



## Assessment of the Corrosion and Tribological Properties of Double Layer Nitride Coatings Performed by Plasma Nitriding and Cathodic Arc Evaporation on Ti-6Al-4V Alloy

### ARTICLE INFO

#### Article Type

Original Research

#### Authors

Kamkar S.<sup>1</sup> MSc,  
Mohammadi M.\*<sup>1</sup> PhD,  
Karimi M.<sup>1</sup> PhD

#### How to cite this article

Kamkar S, Mohammadi M, Karimi M. Assessment of the Corrosion and Tribological Properties of Double Layer Nitride Coatings Performed by Plasma Nitriding and Cathodic Arc Evaporation on Ti-6Al-4V Alloy. Modares Mechanical Engineering, 2020;20(6):1555-1565.

<sup>1</sup>Chemical & Materials Engineering Faculty, Shahrood University of Technology, Shahrood, Iran

#### \*Correspondence

Address: Chemical & Materials Engineering Faculty, Shahrood University of Technology, Shahrood, Iran.  
Postal Code: 3619995161  
Phone: +98 (23) 32300240  
Fax: +98 (23) 32300240  
majid.mohammadi@shahroodut.

#### Article History

Received: June 25, 2019  
Accepted: December 2, 2019  
ePublished: June 20, 2020

### ABSTRACT

High corrosion resistance, proper mechanical properties, and biocompatibility of Ti-6Al-4V alloy make it suitable for medical (dentistry and orthopedic implants), military and electronic industries. The greatest disadvantages of this alloy are poor wear resistance, low fatigue strength and poor tribological properties. The aim of this study was to apply an adhesive coating to improve both corrosion and wear properties of the Ti-6Al-4V alloy. Surface modification of alloy was done by nitrogen plasma nitriding in both electrolyte plasma and atmosphere plasma environment. Finally, the TiN layer was coated on the modified samples, using cathodic arc evaporation technique. The microstructural investigation, surface morphology, and coating thickness were studied by field emission scanning electron microscope (FESEM) equipped with energy dispersive spectroscopy. The grazing incidence X-ray diffraction (GIXRD) was applied to study the phases in the coatings. The corrosion resistance was studied with potentiodynamic polarization and electrochemical impedance spectroscopy. The wear resistance and the coating coefficient of friction were tested with pin-on-disc machine. The corrosion resistance of the samples was improved by applying the coatings and the plasma-nitride/TiN double-layer coating showed the best corrosion resistance with current density of  $1.46 \times 10^{-7} \text{ A/cm}^2$  and corrosion potential of  $-0.3 \text{ V}$ . On the other hand, the lowest thickness reduction in wear test was observed in double-layer coatings, so that the thickness reduction for both double-layer coatings, was less than  $4 \mu\text{m}$ , after 300m sliding.

**Keywords** Plasma Nitriding, Cathodic Arc Evaporation, Plasma Electrolytic (PE), Titanium Nitride (TiN), Wear, Corrosion

### CITATION LINKS

[1] Commercially pure titanium (cp-Ti) versus titanium alloy (Ti6Al4V) materials as bone anchored ... [2] Characterisation of bioactive films on Ti-6Al-4V ... [3] Friction and wear of low temperature deposited TiN coating sliding in dry conditions at various ... [4] Nano- and micro-tribological behaviours of plasma nitrided Ti6Al4V ... [5] A graded nano-TiN coating on biomedical Ti alloy: Low friction coefficient, good bonding and ... [6] Mechanical, wear, corrosion and biological properties of arc deposited titanium nitride ... [7] The in-vivo wear performance of prosthetic femoral heads with titanium nitride ... [8] Titanium-nitride coating of orthopaedic implants: A review of the ... [9] Plasma electrolysis for surface ... [10] Deposition of titanium nitride (TiN) on Co-Cr and their potential application as vascular ... [11] Structural and tribo-mechanical characterization of nitrogen plasma treated titanium for ... [12] Anode plasma electrolytic saturation of titanium alloys with nitrogen and ... [13] TiN coating of tool steels: A ... [14] Deposition of titanium nitride and hydroxyapatite-based ... [15] The structure and properties of CrAlN films deposited by mid-frequency unbalanced magnetron ... [16] Plasma electrolytic nitriding of alpha- and beta-titanium alloy in ammonia-based electrolyte. Surface and Coatings ... [17] Plasma nitriding behavior of Ti6Al4V orthopedic ... [18] Corrosion behavior of reactive sputtered Ti/TiN nanostructured coating and effects of intermediate titanium layer on self-healing ... [19] Investigation of the electrical properties and corrosion resistance of TiN coating deposited by reactive sputtering on the titanium bipolar plate, used in polymeric fuel ... [20] Electrochemical characterization of AlTiN, AlCrN and AlCrSiWN ... [21] Corrosion of CrN and CrN/TiN coated heat-resistant steels in molten A356 aluminum ... [22] Improvement of the corrosion resistance of PVD hard coating-substrate ... [23] Correlation between the duty cycle and the surface characteristics for the nanostructured titanium aluminum nitride coating deposited by pulsed-DC PACVD ...

## ارزیابی خوردگی و خواص تریبولوژی پوشش‌های دولایه نیتریدی اعمال شده به واسطه نیتروژن‌دهی پلاسمایی و تبخیر قوس کاتدی روی آلیاژ 6Al-4V

سارا کامکار MSc

دانشکده مهندسی شیمی و مواد، دانشگاه صنعتی شاهرود، شاهرود، ایران

مجید محمدی<sup>\*</sup> PhD

دانشکده مهندسی شیمی و مواد، دانشگاه صنعتی شاهرود، شاهرود، ایران

محسن کریمی PhD

دانشکده مهندسی شیمی و مواد، دانشگاه صنعتی شاهرود، شاهرود، ایران

### چکیده

آلیاژ Ti-6Al-4V، به علت داشتن مقاومت بالا نسبت به خوردگی، خواص مکانیکی مطلوب و زیست‌سازگاری عالی، به طور گسترده در صنایع پزشکی (ایمپلنت‌های ارتوپدی و دندان)، نظامی و الکترونیکی استفاده می‌شود. مشکل اصلی این آلیاژ خواص سایشی ضعیف، مقاومت خستگی کم و خواص تریبولوژی نامطلوب است. هدف از انجام این پژوهش، ایجاد پوششی چسبنده و بهبود مقاومت به خوردگی و سایش آلیاژ Ti-6Al-4V است. برای تحقق این امر، اصلاح سطح نمونه‌ها توسط نیتروژن‌دهی در دو محیط پلاسمای الکترولیتی و اتمسفری انجام گرفت. در نهایت، لایه TiN با استفاده از روش تبخیر قوس کاتدی روی نمونه‌های اصلاح شده در مرحله قبل اعمال شد. ریزساختار، ضخامت پوشش‌ها و مورفولوژی سطح با استفاده از میکروسکوپ الکترونی روبشی (FESEM) مجهز به آشکارساز EDS بررسی شد. شناسایی فازهای تشکیل شده در پوشش توسط پراش اشعه ایکس خراشان (GIXRD) مورد بررسی قرار گرفت. مقاومت به خوردگی، توسط آزمون‌های پلاریزاسیون Tafel و امپدانس الکتروشیمیایی مورد مطالعه قرار گرفت. بررسی مقاومت سایشی و ضریب اصطکاک پوشش‌ها توسط آزمون پین روی دیسک انجام شد. بررسی نتایج نشان داد که با اعمال پوشش روی نمونه‌ها، مقاومت به خوردگی بهبود پیدا کرد و نمونه با پوشش دو لایه نیترید پلاسمایی/نیترید تیتانیوم با دانسیته جریان خوردگی  $10^{-4} \times 1/46$  آمپر بر سانتی‌متر مربع و پتانسیل خوردگی ۳/۰-ولت دارای مقاومت به خوردگی بهتری در مقایسه با سایر پوشش‌هاست. از طرفی خواص سایشی نمونه‌ها با اعمال پوشش‌های دولایه بهبود یافت؛ به طوری که برای هر دو نوع پوشش دولایه ایجاد شده، پس از طی مسافت ۳ متر کمترین کاهش ضخامت در حدود ۴ میکرومتر به دست آمد.

**کلیدواژه‌ها:** نیتروژن‌دهی پلاسمایی، تبخیر قوس کاتدی، پلاسمای الکترولیتی، نیترید تیتانیوم، سایش، خوردگی

تاریخ دریافت: ۱۳۹۸/۴/۴

تاریخ پذیرش: ۱۳۹۸/۹/۱۱

\*نویسنده مسئول: majid.mohammadi@shahroodut.ac.ir

### مقدمه

تیتانیوم خالص تجاری و آلیاژ Ti-6Al-4V به دلیل زیست‌سازگاری عالی، نسبت استحکام به وزن بالا، چگالی کم، مقاومت به خستگی و خوردگی و مدول الاستیک عالی به طور گسترده در صنایع نظامی، هوافضا و پزشکی مورد استفاده قرار می‌گیرند<sup>[1]</sup>. یکی از مهم‌ترین معایب این نوع آلیاژها خواص تریبولوژی ضعیف آنها در محیط‌های

ساینده است. گزارش شده است ایملنت‌های ساخته شده از این نوع آلیاژها پس از گذشت دو سال از کارکرد، به دلیل شکست سطح نیاز به جراحی و تعویض دارند<sup>[2]</sup>. به همین منظور تلاش‌های زیادی جهت تقویت خواص سطحی این آلیاژها انجام گرفته است. در بین روش‌های به کارگرفته شده، روش اصلاح سطح توسط پلاسمای اعمال پوشش‌های مقاوم در برابر سایش کاربرد بیشتری به خود اختصاص داده‌اند<sup>[3,4]</sup>. یکی از مهم‌ترین پوشش‌های به کاررفته به منظور بهبود خواص سطحی آلیاژهای تیتانیوم پوشش نیترید تیتانیوم (TiN) است. این ماده به دلیل مقاومت عالی در برابر خوردگی، سختی بالا، عدم سمیت، برقراری پیوند قوی با زیرلایه، زیست‌سازگاری عالی و همچنین مقاومت در برابر سایش و رطوبت برای کاربردهای پزشکی مورد استفاده قرار می‌گیرد<sup>[5,6]</sup>. براساس تحقیقات ریماندی و پیترایسا مشخص شد که پوشش‌های TiN به دلیل جذب عالی پروتئین موجود در مایعات بدن در برابر آزمون‌های زیست‌فعالیتی بسیار خوب عمل می‌کنند<sup>[7]</sup>. طیف گسترده‌ای از روش‌های لایه‌نشانی برای اعمال پوشش TiN مورد استفاده قرار می‌گیرد که شامل CVD، PVD، لیزر، نیتروژن‌دهی پلاسمایی و پلاسمای الکترولیتی است<sup>[8]</sup>. در روش رسوب‌دهی پلاسمای الکترولیتی، از تخلیه بارهای ریز پلاسمای قوسی در یک محلول آبی برای یونیزه کردن واسطه‌های گازی از محلول استفاده می‌شود. به طوری که ترکیبات پیچیده‌ای روی سطح زیرلایه فلزی از طریق برهم‌کنش‌های شیمیایی پلاسمای ایجاد می‌شوند. این فرآیند می‌تواند در ناحیه آندی (Plasma Electrolytic Oxidation: PEO) و کاتدی (Cathodic Plasma Electrolytic Deposition: CPED) انجام شود. در حال حاضر روش پلاسمای کاتدی الکترولیتی برای کربوراسیون، نیتریداسیون، بوریزاسیون، رسوب فلز، پوشش اکسیدی، اصلاح سطح و تمیزکاری و آماده‌سازی نانولوله‌های کربنی و فیلم‌های الماس‌مانند و غیره توسعه یافته است<sup>[9]</sup>.

تاثیر پوشش TiN اعمال شده به روش کندوپاش روی خواص مکانیکی و زیست‌سازگاری زیرلایه CO-Cr توسط فام و همکاران مورد بررسی قرار گرفت. در این پژوهش به منظور دستیابی به چسبندگی مناسب یک لایه نازک تیتانیوم (۱۵۰ نانومتر) بین زیرلایه و پوشش TiN رسوب داده شد. بررسی ریز ساختار شکل‌گیری پوشش TiN با ساختار ستونی، فشرده و با ضخامت ۱/۷ میکرومتر را تایید نمود. مقدار زبری سطح پوشش TiN نسبت به زیرلایه افزایش یافت که البته افزایش زبری سطح منجر به بهبود خواص زیست‌سازگاری CO-Cr شد. سختی پوشش TiN، ۳۹/۹ گیگاپاسکال به دست آمد که در مقایسه با سختی زیرلایه، ۹ برابر شده بود. بررسی ویژگی زیست‌سازگاری پوشش TiN با استفاده از آزمون در شیشه (in vitro) نشان داد که این پوشش، به طور قابل توجهی باعث افزایش چسبندگی و تکثیر سلول لایه درون‌رگی (Endothelial) می‌شود. نرخ تکثیر این سلول روی پوشش TiN در ۵ روز، ۱/۳ برابر

## مواد و روش‌ها

### آماده‌سازی نمونه‌ها

در این تحقیق، از نمونه‌های دیسکی شکل آلیاژ Ti-6Al-4V با قطر ۱۳ میلی‌متر و ضخامت ۲ میلی‌متر با ترکیب شیمیایی مندرج در جدول ۱ و طبق استاندارد ASTM F136-13، به‌عنوان زیرلایه برای عملیات پوشش‌دهی استفاده شد. قبل از عملیات اصلاح سطح، نمونه‌ها تحت عملیات آماده‌سازی به‌وسیله سنباده‌های ۲۴۰ تا ۲۵۰۰ قرار گرفته و در نهایت توسط ذرات آلومینا با ابعاد میکرومتر پولیش شد. به‌منظور عملیات چربی‌زدایی، نمونه‌ها برای مدت زمان ۱۵ دقیقه در استون و اتانول غوطه‌ور شدند و در ادامه با استفاده از امواج مافوق صوت و برای مدت زمان ۱۰ دقیقه تحت عملیات تمیزکاری قرار گرفتند.

جدول ۱) ترکیب شیمیایی زیرلایه مورد استفاده در این تحقیق

عنصر	Ti6Al4V (wt%)
Ti	۸۹/۲۵
Al	۶/۳۷
V	۴/۰۲
Fe	۰/۲۲
C	۰/۰۲
N	۰/۰۱
O	۰/۱۰
H	۰/۰۰۲

### پوشش‌دهی نمونه‌ها

اصلاح سطح نمونه‌ها توسط نیتروژن‌دهی در دو محیط پلاسمای الکترولیتی کاتدی و پلاسمای اتمسفری انجام گرفت. اصلاح سطح توسط پلاسمای الکترولیتی کاتدی روی نمونه‌ها در محفظه‌ای از الکترولیت شامل ۱۰٪ وزنی آمونیوم کلراید و ۵٪ وزنی آمونیاک با اعمال ولتاژ ۱۳۵ ولت و جریان ۱۳ آمپر در مدت زمان ۱۰ دقیقه انجام شد. جریان اولیه جهت برقراری و پایداری پلاسمای روی سطح زیرلایه ۱۸ آمپر انتخاب شد، پس از برقراری پلاسمای مقدار جریان تا مقدار ۱۳ آمپر کاهش یافت و در ادامه فرآیند لایه‌نشانی در جریان ثابت انجام گرفت. آند مورد استفاده از جنس فولاد زنگ‌نزن ۳۱۶ با ابعاد ۱۰×۱۰ سانتی‌متر مربع بود، فاصله بین آند و کاتد ۲ سانتی‌متر انتخاب شد و دمای اولیه الکترولیت ۲۰±۱ درجه سانتی‌گراد اندازه‌گیری شد. در فرآیند نیتروژن‌دهی پلاسمایی برای تشکیل لایه نیتریدی در سطح، از ولتاژ DC پالسی استفاده شد. ولتاژ مورد استفاده بین ۴۵۰ تا ۴۸۰ ولت تعیین شد. فرآیند پوشش‌دهی در مدت زمان ۱۰ ساعت، در دمای ۴۹۰ درجه سانتی‌گراد و در فشار کاری ۵۰۰ پاسکال صورت پذیرفت. در طول فرآیند پوشش‌دهی گازهای نیتروژن و آرگون با نسبت ۴ به ۱ روی نمونه‌ها جریان یافتند. در نهایت لایه TiN با استفاده از روش تبخیر قوس کاتدی روی سطوح اصلاح شده رسوب داده شد. در ادامه ریزساختار، آنالیز فازی، مورفولوژی، رفتار تریبولوژی و مقاومت به خوردگی زیرلایه و پوشش‌های دو لایه ایجاد شده مورد بررسی و مطالعه قرار گرفت.

نرخ تکثیر سلول‌ها نسبت به نمونه بدون پوشش بود [10]. ریزساختار و خواص مکانیکی پوشش‌های رسوب داده شده روی تیتانیوم خالص تجاری با استفاده از روش نیتروژن‌دهی پلاسمایی توسط دسوزا و همکاران مورد بررسی قرار گرفت. مطالعات آنالیز فازی توسط پراش اشعه ایکس خراشان؛ شکل‌گیری فازهای سطحی ε-Ti<sub>2</sub>N و δ-TiN و نیتروژن محلول در جامد را برای دمای رسوب‌گذاری ۸۷۵ کلوین، و حضور فاز TiN برای دمای رسوب‌گذاری ۶۷۳ کلوین را نشان داد. تغییرات مورفولوژی سطح پوشش‌ها به‌طور مستقیم به پارامترهای نیتروژن‌دهی یعنی دما و زمان بستگی داشت، به‌طوری‌که فاصله بین پایین‌ترین و بالاترین نقطه در پروفایل زبری سطح (Rz) برای دمای ۶۷۳ کلوین، ۱۱۵ نانومتر و برای دمای ۸۷۵ کلوین، ۵۸۰ نانومتر گزارش شد. پارامترهای زمان و دما روی سختی و مدول الاستیک پوشش‌ها نیز تاثیر گذاشت، به‌طوری‌که در دمای ۸۷۵ کلوین سختی سطح ۳ برابر و مدول الاستیک ۳۹٪ بیشتر از نمونه پوشش‌داده شده در دمای ۶۷۳ کلوین گزارش شد [11].

اصلاح سطح تیتانیوم خالص تجاری با استفاده از روش پلاسمای الکترولیتی آندی در محلول آبی آمونیوم کلراید و آمونیاک (۱۰٪ آمونیوم کلراید و ۵٪ آمونیاک)، توسط بلکین و همکاران مورد مطالعه قرار گرفت. در پوشش‌های اعمال شده در دمای بالا یک لایه اکسیدی درون لایه اصلاح شده سطحی ایجاد شد. در دماهای پایین و زمان‌های بالاتر، از آنجایی که انحلال آندی نسبت به اکسیداسیون افزایش می‌یابد ضخامت لایه اکسیدی کاهش می‌یابد. بیشترین ضخامت لایه نیتریدی ایجاد شده در مدت زمان ۱۰ دقیقه و دمای ۸۵۰ درجه سانتی‌گراد، ۹۵ میکرومتر گزارش شد. بررسی مورفولوژی سطح پوشش‌ها نشان داد، زبری سطح برای پوشش‌های ایجاد شده در دمای بالا نسبت به دمای پایین از مقدار ۱/۶۷ به ۰/۸۲ میکرومتر کاهش پیدا کرد. ضریب اصطکاک پوشش‌ها با افزایش دما از ۰/۷ به ۰/۱۵ کاهش پیدا کرد. همچنین نتایج نشان‌دهنده بهبود مقاومت به سایش و مقاومت به خوردگی پوشش‌های اعمال شده توسط این فرآیند است. نرخ خوردگی نمونه‌های با پوشش نیتریدی ۰/۰۹۸ میلی‌متر بر سال و برای نمونه‌های بدون پوشش ۰/۱۳۸۰ میلی‌متر بر سال گزارش شد [12]. با توجه به کاربرد گسترده آلیاژ Ti-6Al-4V در صنعت، ابزارهای برشی، پزشکی و تزئینی و از طرفی با توجه به نقطه ضعف این آلیاژ در خصوص سختی و مقاومت سایشی کم، این نیاز احساس می‌شود که چگونه و با چه شرایطی امکان ایجاد خواص مطلوب خوردگی و تریبولوژی وجود دارد [13, 14]. در این تحقیق پوشش‌های دو لایه نیتریدی با استفاده از روش‌های مختلف روی آلیاژ Ti-6Al-4V ایجاد شد. به این منظور ابتدا سطح آلیاژ توسط دو روش پلاسمای الکترولیتی کاتدی و نیتروژن‌دهی پلاسمایی اصلاح شد و در مرحله بعد لایه TiN با استفاده از روش تبخیر قوس کاتدی روی سطوح اصلاح شده رسوب داده شد. در ادامه ریزساختار، آنالیز فازی، مورفولوژی، رفتار تریبولوژی و مقاومت به خوردگی زیرلایه و پوشش‌های دو لایه ایجاد شده مورد بررسی و مطالعه قرار گرفت.

به دست آوردن شیب شاخه کاتدی و آندی جریان خوردگی محاسبه شد.

برای بررسی رفتار سایشی پوشش‌ها، از آزمون پین روی دیسک مطابق با استاندارد ASTM G99-17 استفاده شد. آزمون سایش در دمای محیط (۱۸ درجه سانتی‌گراد) با سرعت ۱/۰ متر بر ثانیه، طی مسافت ۳۰۰ متر و با بار اعمالی ۱۵ نیوتن انجام شد. ساینده از جنس آلومینا با سختی ۱۶۰۰ ویکرز انتخاب شد. نتایج به صورت نمودار کاهش ضخامت بر حسب مسافت و مقادیر میانگین ضریب اصطکاک برای سطوح مختلف رسم شد. دستگاه مجهز به سنسور اندازه‌گیری کاهش ضخامت با دقت دهم میکرومتر بود و به طور مستقیم از داده‌های کاهش ضخامت دستگاه که به صورت ۱ داده از کاهش ضخامت ماده به ازای هر ۵ ثانیه تنظیم شده برای رسم منحنی استفاده شد. جهت بررسی ارتباط بین سختی و مقاومت به سایش نمونه‌ها، سختی پوشش‌ها و زیرلایه با استفاده از آزمون میکروسختی مورد مطالعه قرار گرفت.

## نتایج و بحث

### نتایج آنالیز پراش اشعه ایکس خراشان

نتایج حاصل از آنالیز پراش اشعه ایکس خراشان از سطح پوشش‌های اعمالی بر روی آلیاژ Ti6Al4V در نمودار ۱ نشان داده شده است. همان طور که ملاحظه می‌شود برای نمونه PN-TiN در نمودار ۱- الف پیک‌های شناسایی شده، حضور فاز نیتريدیتانیوم را نشان می‌دهد، به طوری که این فاز مربوط به لایه پوشش داده شده است. واکنش گاز نیتروژن با اتم‌های تیتانیوم در حین فرآیند تبخیر منجر به شکل‌گیری نیتريدیتانیوم با استوکیومتری‌های نزدیک به فاز TiN می‌شود. پیک‌های شاخص ترکیب پوشش نیتريدیتانیوم، در زوایای ۲۲° برابر با ۳۶/۶۴ و ۴۲/۵۷ درجه هستند، که در تمامی این زوایا پراش اتفاق افتاده است. پیک اصلی GIXRD در صفحه ۱۱۱ با پیک TiN در استاندارد JCPDS card: 03-065-5759 مطابقت دارد. پیک‌های پراش صفحات ۱۱۱، ۲۰۰، ۲۲۰، ۳۱۱ و ۲۲۲ مطابق با فاز TiN شناسایی شدند. الگوهای GIXRD در نمونه PN در نمودار ۱- ب نشان‌دهنده فاز هگزاگونال فشرده Ti به عنوان فاز اصلی و فازهای سرامیکی و سخت VN، AlN و Ti<sub>2</sub>N است. با توجه به کمبود ضخامت پوشش قسمتی از پیک تیتانیوم مربوط به زیرلایه است و فرآیند نیتريداسیون پلازما منجر به شکل‌گیری لایه‌ای متشکل از فازهای VN، AlN و Ti<sub>2</sub>N به عنوان پوشش می‌شود. زوایای ۳۸/۴۲ و ۴۰/۱۷ درجه را می‌توان به عنوان پیک تیتانیوم شناسایی نمود که با توجه به ورود اتم‌های نیتروژن به شبکه کریستالی تیتانیوم و تغییر در پارامتر شبکه‌ای این پیک‌ها در زوایای پراش کوچک‌تر نمایان شده‌اند<sup>[15]</sup>. از طرفی شدت سایر پیک‌ها نسبتاً پایین است. پیک‌های پراش صفحات ۰۰۲ و ۱۰۱ مطابق با فاز تیتانیوم شناسایی شد. زوایای ۴۳/۶۹ و ۶۳/۵۲ درجه را می‌توان به عنوان پیک فازهای VN، AlN و Ti<sub>2</sub>N شناسایی نمود که در حین فرآیند نفوذی نیتروژن دهی پلاسمایی و در اثر نفوذ

و مدت زمان ۹۰ دقیقه انجام شد. سایر متغیرهای مورد استفاده جهت اعمال پوشش TiN با استفاده از روش تبخیر قوس کاتدی در جدول ۲ ارایه شده است.

برای سهولت در مقایسه نمونه‌ها، آلیاژ Ti-6Al-4V اصلاح شده توسط نیتروژن دهی پلاسمایی با کد PN، نمونه‌های اصلاح شده توسط نیتروژن دهی پلازما و لایه نیتريدیتانیوم با کد PN-TiN، و نمونه‌های اصلاح شده توسط پلاسمای الکترولیتی و لایه نیتريدیتانیوم با کد PE-TiN نام‌گذاری شدند.

**جدول ۲)** متغیرهای مورد استفاده به منظور لایه‌نشانی TiN با استفاده از روش تبخیر قوس کاتدی

متغیر	مقدار
جریان تارگت	۱۲۰ آمپر
ولتاژ تارگت	۱۰۰ ولت
زمان رسوب‌گذاری	۹۰ دقیقه
دمای رسوب‌گذاری	۲۵۰ درجه سانتی‌گراد
فرکانس	۱۰ کیلوهرتز
Ar/N <sub>2</sub>	۱/۴
فشار کاری	۲×۱۰ <sup>-۳</sup>
ولتاژ قوس	۸۰ ولت
نوع تارگت	تیتانیوم

### ارزیابی خواص پوشش‌ها

تغییرات فازی ایجاد شده در فرآیندهای اصلاح سطحی توسط روش پراش اشعه ایکس خراشان (GIXRD) با دستگاه مدل ASEWARE AW-XDM300 در زاویه ثابت ۱ درجه و در محدوده ۲۰-۸۰ درجه با تابش اشعه Cu-Kα (۳۰ میلی‌آمپر- ۴۰ کیلوولت) مورد بررسی قرار گرفت. اندازه گام برای آزمون GIXRD، ۰/۰۵ درجه و مدت زمان توقف در هر گام، اثنایه تنظیم شد. مورفولوژی و ریزساختار سطح و سطح مقطع پوشش‌ها بعد از آماده‌سازی، به کمک تصاویر میکروسکوپ الکترونی گسیل میدانی (FESEM) مدل MIRA3TESCAN-XMU مجهز به سامانه آنالیز شیمیایی طیف‌سنجی پراکندگی انرژی (EDS) مطالعه و مشخصه‌یابی شد. برای بررسی رفتار خوردگی پوشش‌ها، از آزمون پلاریزاسیون پتانسیل متغیر و طیف‌سنج امپدانس الکتروشیمیایی به کمک دستگاه مدل potansiostat/Galvanostat VERTEX-ONE استفاده شد. آزمون پلاریزاسیون در محلول ۳/۵٪ سدیم کلرید و با استفاده از ۳ الکترود، شامل الکترود مرجع کالومل، الکترود کمکی پلاتین و الکترود کاری (نمونه) مورد بررسی قرار گرفت. قبل از انجام آزمون، نمونه‌ها به مدت ۲ ساعت به صورت مجزا درون محلول غوطه‌ور شدند تا پتانسیل مدار باز آنها پایدار شود. آزمون EIS با اعمال ولتاژ ۱۰ ± میلی‌ولت و در محدوده فرکانسی ۰/۱ هرتز تا ۱۰۰ کیلوهرتز روی نمونه‌ها انجام گرفت. آزمون پلاریزاسیون با سرعت اسکن امیلی‌ولت بر ثانیه و در محدوده ۱/۵ ولت اطراف عدد OCP (پتانسیل مدار باز) انجام گرفت. در نهایت تغییرات ولتاژ بر حسب جریان برای نمونه‌ها اندازه‌گیری شده و با رسم لگاریتم جریان بر حسب ولتاژ و

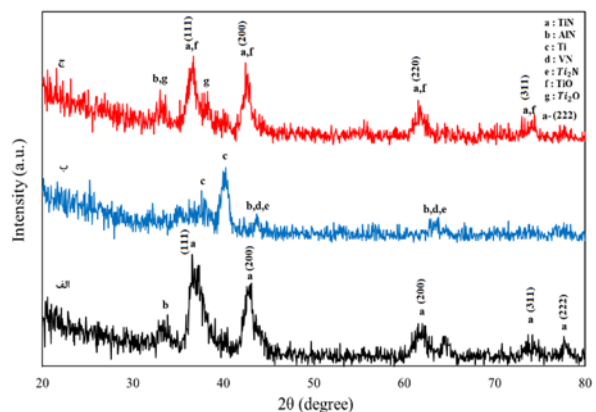
### بررسی ریزساختار سطح مقطع

ریزساختار سطح مقطع و ضخامت پوشش‌های ایجاد شده بر روی زیرلایه آلیاژ Ti-6Al-4V در شکل ۱ نشان داده شده است. همان طور که در شکل ۱-الف مشاهده می‌شود، در نمونه‌های PN-TiN پوشش دو لایه روی سطح زیرلایه شکل گرفته است، دو لایه مجزا به صورت فشرده و با تخلخل کم روی زیرلایه تشکیل شده‌اند و همچنین عیوب قابل توجهی چون حفره، ترک و غیره در پوشش‌ها وجود ندارد. ضخامت لایه اصلاح شده توسط فرآیند نیتروژن دهی پلاسمایی ۱/۵ میکرومتر و ضخامت لایه TiN نیز ۱/۸ میکرومتر است. به نظر می‌رسد چسبندگی بین دو لایه و چسبندگی پوشش به زیرلایه مناسب است و ضخامت یکنواختی از پوشش دو لایه روی نمونه شکل گرفته است. ضخامت پوشش دو لایه ایجاد شده ۳/۳ میکرومتر برآورد شد. نفوذ نیتروژن به درون زیرلایه و تشکیل لایه یکنواخت از محلول جامد نیتریدی در حین فرآیند نیتروژن دهی منجر به بهبود چسبندگی لایه اصلاح شده نیتریدی می‌شود [17].

بررسی ریزساختار سطح مقطع پوشش PN در شکل ۱-ب نشان می‌دهد با نفوذ نیتروژن در حین فرآیند، لایه نیتریدی متشکل از نیتریدهای ترکیبی با ضخامت حدود ۱/۵ میکرومتر شکل گرفته است. در این حالت نیز پوششی یکنواخت و با میزان تخلخل کم روی زیرلایه تشکیل شده است که انتظار می‌رود با توجه به مکانیزم نفوذی شکل‌گیری این نوع پوشش‌ها، چسبندگی لایه اصلاح شده به زیرلایه مناسب باشد. تصویر FESEM از ریزساختار سطح مقطع PE-TiN در شکل ۱-ج ارائه شده است. ضخامت پوشش حدود ۹/۵ میکرومتر گزارش شد. نواقص ساختاری در سطح مقطع این نمونه به وضوح به چشم می‌خورد، که علت این امر احتمالاً تغییر در متغیرهای پوشش دهی از جمله تغییر غلظت الکترولیت و تغییرات دمایی است. با توجه به نتایج به دست آمده از آنالیز عنصری از لایه ایجاد شده در مرحله PE برای نمونه PE-TiN که در شکل ۲ نشان داده شده است و بررسی نتایج GIXRD، می‌توان نتیجه گرفت که لایه تشکیل شده در مرحله PE دارای ترکیب دو فازی از نیترید و اکسید است. کاسمانو و همکاران مطالعات خود را بر روی خواص خوردگی و تریبولوژی آلیاژ تیتانیوم پس از فرآیند رسوب دهی پلاسمای الکترولیتی آندی انجام دادند. بر طبق آنالیز SEM، سطح از سه لایه، اکسیدی (رتایل)، اکسیدی- نیتریدی و ساختار اولیه تشکیل می‌شود. لایه اکسیدی تشکیل شده در اثر این فرآیند به صورت ناهمگن بر روی سطح رشد کرده در نتیجه موجب عدم یکنواختی سطح می‌شود [16]. ضخامت پوشش‌های ایجاد شده بر روی زیرلایه آلیاژ Ti-6Al-4V در جدول ۳ ارائه شده است.

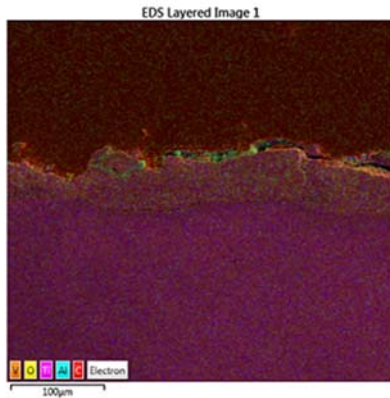
آنالیز شیمیایی EDS تهیه شده از سطح لایه PN-TiN در نمودار ۲-الف و همچنین برای نمونه PE-TiN در نمودار ۲-ب، بیانگر تشکیل لایه TiN در سطح بوده که تقریباً با ترکیب استوکیومتری برابری می‌کند. عناصر تیتانیوم، نیتروژن و آلومینیوم در نتایج حاصل از آنالیز EDS از سطح پوشش نمونه PN-TiN مشاهده شد. شکل ۱-ج، به دلیل وجود نیتروژن و تیتانیوم در آنالیز EDS برای نمونه PN،

نیتروژن به زیرلایه آلیاژ تیتانیومی و تشکیل فازهایی شامل عناصر زیرلایه تشکیل شده‌اند. به دلیل انتشار سطحی و کم عمق GIXRD، تنش‌های باقی مانده سطحی در طول پولیش و جهت گیری دانه‌های زیرین پیک تیتانیوم برای سطح گسترده است. در نمودار ۱-ج و نمونه PE-TiN الگوهای پراش شامل فاز TiN و تیتانیوم اکسید به صورت رتایل و فاز AlN است. نیتریداسیون پلاسمای الکترولیتی در محلول آبی، موجب اکسیداسیون سطح نمونه و تشکیل لایه اکسیدی می‌شود. بررسی نتایج برای فازهای تشکیل شده در سطح، ساختارهای کریستالی مکعبی و هگزاگونال را نشان می‌دهند. پیک‌های پراش صفحات ۱۱۱، ۲۰۰، ۲۲۰ مطابق با فازهای TiN و TiO شناسایی شد. شدت پیک‌های TiN و TiO نسبت به سایر پیک‌ها بیشتر است. زوایای ۳۶/۷۰، ۴۲/۶۳، ۶۱/۸۷ و ۷۴/۱۴ را می‌توان به عنوان پیک فازهای TiN و TiO شناسایی نمود. کاهش شدت پیک TiN در این زوایا نسبت به شدت آن در نمونه PN-TiN نشان‌دهنده تشکیل فاز TiO در اثر نیتریداسیون پلاسمای الکترولیتی است. در نهایت بررسی پیک‌های مشاهده شده می‌تواند وجود نیترید تیتانیوم را در پوشش تایید کند. با توجه به اینکه فرآیند نیتروژن دهی پلاسمایی تحت اتمسفر محافظ انجام می‌شود هیچ گونه پیک مربوط به اکسید تیتانیوم در این پوشش‌ها مشاهده نشد. کاسمانو و همکاران پس از بررسی ریزساختار لایه رسوب داده شده روی آلیاژ تیتانیوم (VT22) پس از فرآیند رسوب دهی پلاسمای الکترولیتی آندی به نتایج متفاوتی دست یافتند؛ بدین صورت که فاز نیترید تیتانیوم به خوبی شناسایی نشد، که این امر احتمالاً مربوط به افزایش دمای موضعی سطح نمونه‌ها است. در این پوشش‌ها نیتروژن به صورت محلول در لایه اکسیدی مشاهده شد [16]. در این تحقیق علاوه بر شکل‌گیری فاز TiN در حین فرآیندهای PE و PN، اعمال پوشش TiN به روش قوس کاندی نیز منجر به تشدید این پیک شده است. با توجه به الگوهای به دست آمده در نمودار ۱ برای نمونه‌های مختلف و مقایسه آنها با یکدیگر، می‌توان به این نتیجه رسید که با افزایش ضخامت لایه، شدت پیک‌های مربوط به TiN نیز افزایش می‌یابد.



نمودار ۱) نتایج مربوط به آنالیز پراش اشعه ایکس خراشان برای پوشش‌های (الف) PN-TiN، (ب) PN و (ج) PE-TiN



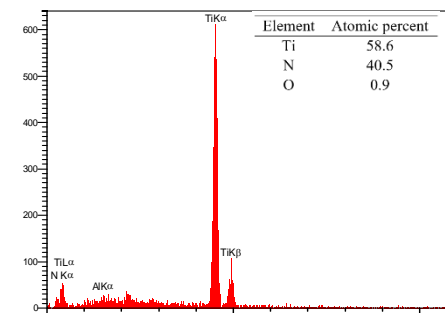


شکل ۲) آنالیز عنصری از لایه ایجاد شده در مرحله PE برای نمونه PE-TiN

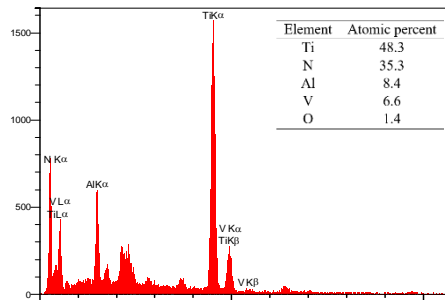
جدول ۳) ضخامت نمونه‌های پوشش داده شده بر روی زیرلایه Ti-6Al-4V

ضخامت پوشش (μm)	نمونه
۳/۳	PN-TiN
۲/۹	PE
۱/۵	PN
۹/۶	PE-TiN

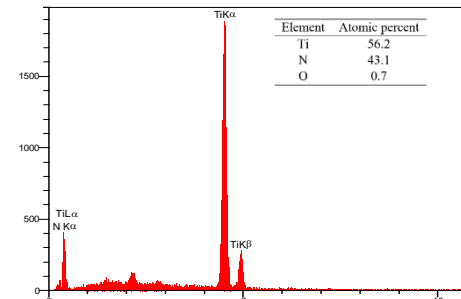
تشکیل لایه نیتريدی در سطح را تايبید می‌کند. در طول فرآیند نیتروژن‌دهی پلاسمایی، نیتروژن از سطح نمونه نفوذ کرده؛ در نتیجه غلظت نیتروژن در قسمت سطح نمونه بیشتر خواهد بود. در پوشش ایجاد شده بر روی سطح نمونه طبق انتظار مقدار نیتروژن و آلومینیوم نسبت به وانادیوم بیشتر بوده است. نتایج حاصل از آنالیز EDS برای نمونه PE-TiN در نمودار ۲- ج، حضور فاز TiN در پوشش شکل گرفته را تصدیق می‌کند. غلظت نیتروژن موجود در سطح برای نمونه PE-TiN نسبت به سایر نمونه‌ها مقدار بیشتری گزارش شد. نتایج حاصل از آنالیز EDS و درصد اتمی عناصر موجود در سطح پوشش‌های ایجاد شده بر روی نمونه‌های تیتانیوم در نمودار ۲ ارایه شده است.



(الف)

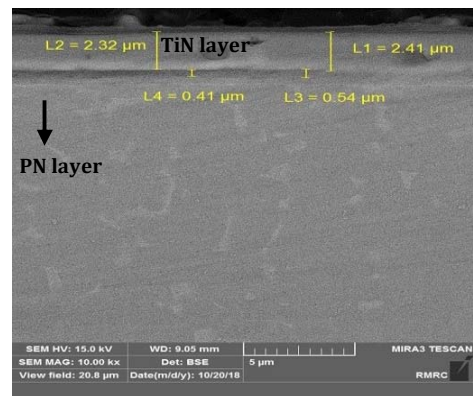


(ب)

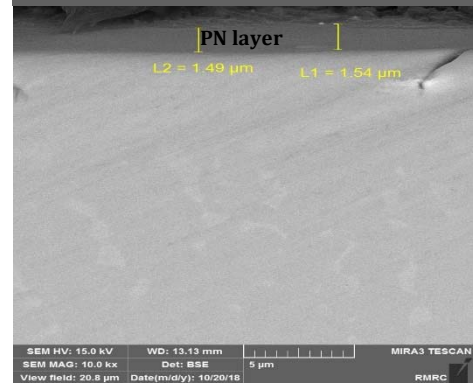


(ج)

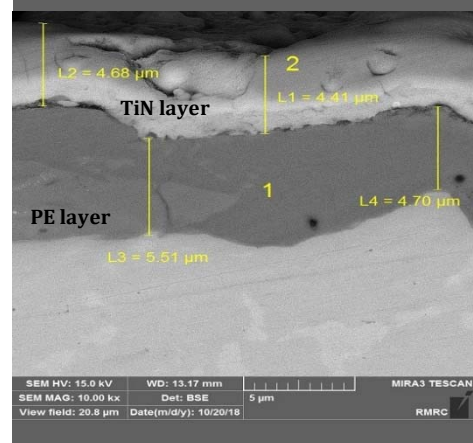
نمودار ۲) نتایج EDS برای نمونه‌های: الف) PN/TiN، ب) PN، ج) PE-TiN (محور افقی نمودار Energy (keV) است)



(الف)



(ب)

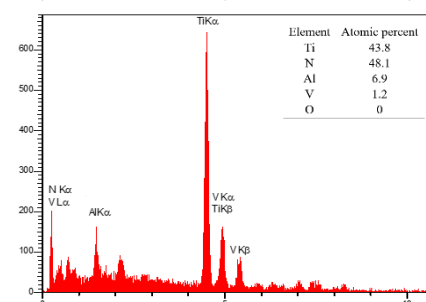
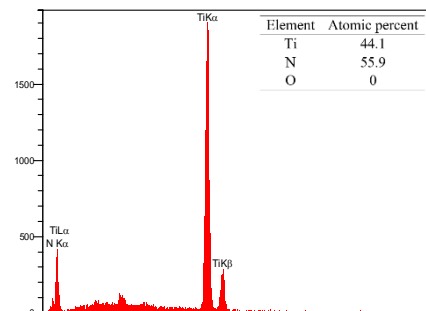
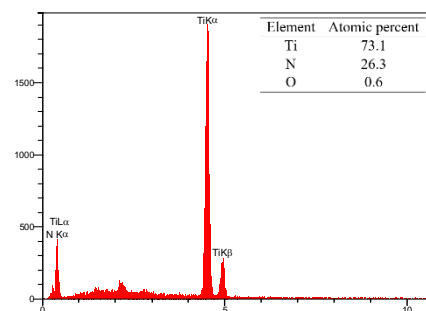
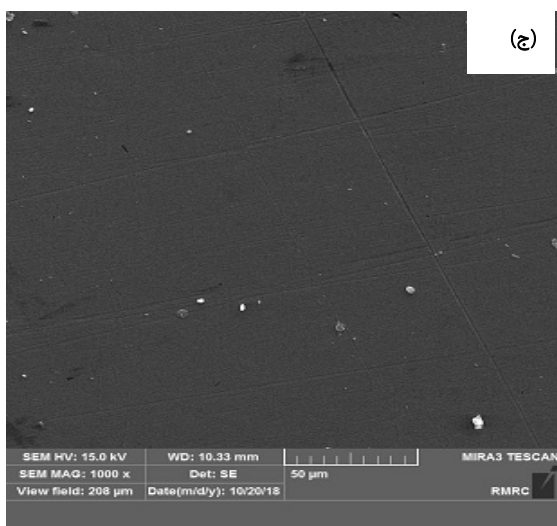
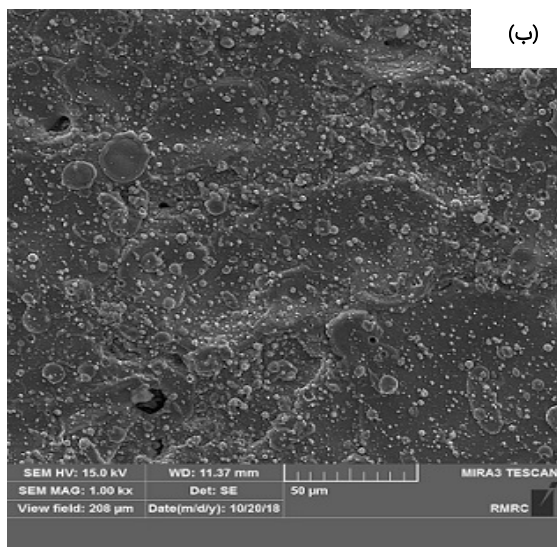
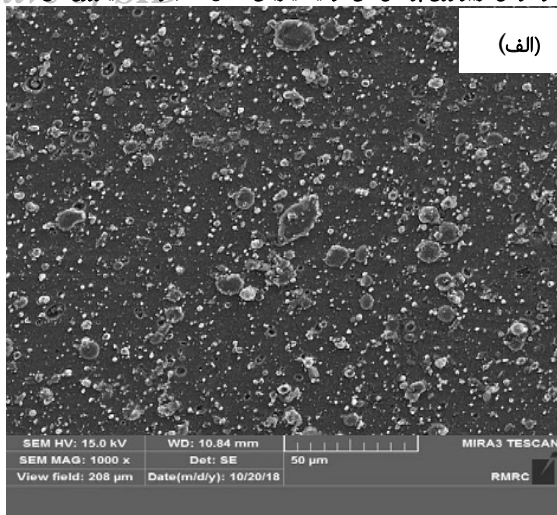


(ج)

شکل ۱) میکروسکوپ الکترونی روبشی از سطح مقطع نمونه‌های پوشش داده شده برای نمونه‌های، الف) PN/TiN، ب) PN، ج) PE-TiN

### بررسی مورفولوژی پوشش‌ها

تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از مورفولوژی سطح پوشش‌ها به همراه نتایج EDS در شکل و نمودار ۳ ارائه شده است. در شکل الف و ۳- ج مشاهده می‌شود که در سطح پوشش‌های PN-TiN و TiN-PE ذرات به صورت یکنواخت با تقسیم‌بندی مشابه قرار گرفته‌اند. مشخصه غالب در این تصاویر، حضور ذرات چندوجهی و نسبتاً درشت است که در زیرکردن سطح نیز سهم دارند. این ذرات که از مشخصات پوشش‌های ایجادشده در روش تبخیر قوس کاتدی هستند، به علت شکل‌گیری قطرات مایع در حین فرآیند لایه‌نشانی ایجاد می‌شوند. قابل ذکر است که اعمال پوشش‌های دو لایه روی نمونه، منجر به کاهش مسیرهای نفوذ الکترولیت (تخلخل‌ها و حفره‌ها) از سطح به فصل مشترک زیرلایه/پوشش شده که این موضوع تاثیر زیادی روی بهبود مقاومت به خوردگی ایجاد می‌کند. شکل ۳- بش مورفولوژی سطح پوشش PN را بر روی زیرلایه آلایژ تیتانیومی نشان می‌دهد. در مورد این پوشش، یک توزیع یکنواخت و کاملاً همگن مشاهده می‌شود و زبری سطح این نوع پوشش نسبت به پوشش‌های ایجادشده به روش تبخیر قوس کاتدی کمتر است، همچنین نواقص سطحی به میزان اندکی در این پوشش به چشم می‌خورد.



شکل ۳) میکروسکوپ الکترونی روبشی نشر میدانی از سطح نمونه‌های پوشش‌داده‌شده برای نمونه‌های: الف) PN-TiN، ب) PN، ج) E-TiN

### بررسی نتایج آزمون خوردگی

نتایج حاصل از آزمون پلاریزاسیون نمونه‌های پوشش‌داده‌شده و زیرلایه در محلول ۳/۵% سدیم کلرید در نمودار ۴ ارائه شده است.

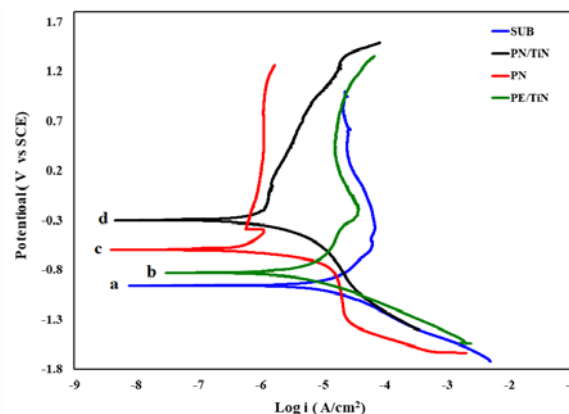
نمودار ۳) نتایج EDS برای نمونه‌های: الف) PN-TiN، ب) PN، ج) E-TiN (نمودار افقی Energy (keV) است)

خوردگی می‌شود [18, 19]. در پوشش‌های TiN رسوب داده شده به روش قوس کاتدی به دلیل ایجاد ذرات ماکرو و میکرو حین فرآیند پوشش‌دهی، ساختار همگن پوشش تا حدودی از بین رفته و نواقص کوچک داخلی موجب انتقال الکترولیت به زیرلایه می‌شود که این موضوع منجر به افت مقاومت به خوردگی این پوشش‌ها می‌شود [20]. می‌توان گفت در پوشش‌های دو لایه PN/TiN لایه اصلاح شده PN نقش کلیدی در ایجاد ناپیوستگی حفره‌های موجود در پوشش TiN ایفا نموده به نحوی که تشکیل میکروپیل‌ها در فصل مشترک پوشش/زیرلایه به تاخیر افتاده و منجر به بهبود مقاومت به خوردگی می‌شود. چنین نتایجی در نتایج تحقیق‌های مربوط به پوشش‌های زیرلایه توسط سایر محققین نیز گزارش شده است [21, 22]. مقایسه رفتار خوردگی پوشش‌ها برای نمونه PE-TiN نیز قابل تامل است. در نمونه PE-TiN، لایه اکسیدی ایجاد شده در مرحله PE نقش یک لایه پسیو را ایفا نموده که این موضوع منجر به کاهش جزیی جریان خوردگی این نوع پوشش نسبت به زیرلایه می‌شود.

نمودار نایکوئیست به دست آمده از نتایج آزمون امپدانس الکتروشیمیایی (EIS) برای زیرلایه و پوشش‌های مختلف در نمودار ۵ ارائه شده است. در همه نمونه‌ها نمودارهای نایکوئیست به صورت نیم‌دایره مشاهده می‌شوند. هر چه حلقه رسم شده بزرگ‌تر باشد، مقدار امپدانس بیشتر، مقاومت لایه سطحی ایجاد شده در برابر موج سینوسی ارسال شده به سطح نمونه بیشتر و در نتیجه مقاومت پوشش در برابر خوردگی بیشتر خواهد بود. طبق مطالعات انجام شده، امپدانس الکتریکی در اندازه‌گیری‌های EIS به مقاومت الکتریکی و ضخامت پوشش‌ها و همچنین تخلخل‌های موجود در سطح پوشش بستگی دارد. همان طور که در نمودار ۵ مشاهده می‌شود، در پوشش‌های PN/TiN و PN این حلقه به دلیل کم‌تر بودن تخلخل‌های موجود در سطح، دارای قطر نسبتاً بزرگی است، در نتیجه این پوشش مقاومت به خوردگی بالایی را از خود به نمایش می‌گذارد. با افزایش تخلخل‌های سطحی در پوشش‌های PE، قطر نیم‌دایره‌های موجود کاهش یافته، در نتیجه اندازه حلقه‌های EIS کاهش یافته است. نتایج به دست آمده از این آزمون با نتایج آزمون پلاریزاسیون مطابقت داشتند. نمودار نایکوئیست پوشش‌ها دارای یک حلقه خازنی با قطر خیلی کوچک به همراه یک حلقه خازنی با قطر بزرگ‌تر است. در نمودار نایکوئیست مربوط به زیرلایه فقط یک حلقه خازنی مربوط به فصل مشترک آلیاژ/الکترولیت مشاهده می‌شود. از طرفی بررسی نتایج تاییدکننده وجود دو ثابت زمانی در محدوده فرکانس اعمال شده است. بنابراین براساس نتایج EIS می‌توان گفت در نمونه‌های پوشش‌دار دو واکنش سطحی متفاوت شامل فصل مشترک پوشش/الکترولیت و زیر لایه/الکترولیت روی خصوصیات خوردگی پوشش‌ها تأثیر گذار هستند.

به منظور بررسی خصوصیات سطحی الکترودها و اتصالات، نتایج به دست آمده از آزمون EIS با استفاده از نرم‌افزار Zview به صورت مدار معادل تفسیر شد. نتایج به دست آمده از برازش منحنی‌ها در

مقادیر شدت جریان خوردگی، پتانسیل خوردگی و مقاومت پلاریزاسیون نمونه‌ها براساس روش برون‌یابی تافل مشخص شد که نتایج آن در جدول ۴ ارائه شده است.



نمودار ۴) پلاریزاسیون پتانسیل متغیر در محلول ۳/۵ درصد وزنی سدیم کلرید با سرعت روبش امپلی‌ولت بر ثانیه برای نمونه‌های: (a) زیرلایه Ti6Al4V، (b) پوشش PE-TiN، (c) پوشش PN، (d) پوشش PN/TiN

جدول ۴) مقادیر شدت جریان خوردگی، پتانسیل خوردگی و مقاومت پلاریزاسیون نمونه‌ها براساس روش برون‌یابی تافل

نمونه	$i_{corr}$ (A/cm <sup>2</sup> )	$E_{corr}$ (V vs SCE)	$R_p$ (Ω.cm <sup>2</sup> )
PN-TiN	$1/46 \times 10^{-7}$	-۰/۳۰	$7/94 \times 10^4$
PN	$1/99 \times 10^{-7}$	-۰/۵۹	$0/82 \times 10^4$
PE-TiN	$1/22 \times 10^{-7}$	-۰/۸۳	$1/47 \times 10^4$
SUB	$3/20 \times 10^{-7}$	-۰/۹۶	$0/94 \times 10^4$

بررسی نتایج نشان می‌دهد مقدار چگالی جریان خوردگی برای هر سه نوع پوشش نسبت به زیرلایه کمتر است و اعمال پوشش منجر به مثبت شدن پتانسیل خوردگی نمونه‌ها شده است. دانسیته جریان و پتانسیل خوردگی در نمونه دو لایه PN/TiN به ترتیب  $1/46 \times 10^{-7}$  آمپر بر سانتی‌متر مربع و -۰/۳۰ ولت است، که نسبت به سایر نمونه‌های پوشش‌شده، دارای جریان خوردگی کمتر و پتانسیل بالاتر است. ترتیب نمونه‌ها از نظر کاهش چگالی جریان خوردگی به صورت زیرلایه Ti6Al4V، پوشش PE/TiN، پوشش PN و پوشش PN/TiN است که با توجه به کم‌تر بودن مقدار چگالی جریان خوردگی در پوشش PN/TiN مشخص می‌شود که پوشش دو لایه حاوی لایه اصلاح شده نیتريدیتانوم و لایه نیتريدیتانوم بهترین مقاومت به خوردگی را در بین سایر نمونه‌ها دارد. نرخ کم خوردگی در پوشش‌های PN/TiN و PN را می‌توان به زبری سطح پایین‌تر، تخلخل و تعداد ترک‌های سطحی کمتر در لایه اصلاح شده توسط فرآیند نیتروژن‌دهی پلاسمایی نسبت داد. از طرفی با مطالعه تئوری‌های خوردگی، می‌توان گفت که خوردگی به تعداد، اندازه و طول حفره و نواقص موجود در پوشش بستگی دارد. حفرات موجود در پوشش با انتقال الکترولیت از محیط به فصل مشترک پوشش/زیرلایه باعث شکل‌گیری میکروپیل‌های گالوانیک در این موقعیت شده که این موضوع منجر به افزایش سرعت واکنش



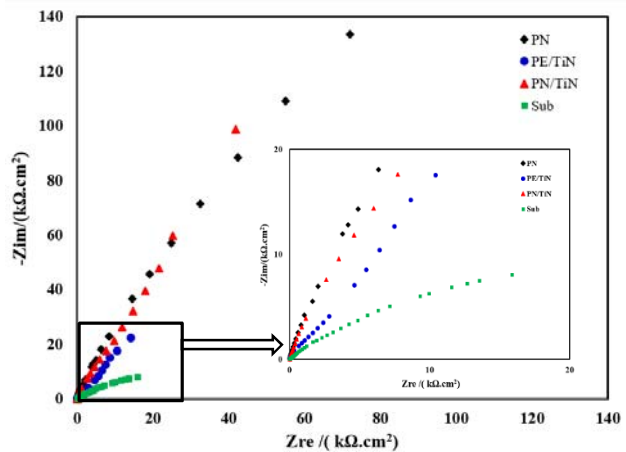
جدول ۵) اطلاعات مربوط به آزمون طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی به دست آمده از شبیه‌سازی مدار معادل برای زیرلایه و پوشش‌های PN, TiN/PE و TiN/PE

پوشش	پوشش	پوشش	زیرلایه	نمونه
PE/TiN	PN/TiN	PN		
۱۰/۲۶	۹/۴۳	۱۰/۶۲	۱۲/۲۰	$R_s$ ( $\Omega\text{cm}^2$ )
۷/۴۳	۹/۱۲	۹/۸۱	-	$CPE_{ct}$ ( $\mu\text{F}/\text{cm}^2$ )
۰/۵۸	۰/۶۳	۰/۶۱	۰/۵۱	$n_s$
۲۹/۷۰	۴۶/۶۸	۳۴/۱۲	-	$R_{pore}$ ( $\Omega\text{cm}^2$ )
۱۳/۸	۱۶/۱۸	۱۵/۲	۱۸/۸۲	$CPE_{dl}$ ( $\mu\text{F}/\text{cm}^2$ )
۰/۹۱	۰/۸۸	۰/۸۹	-	$n_{ct}$
$4/24 \times 10^4$	$2/94 \times 10^4$	$2/31 \times 10^4$	$3/35 \times 10^4$	$R_{ct}$ ( $\text{k}\Omega\text{cm}^2$ )
۴۲۴۴۰	۲۹۴۰۵۶	۲۳۱۰۴۴	۳۳۵۳۱	$R_p$ ( $\Omega\text{cm}^2$ )

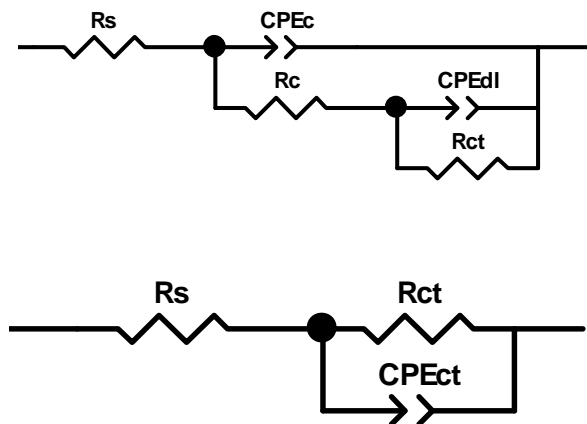
### بررسی نتایج حاصل از آزمون سایش

مقاومت سایشی نمونه‌های دیسکی شکل پوشش داده شده به کمک روش پین روی دیسک با بار ثابت ۱۵ نیوتن به دست آمد. به منظور به حداقل رساندن خطای دستگاه، سطح نمونه‌ها عمود بر محور پین روی دستگاه قرار گرفتند. تغییرات کاهش ضخامت زیرلایه و پوشش‌ها برحسب مسافت لغزش در دمای ۱۸ درجه سانتی‌گراد در نمودار ۶ نشان داده می‌شود. با نگاه کلی به نمودارهای آزمون سایش مشاهده می‌شود که رفتار سایشی زیرلایه با اعمال پوشش‌های دو لایه و تک لایه نیتریدی بهبود می‌یابد. نتایج آزمون سایش حاکی از آن است که ضخامت کاهش یافته برای پوشش تک لایه نیتریدی نمونه PN نسبت به دو نمونه دیگر بیشتر بوده و سیر صعودی را طی می‌کند. به طوری که پس از ۳۰۰ متر سایش، کاهش ضخامت نمونه PN حدود ۵ میکرومتر و برای نمونه‌های PE-TiN و PN-TiN در حدود ۵ میکرومتر است. از مقایسه رفتار سایشی نمونه PE-TiN و TiN می‌توان برداشت کرد که در این دو حالت، ضخامت کاهش یافته تقریباً مقدار ثابتی داشته و از لحاظ مقاومت به سایش تقریباً مشابه یکدیگر رفتار می‌کنند، از طرفی مشاهده می‌شود که نمونه PN-TiN رفتار سایشی مناسب‌تری از خود نشان می‌دهد. به نظر می‌رسد که پوشش TiN به عنوان یک لایه محافظ بر روی سطوح زیرین عمل کرده و مانع از جدا شدن سطح لایه زیرین و زیرلایه در حین سایش می‌شود. از طرفی به نظر می‌رسد که به دلیل تشکیل لایه اکسید لغزنده خارجی روی سطح و پوشش اولیه نیتریدی نمونه‌های PE-TiN و PN-TiN، ضخامت با سرعت کمتری نسبت به نمونه PN کاهش پیدا می‌کند. در پوشش‌های TiN احتمالاً به دلیل حضور فاز سخت TiN بر روی سطح، سختی نیز افزایش یافته و رفتار سایشی بهتری نسبت به زیرلایه تیتانیومی از خود نشان می‌دهند. بهبود مقاومت به سایش آلیاژ Ti-6Al-4V با پوشش TiN، ناشی از سختی و چسبندگی بالای این پوشش‌ها است. کاسمانو و همکاران نیز به نتایج مشابهی برای پوشش TiN رسوب داده شده به روش نیتریداسیون پلاسما الکترولیتی دست یافتند، بدین صورت که ضریب اصطکاک نمونه‌های نیتریدی در

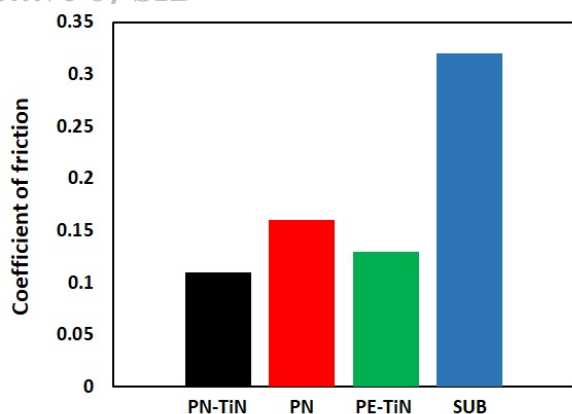
شکل ۴ ارایه شده است. مدار معادل پیشنهاد شده به منظور بررسی خصوصیات فصل مشترک نمونه‌های پوشش شده، براساس مطالعات انجام شده توسط سایر محققین است [20, 23]. در این مدارها،  $R_s$  در هر دو مدار نشان دهنده مقاومت الکترولیت بین الکتروود کار و الکتروود مرجع است، اجزای  $CPE_{ct}$  و  $R_{ct}$  به صورت موازی مربوط به خصوصیات لایه الکترونیکی در فصل مشترک آلیاژ Ti6Al4V، اجزای  $CPE_{dl}$  و  $R_{ct}$  به صورت موازی مربوط به خصوصیات انتقال بار در فصل مشترک پوشش/ زیرلایه هستند. مقادیر به دست آمده از شبیه‌سازی مدار الکترونیکی معادل و با در نظر گرفتن کمترین مقدار خطا برای زیرلایه و نمونه‌های پوشش داده شده در جدول ۵ ارایه شده است. مقاومت پلاریزاسیون نهایی که برابر مجموع کل مقاومت‌های مدار معادل است و به عنوان مقاومت ماده در برابر خوردگی تعریف می‌شود برای پوشش دو لایه PN/TiN بیشترین مقدار و برای زیر لایه Ti6Al4V کمترین مقدار است. این نتایج با نتایج به دست آمده از آزمون EIS و پلاریزاسیون تافلی در تطابق است.



نمودار ۵) تایکوئیست مربوط به تغییرات امپدانس الکتروشیمیایی برای زیرلایه، پوشش‌های PN, TiN/PE و TiN/PE در محلول ۳ درصد وزنی سدیم کلرید

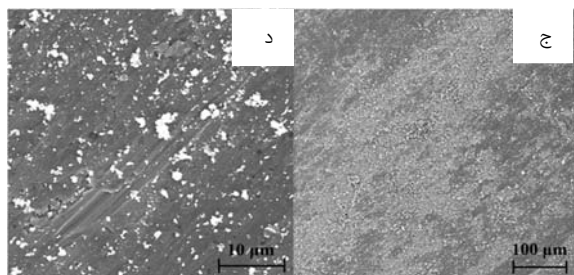
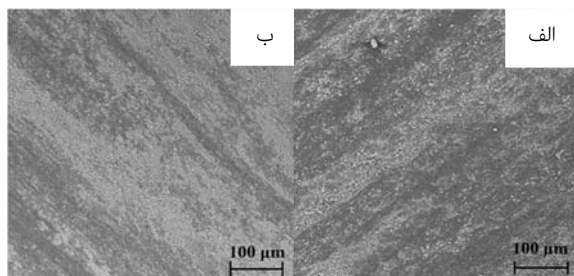


شکل ۴) مدار معادل الکترونیکی مورد استفاده برای شبیه‌سازی نمودار نایکوئیست (زیرلایه و سه نوع پوشش)



نمودار ۷) مقایسه ضریب اصطکاک برای نمونه‌های پوشش‌داده شده

تصاویر FESEM مربوط به سطوح سایش نمونه‌های مختلف در شکل ۵ نشان داده شده است. با توجه به تصاویر به نظر می‌رسد که مکانیزم غالب در سایش همه نمونه‌های پوشش‌داده شده، از نوع خراشان سه جسمی است. ذرات ترد جدا شده از ماده پوشش به عنوان ساییده عمل کرده و باعث ساییده شدن بیشتر سطح می‌شوند. تصویر گرفته شده از نمونه PN در بزرگ‌نمایی بالاتر در شکل ۵-د با وضوح بیشتری این موضوع را نشان می‌دهد. همان طور که از تصاویر ۵-الف تا ۵-ج مشخص است، میزان ذرات سایش روی سطح نمونه PN در مقایسه با نمونه‌های TiN-PN و TiN-PE بیشتر است که با توجه به مقاومت سایش کمتر نمونه PN قابل پیش‌بینی بود.

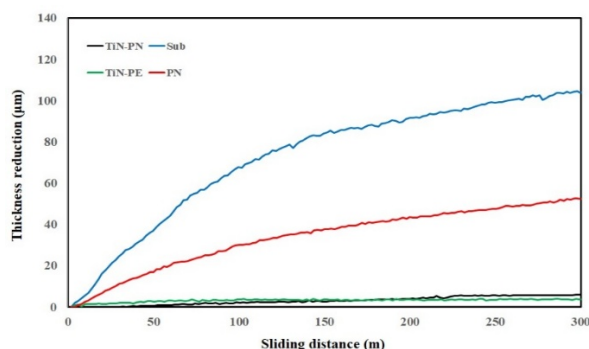


شکل ۵) FESEM از سطح سایش نمونه‌های: الف) TiN-PN، ب) TiN-PE، ج) PN، د) PN در بزرگ‌نمایی بیشتر

### نتیجه‌گیری

در این پژوهش، پوشش‌های دو لایه نیتریدی با استفاده از روش نیتروژن‌دهی پلاسمایی و تبخیر قوس کاتدی روی آلیاژ Ti-6%Al-4%V اعمال شد. اصلاح سطح توسط پلاسمای الکترولیتی روی نمونه‌ها در حفظه‌ای از الکترولیت شامل ۱۰% آمونیوم کلراید و ۵%

تمامی شرایط نسبت به زیرلایه تیتانیومی کاهش پیدا کرده، به طوری که بیشترین مقاومت به سایش پس از PEN در دمای بالاتر به دست آمد [16]. نواقص پوشش TiN باعث ترک خوردگی سطح پوشش شده که این خود منجر به کنده شدن پوشش در لبه مسیر سایش به دلیل فشار تماسی بالا و بازیابی الاستیک متفاوت پوشش سخت و زیرلایه نرم Ti-6Al-4V می‌شود. با اعمال پوشش دولایه توسط روش نیتریداسیون پلاسمایی و پلاسمای الکترولیتی، با توجه به نمودار ۴ این مشکل تا حدودی برطرف شد. نتایج آزمون میکروسختی انجام شده روی نمونه‌های مختلف که در جدول ۶ آورده شده است نیز تطابق خوبی با مقاومت سایشی آنها نشان داد. به طوری که سختی نمونه‌های PE-TiN و PN-TiN به ترتیب ۴/۸۸ و ۴/۶۲ گیگاپاسکال و بسیار بیشتر از سختی زیرلایه و نمونه PN (به ترتیب ۲/۸۴ و ۳/۴۲ گیگاپاسکال) به دست آمد.



نمودار ۶) تغییرات کاهش ضخامت زیرلایه و پوشش‌ها بر حسب مسافت لغزش در دمای ۱۸ درجه سانتی‌گراد

جدول ۶) نتایج آزمون میکروسختی برای نمونه‌های مختلف

نمونه	سختی (GPa)
زیرلایه	۲/۸۴
PN	۳/۴۲
PN-TiN	۴/۸۸
PE-TiN	۴/۶۲

مقایسه ضریب اصطکاک برای نمونه‌های پوشش‌داده شده روی آلیاژ Ti-6Al-4V در نمودار ۷ نشان داده شده است. پس از انجام آزمون سایش، ضریب اصطکاک برای نمونه PN-TiN، ۰/۱۱ و برای نمونه‌های PN، PE-TiN و زیرلایه به ترتیب مقادیر ۰/۱۶ و ۰/۱۳ و ۰/۳۲ حاصل شد. نتایج آزمون سایش نشان می‌دهد که ضریب اصطکاک نمونه‌های دارای پوشش صرف نظر از شرایط آزمون نسبت به زیرلایه کاهش یافته است. کمترین ضریب اصطکاک برای نمونه‌های دو لایه PN-TiN و PE-TiN و تقریباً مشابه یکدیگر به دست آمد. با این وجود، تفاوت جزئی ضریب اصطکاک دو نمونه را می‌توان به چسبندگی بهتر پوشش PN-TiN نسبت داد. دمیر کاکاس و همکاران [3]، در پژوهشی برای پوشش تک لایه TiN فاکتور ضریب اصطکاک را در محدوده ۰/۱۳ تا ۰/۲۴ به دست آوردند. لذا ضریب اصطکاک به دست آمده در این تحقیق در محدوده مورد انتظار حاصل شد.

review of the literature. Biomed Research International. 2015;(2015):485975-485975.

9- Yerokhin AL, Nie X, Leyland A, Matthews A, Dowe J. Plasma electrolysis for surface engineering. Surface and Coatings Technology. 1999;122(2-3):73-93.

10- Pham VH, Jun SH, Kim HE, Koh YH. Deposition of titanium nitride (TiN) on Co-Cr and their potential application as vascular stent. Applied Surface Science. 2012;258(7):2864-2868.

11- de Souza GB, da Silva BA, Steudel G, Gonsalves SH, Foerster CE, Lepienski CM. Structural and tribo-mechanical characterization of nitrogen plasma treated titanium for bone implants. Surface and Coatings Technology. 2014;256:30-36.

12- Belkin PN, Kusmanov SA, Zhirov AV, Belkin VS, Parfenyuk VI. Anode plasma electrolytic saturation of titanium alloys with nitrogen and oxygen. Journal of Materials Science & Technology. 2016;32(10):1027-1032.

13- Zhang S, Zhu W. TiN coating of tool steels: A review. Journal of Materials Processing Technology. 1993;39(1-2):165-177.

14- Roşu RA, Şerban VA, Bucur AI, Dragoş U. Deposition of titanium nitride and hydroxyapatite-based biocompatible composite by reactive plasma spraying. Applied Surface Science. 2012;258(8):3871-3876.

15- Lv Y, Ji L, Liu X, Li H, Zhou H, Chen J. The structure and properties of CrAlN films deposited by mid-frequency unbalanced magnetron sputtering at different substrate bias duty cycles. Surface and Coatings Technology. 2012;206(19-20):3961-3969.

16- Kusmanov SA, Smirnov AA, Silkin SA, Parfenyuk VI, Belkin PN. Plasma electrolytic nitriding of alpha- and beta-titanium alloy in ammonia-based electrolyte. Surface and Coatings Technology. 2016;307:1291-1296.

17- Yildiz F, Yetim AF, Alsarhan A, Çelik A. Plasma nitriding behavior of Ti6Al4V orthopedic alloy. Surface and Coatings Technology. 2008;202(11):2471-2476.

18- Ghasemi S, Shanaghi A, Chu PK. Corrosion behavior of reactive sputtered Ti/TiN nanostructured coating and effects of intermediate titanium layer on self-healing properties. Surface and Coatings Technology. 2017;326(Part A):156-164.

19- Mohammadi M, Godarzi M, Taherian R. Investigation of the electrical properties and corrosion resistance of TiN coating deposited by reactive sputtering on the titanium bipolar plate, used in polymeric fuel cell. Iranian Journal of Ceramic Science & Engineering. 2019;7(4):39-50. [Persian]

20- Zhang L, Chen Y, Feng YP, Chen S, Wan QI, Zhu JF. Electrochemical characterization of AlTiN, AlCrN and AlCrSiWN coatings. International Journal of Refractory Metals and Hard Materials. 2015;53(Part B):68-73.

21- Lin CS, Ke CS, Peng H. Corrosion of CrN and CrN/TiN coated heat-resistant steels in molten A356 aluminum alloy. Surface and Coatings Technology. 2001;146-147:168-174.

22- Jehn HA. Improvement of the corrosion resistance of PVD hard coating-substrate systems. Surface and Coatings Technology, 2000;125(1-3):212-217.

23- Elmkhah H, Abdollah-Zadeh A, Mahboubi F, Sabur Rouhaghdam AR, Fattah-Alhosseini A. Correlation between the duty cycle and the surface characteristics for the nanostructured titanium aluminum nitride coating deposited by pulsed-DC PACVD technique. Journal of Alloys and Compounds. 2017;711:530-540.

آمونیاک انجام شد. فازهای نیتریدتیتانیوم توسط طیف-سنج پراش پرتو ایکس خراشان تشخیص داده شدند. آنالیز FESEM از مورفولوژی سطح پوشش‌های نشان‌دهنده پراکندگی یکنواخت ذرات در نمونه‌های PN و شکل‌گیری درشت ذرات در پوشش‌های PN-TiN و TiN است. پوشش دو لایه PN/TiN با چگالی جریان خوردگی  $10^{-2} \times 1/46$  آمپر بر سانتی‌متر مربع و پتانسیل خوردگی  $0/3$  ولت دارای بهترین مقاومت در برابر خوردگی بود. نتایج آزمون سایش نشان داد که ضریب اصطکاک متوسط برای نمونه PN-TiN،  $0/11$  و برای نمونه PN و PE-TiN به ترتیب مقادیر  $0/16$  و  $0/13$  است. ضخامت کاهش‌یافته برای پوشش تک لایه نیتریدی نمونه PN نسبت به دو نمونه دیگر بیشتر بوده و سیر صعودی را طی نمود.

**تشکر و قدردانی:** موردی توسط نویسندگان ذکر نشد.

**تأییدیه اخلاقی:** محتویات علمی حاصل پژوهش نویسندگان است و صحت نتایج آن نیز بر عهده آنها است.

**تعارض منافع:** این مقاله هیچ گونه تعارض منافعی با سازمان‌ها و اشخاص ندارد.

**سهام نویسندگان:** سارا کامکار (نویسنده اول)، پژوهشگر اصلی (۳۵٪)؛ مجید محمدی (نویسنده دوم)، نگارنده مقدمه/روش‌شناس/نگارنده بحث (۳۵٪)؛ محسن کریمی (نویسنده سوم)، روش‌شناس/نگارنده بحث (۳۰٪).  
**منابع مالی:** موردی توسط نویسندگان ذکر نشد.

## منابع

1- Shah FA, Trobos M, Thomsen P, Palmquist A. Commercially pure titanium (cp-Ti) versus titanium alloy (Ti6Al4V) materials as bone anchored implants - Is one truly better than the other?. Materials Science & Engineering C, Materials for Biological Applications. 2016;62:960-966.

2- Krzakała A, Służalska K, Dercz G, Maciej A, Kazek A, Szade J, et al. Characterisation of bioactive films on Ti-6Al-4V alloy. Electrochimica Acta. 2013;104:425-438.

3- Damir Kakaš PT, Miletić A, Kovačević L, Vilotić M, Branko Škorić DK. Friction and wear of low temperature deposited TiN coating sliding in dry conditions at various speeds. Technical Gazette. 2013;20(1):27-33.

4- Samanta A, Bhattacharya M, Ratha I, Chakraborty H, Datta S, Ghosh J, et al. Nano- and micro-tribological behaviours of plasma nitrided Ti6Al4V alloys. Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials. 2018;77:267-294.

5- Cui W, Qin G, Duan J, Wang H. A graded nano-TiN coating on biomedical Ti alloy: Low friction coefficient, good bonding and biocompatibility. Materials Science and Engineering: C. 2017;71:520-528.

6- Datta S, Das M, Balla VK, Bodhak S, Murugesan VK. Mechanical, wear, corrosion and biological properties of arc deposited titanium nitride coatings. Surface and Coatings Technology. 2018;344:214-222.

7- Raimondi MT, Pietrabissa R. The in-vivo wear performance of prosthetic femoral heads with titanium nitride coating. Biomaterials. 2000;21:907-913.

8- van Hove RP, Sierevelt IN, van Royen BJ, Nolte PA. Titanium-nitride coating of orthopaedic implants: A