

بررسی اثر عملیات نیتروژن‌دهی گازی بر ریخت و رفتار سایشی پوشش TiO_2

ایجادشده به روش اکسایش الکترولیتی پلاسمایی

حسن بختیاری‌زمانی، احسان صائب‌نوری، سیدعلی حسن‌زاده تبریزی، فاطمه سلحشوری

مرکز تحقیقات مواد پیشرفته، دانشکده مهندسی مواد، واحد نجف‌آباد، دانشگاه آزاد اسلامی، نجف‌آباد، ایران

(دریافت مقاله: ۹۸/۰۴/۲۰ - پذیرش مقاله: ۹۸/۰۹/۱۸)

چکیده

در این پژوهش دو عملیات پوشش‌دهی اکسایش الکترولیتی پلاسمایی و نیتروژن‌دهی گازی مورد بررسی قرار گرفته است. در مرحله اول از اکسید تیتانیوم با فرآیند پوشش‌دهی اکسایش الکترولیتی پلاسمایی به‌عنوان یک پوشش میانی بر سطح تیتانیوم استفاده شد؛ در این مرحله تیتانیوم خالص تجاری با چگالی جریان 1000 mA/cm^2 به مدت ۱۰ دقیقه در محلول کربناتی پوشش داده شد. در مرحله دوم، ایجاد پوشش دولایه با عملیات تکمیلی نیتروژن‌دهی گازی صورت پذیرفت؛ در این مرحله فلز تیتانیوم به همراه پوشش اکسید تیتانیوم درون کوره لوله‌ای با دمای 1000°C به مدت ۶ ساعت نیتروژن شدند تا خواص تریبولوژیکی پوشش‌ها با هم مقایسه شوند. از تفرق اشعه ایکس برای فازیابی، از میکروسکوپ الکترونی روبشی برای ارزیابی ریزساختار سطحی و مقطع و از آزمون سایش پین روی دیسک برای ارزیابی مقاومت به سایش پوشش‌ها استفاده شد. نتایج حاصل از آزمون‌های به-عمل آمده نشان داد که در مرحله اول فرآیند پوشش‌دهی، فاز روتیل تشکیل شده است. بررسی ریزساختار و بافت سطحی نشان داد که پوشش‌ها دارای ریزحفراتی مشهور به ساختار پنکیکی هستند؛ خروجی‌های آزمون سایش نشان داد که عملیات اکسایش پلاسمای الکترولیتی یک رفتار سایشی ایده‌آل با ضریب اصطکاک پایین در حدود ۰/۲ را بوجود آورده است. در مرحله دوم فرآیند پوشش‌دهی فازهای تشکیل شده به‌صورت نیتریدی و بعضاً اکسید تیتانیوم نیتروژن‌شده می‌باشند. ریخت سطحی پوشش اکسید تیتانیوم نیتروژن‌شده تلفیقی از ساختار نمونه‌های TiO_2 و TiN می‌باشد بطوری که در کنار حفرات موجود در ساختار نمونه TiO_2 ، ذرات کروی شکل پدید آمده است که دلیل آن نفوذ نیتروژن در پوشش اکسید تیتانیوم است. بررسی رفتار سایشی نشان داد که مقاومت به سایش پوشش‌های نیتریدی افزایش قابل توجهی نسبت به پوشش اکسید تیتانیوم و نمونه بدون پوشش دارد؛ بدین معنا که ضریب اصطکاک از ۰/۶۵ برای نمونه بدون پوشش به ۰/۲۵ برای نمونه TiO_2-N کاهش یافته است.

واژه‌های کلیدی: اکسایش الکترولیتی پلاسمایی، نیتروژن‌دهی گازی، اکسید تیتانیوم، نیترید تیتانیوم، خواص تریبولوژیکی.

Effect of Gas Nitriding on Morphology and Wear Resistance of TiO_2 Coatings Formed by Electrolytic Plasma Oxidation

Hassan Bakhtiari-Zamani, Ehsan Saebnoori, Ali Hassanzadeh-Tabrizi, Fatemeh Salahshouri

Advanced Materials Research Center, Department of Materials Engineering, Najafabad Branch, Islamic Azad University, Najafabad, Iran.

(Received 11 July 2019, accepted 9 December 2019)

Abstract

In this study, two processes of plasma electrolytic oxidation coating and gas nitriding have been investigated. In the first step, titanium oxide was coated by plasma electrolytic oxidation method in carbonate solution with current density of 1000 mA/cm^2 for 10 min to form the first layer on the titanium substrate. In the second step, the second layer was formed by gas nitriding. Nitriding carried out in a tube furnace at 1000°C for 6 hours on TiO_2 coated titanium. The wear test, X-ray diffraction and scanning electron microscopy were performed on different coatings for determination of the properties. The results showed that, the initial coating mostly contains rutile. The morphology and the structure of the coating showed the presence of micro-cavities. Based on wear test results, the electrolytic plasma oxidation process, provides an ideal annealing condition with low friction coefficient of 0.2. For the nitrided coating, some titanium oxides converted into nitrated phases. The tribological study showed that the wear resistance of nitrided titanium oxide increased significantly compared to titanium oxide coatings and uncoated samples which is, the friction coefficient from 0.65 for the uncoated sample decreased to 0.25 for the nitrided titanium oxide sample.

Keywords: Plasma electrolytic oxidation, Gas nitriding, Titanium oxide, Titanium nitride, Tribological properties.

E-mail of Corresponding author: saebnoori@pmt.iaun.ac.ir

مقدمه

آزمون‌های لغزش، خراش و ضربه بهترین عملکرد را دارند، درحالی‌که پوشش‌های نازک می‌توانند در سایش لغزشی کم‌بار و ضربه به میزان قابل‌توجهی موثر واقع شوند. برای کاهش ضریب اصطکاک و بهبود خواص تریبولژیکی پوشش‌های PEO روش‌های روغن‌کاری یا گریس‌کاری مایع، پوشش‌های دولایه^۵ و پوشش‌های مرکب مرسوم می‌باشند. استفاده از روغن یا گریس مایع ممکن است سبب بهبود خواص تریبولژیکی پوشش‌های PEO شود اما در شرایط سخت و شدید کاری مانند خلاء بالا، دمای زیاد، محیط شیمیایی و راکتور، روان‌کارهای مایع عمل نمی‌کنند. پوشش‌های دولایه توسط یکی از عملیات - های سطحی به‌صورت نفوذی، پاشش حرارتی و رسوب - دهی بخار شیمیایی / فیزیکی بر روی پوشش‌های سرامیکی PEO اعمال می‌شوند. پوشش‌های دولایه می‌توانند سبب کاهش شدید ضریب اصطکاک و بهبود مقاومت سایشی شوند [۷ و ۸].

عناصر بین‌نشین کربن، نیتروژن، بور و اکسیژن به عنوان عناصر آلیاژی اضافه‌شونده به سطح تیتانیوم، به‌منظور سخت‌کردن سطحی به‌کار می‌روند، نیتروژن‌کردن و اکسیدکردن سطحی از لحاظ عمق سخت‌کردن مفیدتر می‌باشند زیرا در زیرلایه ترکیبی که روی سطح تشکیل می‌شود یک منطقه سخت‌شده ناشی از نفوذ نیتروژن و اکسیژن و تشکیل محلول جامد وجود دارد در حالی‌که برای کربن و بور این امکان وجود ندارد. عمل نیتروژن‌کردن به خاطر ایجاد محافظت در برابر فرآیندهای سایشی در سطح آلیاژهای تیتانیوم سال‌هاست که مورد توجه قرار گرفته است. نیتروژن‌دهی تیتانیوم می‌تواند توسط تکنیک فشار ایزواستاتیک گرم^۶، نیتروژن‌دهی پلاسمایی و نیتروژن‌کردن گازی با لیزر انجام شود [۹-۱۱].

در تحقیق ملکی و همکاران [۱۲] تاثیر پوشش‌های مرکب TiO_2-Ti و TiO_2-TiN بر روی سطح NiTi مورد بررسی

تیتانیوم و آلیاژهای آن دارای خواص عالی چون چگالی پایین، مدول کشسان کم، دمای ذوب زیاد، نسبت استحکام به وزن مخصوص بالا، مقاومت به خوردگی عالی، زیست‌سازگاری بالا، مقاومت به خزش و خستگی خوب، خواص مکانیکی مطلوب و غیرمغناطیس هستند [۱۰ و ۱۱]. با این حال تیتانیوم دارای نواقصی است که کاربردهای تریبولژیکی آن را محدود می‌نماید، این محدودیت‌ها عبارت‌اند از: ضریب اصطکاک بالا، مقاومت به سایش خراشان و چسبان پایین، رفتار سایشی ضعیف و سختی کم البته لازم به ذکر است که تیتانیوم نسبت به بسیاری از آلیاژهای مهندسی از سختی کمتری برخوردار است که کاربردهای آن را محدود می‌کند؛ این نقطه ضعف را به وسیله پوشش‌دهی می‌توان بهبود بخشید. ضعف‌های تریبولژیکی را می‌توان به ساختار بلوری و آرایش الکترونی تیتانیوم نسبت داد [۳ و ۴]. روش‌های مختلفی جهت بهبود خواص سطحی تیتانیوم مورد استفاده قرار گرفته که پایه این روش‌ها پوشش‌دهی می‌باشد، این روش - ها عبارت‌اند از PVD/CVD، کاشت یونی، سل - ژل، پاشش حرارتی و آبکاری [۱۰ و ۱۱].

الکترولیز پلازما از جمله فرآیندهای نسبتاً جدید در حوزه مهندسی سطح به‌شمار می‌رود. از زیرمجموعه های این روش، رسوب‌دهی الکترولیتی پلاسمایی^۱ (PED)، اکسایش الکترولیتی پلازما^۲ (PEO) و فرآیندهای اشباع الکترولیتی پلازما^۳ (PES) مثل نیتروژن‌دهی و کربن‌دهی الکترولیتی پلازما^۴ (PEN/PEC) می‌باشند [۶]. پوشش‌های اکسیداسیون پلاسمای الکترولیتی تیتانیوم و آلیاژهای آن نسل نسبتاً جدیدی از پوشش‌های سطحی هستند که به منظور بهبود خواص تریبولژیکی استفاده می‌شوند. از لحاظ عملکرد تریبولژیکی، پوشش‌های ضخیم PEO در

1- Plasma Electrolytic Deposition

2- Plasma Electrolytic Oxidation

3- Plasma Electrolytic Saturation

4- Plasma Electrolytic Nitriding/Carburizing

^۵ - Duplex

^۶ - Hot Isostatic Pressure

نهایت برای حذف آلاینده‌های آلی مانند چربی‌ها نمونه‌ها به مدت ۱۰ دقیقه درون محلول ۲۰ درصد وزنی هیدروکسید سدیم و آب با دمای ۵۰ درجه سانتی‌گراد غوطه‌ور شدند تا فرآیند قلیایی‌شویی صورت پذیرد.

فرآیند پوشش‌دهی در مرحله اول به روش اکسایش الکترولیتی پلاسمایی برای ایجاد اکسید تیتانیوم صورت پذیرفت. در این روش نمونه تیتانیومی در نقش آند و ظرف فلزی از جنس فولاد زنگ‌نزن به عنوان کاتد ایفای نقش می‌کند. از ترکیب ۰/۲ مولار سدیم کربنات با ۵ گرم بر لیتر هیدروکسید سدیم در آب به عنوان الکترولیت فرآیند پوشش‌دهی استفاده شد. در این مرحله نمونه تیتانیومی تحت جریان پالسی تک قطبی با چگالی جریان 1000 mA/cm^2 ، فرکانس 1000 Hz ، دوره‌کاری ۱۱ درصد در مدت ۱۰ دقیقه پوشش داده شد. فرآیند پوشش‌دهی در مرحله دوم به روش نیتروژن‌دهی گازی در کوره لوله‌ای همراه با دمش گاز N_2 با خلوص ۹۹/۹۹ درصد صورت پذیرفت. عملیات نیتراسیون برای دو نمونه تیتانیوم و اکسید تیتانیوم با دمای 1000 درجه سانتیگراد و فشار نیتروژن $1/5 \text{ bar}$ طی مدت ۶ ساعت انجام شد. نرخ گرمایش $8 \text{ }^\circ\text{C/Min}$ برای ۲ ساعت اول جهت رسیدن به دمای $1000 \text{ }^\circ\text{C}$ تنظیم شد و پس از آن نمونه‌ها به مدت ۴ ساعت در دمای مذکور نگهداری شدند و در نهایت درون کوره سرد شدند.

به‌منظور شناسایی فازهای موجود در سطح نمونه‌های پوشش داده شده، آزمایش پراش سنجی پرتو ایکس توسط دستگاه Philips مدل PW 1730 و لامپ تولید کننده پرتو X-مس و مجهز به تک فام ساز بلوری پرتو $\text{K}\alpha\text{-Cu}$ با طول موج $1/54$ آنگستروم با گام پراش $0/05$ درجه و زمان هر گام ۱ ثانیه انجام شد. برای بررسی‌های ریخت و عکسبرداری در بزرگنمایی بالا از دستگاه میکروسکوپ الکترونی روبشی LEO 435VP ساخت شرکت Zeiss آلمان با رزولوشن ۴ نانومتر، ولتاژ شتاب دهنده ۳ تا ۳۰ کیلووات و بزرگنمایی ۱۵ تا 120000 برابر استفاده گردید.

قرار گرفته است. در این پژوهش ملکی اکسید تیتانیوم به روش الکتروفوریتیک بر سطح NiTi پوشش داده شده سپس نمونه‌های ذکر شده در دو کوره مجزا Ar و N_2 با دمای $1000 \text{ }^\circ\text{C}$ قرار داده شدند. بعد از عملیات حرارتی ملاحظه شد که ذرات رسوب‌داده‌شده به‌وسیله فرآیند الکتروفوریتیک به هم متصل شده‌اند. این در حالی است که شرایط سینترینگ برای ذرات TiO_2 در دمای $1850 \text{ }^\circ\text{C}$ رخ می‌دهد اما وجود نیتروژن سبب شد تا با نفوذ در پوشش، شرایط پیوستن ذرات و پرکردن شکاف‌ها در دمای پایین‌تری به دلیل افزایش حجم فاز تیتانیوم به فاز نیتریدی صورت پذیرد. در پژوهشی دیگر، آلبایراک و همکاران [۱۳] رفتار سایشی پوشش‌های دولایه بر روی تیتانیوم مورد بررسی قرار گرفت. در این تحقیق ابتدا سطح تیتانیوم به روش نیتراسیون پلاسمایی، نیترووره گردید و سپس لایه اکسیدی روی پوشش نیترووره شده تشکیل شد. ضریب اصطکاک نمونه نیترووره شده و پوشش دولایه تقریباً در یک محدوده تغییر کرده‌اند چون که میزان سختی این دو نمونه نسبت به نمونه بدون پوشش بسیار بالاتر بوده که خود عنوان دلیلی برای کاهش ضریب اصطکاک اعلام شده است. مطابق منابع ذکر شده [۱۲ و ۱۳] انجام عملیات تکمیلی نیتراسیون سبب تغییراتی در ریزساختار و خواص سایشی شده است. تمایز و نوآوری این تحقیق با کارهای انجام شده در انجام عملیات تکمیلی نیتراسیون با روش گازی روی لایه میانی اکسید تیتانیوم تشکیل شده با فرآیند PEO به‌منظور ایجاد پوشش دوپلکس می‌باشد؛ هدف از انجام این پژوهش بررسی اثر عملیات نیتروژن‌دهی گازی بر رفتار سایشی پوشش اکسید تیتانیوم ایجادشده به روش اکسایش الکترولیتی پلاسمایی می‌باشد.

مواد و روش تحقیق

نمونه‌های مورد آزمایش در این تحقیق از یک ورق تیتانیوم خالص تجاری گرید ۲ به ضخامت ۳ میلی‌متر با ابعاد 13×13 میلی‌متر انتخاب شد. نمونه‌ها با استفاده از سنباده‌های SiC از شماره ۱۲۰ تا ۱۲۰۰ پرداخت شدند و در

ذکر شده طی مدت زمان حدود ۹ ثانیه به میزان ۲۸۵ ولت بوده است.

در منطقه دو نمودار V-t، ولتاژ سیر نزولی دارد؛ این کاهش برای نمونه ذکر شده ۱۷ درصد است که نمایانگر شکست فیلم اکسیدی TiO₂ ایجاد شده در منطقه یک است. به عبارت دیگر کاهش شیب منحنی در این منطقه بخاطر تاثیر وجود یون‌ها و الکترون به طور همزمان است در حالی که در منطقه یک وجود شیب زیاد بخاطر جریان یونی است. کاهش ولتاژ برای نمونه یاد شده طی مدت ۲۰ ثانیه از ۷ تا ۲۱۱ به ۷ تا ۲۸۵ رخ داده است. فرآیند جرقه‌زنی در این منطقه رخ می‌دهد که اطلاعات آن در جدول ۱ آمده است.

جدول ۱. اطلاعات تکمیلی نمودار V-t.

ولتاژ نهایی (V)	زمان جرقه‌زنی (s)	ولتاژ جرقه‌زنی (V)	نمونه
۲۹۵	۱۲	۲۷۵	TiO ₂

در منطقه سه نمودار ولتاژ- زمان، شیب نمودار همراه با تغییرات محسوس ولتاژ رو به افزایش است. افزایش ولتاژ از زمان ۳۱ ثانیه شروع می‌شود و ولتاژ از ۲۳۷ به ۲۹۵ ولت تغییر می‌کند. در ابتدا منطقه سه، رنگ جرقه‌ها با گذشت زمان از سفید به نارنجی تبدیل می‌شود و در پایان نیز تعداد جرقه‌ها کاهش می‌یابد و رنگ آن‌ها نارنجی می‌گردد؛ این حالت زمانی رخ می‌دهد که تمام سطح با پوشش سرامیکی TiO₂ پوشیده می‌شود و نمودار ولتاژ به آهستگی به یک بخش هموار تبدیل می‌شود. نوسانات ولتاژ نیز به تدریج بخاطر جرقه‌های غیر یکنواخت، زیاد می‌گردد و در پایان این مرحله فقط تعداد انگشت شماری جرقه بزرگ (قوس) باقی می‌ماند، این حالات تایید کننده فرآیند منطقه سه هستند.

لازم به ذکر است که قبل تصویربرداری سطح نمونه‌ها توسط یک لایه از طلا پوشانده شد تا رسانایی لازم ایجاد شود، استفاده گردید. از دستگاه میکرو سختی سنج (ویکرز) Koopa مدل KM3 برای اندازه‌گیری میزان سختی پوشش تحت استاندارد ASTM E 384 استفاده گردید. سختی با بارگذاری ۵۰۰ گرم به کمک فرو رونده مربع القاعده از جنس الماس با مدت نشست ۱۰ ثانیه در بزرگنمایی ۲۰ برابر مورد ارزیابی قرار گرفت. به منظور بررسی خواص تریبولوژی پوشش‌ها، از قبیل ضریب اصطکاک، کاهش وزن و نرخ سایش از آزمون سایش بدون روغن‌کاری به روش پین بر صفحه^۱ (ASTM G 99) استفاده گردید به طوری که نمونه‌ها به عنوان دیسک و پینی از جنس فولاد AISI 52100 (سختی ۶۴ راکول C) با قطر ۵ میلی‌متر و طول ۵۰ میلی‌متر به عنوان عامل ساینده انتخاب شدند. آزمون سایش توسط دستگاه مدل TSN-WTC 02 تحت شرایط آزمایشگاهی (دمای ۲۰±۲۵ °C، رطوبت محیط ۲۱ درصد)، بار اعمالی ۲ نیوتن، سرعت چرخش ۰/۰۵ m/s با طی مسافت ۱۰۰ متر انجام گردید.

نتایج و بحث

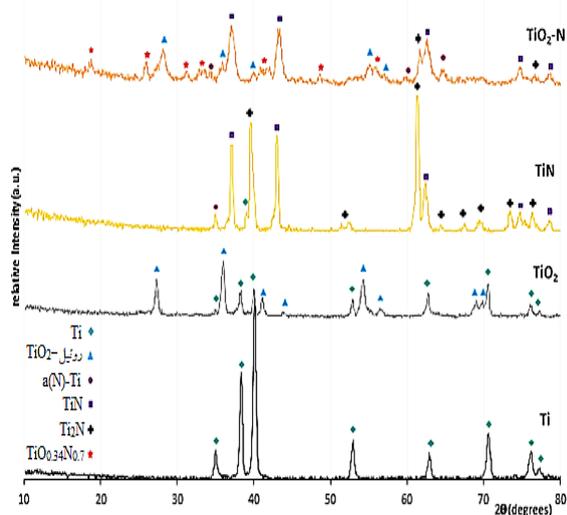
بررسی نمودار ولتاژ- زمان

در منطقه یک نمودار، ولتاژ به صورت خطی و با شیب زیاد در حال افزایش است به طوری که متوسط نرخ شکل ۱ نمودار ولتاژ- زمان را برای نمونه پوشش داده شده به روش اکسیداسیون پلاسمای الکترولیتی نشان می‌دهد که تحلیل آن به شرح ذیل است:

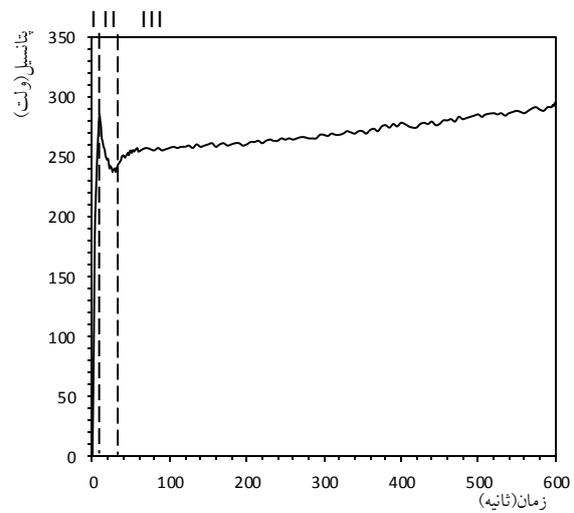
در منطقه یک نمودار مذکور، ولتاژ به صورت خطی و با شیب زیاد در حال افزایش است به طوری که متوسط نرخ افزایش ولتاژ ۳۲ V/s می‌باشد. در این مرحله با افزایش ولتاژ، فرآیند اکسیداسیون آندی (آندایزینگ معمولی) رخ می‌دهد به طوری که فیلم اکسیدی بسیار نازک با مقاومت بالا بر روی سطح تشکیل می‌شود. افزایش ولتاژ برای نمونه

^۱ - Pin-on-disk

شامل نیتrideهای تیتانیوم با ساختار مکعبی همچون TiN و Ti₂N می‌باشد و به دنبال آن یک منطقه نفوذی متشکل از یک محلول جامد در فاز α -Ti HCP است. همانطور که در الگوهای نمونه‌های نیتروژن‌دهی گازی مشاهده می‌شود پیک‌های TiN، Ti₂N و بعضاً α -N با پیک تیتانیوم همپوشانی دارند که دلیل آن وجود محلول جامد α -Ti با نیتروژن می‌باشد [۱۶ و ۱۵]. در الگوی نمونه TiO₂-N علاوه بر فازهای یاد شده δ -TiN، ϵ -Ti₂N و فاز TiO_{0.34}N_{0.74} با ساختار منوکلینیک به همراه TiO₂ روتیل نیز مشاهده می‌گردد. فاز TiO_{0.34}N_{0.74} ناشی از وجود نیتروژن در ساختار TiO₂ می‌باشد که سبب گردیده از میزان اکسیژن اکسید تیتانیوم کاسته شود و بر میزان نفوذ و تشکیل فاز مذکور افزوده گردد و یک ترکیب غیر استوکیومتری بوجود آورد. پیک‌های حاصل شده از این نمونه پهن‌تر از دیگر نمونه‌های TiO₂ و TiN می‌باشد که حاکی از کوچک‌تر شدن اندازه کریستال‌ها است. رنگ ظاهری نمونه به پارامترهای فرآیند و تشکیل فازهای نیتride بستگی دارد [۱۷ و ۱۸]. به طوری که در یک مورفولوژی سطح همگن با رنگ قهوه‌ای طلایی شاهد تشکیل TiN هستیم این مشاهده در یافته‌های لی^۱ و همکاران [۱۹] گزارش شده است.



شکل ۲. نمودار XRD نمونه‌های بدون پوشش (TiO₂) و پوشش داده شده به روش PEO (TiN) و نیتروژن‌دهی گازی (TiO₂-N).



شکل ۱. نمودار V-t نمونه پوشش داده شده به روش PEO.

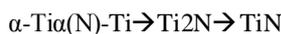
بررسی فازی

شکل ۲ الگوهای پراش پرتو ایکس را پس از انجام فرآیندهای اکسیداسیون پلاسمای الکترولیتی و نیتروژن‌دهی گازی در مقایسه با یکدیگر و فلز زیرلایه نشان می‌دهد. الگوی پراش پرتو ایکس نمونه TiO₂ مربوط به نمونه پوشش داده شده به روش PEO می‌باشد که شامل اکسید تیتانیوم کریستالی روتیل با ساختار تتراگونال است. در این الگو تعدادی پیک تیتانوم دیده می‌شود که بخاطر نفوذ بالای اشعه ایکس در حفرات پوشش می‌باشد. شرایط پوشش‌دهی برای این نمونه طوری بوده که میزان فاز آاناتاز بسیار کم است؛ دلیل این امر اثرات گرمایشی جرقه‌های پلازما در طول عملیات پوشش‌دهی و ایجاد دمای بالای ۶۷۳ K می‌باشد، به عبارت دیگر مکانیزم غالب تشکیل این لایه اکسیدی، اکسیداسیون حرارتی بوده است [۱۴ و ۱۶]. الگوی XRD نمونه TiN مربوط به نمونه پوشش‌دهی شده به روش نیتروژن‌دهی گازی می‌باشد. تشکیل لایه نیتride در جریان گاز نیتروژن بر روی سطح تیتانیوم خالص تجاری در دمای بالا سبب جذب نیتروژن در سطح و نفوذ آن به داخل تیتانیوم می‌گردد؛ به عبارت دیگر در نتیجه واکنش نیتروژن یک لایه نیتروژن‌دهی شده تشکیل می‌شود که شامل یک لایه ترکیبی بر روی سطح فلز است که عمدتاً

بدون (۳-الف) پوشش سنباده زده شده دارای خطوط موازی است که نشأت گرفته از رد سنباده‌ها می‌باشد. ساختار نمونه TiO_2 (۳-ب) شامل دانه‌هایی با سایزهای مختلف و ریزحفراتی روی این دانه‌ها است (ساختار پنکیکی) [۲۰]. این ساختار از رشد پوشش در اثر حرکت ماده مذاب در خارج از کانال جرعه در نظر گرفته می‌شود که پخش شدن این مواد مذاب، باعث تشکیل چنین ساختاری شده است. سطح خارجی پوشش ظاهری مشخص دارد یعنی سطح پوشش شامل تعداد زیادی تخلخل با اندازه‌های مختلف می‌باشد. بعضی از تخلخل‌های بزرگتر، توسط نواحی شبه دایره‌ای نسبتاً هموار از پوششی که تحت انجماد مجدد قرار گرفته، احاطه گردیده‌اند (غالباً در منابع [۲۰])، این تخلخل‌ها را چاله^۱ یا کانال جرعه می‌نامند و پذیرفته شده است که در اثر شکست پلاسمای ایجاد می‌شوند؛ وقتی کانال‌های تخلیه خنک می‌شوند، محصولات واکنش در دیواره‌های کانال نزدیک به کانال‌های تخلیه رسوب می‌کنند و به این ترتیب، حفره‌های بسته شبیه به کوه آتشفشان تولید می‌شوند [۲۱]. وجود ترک‌های سطحی در پوشش سرامیکی تولید شده توسط روش PEO ناشی از تنش‌های داخلی پوشش، انقباض حوضچه مذاب تولید شده توسط تخلیه الکتریکی و اختلاف بین فازهای تولید در لایه بیرونی و درونی پوشش می‌باشد [۲۲]. دلیل دیگر تشکیل میکرو ترک‌ها، تنش‌های حرارتی ناشی از سرد شدن ناگهانی است. نظریه دیگر وجود میکرو ترک‌های سطحی، تداخل میدان دمایی ریز جرعه‌های بسیار بزرگ با جرعه‌های مجاور است. به عبارت دیگر تداخل میدان حرارتی جرعه‌ها غالباً منجر به ایجاد اثری به نام اثر موضعی شدن ریز جرعه‌ها می‌گردد که گاهی اوقات در مراحل انتهایی مشاهده می‌شوند [۲۰].

نمونه TiN (۳-ج) ظاهری متراکم را نشان می‌دهد که لایه نیتروژن‌دهی شده به طوری کامل بر روی سطح تشکیل شده است. نمونه ذکر شده دارای نقایص زیادی از جمله چاله -

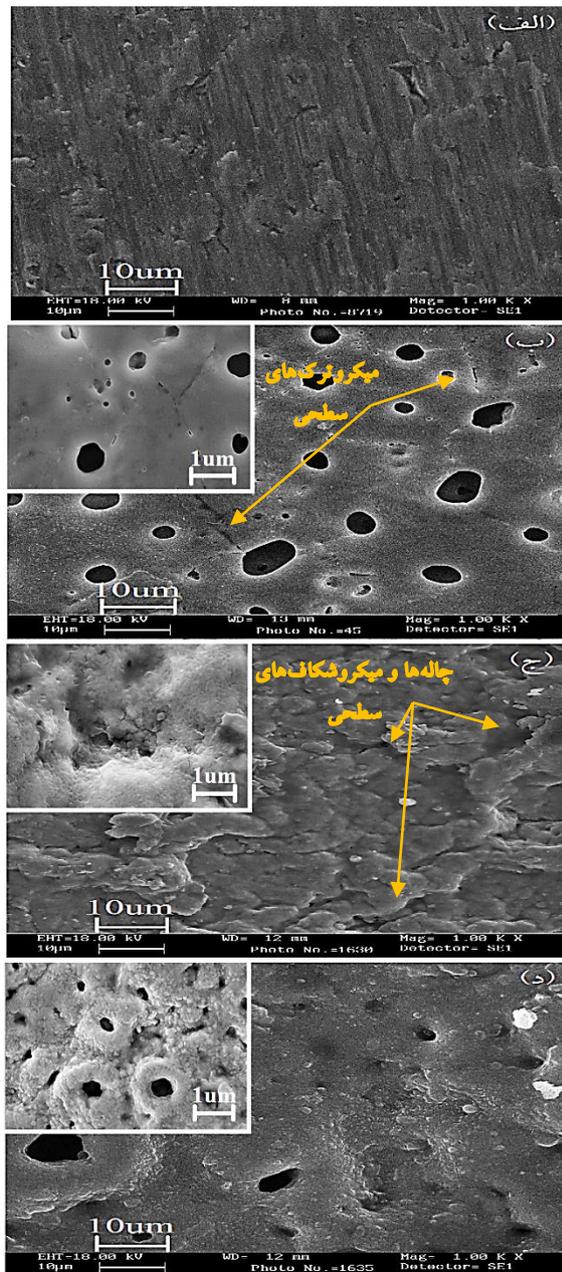
تشکیل لایه نیتریدی در تیتانیوم و آلیاژهای تیتانیوم یک فرآیند پیچیده و متشکل از چندین واکنش است که همزمان در مرز بین گاز و فلز و نیز سطح نمونه در حال رخداد می‌باشد. یک مدل ساده شده فیزیکی برای تشکیل و رشد لایه‌های نیتروژن‌دهی شده در طی فرآیند نیتراسیون گازی تیتانیوم پیشنهاد شده است. این مدل بر اساس واکنش‌های نفوذی و در دماهای قبل از استحاله β قابل استفاده می‌باشد. اگر تیتانیوم در یک محیط حاوی نیتروژن فعال در دمای بالا قرار گیرد، انتقال جرم در سطح تیتانیوم رخ می‌دهد. نیتروژن جذب شده در سطح، فاز نیتروژن‌دار α -Titanium و ساختار HCP را تشکیل می‌دهد؛ لایه سطحی تشکیل شده منطقه نفوذی نام دارد. این فرآیند می‌تواند تا زمانی ادامه می‌یابد که زمینه α -Titanium با میزان متوسط نیتروژن در سطح، حل شود. اگر غلظت نیتروژن در سطح فلز/گاز افزایش یابد، باعث تشکیل فاز جدید Ti_2N در محلول می‌گردد ($\Delta G_f = -165 \text{ J.mol}^{-1}$). به دلیل وجود گرادیان غلظتی نیتروژن در سطح نمونه یک لایه نیتروژن‌دهی شده شامل لایه ترکیبی (Ti_2N) در قسمت بالایی و ناحیه نفوذی در قسمت تحتانی می‌باشد. با افزایش غلظت نیتروژن در سطح فلز/گاز یک تغییر استحاله Ti_2N به TiN ($\Delta G_f = -163 \text{ J.mol}^{-1}$) در سطح رخ می‌دهد. در این حالت، لایه ترکیبی اولیه شامل نیتریدهای تیتانیوم (Ti_2N و TiN) و منطقه نفوذی در زیر لایه می‌باشد. به طور کلی، به سبب اینکه انرژی تشکیل لایه TiN و Ti_2N نسبتاً نزدیک به هم است، تشکیل فازهای پایدارتر نیتریدی به تدریج و با نفوذ بیشتر نیتروژن پیش می‌رود و واکنش زیر انجام می‌گیرد [۲۳-۲۴].



بررسی مورفولوژی و ساختار

شکل ۳ تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی سطح نمونه‌های بدون پوشش و پوشش داده شده به روش PEO و نیتروژن‌دهی گازی را نشان می‌دهد. سطح نمونه تیتانیوم

^۱ - Crater



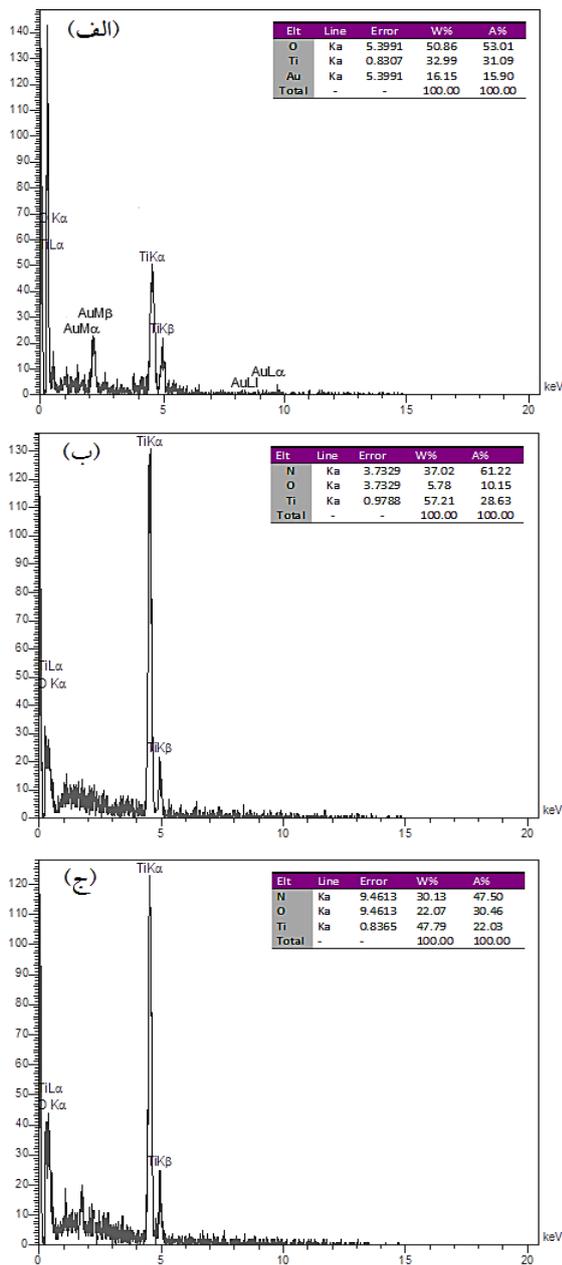
شکل ۳. تصاویر SEM: (الف) نمونه بدون پوشش، (ب) TiO_2 تشکیل شده به روش PEO، (ج) TiN تشکیل شده به روش نیتروژن‌دهی گازی و (د) پوشش TiO_2 نیتروژن‌دهی شده (دوپلکس).

همچنین وجود سیگنال Au در نمودار TiO_2 ناشی از پوششی است که برای افزایش هدایت الکتریکی در تصویربرداری SEM بر روی نمونه اعمال شده است. با توجه به مقادیر درصد اتمی شکل ۴-الف برای تیتانیوم و اکسیژن در طیف‌های بدست آمده می‌توان گفت که TiO_2 تنها ترکیب شیمیایی موجود در پوشش است، همچنین

های کوچک و میکرو شکاف‌هایی در سطح می‌باشد. عدم مطابقت انقباض حرارتی بین فازهای بدست آمده می‌تواند منجر به تولید تنش حرارتی باقیمانده در طول خنک شدن از دمای نیتراسیون به دمای اتاق شود؛ از طرفی هم نقص‌های موجود ساختارهای نیتریدی و اکسیدی می‌توانند سبب ایجاد تنش باقیمانده شود [۲۳]. به طور کلی، تنش باقیمانده بالا می‌تواند باعث ایجاد ترک و کندگی در پوشش و تغییر شکل مورفولوژی گردد. گفتنی است که افزایش نفوذ یون‌های تیتانیوم از طریق مرز دانه و واکنش با اتم‌های نیتروژن می‌تواند سبب تشکیل نقص‌هایی همچون برآمدگی و حفراتی در سطح نیتروژن‌دهی شده تیتانیوم شود.

مورفولوژی سطح نمونه TiO_2-N (۳-د) تلفیقی از ساختار نمونه TiN و TiO_2 می‌باشد که در کنار حفرات موجود در ساختار نمونه TiO_2 ذرات کروی شکل پدید آمده است که اصطلاحاً به آن ساختار گل کلمی گفته می‌شود. حفرات نمونه TiO_2-N نسبت به نمونه TiO_2 کوچک‌تر و بعضاً محو گردیده که علت آن نفوذ نیتروژن در ساختار اکسید تیتانیوم است (میانگین قطر تخلخل‌ها از $4/8$ میکرون به $2/1$ کاهش یافته است)؛ دلیل وجود این ساختار تاثیر حرارت ناشی از عملیات نیتروژن‌دهی بوده که باعث تبلور ذرات سطحی TiO_2 شده است.

شکل ۴ ترکیب شیمیایی سطح پوشش‌ها را توسط آزمون طیف‌سنجی توزیع انرژی (EDS) نشان می‌دهد. همان‌طور که از نمودارهای EDS قابل ملاحظه است سیگنال‌های تیتانیوم، نیتروژن و اکسیژن برای نمونه‌ها قابل ردیابی است؛ در راستای تایید آنالیز پراش اشعه ایکس هیچگونه حضور سدیم در نمودار EDS نمونه TiO_2 قابل مشاهده نمی‌باشد



شکل ۴. نتایج آنالیز EDS نمونه‌های پوشش داده شده: (الف) TiO_2 ، (ب) TiN و (ج) TiO_2-N .

شکل ۵ تصاویر سطح مقطع نمونه‌های پوشش داده شده TiO_2 ، TiN و TiO_2-N را نشان می‌دهد. با توجه به تصاویر ملاحظه می‌شود که ضخامت لایه‌ها به ترتیب ۷/۹، ۳/۳)۳/۳ میکرون لایه ترکیبی TiN و Ti_2N ، حدود ۲۵ میکرون لایه نفوذی) و ۸/۷ میکرومتر می‌باشد. همان طور که ملاحظه می‌شود پس از انجام عملیات نیتروژن‌دهی گازی بر روی پوشش TiO_2 اکسیداسیون پلاسمای

برای نمونه TiN سیگنال‌های نیتروژن و تیتانیوم با شدت زیاد قابل مشاهده است، از طرفی نیز مقداری اکسیژن در ترکیب رویت شده که به دلیل رفتار اکتیو-پسیو فلز تیتانیوم می‌باشد. در شکل ۴-ج، حضور تیتانیوم، اکسیژن و نیتروژن به وضوح قابل مشاهده می‌باشد بطوری که میزان نیتروژن نفوذی در ترکیب و همچنین اکسیژن تبدیلی باعث بوجود آمدن ترکیب شیمیایی $TiO_{0.34}N_{0.74}$ گردیده است. با توجه به داده‌های حاصل از نمودارهای EDS شکل ۴ می‌توان گفت که روند تغییرات درصد اتمی تیتانیوم در هر سه پوشش تقریباً ثابت و در محدوده ۲۲ تا ۳۱ درصد اتمی می‌باشد.

نفوذی می‌باشد که در یک محیط حاوی نیتروژن فعال در دمای بالا سبب انتقال جرم در سطح تیتانیوم می‌شود، در نتیجه نیتروژن جذب شده در سطح و فاز نیتروژن دار α -Titanium در ساختار HCP تشکیل می‌گردد؛ لایه سطحی تشکیل شده منطقه نفوذی نام دارد. از طرفی هم در سطح، لایه ترکیبی نیتrideهای تیتانیوم Ti_2N و TiN به واسطه وجود گرادیان غلظتی نیتروژن ایجاد می‌گردد [۲۴].

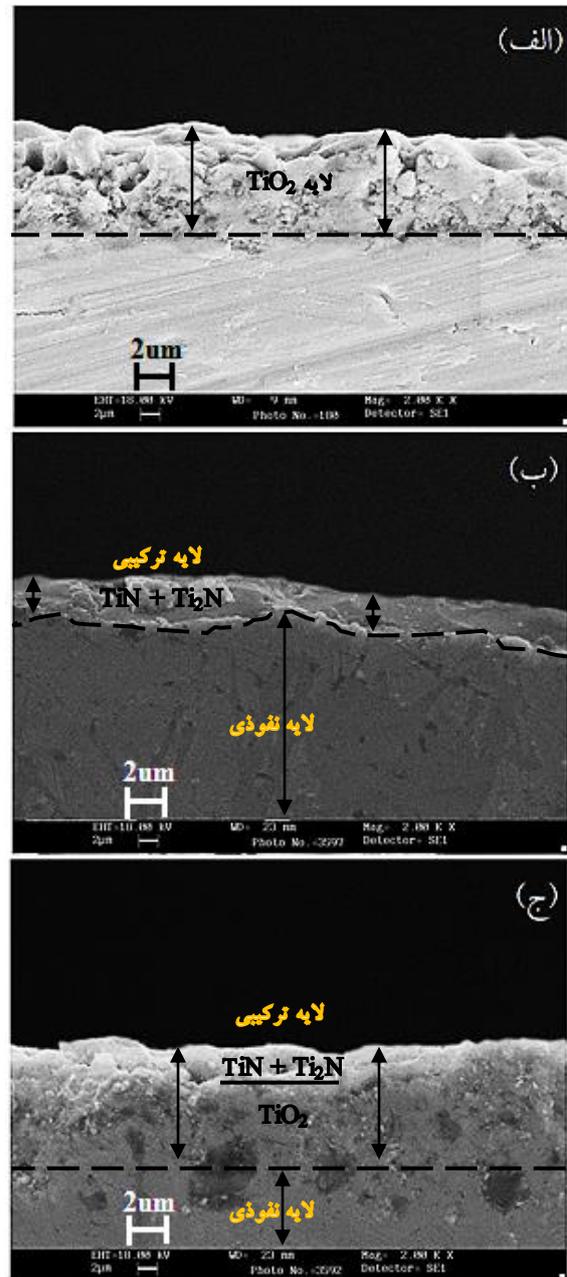
بررسی رفتار سایشی

شکل ۶ نمودار ضریب اصطکاک نمونه بدون پوشش تیتانیوم و پوشش داده TiO_2 ، TiN و دوپلکس TiO_2-N را برای مسافت ۱۰۰ متر با بار اعمالی ۲ نیوتن نشان می‌دهد. ضریب اصطکاک نمونه بدون پوشش به طور میانگین حدود ۰/۶۵ در طی مسافت ۱۰۰ متر می‌باشد و می‌توان گفت بیشترین ضریب اصطکاک و کمترین مقاومت به سایش در بین تمامی نمونه‌ها متعلق به Ti است.

ضریب اصطکاک در نمودارهای حاصل شده را می‌توان به دو ناحیه پویا و پایا تقسیم‌بندی نمود. در برخی موارد، ضریب اصطکاک درست پس از شروع فرآیند سایش و از نقطه صفر خیلی سریع به حالت پایا رسیده و تا پایان در این ناحیه باقی می‌ماند درحالی‌که قسمت پویا و افزایشی را اغلب می‌توان به زبری سطح نسبت داد؛ پس از آنکه ساینده این زبری‌ها را از بین ببرد و سطح تماس واقعی ایجاد شود ضریب اصطکاک به یک مقدار ثابت رسیده و در همان نقطه باقی می‌ماند. در قسمت پایا دو نوسان کم دامنه و با دامنه وسیع وجود دارد. نوسانات کم دامنه می‌تواند مربوط به گسیختگی‌های موضعی متناوب قسمت‌های سطحی پوشش باشد. نوسانات وسیع می‌تواند به دلیل برخورد با فاز جدیدی در حین سایش باشد که ضریب اصطکاک متفاوتی در مواجهه با ساینده دارد [۲۵].

با توجه به توضیحات ذکر شده حال به بررسی نمودارهای ضریب اصطکاک پوشش‌ها می‌پردازیم:

الکترولیتی شاهد پر شدن منافذ و تخلخل‌های مقطع هستیم این به معنای نفوذ نیتروژن در پوشش اکسید تیتانیوم می‌باشد.



شکل ۵. تصاویر سطح مقطع نمونه‌های پوشش داده شده: (الف) TiO_2 ، (ب) TiN و (ج) TiO_2-N .

بطور کلی یک مدل ساده شده فیزیکی برای تشکیل و رشد لایه‌های نیتروژن شده در طی فرآیند نیتراسیون گازی تیتانیوم پیشنهاد شده است. این مدل بر اساس واکنش‌های

روانکار پیدا می‌کند چرا اکسید تیتانیوم فازی با شیار پذیری آسان می‌باشد و قبل از ایجاد چسبندگی برش می‌خورد [۲۵].

در نمونه TiO_2-N دامنه تغییرات ضریب اصطکاک (۰/۳۵-۰/۱۵) مشابه نمونه TiO_2 است و می‌توان میانگین ضریب اصطکاک را حدود ۰/۲۵ در نظر گرفت. در این نمونه فقط شاهد وجود ناحیه پایا هستیم چرا که پس از شروع آزمون از نقطه صفر خیلی سریع به حالت پایا رسیده و تا آخر با یک روند شیب افزایشی خیلی کم در این ناحیه مانده است. دامنه نوسانات در این نمونه نسبتاً کم بوده و می‌توان گفت که گسیختگی‌های بسیار اندکی در سطح بر اساس سایش خراشان به وجود آمده است.

در تحلیل کلی کاهش ضریب اصطکاک برای دو نمونه TiO_2 و TiO_2-N می‌توان گفت که کاهش تغییرات ضریب اصطکاک بدلیل سختی بالا این دو نمونه می‌باشد که منجر به کاهش سطح تماس بین نمونه و دیسک ساینده گردیده است؛ از طرفی هم وجود نوسانات در نمودار ضریب اصطکاک بخاطر جوش خوردن موضعی سطح سایشی با دیسک ساینده، تجمع و نیز از بین رفتن دوره‌ای ذرات سایشی در لابلای سطح پین و دیسک ساینده و همچنین زبری سطح می‌باشد، به عبارت دیگر تماس چسبان شدید سطح با دیسک ساینده منجر به جدا شدن ذرات سایشی درشت و ایجاد فاصله بین سطح نمونه و دیسک ساینده می‌گردد [۲۸-۳۲].

گفتنی است که فقط میزان پایین بودن ضریب اصطکاک ملاکی بر مقاومت به سایش نیست و باعث کاهش ضریب اصطکاک نمی‌شود اما مطابق عوامل و آزمایش‌های انجام شده جهت بررسی ضریب اصطکاک، زبری سطح یک عامل کلیدی در تعیین نوسانات و روند سایشی می‌باشد.

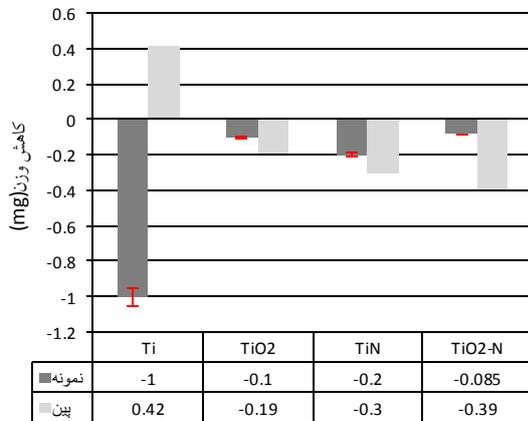
با توجه به نمودار تغییرات وزن در شکل ۷ متوجه خواهیم شد بیشترین و کمترین کاهش وزن به ترتیب برای نمونه‌های Ti و TiO_2-N می‌باشد. میزان کاهش وزن در نمونه بدون پوشش به دلیل مقاومت به سایش کم بوده است این

در نمونه TiO_2 ضریب اصطکاک به طور میانگین حدود ۰/۲ می‌باشد. نوسانات به وجود آمده در این نمونه مطابق با توضیحات فوق شامل دو مرحله است؛ ناحیه پویا که تا حدود ۴۴ متر با دامنه نوسان کم ادامه دارد به دلیل زبر بودن پوشش و انتقال سطح خشن یا همان لایه متخلخل بیرونی و رسیدن به سطح نرم داخلی پوشش به وجود آمده‌اند [۲۱]. ناحیه پایا که از ۴۴ متر با دامنه نوسانات کم تا پایان ادامه دارد مربوط به انباشت ذرات حاصل از سایش می‌باشد. در این نمودار گاه به گاه شاهد نوسانات ناگهانی و دره‌هایی هستیم که احتمالاً دلیل آن کنده شدن تکه‌ای از پوشش سرامیکی می‌باشد. علت پایین بودن نوسانات ضریب اصطکاک در اکسید تیتانیوم نسبت به دیگر نمونه‌ها با توجه به تعریف ضریب اصطکاک (مقدار نیروی عمودی بخش بر نیروی اصطکاک) و آزمایش‌های انجام شده [۲۶] نشان می‌دهد ضریب اصطکاک به عواملی از جمله فشار تماس، سرعت لغزش، دما، تعداد چرخه‌های بارگذاری، زبری سطح و غیره بستگی دارد در نتیجه می‌توان گفت که با توجه به کمتر بودن میزان زبری سطح پوشش TiO_2 شاهد نوسانات کمتری در سطح هستیم.

در نمونه TiN دامنه تغییرات ضریب اصطکاک (۰/۶۵-۰/۲۵) همانند نمونه بدون پوشش زیاد می‌باشد و به طور میانگین حدود ۰/۵ است. منطقه پویا نمونه کوتاه بوده و پس از طی مسافت ۲ متر وارد ناحیه پایا گردیده است؛ به عبارت دیگر، پوشش قسمت پویا بسیار کوچکی داشته که بیانگر این است که زبری پوشش کم بوده و سطح آن در حین اصطکاک تقریباً صاف بوده است. نوسانات به وجود آمده علاوه بر دامنه وسیع‌تر دارای روند افزایشی می‌باشند که دلیل آن بوجود آمدن فازهای جدید در حین فرآیند سایش می‌باشد [۲۷]؛ به عبارت دیگر کاهش ضریب اصطکاک نسبت به نمونه بدون پوشش به دلیل کم شدن درگیری‌ها و چسبندگی بین دو سطح امری منطقی است. همچنین در این حالت به دلیل تامین انرژی آزاد لازم برای تشکیل TiO_2 در حین سایش، پوشش TiN خاصیت خود

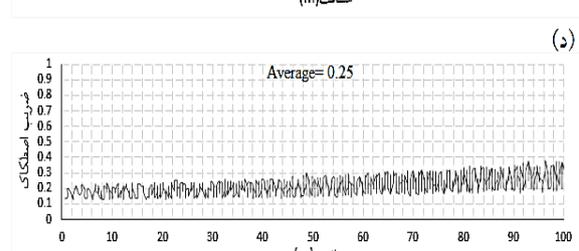
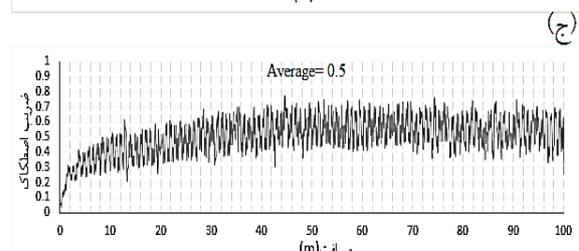
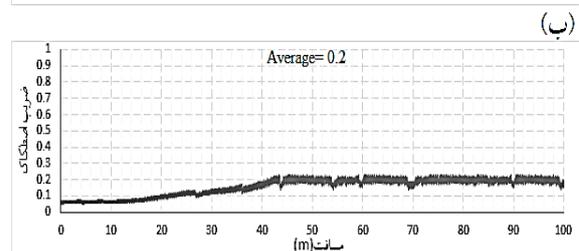
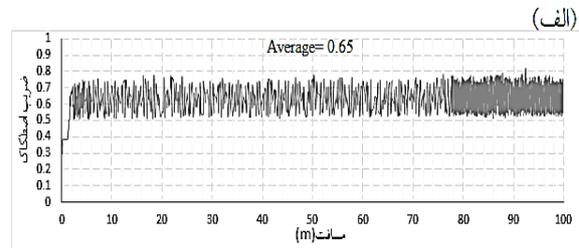
وزن وجود نداشته؛ بلکه مقدار بسیار اندک کاهش وزن با افزایش وزن ناشی از باقی ماندن ذرات آهن ساییده شده از پین بر روی سطح نمونه جبران شده است. این نتایج نشان دهنده افزایش مقاومت به سایش نمونه‌های نیتروژن‌دهی شده به مقدار بسیار زیاد می‌باشد. نکته قابل توجه دیگر کاهش وزن یا سایش بسیار زیاد پین فولادی می‌باشند که می‌توان نتیجه گرفت پوشش‌های نیتراسیون در مقابل سطح فولاد مقاوم بوده و این سطح را به شدت دچار ساییدگی می‌کنند.

همین طور که در نتایج XRD و سختی سطح مشاهده می‌شود سختی لایه اکسیدی روتیل تشکیل شده و تحت عملیات نیتراسیون قرار گرفته بسیار بالا بوده و سبب کاهش میزان سایش گردیده است؛ علاوه بر این افزایش ظرفیت تحمل بار نیتراسیون باعث افزایش مقاومت در برابر سایش شده، زیرا اصطکاک در هنگام تماس محدوده الاستیک محدود می‌شود [۲۷].



شکل ۷. نمودار کاهش وزن نمونه‌های بدون پوشش و پوشش داده شده پس از آزمون سایش.

در حالی است که وزن پین ساییده این نمونه بخاطر باقی ماندن ذرات تیتانیوم جدا شده از سطح و انباشته شدن آنها روی پین، یافته است.

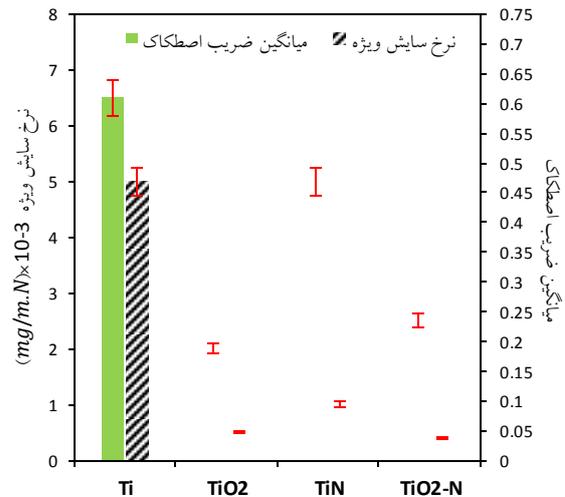


شکل ۶. نمودارهای ضریب اصطکاک بر حسب مسافت طی شده برای نمونه‌های بدون پوشش و پوشش داده شده بر سطوح: الف) Ti، ب) TiO₂، ج) TiN و د) TiO₂-N.

کاهش وزن نمونه‌های پوشش دار با اختلاف کم از یکدیگر هستند که نمایانگر افزایش مقاومت به سایش بوجود آمده می‌باشد. نکته جالب در این نمونه‌ها میزان کاهش وزن پین‌ها است که به دلیل سختی سطح، افزایش مقاومت به سایش و نهایتاً کنده شدن سطح پین این اتفاق رخ داده است. در مورد پوشش TiO₂-N می‌توان گفت که کاهش وزن اندک (نزدیک به صفر) نه به این معنی که اصلاً کاهش

پلاستیک و نه به دلیل چسبندگی باشد، بلکه به دلیل خراشیدگی توسط پین ایجاد شود. باید در نظر داشت که پین به دلیل فرآیند سایش زبر شده و تا حدی باعث سایش خراشی می‌گردد. در واقع مکانیزم چسبندگی باعث افزایش پهنای اثر سایش بر روی سطح تیتانیوم شده و ذرات در حین انجام آزمایش، به صورت چسبندگی از روی سطح کنده می‌شوند. از طرف دیگر برای نمونه‌های پوشش‌دار، میزان و باند سایش ناچیز شده است. به طور کلی به علت مورفولوژی خاص سطح و وجود برآمدگی‌ها و فرو رفتگی‌ها، مکانیزم کاملاً متفاوتی حاکم است. در واقع سطح چندان دچار سایش نشده و برآمدگی‌های سطحی در ضمن انجام آزمایش، فشرده شده و اگر ذراتی هم از برآمدگی‌ها کنده شده باشد در فرو رفتگی‌های پوشش سطحی قرار گرفته است؛ همچنین چون نیتريد تیتانیوم از سختی بیشتری نسبت به پین برخوردار است ممکن است ذراتی از پین ساییده شده درون فرو رفتگی‌های سطح قرار گیرد که این مکانیزم همراه با کاهش ضریب اصطکاک همراه است. در تحلیل کلی برای نمونه‌های پوشش‌دار می‌توان گفت که عملیات نیتراسیون سبب افزایش مقاومت به سایش تیتانیوم شده است به عبارت دیگر مقاومت به سایش پوشش TiO₂-N نسبت به نمونه TiO₂ افزایش یافته که می‌تواند به اثر استحکام‌دهی و کاهش ضریب اصطکاک نسبت داده شود، سختی و ضریب اصطکاک دو عاملی هستند که بر مقاومت به سایش پوشش‌ها تاثیر می‌گذارند.

در تحلیل کلی تصاویر SEM پس از آزمون سایش باید گفت که دو نوع کندگی بزرگ، عمیق و چند لایه و کندگی سطحی همراه با شیارهای سطحی بر روی سطح نمونه‌ها ایجاد شده است. در نمونه Ti سطح سایش دچار فرورفتگی‌های بزرگ و نسبتاً عمیقی است که به دلیل استحکام کم و انعطاف‌پذیری بیشتر فلز تیتانیوم نسبت به صفحه سایشی و همچنین بخاطر چسبیدن تیتانیوم به دیسک ساینده فولادی ایجاد گردیده است. به عبارت دیگر می‌توان گفت که در حین سایش سطح دچار کرنش سختی

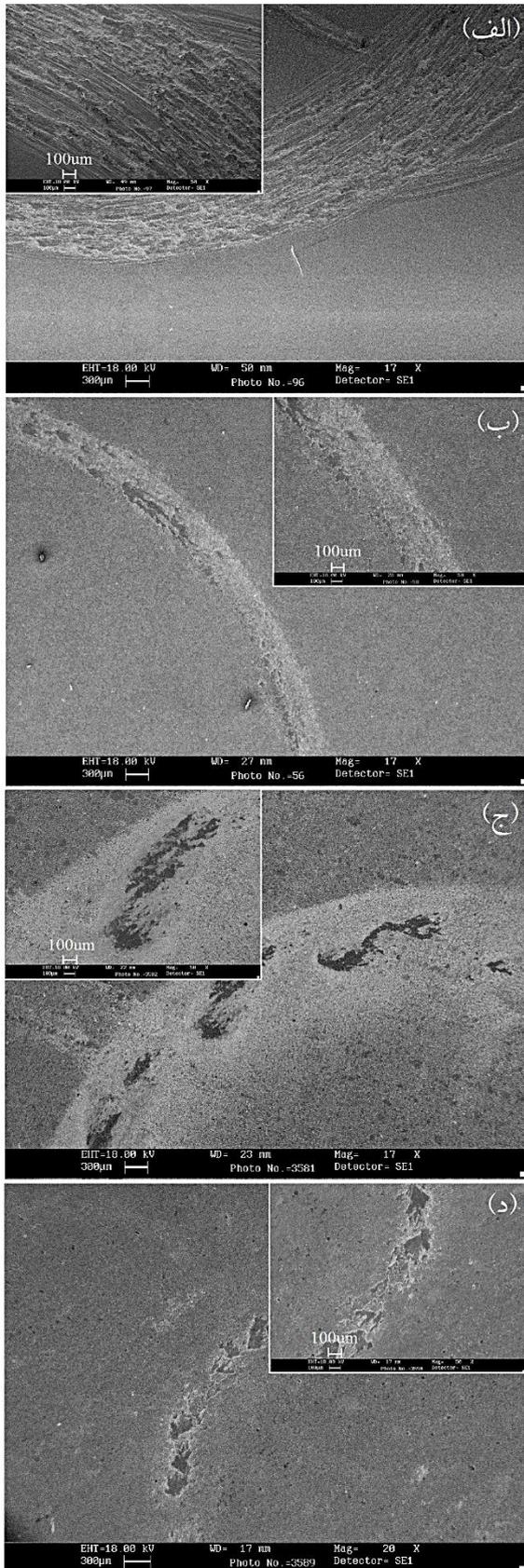


شکل ۸. نمودار ضریب اصطکاک و نرخ سایش ویژه نمونه‌های بدون پوشش و پوشش داده شده.

شکل ۸ مقدار میانگین ضریب اصطکاک و نرخ سایش ویژه را برای تمامی نمونه‌ها نشان می‌دهد. نرخ سایش ویژه مطابق با فرمول زیر محاسبه می‌شود:

$$W_s = \frac{m}{d \times F} \quad (1)$$

در فرمول فوق W_s نرخ سایش ویژه، m میزان جرم ساییده شده بر حسب میلی‌گرم، F نیروی اعمالی بر حسب نیوتون و d مسافت طی شده بر حسب متر می‌باشند. همانطور که در نمودار مشاهده می‌شود نرخ سایش ویژه ارتباط مستقیمی با ضریب اصطکاک و میزان جرم ساییده شده دارد و در نمونه‌هایی که ضریب اصطکاک و جرم ساییده شده آن‌ها کم بوده است نرخ سایش ویژه نیز کم گردیده است. کمترین میزان نرخ سایش ویژه مربوط به نمونه TiO₂-N می‌باشد [۳۳]؛ علت این امر سختی بالا، ضریب اصطکاک و جرم ساییده شده کم و همچنین نفوذ نیتروژن در ساختار اکسید تیتانیوم است. شکل ۹ تصاویر نمونه‌های بدون پوشش و پوشش داده شده را پس از تست سایش در بزرگنمایی‌های مختلف در راستای تایید تفاسیر داده‌های خروجی از نمودارهای ضریب اصطکاک نشان می‌دهد. همان گونه که در شکل ۹-الف ملاحظه می‌شود مکانیزم سایش تیتانیوم ترکیبی از مکانیزم چسبندگی و خراشی می‌باشد که این مکانیزم ممکن است نه به دلیل تغییر شکل



شکل ۹. تصاویر محل‌های سایش نمونه‌های: (الف) بدون پوشش، (ب)

(ج) TiO_2 ، (د) TiO_2-N .

و در ادامه دچار پارگی شده است بگونه‌ای که جدا شدن تکه‌های چسبیده شده از بخش‌های عمیق نمونه اتفاق می‌افتد و سایش چسبان شدید را در سطح ساییده شده بوجود می‌آورد. سطح صاف‌تر و هموارتر در نمونه‌های پوشش داده شده بیانگر مقاومت بیشتر این نمونه‌ها در برابر تغییر شکل پلاستیک و در نتیجه بهبود مقاومت به سایش است. بررسی‌ها نشان می‌دهد که سطح سایش حاوی کندگی‌های کم عمق به صورت تکه‌های کوچک و همچنین شیارهای سطحی موازی با جهت سایش است که می‌تواند تاییدی بر تغییر مکانیزم سایشی چسبان شدید به سایش چسبان ملایم و خراشان باشد [۳۴ و ۳۵].

شکل ۱۰ پروفیل میکروسختی در عمق نمونه‌های پوشش داده شده را نشان می‌دهد.

نمونه TiO_2-N دارای بیشترین سختی در سطح می‌باشد. در نمونه‌های TiN و TiO_2-N شیب نمودار تقریباً به صورت یکسان کاهش یافته‌اند بطوری که در فاصله ۱۵ میکرون از سطح سختی نقاط مشترک این دو نمونه به $HV_{0.5} 1593$ می‌رسد. دلیل سختی بیشتر نمونه TiO_2-N وجود لایه میانی اکسیدی PEO می‌باشد که باعث گردیده تا میزان سختی حدود ۲۱۵ ویکرز بیشتر از نمونه TiN شود. در نمونه TiO_2 ، با توجه به ضخامت پوشش ایجاد شده میزان سختی نسبت به زیرلایه ۳ برابر افزایش یافته است از طرفی هم می‌توان گفت با انجام عملیات نیتراسیون سختی پوشش PEO بیش از دو برابر افزایش یافته است.

در تحلیل کلی این آزمون برای نمونه TiN باید گفت که بالا بودن غلظت گونه‌های فعال نیتروژن‌دهی، مقدار فازهای نیتريدی در لایه ترکیبی و تشکیل محلول بین‌نشین در ناحیه نفوذی را افزایش می‌دهد [۳] در نتیجه سختی سطح در مقایسه با تیتانیوم بدون پوشش ($HV_{0.5} 392/2$) حدود ۶ برابر افزایش می‌یابد.

نیتروژن در سطح نمونه‌ها نفوذ کرده و باعث

ایجاد فازهای TiN و $TiO_{0.34}N_{0.74}$ شده است.

▪ بررسی مورفولوژی ساختار نمونه‌های TiN و TiO_2-N نشان داد که ساختار نمونه TiN دارای ظاهری متراکم همراه با چاله‌هایی در سطح می‌باشد درحالی‌که ساختار نمونه TiO_2-N مشابه نمونه TiO_2 به صورت پنکیکی می‌باشد با این تفاوت که در کنار حفرات موجود ذرات کروی شکل پدید آمده است.

▪ بررسی رفتار سایشی نمونه‌ها در ۱۰۰ متر نشان داد ضریب اصطکاک از ۰/۶۵ برای نمونه بدون پوشش به ۰/۲۵ برای نمونه TiO_2-N کاهش یافته و مقاومت به سایش بطور چشم‌گیری افزایش یافته است که به دلیل افزایش سختی پوشش به واسطه عملیات اکسیداسیون و نیتراسیون می‌باشد.

منابع

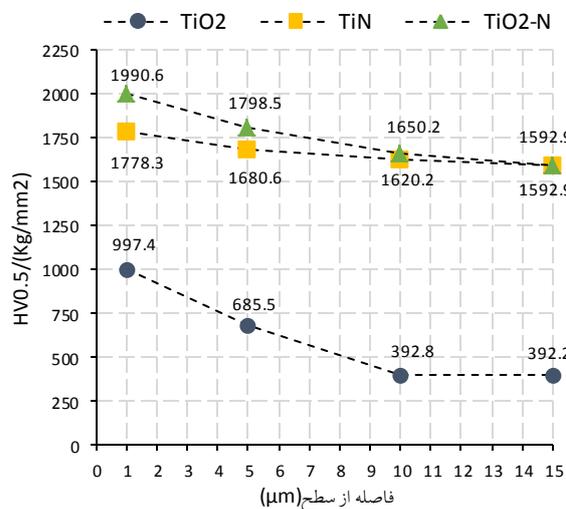
۱. م. شکوه‌فر، ج. دهقانیان، م. منتظری، اعمال پوشش به روش اکسیداسیون الکترولیتی پلاسمایی روی تیتانیوم در دو الکترولیت مختلف و بررسی رفتار خوردگی آن، چهارمین همایش مشترک انجمن مهندسیین متالورژی و جامعه علمی ریخته‌گران ایران، (۱۳۸۹)، ۲۶۰۲-۲۶۱۶.

2. D. Quintero, O. Galvis, J.A. Calder'ón, J.G. Castaño, F. Echeverría, *Effect of electrochemical parameters on the formation of anodic films on commercially pure titanium by plasma electrolytic oxidation*, Surface & Coatings Technology, 258(2014), 1223-1231.

۳. ت. احمدی، س.ر. حسینی، تاثیر فرآیند دوتایی نیتروژن‌دهی پلاسمایی و رسوب فیزیکی بخار بر ساختار آلیاژ Ti6Al4V، علوم و مهندسی سطح، ۱۳(۱۳۹۱)، ۱-۱۳.

4. Ch. Fei, Zh. Hai, Ch. Chen, X. Yangjian, *Study on The Tribological Performance of Ceramic Coatings on Titanium Alloy Surfaces Obtained Through Microarc Oxidation*, Progress in Organic Coatings, 64(2009), 264-267.

سختی سطح در فرآیند دوتایی در مقایسه با دو فرآیند دیگر بیشتر است بطوری که شیب تغییرات سختی سطح مقطع در فرآیند دوتایی در مقایسه با نیتروژن‌دهی گازی تغییر محسوسی نشان نمی‌دهد و در مقایسه با فرآیند PEO به طور استثنایی بهبود یافته است که دلیل آن کمتر بودن سختی فازهای اکسیدی نسبت به فازهای نیتریدی می‌باشد. حضور نیتروژن فوق اشباع (عملیات نیتراسیون منجر به تشکیل فاز تیتانیوم α فوق اشباع از نیتروژن می‌شود) در شبکه اعوجاج ایجاد کرده و به مقدار زیادی سختی سطح افزایش می‌یابد؛ به عبارت دیگر زیاد بودن مقدار نیتروژن داخل شبکه و نیز به دلیل تشکیل رسوبات نیترید، که رسوب سختی را ایجاد می‌کند، باعث می‌شود میزان سختی زیاد گردد [۲۸]. در پایان نیز می‌توان گفت که وجود نانو بلورهای ایجاد شده در ساختار، بسته و کوچک شدن منافذ در لابه متخلخل بر اندازه سختی نمونه TiO_2-N تاثیر مثبت گذاشته است.



شکل ۱۰. پروفیل سختی نمونه‌های پوشش داده شده به روش PEO و نیتراسیون گازی.

نتیجه‌گیری

▪ با انجام فرآیند نیتروژن‌دهی گازی بر روی سطح تیتانیوم و اکسید تیتانیوم مشخص گردید که

15. D. Bok Lee, I. Pohrelyuk, O. Yaskiv, J.C. Lee, *Gas nitriding and subsequent oxidation of Ti-6Al-4V alloys*, *Nanoscale Research Letters*, 7(2012), 1-5.
16. P.M. Perillo, *Corrosion Behaviour of Titanium Nitride Coating on Titanium and Zircaloy-4*, *American Journal of Materials Science and Application*, 2(2015), 18-25.
17. A. Zhecheva, S. Malinov, W. Sha, *Surface gas nitriding of Ti-6Al-4V and Ti-6Al-2Sn-4Zr-2Mo-0.08Si alloys*, *Z. Metallkd*, 94(2003), 19-24.
18. A. Zhecheva, S. Malinov, W. Sha, *Microstructure and microhardness of gas nitrided surface layers in Ti-8Al-1Mo-1V and Ti-10V-2Fe-3Al alloys*, *Surface Engineering*, 21(2005), 269-278.
19. H. Li, Z. Cui, Z. Li, X. Yang, *Effect of gas nitriding treatment on cavitation erosion behavior of commercially pure Ti and Ti-6Al-4V alloy*, *Surface & Coatings Technology*, 221(2013), 29-36.
۲۰. م. علی‌اف خضرای، ر. بخشی، م. ح. مرادی، ع. صبور روح‌اقدم، پوشش‌های اکسیدی نانو ساختار، ۱۳۹۴، فدک ایستایش، تهران.
۲۱. ح. فدائی، م. جاویدی، اکسایش الکترولیتی پلاسمایی آلیاژ آلومینیم T3-2024 و بررسی مقاومت به خوردگی و خصوصیات سطحی آن، مهندسی متالورژی و مواد، ۲۶(۱۳۹۳) ۱-۱۲.
22. S. Sarbishei, M.A. Faghihi Sani, M.R. Mohammadi, *Effects of alumina nanoparticles concentration on microstructure and corrosion behavior of coatings formed on titanium substrate via PEO process*, *Ceramics International*, 42(2016), 8789-8797.
23. H. Li, Z. Cui, Z. Li, S. Zhu, X. Yang, *Surface modification by gas nitriding for improving cavitation erosion resistance of CP-Ti*, *Applied Surface Science*, 298(2014), 164-170.
24. A. Zhecheva, A. Sha, S. Malinov, A. Long, *Enhancing the microstructure and properties of titanium alloys through nitriding and other surface engineering methods*, *Surface & Coatings Technology*, 200(2005), 2192 - 2207.
۲۵. ح. بختیاری‌زمانی، بررسی خواص پوشش نانوکریستال TiN و $TiO_{2-x}N_x$ بر روی تیتانیوم به کمک روش پلاسمای
۵. ا. دانش‌پژوه، آ. زارع بیدکی، م. حاجی صفری، بررسی تأثیر زمان فرآیند اکسیداسیون الکترولیتی پلاسمایی بر رفتار خوردگی آلیاژ 13Zr-13Nb-Ti در محلول رینگر هوازدایی شده، فرآیندهای نوین در مهندسی مواد، ۲(۱۳۹۶)، ۱۴۷-۱۵۵.
6. A.L. Yerokhin, X. Nie, A. Leyland, A. Matthews, S.J. Dowey, *Review: Plasma electrolysis for surface engineering*, *Surface and Coatings Technology*, 122(1999), 73-93.
7. Q. Li, J. Liang, Q. Wang, *Plasma Electrolytic Oxidation Coatings on Lightweight Metals*, *Modern Surface Engineering Treatments*, ed. By M. Aliofkhaezaei, 75-99(Intech, 2013).
۸. ا. دانش‌مسلك، بررسی ساختار و رفتار خوردگی پوشش‌های ایجاد شده در سطح آلومینیوم به روش اکسیداسیون الکترولیتی پلاسمایی (PEO)، دانشکده فنی و مهندسی، دانشگاه تربیت مدرس، تابستان ۱۳۸۶.
۹. م. اسدی زارچ، خصوصیات فیلم‌های اکسیدی تشکیل شده روی تیتانیوم خالص تجاری به روش اکسیداسیون الکترولیتی پلاسمای (PEO) تحت اثر نسبت آلومینات/فسفات، دانشکده فنی و مهندسی گروه مهندسی متالورژی، دانشگاه باهنر کرمان، شهریور ۱۳۸۶.
۱۰. م. علی‌اف خضرای، بررسی پوشش‌های ایجاد شده به روش نیتروکریوراسیون پلاسمایی الکترولیتی و مطالعه مقاومت به خوردگی آنها، دانشکده فنی و مهندسی، دانشگاه تربیت مدرس، زمستان ۱۳۸۵.
11. C. Alves Jr, C.L.B. Guerra Neto, G.H.S. Morais, C.F. da Silva, V. Hajek, *Nitriding of titanium disks and industrial dental implants using hollow cathode discharge*, *Surface and Coatings Technology*, 200(2006), 3657-3663.
12. H. Maleki-Ghaleh, J. Khalil-Allafi, E. Aghaie, M. H. Siadat, *Effect of TiO_2 -Ti and TiO_2 -TiN composite coatings on corrosion behavior of NiTi alloy*, *Surface and Interface Analysis*, 47(2015), 99-104.
13. C. Albayrak, i. Hacısalihoglu, S. Yenal vanyol u, A. Alsaran, *Tribocorrosion behavior of duplex treated pure titanium in Simulated Body Fluid*, *Wear*, 302(2013), 1642-1648.
14. Y. Han, S.H. Hong, K.W. Xu, *Porous nanocrystalline titania films by plasma electrolytic oxidation*, *Surface and Coatings Technology*, 154(2002), 314-318.

شده توسط فرآیند اصطکاکی اغتشاشی، علوم و مهندسی سطح،
۱۳۹۷(۳۶)، ۶۵-۷۸.

۳۵. د. صالحی دولابی، م. احتشام‌زاده، م. اسدی زارچ، مکانیزم
تاثیرگذاری سود بر مورفولوژی، ضخامت و ترکیب شیمیایی
پوشش‌های *PEO* ایجاد شده روی آلومینیوم در الکترولیت
سیلیکاتی، علوم و مهندسی سطح، (۱۳۸۹) ۹، ۲۹-۴۱.

الکترولیتی، دانشکده مهندسی مواد، دانشگاه آزاد اسلامی واحد
نجف‌آباد، زمستان ۱۳۹۶.

۲۶. J.T. Oden, and J.A.C.Martins, *Models and computational methods for dynamic friction phenomena*, Computer Methods in Applied Mechanics and Engineering, 52(1985), 527-634.

۲۷. م.ص. مهدی‌پور، ف. محبوبی، ش. آهنگرانی، م. رثوفی، ح.
علم‌خواه، تاثیر عملیات نیتروژن‌دهی پلاسمایی فولاد گرمکار
H11 AISI بر رفتار سایشی *TiN* ایجاد شده به روش
PACVD، مهندسی متالورژی، (۱۳۸۹) ۳۹، ۲۰-۲۶.

28. K. Venkateswarlu, N. Rameshabua, D. Srekanth, A.C. Bose, V. Muthupandi, N.K. Babu, S. Subramanian, *Role of electrolyte additives on in-vitro electrochemical behavior of micro arc oxidized titania films on Cp Ti*, Applied Surface Science, 258(2012), 6853-6863.

29. N. Hosseini, F. Karimzadeh, M.H. Abbasi, M.H. Enayati, *Tribological properties of Al6061-Al₂O₃ nanocomposite prepared by milling and hot pressing*, Materials and Design, 31(2010), 4777-4785.

30. B. Zahmatkesh, M.H. Enayati, F.Karimzadeh, *Tribological and microstructural evaluation of friction stir processed Al2024 alloy*, Materials and Design, 31(2010), 4891-4896.

31. H. Rana, V. Badheka, *Influence of friction stir processing conditions on the manufacturing of Al-Mg-Zn-Cu alloy/boron carbide surface composite*, Journal of Materials Processing Technology, 255(2018)795-807.

32. G.I. Marinina, M.S. Vasilyeva, A.S. Lapina, A.Y. Ustinov, V.S. Rudnev, *Electroanalytical properties of metal-oxide electrodes formed by plasma electrolytic oxidation*, Journal of Electroanalytical Chemistry, 689(2013), 262-268.

۳۳. س. یزدانی، ف. محبوبی، اثر نانولوله‌های کربنی روی
مقاومت به سایش پوشش‌های نیکل-بور- نانولوله کربنی، مواد
پیشرفته و پوشش‌های نوین، ۲۷(۱۳۹۷)، ۱۹۱۷-۱۹۲۴.

۳۴. م. زادعلی محمدکوتیانی، خ. رنجبر، ارزیابی ریزساختاری و
رفتار سایشی کامپوزیت سطحی درجای $Al_3Ti/Al_{30.3}$ تولید