text{ g.m}^{-2}.\text{min}^{-1}$ شد.

واژه‌های کلیدی: فرایند نیتروژن-کربن دهی محفظه‌ای، پوشش کربونیتريد تیتانیم، آلیاژ Ti-6Al-4V، مکانیسم جدایش، مقاومت به خوردگی.

Synthesis and Evaluation of Properties and Detachment Mechanism of Ti(C,N) Coatings Produced on the Surface of Ti-6Al-4V Alloy by Pack Nitro-Carburizing Process

Mahmood Sharifitabar

Department of Materials Engineering, University of Sistan and Baluchestan

(Received 6 July 2018, accepted 7 May 2019)

Abstract

In this research, titanium carbo-nitride coatings were synthesized on the surface of Ti-6Al-4V alloy by nitro-carburizing route and the detachment mechanism of the coatings were investigated. For this purpose, rectangular blocks were embedded in a carbon containing graphite cup. Then, the cup was placed in a tubular furnace containing nitrogen gas. After coating in different temperatures between 1200 and 1400 °C for 20 to 60 min soaking times, structure and microstructure of the coatings were investigated by X-ray diffraction, Raman analysis and scanning electron microscope equipped with energy dispersive spectroscopy (EDS). Moreover, the effect of coatings on the corrosion resistance of the alloy in an aqueous solution containing 5.2 mol HCl, 3.2 mol HNO₃ and 3.2 mol HF was investigated. Results showed that the maximum thickness of the titanium carbo-nitride coating for the sample treated at 1400 °C for 60 min was about 50 μm. However, the possibility of coating detachment increased with increasing the coating temperature. It was due to the formation of Al-rich layer at the interface of the coating and the substrate and the formation of Ti₃Al brittle phases, as well as the difference between the thermal expansion coefficient of the coating and the substrate. Corrosion test results showed that the formation of the coatings decreased the corrosion rate of the Ti-6Al-4V alloy from $130 \text{ g.m}^{-2}.\text{min}^{-1}$ for the bare alloy to $10 \text{ g.m}^{-2}.\text{min}^{-1}$.

Keywords: Pack nitro-carburizing process; Ti(C, N) coating; Ti-6Al-4V alloy; Detachment mechanism; Corrosion resistance.

E-mail of Corresponding author: msharifitabar@eng.usb.ac.ir.

مقدمه

آلیاژ تیتانیم Ti-6Al-4V به دلیل خواص منحصر به فرد خود از جمله نسبت استحکام به وزن بالا، مقاومت به خوردگی و زیست سازگاری در صنایع مختلف مانند هوافضا، خودرو سازی، شیمیایی و پزشکی مورد استفاده قرار می گیرد [۱ و ۲]. اما، مقاومت به سایش پایین این آلیاژ سبب محدودیت کاربرد آن در شرایط سایشی شده است [۳]. لذا تحقیقات گسترده ای برای بهبود خواص سطحی این آلیاژ از طریق ایجاد پوشش های مقاوم به سایش انجام شده است [۳، ۴ و ۵]. این پوشش ها به روش های مختلف مانند نیتروژن دهی و کربن دهی لیزری، کربن دهی توسط پلاسما، کربن دهی و نیتروژن دهی گازی و غوطه وری در مذاب روی سطح آلیاژ تیتانیم ایجاد شده اند [۶ و ۷]. کیم و همکارانش تاثیر کربن دهی پلاسمایی بر ریزساختار، مقاومت به سایش و رفتار خستگی آلیاژ Ti-6Al-4V را مورد بررسی قرار دادند [۳]. آن ها نشان دادند که تشکیل فازهای TiC و V_4C_3 روی سطح آلیاژ سبب بهبود مقاومت سایشی و خستگی آلیاژ شده است. ییلباس و همکارانش نیز از طریق قراردادن ترکیب اولیه متشکل از کربن و کاربید تیتانیم روی سطح آلیاژ و ذوب آن توسط پرتو لیزر در محیط نیتروژن موفق به تولید پوشش کربونیتريد تیتانیم با سختی بسیار بالا روی سطح این آلیاژ شدند [۶]. اما، صرف نظر از مزایای روش های پوشش دهی توسط لیزر و پلاسما، این روش ها از لحاظ اقتصادی بسیار گران بوده و نیازمند تجهیزات پیچیده هستند. همچنین، تشکیل حوضچه مذاب در سطح قطعات در فرایندهای پوشش دهی مانند لیزر ممکن است سبب تغییر ترکیب شیمیایی سطح و تخریب خواص قطعه گردد [۸]. در مقابل روش نیتروژن-کربن دهی محفظه ای از جمله روش های پوشش دهی اقتصادی به منظور بهبود خواص سطحی آلیاژها است. ماسانتا و همکارانش [۸] با استفاده از این فرایند موفق به ایجاد پوشش Ti(C,N) روی سطح تیتانیم خالص شدند.

این محققین نشان دادند که پوشش ایجادشده دارای دو بخش غنی از کربن در نزدیکی سطح و غنی از نیتروژن در نزدیکی زیرلایه است. همچنین چسبندگی پوشش به زیرلایه بسیار مناسب بود. تشکیل این لایه منجر به افزایش سختی سطح تا بیش از ۲۰۰۰ ویکرز و بهبود قابل توجه مقاومت به سایش و خوردگی آلیاژ شد. شفیع آفرانی و همکاران [۷] موفق به سنتز پوشش کربونیتريد تیتانیم روی سطح آلیاژ Ti-6Al-4V به روش نیتروژن-کربن دهی محفظه ای شدند. اگر چه جدایش پوشش از زیرلایه توسط این محققین مشاهده شد، اما در زمینه سازوکار جدایش پوشش از زیرلایه مطالعه عمیقی صورت نگرفت. لذا هدف از تحقیق حاضر آن است تا در ابتدا پوشش کربونیتريد تیتانیم روی سطح آلیاژ Ti-6Al-4V به روش نیتروژن-کربن دهی محفظه ای ایجاد شود. سپس، نوع فازهای تشکیل شده در پوشش و همچنین سختی و خواص خوردگی نمونه های پوشش داده شده مورد بررسی قرار گرفت. در نهایت، سازوکار جدایش پوشش از زیرلایه نیز بررسی شد.

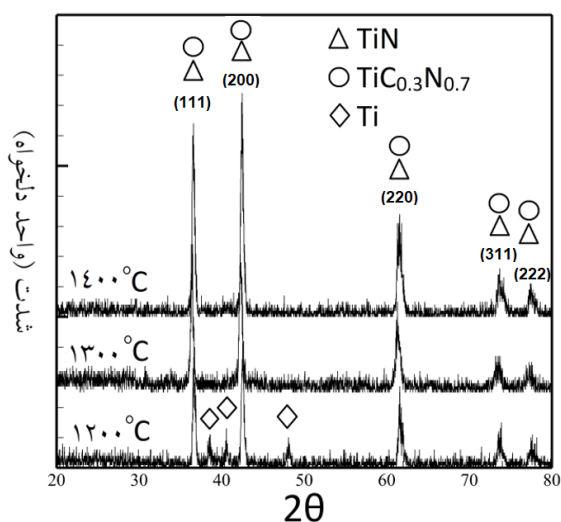
مواد و روش تحقیق

برای فرایند پوشش دهی نمونه های مکعبی از آلیاژ Ti-6Al-4V با ترکیب شیمیایی ارائه شده در جدول ۱ و ابعاد $10 \times 5 \times 3$ میلی متر مکعب استفاده شد. جهت تعیین ترکیب شیمیایی این آلیاژ از آنالیز کوانتومتری توسط دستگاه GNR Solaris OES Plus استفاده شد. قبل از فرایند پوشش دهی، سطح نمونه ها با استفاده از کاغذ سنباده مش ۱۵۰۰ تمیز شد. هر نمونه درون محفظه گرافیتی قرار داده شد و سپس اطراف آن توسط کربن فعال (Merck 102186) پوشانده شد. سپس، محفظه درون کوره تیوبی با قطر تیوب ۹۰ میلی متر و طول ناحیه حرارت دهی ۶۰۰ میلی متر با قابلیت کنترل اتمسفر (Carbolite RHF 1700) در محدوده دمایی ۱۲۰۰ تا ۱۴۰۰ سانتی گراد به مدت ۲۰ تا ۶۰ دقیقه حرارت داده شد. نرخ حرارت دهی از دمای محیط تا دمای ۱۰۰۰

منحنی تغییرات وزن نمونه‌ها بر حسب زمان غوطه‌وری رسم و با یکدیگر مقایسه شد. در نهایت سختی پوشش از سطح به سمت زیرلایه توسط دستگاه ریزسختی سنج ویکرز مدل Innove Nexus با بار اعمالی ۵۰ گرم و زمان ۱۰ ثانیه اندازه‌گیری شد.

نتایج و بحث

شکل ۱ الگوی پراش اشعه ایکس پوشش‌های تولید شده در دماهای ۱۲۰۰ تا ۱۴۰۰ سانتی‌گراد به مدت ۲۰ دقیقه را نشان می‌دهد. شایان ذکر است که فازهای کاربید تیتانیم و نیتريد تیتانیم دارای ساختار کریستالی یکسان مکعبی بوده و تنها تفاوت آنها در مقدار ثابت شبکه است. مقدار ثابت شبکه فاز نیتريد تیتانیم ۰/۴۲۴۴ نانومتر و فاز کاربید تیتانیم ۰/۴۳۱۰ نانومتر است [۸]. همچنین، مقدار ثابت شبکه فاز کربونیتريد تیتانیم نیز بسته به نسبت کربن به نیتروژن بین دو مقدار ذکر شده متغیر بوده و با افزایش نسبت کربن به نیتروژن افزایش می‌یابد. لذا، پیک‌های مشخصه این دو فاز در الگوی پراش اشعه ایکس همپوشانی داشته و نوع فاز را می‌توان تا حدودی از طریق محاسبه ثابت شبکه کریستالی و مقایسه آن با مقادیر پارامتر شبکه فازهای کاربید تیتانیم و نیتريد تیتانیم تعیین کرد.



شکل ۱. الگوی پراش اشعه ایکس نمونه‌های پوشش داده‌شده در

دماهای مختلف

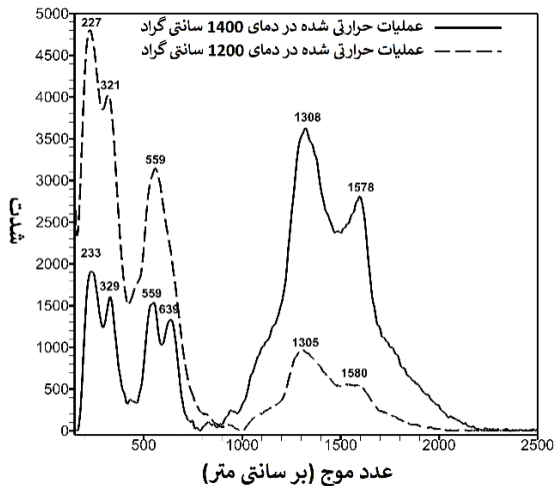
سانتی‌گراد، ۱۰ درجه بر دقیقه و پس از آن ۵ درجه بر دقیقه تنظیم شد. در حین حرارت‌دهی گاز نیتروژن با نرخ جریان ۳ لیتر بر دقیقه به درون کوره تزریق شد. پس از گذشت زمان مدنظر کوره خاموش شد و نمونه‌ها تا دمای محیط به آهستگی سرد شدند.

جدول ۱. ترکیب شیمیایی آلیاژ Ti-6Al-4V

نام عنصر	Ti	Si	Zr	Fe	V	Al
درصد وزنی	۹۰/۱۴	۰/۰۲	۰/۰۱	۰/۰۳	۴/۰۰	۵/۸۰

جهت بررسی ساختار پوشش از آنالیز پراش پرتو ایکس (XRD Unisantis XMD400) با استفاده از طول موج مس (۱/۵۴۱۸ انگسترم)، ولتاژ شتاب‌دهنده ۴۰ کیلوولت، طول گام ۰/۰۲ درجه و زمان توقف ۱ ثانیه انجام شد. در ادامه جهت شناسایی فازها از نرم افزار X'pert High Score استفاده شد. همچنین آنالیز رامان به کمک دستگاه طیف‌سنجی رامان مدل (SENTERRA) با استفاده از لیزر تک‌رنگ و طول موج ۷۸۵ نانومتر استفاده شد. جهت انجام بررسی‌های ریزساختاری نمونه‌ها مانت شدند و با استفاده از سناده‌های مش ۱۸۰، ۳۲۰، ۶۰۰ و ۸۰۰ آماده‌سازی شدند. در ادامه پرداخت کاری میانی با استفاده از خمیر الماس با اندازه ذرات ۶ و یک میکرون و پرداخت کاری نهایی با استفاده از ذرات نانوالومینا بر روی نمد انجام شد. سپس نمونه‌ها در محلول ۸۵٪

بررسی‌های ریزساختاری با استفاده از میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM Cam Scan MV2300-Vega) مجهز شده به آنالیز طیف‌سنج تفکیک انرژی (EDS Oxford Instrument) و آشکارساز الکترون‌های برگشتی انجام شد. مقاومت به خوردگی آلیاژ اولیه و نمونه‌های پوشش داده‌شده در محلول آبی حاوی ۵/۲ مول اسید کلریدریک، ۳/۲ مول اسید نیتريك و ۳/۲ مول اسید فلوریدریک از طریق اندازه‌گیری کاهش وزن آنها توسط ترازوی آزمایشگاهی با دقت ۰/۰۰۰۱ گرم پس از غوطه‌وری در زمان‌های مختلف بررسی شد. به این منظور



شکل ۲. طیف آنالیز رامان پوشش سنتز شده در دمای ۱۲۰۰ و ۱۴۰۰ سانتی گراد و مدت زمان ۲۰ دقیقه

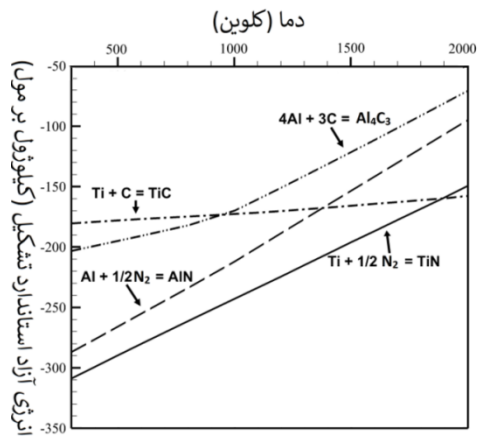
طیف مربوط به پوشش سنتز شده در دمای ۱۲۰۰ سانتی گراد دارای سه مد ارتعاشی در محدوده اعداد موج زیر ۱۰۰۰ بر سانتیمتر است. بیشینه این اعداد به ترتیب ۲۲۷، ۳۲۱ و ۵۵۹ بر سانتی متر می باشد. در طیف نمونه سنتز شده در دمای ۱۴۰۰ سانتی گراد چهار مد ارتعاشی در اعداد موج بیشینه ۲۳۳، ۳۳۰، ۵۵۹ و ۶۳۹ بر سانتی متر وجود دارد.

آلارکون^۱ و همکارانش [۹] در بررسی فاز کربونیتريد تیتانیم با نسبت های متفاوت از کربن و نیتروژن توسط آنالیز رامان دریافتند که فاز نیتريد تیتانیم (TiN) دارای سه مد ارتعاشی در اعداد موج بیشینه ۲۲۷، ۳۱۴ و ۵۶۰ بر سانتی متر و یک قله در عدد موج ۴۶۵ بر سانتی متر است. نتایج بررسی های آنها نشان داد که افزودن کربن به ترکیب فاز نیتريد تیتانیم و تشکیل فاز کربونیتيريد تیتانیم سبب جابجایی مد ارتعاشی پیوند تیتانیم و نیتروژن به اعداد موج بالاتر می شود. همچنین، قله تشکیل شده در عدد موج ۴۶۵ بر سانتی متر حذف شده و قله جدید در بیشینه عدد موج ۶۷۰ بر سانتی متر تشکیل خواهد شد. آنها نشان دادند که حضور این قله نشان دهنده تشکیل فاز کربید تیتانیم

نتایج این بررسی ها نشان داد که فاز نیتريد تیتانیم (ICDD Card No: 01-087-0629) فاز غالب در نمونه سنتز شده در دمای ۱۲۰۰ سانتی گراد است. زیرا مقدار ثابت شبکه فاز سنتز شده برابر با ۰/۴۲۴۶ نانومتر است که تقریباً برابر با ثابت شبکه فاز نیتريد تیتانیم می باشد. همچنین، پیک های مشخصه فاز تیتانیم زمینه (ICDD Card No: 00-001-1198) نیز در الگوی پراش این نمونه قابل مشاهده است. با افزایش دمای سنتز تا ۱۳۰۰ و ۱۴۰۰ سانتی گراد، به علت افزایش ضخامت پوشش، پیک های مشخصه فاز تیتانیم زمینه حذف شده و تنها پیک های مشخصه فازهای نیتريد تیتانیم و کربونیتيريد تیتانیم (ICDD Card No: 00-042-1488) قابل مشاهده است. محاسبه ثابت شبکه با استفاده از الگوی پراش اشعه ایکس نشان داد که با افزایش دمای سنتز از ۱۲۰۰ به ۱۴۰۰ سانتی گراد، مقدار ثابت شبکه برای فاز پوشش از ۰/۴۲۴۶ نانومتر به ۰/۴۲۷۷ نانومتر افزایش یافته است. از آنجا که مقدار ثابت شبکه فاز سنتز شده بین پارامتر شبکه فازهای کربید تیتانیم و نیتريد تیتانیم قرار دارد، لذا می توان نتیجه گرفت در دمای ۱۴۰۰ سانتی گراد فاز کربونیتيريد تیتانیم روی سطح آلیاژ Ti-6Al-4V تشکیل شده است.

به منظور حصول اطمینان بیشتر از وجود همزمان فازهای نیتريد تیتانیم و کربید تیتانیم در پوشش های سنتز شده در دماهای مختلف از آنالیز رامان استفاده شد. با استفاده از این آنالیز می توان نوع پیوندهای موجود در پوشش را مورد بررسی قرار داد. به عبارت دیگر، با مقایسه مد ارتعاشی ترکیب پوشش با مد ارتعاشی پیوندهای تیتانیم با کربن و تیتانیم با نیتروژن، حضور همزمان فازهای کربید تیتانیم و نیتريد تیتانیم در ساختار پوشش مورد بررسی قرار خواهد گرفت. شکل ۲ طیف آنالیز رامان پوشش سنتز شده در دماهای ۱۲۰۰ و ۱۴۰۰ سانتی گراد به مدت ۲۰ دقیقه را نشان می دهد.

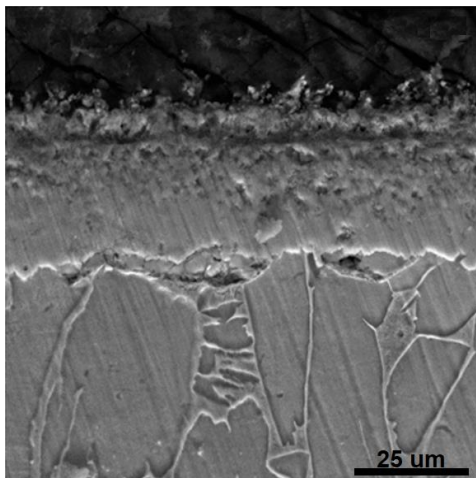
¹Alarcon



شکل ۳ منحنی تغییرات انرژی آزاد استاندارد تشکیل فازهای مختلف از دمای محیط تا دمای ۱۷۲۷ سانتی‌گراد [۱۲]

اما، با افزایش دما اختلاف انرژی آزاد تشکیل دو فاز کاهش می‌یابد که این امر به تشکیل همزمان فازهای کاربید تیتانیم و نیتريد تیتانیم کمک خواهد کرد. لذا با افزایش دمای سنتز همانگونه که نشان داده شد فاز موجود در پوشش از نیتريد تیتانیم به کربونیتريد تیتانیم تغییر یافته است.

شکل ۴ تصویر میکروسکوپی الکترونی روبشی لایه سنتز شده در دمای ۱۲۰۰ سانتی‌گراد و زمان نگهداری ۲۰ دقیقه را نشان می‌دهد. ضخامت لایه سنتز شده در حدود ۳۰ میکرومتر است. بیش‌ترین ضخامت پوشش در نمونه حرارت داده شده در دمای ۱۴۰۰ سانتی‌گراد و زمان ۶۰ دقیقه در حدود ۵۰ میکرومتر بود.



شکل ۴. تصویر میکروسکوپی الکترونی روبشی لایه سنتز شده در دمای ۱۲۰۰ سانتی‌گراد و به مدت ۲۰ دقیقه

است [۹]. این نتیجه توسط محققین دیگر نیز تأیید شده است [۱۰]. همانگونه که در شکل ۲ مشاهده می‌شود اعداد موج پوشش تشکیل شده در دمای ۱۲۰۰ سانتی‌گراد منطبق با اعداد موج مربوط به پیوند تیتانیم و نیتروژن است که تأییدی بر تشکیل فاز نیتريد تیتانیم در این دما می‌باشد. اما، اعداد موج پوشش سنتز شده در دمای ۱۴۰۰ سانتی‌گراد در مقایسه با اعداد موج پوشش ایجاد شده در دمای ۱۲۰۰ سانتی‌گراد به ترتیب از ۲۲۷ به ۲۳۳ و از ۳۲۱ به ۳۲۹ بر سانتی‌متر افزایش یافته است. همچنین، یک پیک جدید در عدد موج ۶۳۹ بر سانتی‌متر تشکیل شده است. جابجایی پیک‌ها به اعداد موج بالاتر و همچنین حضور پیک جدید در عدد موج ۶۳۹ بر سانتی‌متر نشان - دهنده تشکیل همزمان پیوند بین اتم‌های تیتانیم با کربن و تیتانیم با نیتروژن است [۹]. به عبارت دیگر، این نتایج نشان می‌دهد که پوشش سنتز شده در دمای ۱۴۰۰ سانتی‌گراد دارای ترکیبات کاربید تیتانیم و نیتريد تیتانیم است. بنابراین، نتایج حاصل از آنالیز رامان نیز همانند نتایج الگوی پراش اشعه ایکس تشکیل فاز کربونیتريد تیتانیم در دمای ۱۴۰۰ سانتی‌گراد را تأیید می‌کند. دو قله تشکیل شده در محدوده اعداد موج ۱۳۰۰ تا ۱۶۰۰ بر سانتی‌متر نیز مربوط به کربن به دام افتاده در فضای بین ذرات موجود در سطح پوشش است [۱۱].

به منظور بررسی ترمودینامیکی چگونگی تشکیل فازها در دمای بالا، منحنی تغییرات انرژی آزاد استاندارد تشکیل فازهای مختلف از دمای محیط تا دمای ۱۷۲۷ سانتی‌گراد در شکل ۳ رسم شده است [۱۲].

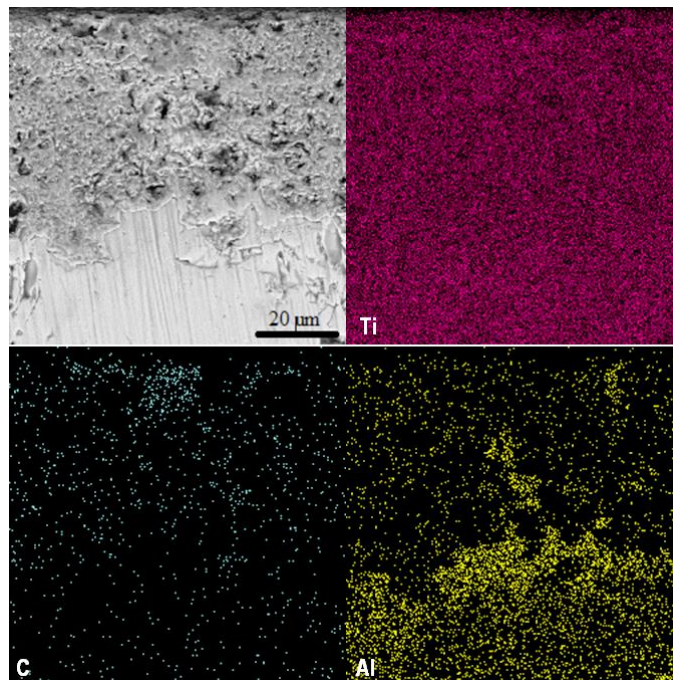
ملاحظه می‌شود که پایداری ترمودینامیکی فاز نیتريد تیتانیم در محدوده دمای آزمایش از فاز کاربید تیتانیم بیش‌تر است و لذا تمایل برای تشکیل این فاز بالاتر خواهد بود.

فصل مشترک لایه و زمینه در این شکل قابل تفکیک است و اتصال نسبی بین آنها وجود دارد. اما، در برخی نواحی فصل مشترک، تشکیل حفرات سبب جدایش پوشش از زیرلایه شده است. بررسی‌های ریزساختاری در لایه‌های سنتز شده در دمای ۱۴۰۰ سانتی‌گراد (شکل ۴ب) نشان داد که میزان تخلخل موجود در لایه با افزایش دمای سنتز افزایش می‌یابد. همچنین، بالارفتن دمای سنتز در برخی نواحی منجر به کندگی لایه از زمینه شد.

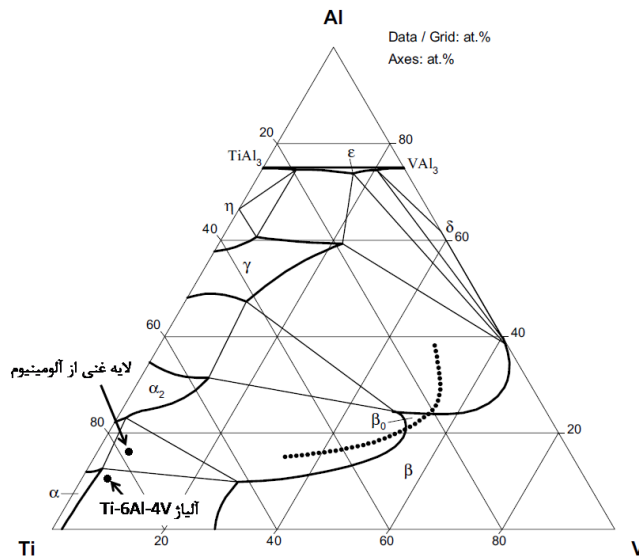
شکل ۵ نقشه توزیع عناصر تیتانیم، کربن و آلومینیوم در پوشش سنتز شده در دمای ۱۴۰۰ سانتی‌گراد و زمان ۲۰ دقیقه را نشان می‌دهد. ملاحظه می‌شود که یک لایه با غلظت بالاتر آلومینیوم در فصل مشترک بین پوشش و زمینه تشکیل شده است. مقدار نیمه کمی عنصر آلومینیوم در این لایه که توسط آنالیز طیف سنج تفکیک انرژی اندازه‌گیری شد در حدود ۹ درصد وزنی بود که نسبت به

فلز پایه با ۵/۸ درصد وزنی آلومینیوم، اندکی بالاتر بود. شکل ۶ نمودار فازی سه تایی هم‌دمای تیتانیم-آلومینیوم-وانادیوم در دمای ۶۰۰ سانتی‌گراد را نشان می‌دهد [۱۳].

باتوجه به مقادیر عناصر آلیاژی آلومینیوم و وانادیوم در ترکیب فلز پایه و همچنین لایه غنی از آلومینیوم، ترکیب آنها روی نمودار فازی نشان داده شده است. ملاحظه می‌شود که ترکیب فلز پایه در ناحیه دوفازی $\alpha+\beta$ قرار دارد. اما، با افزایش غلظت آلومینیوم در لایه فصل مشترک، ترکیب این ناحیه در منطقه سه فازی $\alpha+\beta+\alpha_2$ قرار گرفته است. فاز α_2 ترکیب بین‌فلزی Ti_3Al است. یکی از بزرگترین معایب این ترکیب بین‌فلزی تردی بالای آن است [۱۴]. بنابراین، تشکیل ترکیب بین‌فلزی آلومیناید تیتانیم در فصل مشترک پوشش و زیرلایه می‌تواند یکی از دلایل جدایش پوشش از زیرلایه باشد.



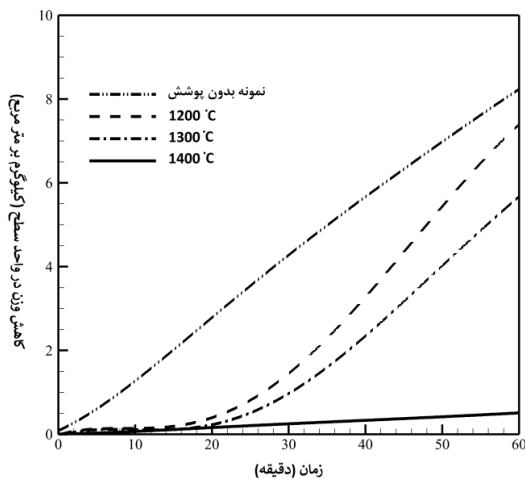
شکل ۵. نقشه توزیع عناصر تیتانیم، کربن و آلومینیوم در پوشش سنتز شده در دمای ۱۴۰۰ سانتی‌گراد و زمان ۲۰ دقیقه



شکل ۶. مقطع هم‌دمای نمودار فازی سه‌تایی تیتانیم-آلومینیوم-وانادیوم در دمای ۶۰۰ سانتی‌گراد [۱۳]

وجود اختلاف ضریب انبساط حرارتی بین پوشش سرامیکی و زمینه فلزی و ایجاد تنش‌ها در حین سرد شدن نمونه نیز می‌تواند یکی دیگر از دلایل جدایش پوشش از زیرلایه باشد.

نتایج آزمون خوردگی غوطه‌وری آلیاژ پایه و نمونه‌های پوشش داده‌شده در دماهای مختلف در شکل ۷ نشان داده شده است. ملاحظه می‌شود که وزن آلیاژ پایه در این محلول با نرخ ۱۳۰ گرم بر متر مربع بر دقیقه کاهش یافت. اما در نمونه پوشش داده‌شده در دمای ۱۴۰۰ سانتی‌گراد سرعت خوردگی به ۱۰ گرم بر متر مربع بر دقیقه کاهش یافت که در حدود ۱۷ برابر کمتر از فلز پایه است. در تحقیق مشابه ماتسورا و کودو [۸] نشان دادند که سرعت خوردگی تیتانیم خالص در محلول آبی مشابه با آنچه در این تحقیق استفاده شده است، در حدود ۱۱۰ گرم بر متر مربع در دقیقه بود که ایجاد پوشش کربونیتريد تیتانیم روی سطح آن سبب کاهش سرعت خوردگی به ۵ گرم بر متر مربع بر دقیقه شد.

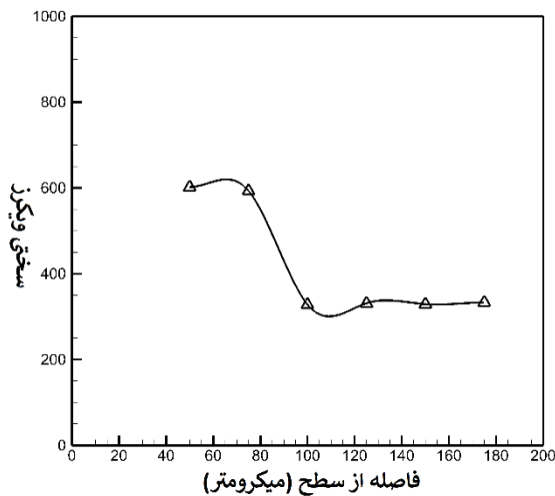


شکل ۷. نتایج آزمون خوردگی غوطه‌وری آلیاژ پایه و نمونه‌های پوشش داده‌شده در دماهای مختلف

این تغییر رفتار احتمالاً به دلیل آن است که پوشش سنتز شده پس از گذشت مدت‌زمان مشخص در محلول خوردگی حل شده و پس از آن آلیاژ بدون پوشش در معرض محلول خورنده قرار گرفته است. با افزایش دمای پوشش‌دهی این تغییر رفتار در زمان طولانی‌تر اتفاق افتاد. زیرا با افزایش دمای پوشش‌دهی ضخامت پوشش افزایش یافت که برای انحلال آن نیز زمان بیشتری لازم بود. نکته قابل توجه آن است که بیشترین مقاومت به خوردگی در

این بهبود قابل توجه در مقاومت به خوردگی را می‌توان به تشکیل پوشش کربونیتريد تیتانیم روی سطح آلیاژ نسبت داد. برای نمونه پوشش داده‌شده در دماهای ۱۲۰۰ و ۱۳۰۰

این بهبود قابل توجه در مقاومت به خوردگی را می‌توان به تشکیل پوشش کربونیتريد تیتانیم روی سطح آلیاژ نسبت داد. برای نمونه پوشش داده‌شده در دماهای ۱۲۰۰ و ۱۳۰۰



شکل ۸ تغییرات ریزسختی ویکرز از سطح به سمت زیرلایه در نمونه پوشش داده شده در دمای ۱۳۰۰ سانتی‌گراد و زمان ۴۰ دقیقه

نتیجه گیری

هدف از تحقیق حاضر ایجاد پوشش سرامیکی کربونیتريد روی سطح آلیاژ Ti-6Al-4V به روش کربن-نیتروژن‌دهی محافظه‌ای و بررسی سازوکار جدایش پوشش از زیرلایه بود. مهمترین نتایج حاصل از این تحقیق را می‌توان به صورت زیر جمع بندی کرد.

۱. با استفاده از فرایند کربن-نیتروژن‌دهی محافظه‌ای پوشش کربونیتريد تیتانیم با سختی بالای ۱۸۰۰ ویکرز روی سطح آلیاژ Ti-6Al-4V ایجاد شد. همچنین، ضخامت پوشش با افزایش دمای پوشش‌دهی از ۱۲۰۰ به ۱۴۰۰ سانتی‌گراد، از ۳۰ به ۵۰ میکرومتر افزایش یافت و نوع فاز سنتز شده از نیتريد تیتانیم به کربونیتريد تیتانیم تغییر کرد.

۲. تشکیل پوشش سبب بهبود قابل توجه مقاومت به خوردگی آلیاژ در محلول آبی حاوی ۵/۲ مول اسید کلریدریک، ۳/۲ مول اسید نیتريك و ۳/۲ مول اسید فلوریدریک شد، به نحوی که سرعت خوردگی آلیاژ Ti-6Al-4V در محلول مذکور از ۱۳۰ گرم بر متر مربع بر دقیقه در نمونه بدون پوشش به ۱۰ گرم بر متر مربع در دقیقه کاهش یافت.

نمونه پوشش داده شده در دمای ۱۴۰۰ سانتی‌گراد مشاهده شد. از آنجا که احتمال کندگی پوشش در این نمونه نیز بیشترین مقدار بود، لذا می‌توان نتیجه گرفت که پدیده جدایش پوشش تاثیر چندانی بر مقاومت به خوردگی نداشته است. به عبارت دیگر به نظر می‌رسد که یا قبل از مرحله آماده‌سازی نمونه‌ها برای فرایند متالوگرافی جدایش پوشش اتفاق نیفتاده است و یا اگر جدایشی صورت گرفته است، میزان آن به حدی نیست که پوشش به طور کامل از زیرلایه جدا شود.

شکل ۸ منحنی تغییرات ریزسختی ویکرز از سطح به سمت زیرلایه را نشان می‌دهد. شایان ذکر است که در هنگام اندازه‌گیری سختی، فرورونده نمی‌توانست هیچ اثر بر روی پوشش ایجاد کند. به عبارت دیگر به نظر می‌رسد که سختی پوشش از بیشینه مقدار سختی قابل اندازه‌گیری توسط دستگاه سختی‌سنج (۱۸۵۰ ویکرز) بیشتر بود.

در یک تحقیق مشابه ماتسورا و کودو [۸] نشان دادند که سختی پوشش ایجادشده روی سطح تیتانیم خالص به روش نیتروژن-کربن‌دهی محافظه‌ای بیشتر از ۲۰۰۰ ویکرز بود. مقدار سختی در ناحیه نزدیک پوشش در مقایسه با مرکز زیرلایه به میزان قابل توجهی بالاتر بود که می‌تواند به دلیل نفوذ عنصر بین‌نشین مانند نیتروژن و کربن و همچنین تشکیل فاز Ti₃Al در این ناحیه باشد. اما، مقدار سختی در فاصله ۸۰ تا ۱۰۰ میکرومتری از سطح به طور ناگهانی کاهش یافت. به عبارت دیگر این نتایج نشان داد که خواص مکانیکی آلیاژ Ti-6Al-4V در نزدیکی پوشش با خواص آلیاژ پایه متفاوت است.

[9] L. Escobar-Alarcon, V. Medina, E. Camps, S. Romero, M. Fernandez, D. Solis-Casados, *Microstructural characterization of Ti-C-N thin films prepared by reactive crossed beam pulsed laser deposition*, Applied Surface Science, 257 (2011) 9033–9037.

[10] I. Dreiling, A. Haug, H. Holzschuh, T. Chassé, *Raman spectroscopy as a tool to study cubic Ti-C-N CVD coatings*, Surface and Coatings Technology, 204 (2009) 1008 – 1012

[11] A. Zhecheva, W. Sha, S. Malinov, A. Long, *Enhancing the microstructure and properties of titanium alloys through nitriding and other surface engineering methods*, Surface and Coatings Technology, 200 (2005) 2192 – 2207.

[12] Reaction web, <http://www.crct.polymtl.ca/reactweb.htm>, Fact-Sage, 2018

[13] G. Effenberg, S. Ilyenko, *Al-Ti-V (Aluminium - Titanium - Vanadium)*, Landolt-Börnstein - Group IV Physical Chemistry (Numerical Data and Functional Relationships in Science and Technology), Springer, Berlin, Heidelberg, 11A4 (2012) 26-53.

[14] B. Dimčić M. Vilotijević, et al., *Microstructural and Mechanical Properties of Ti₃Al-Based Intermetallics Produced by Powder Metallurgy*, Materials Science Forum, 494 (2005) 211-216.

[15] Y. Sakka, H. Okuyama, T. Uchikoshi, S. Ohno, *Synthesis and characterization of Fe and composite Fe-TiN nanoparticles by DC arc-plasma*, Journal of Alloys and Compounds, 346 (2002) 285–291.

[۱۶] رحیمی پور محمدرضا، رفتار سایشی کامپوزیت های با زمینه چدن و فولاد، علوم و مهندسی سطح، ۳۹(۱۳۸۹) ۴۳-۵۳.

۳. در برخی از نقاط فصل مشترک پوشش و زیرلایه جدایش اتفاق افتاد و طول ناحیه جدا شده با افزایش دمای پوشش دهی افزایش یافت. این پدیده به تشکیل لایه با غلظت بالاتر آلومینیوم در فصل مشترک پوشش و زیرلایه و اختلاف ضریب انبساط حرارتی پوشش و زیرلایه نسبت داده شد.

مراجع:

[1] M. Buciumeanu, A. Bagheri, N. Shamsaei, et al., *Tribocorrosion behavior of additive manufactured Ti-6Al-4V biomedical alloy*, Tribology International, 119 (2018) 381-388.

[2] J. Dai, N. Zhang, A. Wang, H. Zhang, C. Chen, *Microstructure and high temperature oxidation behavior of Ti-Al-Nb-Si coatings on Ti-6Al-4V alloy*, Journal of Alloys and Compounds, 765 (2018) 46-57.

[3] T. S. Kim, Y.G. Park, M.Y. Wey, *Characterization of Ti-6Al-4V alloy modified by plasma carburizing process*, Journal of Materials Science and Engineering A, 361 (2003) 275–280.

[4] A.F. Yetim, F. Yildiz, Y. Vangolu, A. Alsaran, A. Celik, *Several plasma diffusion processes for improving wear properties of Ti6Al4V alloy*, Wear, 267 (2009) 2179–2185.

[5] F. Oukati Sadeq, M. Sharifitabar, M. Shafiee Afarani, *Synthesis of Ti-Si-Al coatings on the surface of Ti-6Al-4V alloy via hot dip siliconizing route*, Surface and Coatings Technology, 337 (2018) 349-356.

[6] B.S. Yilbas, S. Akhtar, B.J. Abdul Aleem, C. Karatas, 5. *Laser gas-assisted processing of carbon coated and TiC embedded Ti-6Al-4V alloy surface*, Applied Surface Science, 257 (2010) 531–537.

[7] M. Shafiee Afarani, S. Khorshahian, M. Sharifitabar, *Synthesis of Ti(C, N) ceramic layer on surface of Ti-6Al-4V alloy via pack nitro-carburizing route*, Surface and Coatings Technology, 219 (2013) 94-100.

[8] K. Matsuura, M. Kudoh, *Surface modification of titanium by a diffusional carbonitriding method*, Acta Materialia, 50 (2002) 2693–2700.