ئتأثیر فرآیند دوتایی نیتروژن دهی پلاسمایی و رسوب فیزیکی بخار بر ساختار آلیاژ Ti 6Al 4V

احمد احمدی بنی و سیدرحمان حسینی

دانشکده مهندسی مواد، دانشگاه صنعتی مالک اشتر (دریافت : ۸۹/۱۲/۲۰ – پذیرش : ۹۰/۲/۳۱)

چکيده

هدف از پژوهش حاضر ارزیابی و مقایسه مشخصههای ساختار سطحی آلیاژ 44 Ti 6 AI پس از انجام دو فرآیند مهندسی سطح شامل فرآیند نیتروژندهی پلاسمایی و فرآیند دوتایی نیتروژندهی پلاسمایی و لایهنشانی نیترید تیتانیم به وسیله رسوب فیزیکی از فاز بخار است. عملیات نیتروژندهی پلاسمایی در دماهای ۲۰۰، ۲۰۰ و ۲۵٬۰۰ مهدت ۱۰ ساعت با ترکیب گاز نیتروژن و هیدروژن با نسبت ۴ به ۱ انجام شد. جهت انجام فرآیند دوتایی، لایه Ti به روش رسوب فیزیکی بخار به کمک پلاسمای قوس کاتدی، روی سطح نمونههای نیتروژندهی پلاسمایی شده، نشانده شد. مشخصه یابی ساختار سطح و مقطع نمونهها توسط میکروسکوپ نیروی اتمی (AFM)، میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM)، طیفسنج شد. مشخصه یابی ساختار سطح و مقطع نمونهها توسط میکروسکوپ نیروی اتمی (AFM)، میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM)، طیفسنج تفکیک کننده انرژی (EDS)، پراش سنج پرتو ایکس (XRD) و سختی سنج ویکرز انجام شد. در حالی که لایهنشانی نیترید تیتانیم به تنه ایی منجر به تشکیل فاز XIT آ تشکیل فاز XIT ۵ شده، نیتروژندهی پلاسمایی آلیاژ XI AA 10 آ، باعث ایجاد لایه ترکیبی، شامل فازهای XIT-6 و XIT-3، ناحیه غنی از تشکیل فاز XIT-6 شده، نیتروژندهی پلاسمایی آلیاژ XI AA 10 آ، باعث ایجاد لایه ترکیبی، شامل فازهای XIT-6 و XIT-3، ناحیه غنی از تشکیل فاز XIT-8 شده، نیتروژندهی پلاسمایی آلیاژ XI AA 10 آ، باعث ایجاد لایه ترکیبی، شامل فازهای مات-6 و XIT-3، ناحیه غنی از تشکیل فاز XIT-8 شده، نیتروژندهی پلاسمایی آلیاژ XI AA 10 آنه ایت الگوهای پراش پرتو ایکس مربوط به فرآیند دوتایی نشاندهنده حضور همزمان پیکهای متعلق به فازهای تشکیل شده در اشر هر دو فرآیند است. هرچند ساختارهای حاصل از هرکدام از دو فرآیند دوتایی به تنهایی سختی سطح را افزایش داده است، سختی سطح حارجی در شرایط پوشش دوتایی در مقایسه با نمونههای نیتروژندهی پلاسمایی) نقش مهمی در کارایی پوشش دوتایه است، افزایش دمان Ti می زور XI ایم ترکیبی در مقایسه با نمونههای نیتروژندهی پلاسمایی) نقش مهمی در کارایی پوشش دوتایی داشته است. با فزایش دمای زیزوندهی پلاسمایی نه تنها نرخ تشکیل لایه Ti ویزیکی یا روش رسوب فیزیکی بخار افزایش یافته، بلکه پیوستگی لایه Ti به درکی نیتروزدهی پلاسمایی نه تنها نرخ تشکیل لایه Ti که در روش رسوب فیزیکی

واژه های کلیدی: فرآیند دوتایی، نیتروژندهی پلاسمایی، رسوب فیزیکی بخار، آلیاژ Ti 6Al 4V

Effect of duplex treatment of plasma nitriding on Micro structural and physical vapor deposition of Ti 6Al 4V

A. Ahmadi Beni and S. R. Hosseini

Department of Materials Engineering, Maleke-ashtar University of Technology, Isfahan, 83145-115, Iran. (Received 10 March 2011, accepted 21 May 2011)

Abstract

The purpose of the present paper was evaluation and comparison of Ti 6Al 4V alloy structural surface characteristics after both surface engineering processes comprised of plasma nitriding (PN) and a PN process followed by TiN PVD deposition, duplex process. PN treatment performed under gas mixture of N₂/H₂=4; at temperatures of 700, 750, 800 and 850°C for 10 h. To perform duplex process, a TiN layer deposited by catholic were plasma PVD on the surface of pre plasma nitrided samples. Structural characterization of surface and cross section performed by scanning electron microscopy (SEM), atomic force microscopy (AFM), Energy dispersive spectroscopy (EDS), X-ray diffraction (XRD) and microhardness testing methods. While TiN deposition was led to formation of only δ -TiN phase, three distinguished structure including of compound layer (constituted of δ -TiN and ϵ -Ti₂N), aluminum-rich region and a diffusion zone, interstitial solid solution of nitrogen in titanium, were detected at the surface of plasma nitrided Ti 6Al 4V alloy. XRD patterns of duplex treated samples were indicated the simultaneous present of phases which formed during both processes. Although the structures obtained from each one of the processes alone were increased surface hardness, the hardness of outer surface produced by duplex process was significantly higher than plasma nitrided samples. Interdiffused interface of TiN layer (resulted of PVD process) with compound layer (caused by PN process) has been a significant role on the duplex coating performance. Increasing of plasma nitriding temperature, not only increased growth rate of TiN deposition by PVD process, but also improved homogeneity and continuity of TiN with compound layer.

Keywords: Duplex Process, Plasma Nitridin, PVD, Ti 6Al 4V Alloy.

مقدمه

تیتانیم فلزی است سبک با نسبت استحکام به وزن مخصوص عالی، مقاومت خوردگی بالا، مقاومت خزشی خوب و مقاومت خستگی مطلوب [۱]. با وجود خواص منحصر به فرد، تیتانیم دارای نواقصی است که استفاده از آن را در کاربردهای تریبولوژیک محدود ساخته است. سختی پایین، سایش چسبان شدید، مقاومت کم در برابر سایش خراشان، رفتار ضعیف فرسایشی و ضریب اصطکاک متغیر و نسبتاً بالا از جمله نواقص تیتانیم و آلیاژهای آن است. دلایل ضعف خواص نواقص تیتانیم و آلیاژهای آن است. دلایل ضعف خواص نسبت می دهند [۲ و ۳]. جهت استفاده مؤثر در کاربردهای نسبت می دهند [۲ و ۳]. جهت استفاده مؤثر در کاربردهای تریبولوژیک، بهبود خواص سطحی آلیاژ VD مقام Ti 6Al 4V ضروی است.

تقریباً تمام روشهای مهندسی سطح با درصدهای متفاوتی از موفقیت روی آلیاژ Ti 6Al 4V انجام شده است. در بین روشهای انجام شده، روشهای برپایه استفاده از نیتروژن بهدلیل تشکیل نیترید تیتانیم، از توجه ویژهای برخوردارند. در مورد آلیاژهای تیتانیم، علاوه بر لایهنشانی نیتریدتیتانیم، نيتروژندهي نيز موجب تشكيل نيتريدتيتانيم در سطح می شود [۴]. پوشش های سخت و نازک رسوب داده شده توسط روش رسوب فیزیکی یا شیمیایی بخار می تواند سطحی با خواص برجسته مانند ضریب اصطکاک کم و مقاومت بالا در برابر سایش ایجاد کنند. این پوشش های سخت روی زیرلایههای سخت عملکرد عالی از خود نشان دادهاند. اما هنگامی که روی تیتانیم و آلیاژهای آن رسوب داده می شوند. در نيروهاي نسبتاً بالا، زيرلايه نرمتر تغييرشكل مومسان میدهد [۵] و شکست پیش از موعد هنگامی روی میدهد که زيرلايه تحت بار اعمالي زياد بهطور مومسان تغييرشكل دهد [۶]. از طرفی لایههای نیتریدی و یا کاربیدی ایجادشده بر سطح تیتانیم (با روشهای لایهنشانی) نازک هستند و درغیراینصورت چسبندگی لایه به علت افزایش تنش داخلی درون لایه کافی نیست و بنابراین جداشدن پوشش تحت شرايط سايش مشاهده مي شود [٧].

با ترکیب دو فرآیند نیتروژندهی پلاسمایی و رسوب فیزیکی بخار و انجام یک فرآیند دوتایی، میتوان خواص سطحی آلیاژ Ti 6Al 4V را بهبود بخشید. عملیات سطحی دوتایی، نسل دوم فرآیندهای مهندسی سطح بهشمار میرود. این فرآیندها شامل استفاده متوالی از دو یا تعداد بیشتری از فرآیندهای مهندسی سطح بهمنظور ایجاد یک ماده مرکب در سطح باخواص تركیبی است؛ به گونهای كه این خواص طی هیچكدام از فرآیندهای تکی قابل دستیابی نیست [۸]. مطالعات مختلفی به مقایسه خواص، ساختار و عملکرد تریبولوژیک نیتریدتیتانیم تشکیلشده با فرآیندهای مهندسی سطح متفاوت روى آلياژ Ti 6Al 4V پرداختهاند [۹–۱۱]. لايەنشانى TiN با فرآیند PVD، سختی سطح بالاتری در مقایسه با نیتروژندهی پلاسمایی آلیاژ Ti 6Al 4V فراهم میکند [۹]. نیتروژندهی پلاسمایی نسبت به سایر روشهای تشکیل نیترید تیتانیم روی آلیاژ Ti 6Al 4V، زبری سطح را بهشدت افزایش میدهد [۱۰] ولی بارپذیری بهتری برای زیرلایه فراهم میآورد [۱۱]. نیتروژندهی پلاسمایی آلیاژ Ti 6Al 4V و سپس لایهنشانی TiN نیز مورد مطالعه قرار گرفته است [۱۲ و ۱۳]. اما در مورد مقایسه مشخصههای ساختاری لایههای سطحی ألیاژ Ti 6Al 4V پس از نیتروژندهی پلاسمایی با فرآیند دوتایی متناظر شامل لایهنشانی TiN بهوسیله رسوب فيزيكي بخار تاكنون مقالهاي توسط نويسندگان مشاهده نشده است.

در این مقاله ضمن مشخصهیابی ساختاری، ساختارهای سطحی تشکیل شده پس از فرآیند نیتروژن دهی پلاسمایی آلیاژ Ti 6Al 4V ارزیابی و با فرآیند دوتایی شامل نیتروژن دهی پلاسمایی و به دنبال آن لایه نشانی TiN به وسیله PVD، مقایسه شده است. به این منظور ناهمواری های سطحی مقایسه شده است. به این منظور ناهمواری های سطحی به میله AFM، ساختار میکزو سکپی و ترکیب شیمیایی سطح مقطع به وسیله SEM و EDS، فازهای تشکیل شده تو سط CR و سختی سطح و مقطع با ریز سختی سنج، مورد بررسی و تحلیل قرار گرفته است.

مواد و روش آزمایش ها در این پژوهش از آلیاژ Ti 6Al 4V به عنوان زیرلایه استفاده شد. گستره مجاز ترکیب شیمیایی آلیاژ طبق استاندارد شد. گستره مجاز آرکیب شیمیایی آلیاژ طبق استاندارد استفاده از دستگاه طیفسنج جرقهای ⁽ (کوانتومتر) مجهز به نمونههای مرجع^۲ تیتانیمی، در جدول ۱ آورده شده است. از دستگاه سیم بُرنده^۳ برای برش نمونهها، استفاده شد. به منظور حذف اثرات احتمالی برش روی نواحی سطحی، نمونهها سنگزنی شدند. پیش از انجام نیتروژندهی پلاسمایی، تمامی نمونهها با سنباده های شماره ۲۰، ۲۰۰، ۶۰۰، ۸۰۰، ۱۰۰

از دستگاه نیتروژندهی پلاسمایی تخلیه تابناک (موجود در دانشکده مهندسی مواد دانشگاه صنعتی مالکاشتر اصفهان) جهت انجام نیتروژندهی پلاسمایی استفاده شد. دستگاه موجود دارای منبع تغذیه جریان مستقیم پالسی، از نوع دیوار سرد و دارای سیستم آبگرد برای خنکسازی محفظه است. اختلاط گاز و تنظیم شار گاز ورودی به محفظه با استفاده از شارسنج جداگانه برای هر گاز، صورت می گیرد. یک ترموکوپل که به وسیله یک پایه فلزی روی کاتد قرارداده شده است، دمای محفظه را به سامانه کنترل گر منطقی برنامه پذیر (^{*}PLC) منتقل می کند. سامانه کنترل، جریان و ولتاژ کاری دستگاه را بر اساس دما و با توجه به برنامه داده شده، به صورت خودکار تنظیم می کند.

شده و مانند اکثر دستگاههایی که به این منظور طراحی میشوند، دارای محدودیتهایی برای نیتروژندهی تیتانیم و

آلیاژهای آن بود. مهمترین محدودیت این قبیل دستگاهها حداکثر دمای کاری است. دماهای زیر 2°۲۰، به جهت عدم تشکیل و یا زمان طولانی مورد نیاز جهت تشکیل TiN، برای نیتروژندهی پلاسمایی تیتانیم مناسب نیست. با توجه بهاین که حداکثر دمای کاری دستگاه موجود 2°۶۵۰ بود؛ بنابراین استفاده از گرمایش کمکی جهت ارتقای دمای کاری مد نظر قرارگرفت. روش های گرمایش مختلفی برای سامانههای پلاسمایی وجود دارد که می توان به استفاده از گرمکن در دیواره محفظه (دیواره گرم)، نصب گرمکن داخل محفظه، نصب گرمکن زیرکاتد و استفاده از گرمکن تابشی اشاره کرد. پس از بررسی مزایا، معایب و امکانسنجی اجرای روش های طور موضعی افزایش می دهد، استفاده شد. گرمایش به صورت بایشی علاوه بر صرفهجویی در مصرف انرژی، از سرعت بالاتری نسبت به سایر روش های گرمایش کمکی برخوردار است.

طراحی سامانه گرمکن با توجه به ابعاد سکوی کاتـد و دمای مورد نیاز، انجام شد. از یک مجموعه فولاد زنگنزن آستنیتی بهعنوان سازه اصلی استفاده شد. این سازه به گونـهای طراحی شد که علاوه بر ایفای نقـش نگـهدارنـده، باعـث بازتـابش و متمرکز نمودن حرارت شود. جهت ایجاد حرارت، از ۳ عـدد لامپ مدادی با توان یک کیلووات استفاده شد. این لامپهای تابشی به وسیله پایه های سرامیکی که وظیفه نگهداری سیمهای ارتباطی جهت رساندن جریان الکتریکی به لامپها را داشـتند، روی سازه اصلی گرمکن نصب شـدند. پایـههای سرامیکی طوری انتخاب شد که امکان تعـویض لامـپها به سـهولت ممکن باشد.

اكسيژن	هيدروژن	نيتروژن	آهن	كربن	واناديم	آلومينيم	عنصر آلیاژی
< • / ٢ •	< •/•۵	< • /• ١٢٥	< • /4•	< • / ١ •	۳/۵۰ — ۴/۵۰	$d/d \cdot - \hat{r}/Vd$	گستره مجاز طبق استاندارد ASTM B381]۱۴]
٠/١٧	•/•٢	•/•1	•/11	۰/۰۳	۴/۵۰	۶/۰۷	درصد وزنی طبق نتایج حاصل از آنالیز کمی

جدول ۱. ترکیب شیمیایی آلیاژ Ti 6Al 4V مورد استفاده در این پژوهش.

1.Spark Emission Spectroscopy

2.Test Block

3.Wire Cuter

4. Programmable Logic Controller

در انتخاب مواد جهت ساخت سامانه گرم کن، ملاحظات مربوط به پلاسما، خلاء و دمای کاری تا C⁰ ۲۰۰ رعایت شد. جهت نصب گرم کن درون محفظه خلاء، دو پایه بالای سطح کاتد به سقف جداره داخلی متصل شد و سامانه روی این دو پایه به گونهای نصب شد که قابلیت تغییر ارتفاع تا حوالی سطح نمونه را داشته باشد. سیمهای گرم کن پس از عایق کاری از محیط پلاسما، توسط رابط تغذیه مسی، که وظیفه آن ایجاد اتصال الکتریکی به صورت عایق و کاملاً درزبندی شده است، به بیرون از محفظه منتقل و توسط یک مبدل متغیر خودکار ۲ به برق شهر متصل شد.

یک برنامه ۴ مرحلهای جهت فرآیند تعریف شد. ایس چهار مرحله شامل انجام پراکنش اولیه بهمدت یک ساعت، حرارت دهی با نرخ ۵°C/min تا دمای ۲۰۰°، حرارت دهی با نرخ C/min تا رسیدن به دمای ۵°۵۰ زیر دمای عملیات و قرارگیری در دمای عملیات بـهمـدت مشـخص بـود. پـس از قراردادن نمونهها در محفظه، ابتدا فشار محفظـه توسـط پمـپ چرخشی ؓ تا ۳–۱۰×۵ تور کاهش داده شد تا هوای داخل محفظه تخليه شود. سپس فشار محفظه توسط گازهاي هیدروژن و آرگون جهت خارج کردن بقیه هوای داخل محفظه، ، تا ۱۰ تور افزایش داده شـد و دوبـاره توسط پمـب چرخشی فشار تـا ۳–۵×۱۰ تـور كـاهش داده شـد. بـهمنظـور حذف اکسیدها و آلودگیهای سطحی، سطح نمونهها در محیط پلاسمای حاوی آرگون و هیدروژن با نسبت حجمی Ar/H2=۲ و فشار ۴/۰ تور، بهمدت ۱ ساعت تحت پراکنش قرار گرفت. در اثر عملیات پراکنش دمای نمونهها تا °۱۵۰ افزایش یافت. در مرحله دوم با استفاده از سامانه گرمایش کمکی به همراه پلاسما و بدون تغییر ترکیب گاز، دمای نمونهها در مدت ۵۰ دقیقه به ۴۰۰° افزایش یافت. با رسیدن به این دما (°C) نرخ حرارتدهی بهطور خودکار و طبق برنامه کاهش پیدا کرد. در مرحله سوم با نرخ حرارتدهمی C/min»، دمای قطعات به دمای عملیات رسانده شد. ایس

مرحله در فرآیندهای مختلف بین ۸۰ تا ۱۳۰ دقیقه (بسته به دمای نیتروژندهی پلاسمایی) به طول انجامید. در مرحله چهارم گاز عملیات به مخلوط نیتروژن و هیدروژن با نسبت حجمی ۴=N2/H2 تغییر یافت و فشار محفظه برابر ۵ تور، تنظیم شد. مدت این مرحله ۱۰ ساعت بود. در تمام مراحل فرآیند نیتروژندهی پلاسمایی، از دوره کاری ۷۰ درصد و فرکانس ۸ کیلوهرتز استفاده شد. پس از اتمام زمان عملیات، شیر ورود گاز به محفظه بسته شد و فشار محفظه به ۳–۱۰×۵ محیط خنک شدند. پس از رسیدن به دمای محیط، خلاء به صورت تدریجی شکسته شد و نمونهها از محفظه خارج شدند. نیتروژندهی پلاسمایی در دماهای ۷۰۰، ۷۵۰، ۷۰۸ و

پس از انجام تمام فرآیندهای نیتروژندهمی پلاسمایی، یک دسته از نمونههای هر فرآیند به همراه نمونه خام، تحت لايەنشانى TiN قرار گرفتند. بەاين منظور، نمونەھا ابتدا بەدقت و طی دو مرحله در متانول و سپس در استون غوطهور و پـس از خشکشدن، روی نگهدارنده نمونـه و بـه صـورت آويـزان، ىب شدند. با استفاده از يک پمپ چرخشمى و يک پمپ انتشار روغنی، ، فشار دستگاه تا خلاء اولیه ۵-۱۰×۱ توركاهش داده شد. سپس عملیات پراكنش بهمدت ۴۵ دقیقه با گاز آرگون بهمنظور حذف آلودگی های سطحی، انجام شد. پس از پراکنش با ورود گاز N2 با خلـوص ۹۹/۹۹۹ درصـد به محفظه، میـزان خـلاء بـه ۳-۸۰×۵ تـور كـاهش یافـت. بـا برقراری پلاسمای قوسی روی ماده هدف از جنس تیتانیم خالص تجارتی، اتمهای تیتانیم پراکنشیافته با نیتروژن واکنش داده و TiN بر سطح زیرلایه رسوب کرد. مدت فرآیند پوشش دهی ۴۵ دقیقه بود. در ۱۵ دقیقه اول از جریان مستقیم با ولتاژ ۱۵۰۰ ولت و جریان ۱۴۰ آمیر به مدت ۱۵ دقیقه و در مرحله دوم ولتاژ ۵۰۰ ولت و جريان ۱۱۰ آمپر بهمدت ۳۰ دقیقه استفاده شد. سرعت چرخش نمونهها ۲۰ دور بر دقیقه در نظر گرفته شد. طبی فرآیند لایهنشانی دمای نمونه تا

^{1.} Feed Thru

^{2.}Auto-Transformer

^{3.}Rotary Pump

^{4.} Oil diffusion pomp

www.SID.ir

°C افزایش یافت. بدین ترتیب لایه TiN با ضخامت یک میکرومتر ایجاد شد. با توجهبه چسبندگی لایـه TiN بـه لایـه ترکیبی حاصل از نیتروژندهی پلاسمایی، در فرآیند لایهنشـانی از هیچ لایه میانی استفاده نشد.

ناهمگونی های سطح نمونه خام و نمونه های پوشش داده شده پیش از انجام هرگونه بـرش یـا تغییـر دیگـر، مـورد بررسـی قرارگرفت. به این منظور از میکروسکوپ نیروی اتمی ساخت شرکت دیامای با سامانه کنترل Dualscope TM C-21 مجهز به روبشگر DS-95-200-E استفاده شد. جـنس سـوزن روبشـگر Si3N4 بـود. جهـت شناسایی فازها، از دستگاه پراشسنج پرتو ایکس، ساخت شرکت بروکر ^۲مدل D8 ADVANCE با فيلتر نيكلي و أند مسى با طول موج (Cu ۱/۵۴۰۶Å(Ka ولتاژ ۴۰KV و جريان ۴۰mA استفاده شد. در این آزمون، اندازه گام ۰/۰۴ درجه، زمان روبش هرگام ۱/۵ ثانیه و محدوده ۲۵ از ۳۰ تا ۸۰ درجه در نظر گرفته شد. پس از برش عرضی، نمونهها با استفاده از رزینهای گرماسخت شفاف، مانت گرم شد تا برای برای بررسی های سطح مقطع استفاده شود. برای حکاکی سطحمقطع نمونه ها از محلول اچ كرول[†] (mL HNO3 ،۲ mL HF و بقيـه آب مقطـر تــا رسیدن بـه حجـم ۱۰۰ mL) اسـتفاده شـد. از میکروسکوپ الکترونی روبشی نشر میدانی (FESEM)، ساخت شرکت هیتاچی[°] مدل S-4160 برای تهیه تصویر از سطح مقطع نمونهها استفاده شد. بهمنظور أناليز عنصري و تهيه نيمرخ غلظت عناصر از روش طیفسنجی با تفکیک انـرژی (EDS) توسط دستگاه ساخت شرکت رونتِک[°] نصب بر میکروسکوپ ميكروسكوب الكتروني روبشي مدل VEGA TESCAN، استفاده شد. به منظور اندازه گیری سختی سطح نمونههای

- 1. DME
- 2. BRUKER
- 3. Thermoset
- 4. Kroll
- 5. HITACHI

پوشش داده شده و همچنین تهیه نیم رخ سختی، از دستگاه میکروسختی سنج زویک^۷ مدل 3212 ، استفاده شد. جهت رسم نیم رخ، با استفاده از دستگاه میکروسختی سنج با بار ۵۰gr، سختی در فواصل معینی از سطح اندازه گیری و منحنی سختی بر حسب فاصله از سطح رسم شد. بررسی سختی سطح خارجی نمونه های پوشش داده شده با اندازه گیری های سختی با نیروی ۲۰۰gr، از روی سطح خارجی نمونه های پوشش داده شده انجام شد.

یافتهها و بحث

پس از انجام نیتروژندهی پلاسمایی آلیاژ Ti 6Al 4V ، رنگ تمامی نمونهها از خاکستری به رنگ زرد با شدتهای متفاوت، تغییر یافت. این تغییر رنگ که یکی از مشخصههای مربوط به تشکیل ترکیبات نیترید تیتانیم است، توسط برخی از پژوهشهای قبلی نیز گزارش شده است [۱۱]. با افزایش دمای عملیات، رنگ نمونهها پررنگتر و طلایی تر شد. این تغییر شدت رنگ نیترید تیتانیم به افزایش درصد نیتروژن نسبت داده می شود [۱۱]. حضور ساختار دانهبندی روی سطح در مقیاس ماکروسکپی که در شکل ۱ نشان داده شده است، به "حکاکی پلاسمایی^۸" نسبت داده می شود [۱۵].



شکل ۱. تصویر ماکروسکپی سطح نمونه نیتروژندهی پلاسمایی شده که با روبشگر نوری اچ پی مدل Scanjet G4010 تهیه شده است.

- 7. ZWICK
- 8. Plasma Etching

^{6.}RONTEC

بلندیهای سطحی آلیاژ Ti 6Al 4V را نشان میدهد. نیتروژندهی پلاسمایی باعث شکلگیری الگوی ناهمگونی خاص روی سطح آلیاژ Ti 6Al 4V شده است که موجب افزایش زبری سطح میشود (جدول ۲). همانگونه که در شکل ۲ مشاهده میشود، در دمای ۲۰۰۷، تعداد و دامنه ناهمگونیها کم است. در دمای ۲۰۰۵، ناهمگونیها تفاوت آشکاری با دمای ۲۰۰۰ دارد. در دمای ۲۰۰۵ تعداد پیکها نسبت به دمای ۲۰۰۰ افزایش یافته است، همچنین دامنه بین پستی و بلندیها افزایش یافته و برآمدگیها از حالت تپهای به حالت قلّهای تبدیل شدهاند. علاوه بر این، برآمدگیها مقداری باریکتر شدهاند.

سطح نمونه پس از انجام عملیات در دمای 2°۸۰۰ از نظر پراکندگی و نوع پستی بلندی ها، مشابه عملیات در 2°۵۰ -است ولی بر تعداد پیک ها افزوده شده است. نمونه نیتروژن دهی پلاسمایی شده در 2°۵۰ دارای ناهمگونی منحصر به فرد است که با نمونه های تحت عملیات در دماهای پایین تر اختلاف اساسی دارد. هر چند سیمای همه نمونه ها پیک روند کلی را نشان می دهد، اما در نمونه نیتروژن دهی پلاسمایی شده در دمای 2°۵۰ تمامی بر جستگی ها و فرورفتگی ها سوزنی شکل شده اند. گزارش شده که مناسب-ترین دما از نظر یکنواختی پستی بلندی های سطح، دمای 2°۵۰ است [۱۶].



شکل۲. تصویر میکروسکپی نیروی اتمی (AFM) سطح آلیاژ Ti 6Al 4V نیتروژندهی پلاسمایی شده بهمدت ۱۰ ساعت در دمای الف- ۷۰۰، ب- ۷۵۰ ج-۰۰۰ و د-۵۵۰ درجه سانتی گراد.

جدول۲. مقادیر زیری نمونهها (Sa) پس از نیتروژندهی پلاسمایی بهمدت ۱۰ ساعت در دماهای مختلف.

، مختلف	ل در دماهای	عمل نش	شرايط		
۸۵۰°C	۸۰۰°C	v۵۰°C	v۰۰°C	یات لدہ	نمونه
•/٢٨٩	•/**•	•/٢•۴	•/111	•/•.	$S_{a}\left(\mu m ight)$

کاسته است، اما برآمدگیهایی به طور پراکنده روی سطح مشاهده میشود (شکل۳-ب). این برآمدگیها ناشی از وجود قطرات کوچک^۱ در حین فرآیند لایه نشانی با استفاده از پلاسمای قوس است. اندازه این قطرات کوچک، که از معایب روش قوس کاتدی محسوب میشوند، بین ۰/۱ تا ۱۰ میکرومتر تغییر میکند [۱۷].

شکل۳ تصاویر میکروسکوپی نیروی اتمی سطح پس از فرآیندهای مختلف را نشان میدهد. اگرچه نیتروژندهی پلاسمایی باعث افزایش زبری و شکلگیری پستیبلندی خاص روی سطح آلیاژ میشود (شکل۲ و شکل۳- ج)، با انجام فرآیند لایهنشانی این پستیبلندی متعادلتر شدهاست (شکل۳- د). لایه نشانی TiN از ناهمواریهای نمونه خام



شکل۳. تصویر میکروسکپی نیروی اتمی (AFM) سطح؛ الف- نمونه خام، و مقایسه با سطح پس از فرایندهای مختلف؛ ب- لایهنشانی بهوسیله رسوب فیزیکی بخار، ج- نیتروژندهی پلاسمایی در دمای ۲°۸۵۰ بهمدت ۱۰ ساعت و د- فرایند دوتایی نیتروژن-دهی پلاسمایی در دمای ۲°۵۵۰ بهمدت ۱۰ ساعت و رسوب فیزیکی بخار.

پیک های زیرلایه، در الگوهای پراش پرتو ایکس مشاهده میشود. این نوع تغییر شدت پیکها در فرآیندهای نفوذی مورد انتظار است [۸۸]. با بررسی شکل ۴ مشخص میشود که با افزایش دمای عملیات نیتروژندهی پلاسمایی در زمان ثابت، شدت نسبی پیکهای مربوط به لایه ترکیبی افزایش مییابد. شدت نسبی پیکهای مربوط به لایه ترکیبی در الگوهای پراش شدت نسبی پیکهای متناظر با لایهترکیبی در الگوهای پراش پرتو ایکس نمونههای نیتروژندهی پلاسمایی شده در دماهای پرتو زیکس نمونههای نیتروژندهی پلاسمایی شده در دماهای نیتروژندهی شده در دماهای ۵۰۷ و ۲۰۰۰، اختلاف اساسی دارد، هرچند نوع فازها در این بازههای دمایی تغییری نکرده

شکل ۴ الگوهای پراش پرتو ایکس، پس از انجام فرآیند نیتروژندهی پلاسمایی در دماهای مختلف را در مقایسه با یکدیگر و آلیاژ زیرلایه نشان میدهد. این الگوها شکل گیری فازهای TiN و Ti2N را اثبات میکند. این دو فاز لایه ترکیبی را تشکیل میدهند. با انجام فرآیند نیتروژندهی پلاسمایی در دمای C°۰۰، فاز Ti2N تشکیل شده و وجود برآمدگیهای جزیی در زوایای متناظر با پیکهای مربوط به فاز TiN ه، شکل گیری مقادیر جزیی این فاز را نشان میدهد. با افزایش دما و زمان عملیات افزایش تدریجی شدت پیکهای فازهای TiN و Ti2N و کاهش شدت



شکل۴. تاثیر دمای فرایند نیتروژندهی پلاسمایی (از ۷۰۰ تا ۲۵۰۵۸) بر الگوهای پراش پرتو ایکس آلیاژ Ti 6Al 4V در مقایسه با نمونه خام.

جدول۳. ضخامت لایههای سطحی آلیاژ Ti 6Al 4V پس از انجام فرایندهای دوتایی شامل نیتروژندهی پلاسمایی در دمای مختلف و لایهنشانی TiN.

۸۵۰°C	۸۰۰°C	۷۵۰°C	v۰۰°C	-	دمای نیتروژن- دهی پلاسمایی
٣/١	۲/۲	١/۴	١	-	ضخامت لایه ترکیبی (µm)
١/٣	١/٣	1/1	1/1	١	ضخامت لايه (µm) TiN

است. در نمونه نیتروژندهی شده در دمای C^oC شدت پیکهای زیرلایه به مقدار قابل توجهی کاهش یافته است. دلیل این کاهش را میتوان به افزایش ضخامت لایهترکیبی (جدول۳) نسبت داد.در شکل۵ الگوهای پراش پرتو ایکس فرآیندهای دوتایی با فرآیند لایهنشانی TiN مقایسه شده است. در حالیکه در الگوی پراش پرتو ایکس مربوط به فرآیند لایهنشانی فقط پیکهای متناظر با صفحات مختلف فاز مناظر به وجود دارد، در

الگوهای پراش پرتو ایکس مربوط به فرآیندهای دوتایی (مانند الگوهای پراش پرتو ایکس نمونههای نیتروژندهی شده)، پیکهای مربوط به فاز Ti₂N-3 نیز وجود دارد. در یک نگاه کلی و مقایسه یک به یک شکلهای ۴ و ۵ مشخص میشود در شکل ۵، در زاویه حدود °۶۲ یک پیک پهن که مربوط صفحه δ (۳۲۰) است به پیکهای موجود در الگوهای پراش اضافه شده است. در بررسیهای دقیقتر مشخص شد که در شکل۵ شدت نسبی تمامی پیکهای متناظر با صفحات مختلف فاز TiN-δ نسبت به نمونههای نیتروژندهی پلاسمایی شده (شکل۴) افزایش یافته است.

تصاویر میکروسکوپی الکترونی روبشی سطح مقطع نمونهها پس از فرآیندهای مختلف در شکل۶ نشان داده شده است. تصویر میکروسکوپی الکترونی روبشی سطح مقطع نمونه تحت فرآیند لایهنشانی TiN بهوسیله رسوب فیزیکی از فاز بخار (شکل ۶-الف)، شکلگیری یک لایه که دارای فصل مشترک کاملاً صاف با زیرلایه است را نشان میدهد. احمدی بنی و حسینی، نیتروژن دهی پلاسمایی و پوشش PVD دوتایی آلیاژ Ti-6Al-4V ، علوم ومهندسی سطح ۱۳۹۱)





شکل۶. تصویر میکروسکپی الکترونی روبشی (SEM) سطح مقطع آلیاژ Ti 6Al 4V پس از الف– فرآیند لایهنشانی TiN بهوسیله رسوب فیزیکی بخار، ب– نیتروژندهی پلاسمایی بهمدت ۱۰ ساعت در دمای [°]۵۰۰ و ج– فرآیند دوتایی متناظر.

ساختار تشکیل شده در سطح آلیاژ Ti 6Al 4V پس از نیتروژن دهی با ساختار سطحی تیتانیم خالص پس از فرآیند مشابه، یک تفاوت اساسی دارد و آن حضور ناحیه غنی از آلومینیم بین لایه ترکیبی و ناحیه نفوذی است [۱۸]. افزایش غلظت آلومینیم درست در زیر لایه ترکیبی در منحنی مربوط به آلومینیم در شکل ۷ مشخص است. نتایج طیف سنجی بهوسیله تفکیک انرژی (EDS) مربوط به ناحیه غنی از آلومینیم که نشان دهنده انباشتگی آلومینیم در ناحیه زیرین لایه ترکیبی است در شکل ۸ ارایه شده است، همان طور که مشخص است، میزان آلومینیم به حدود ۱۰ درصد وزنی افزایش یافته است. با درنظر گرفتن الگوهای پراش پرتو ایکس نمونه تحت فرآیند لایهنشانی به وسیله رسوب فیزیکی بخار (شکل ۵) مشخص می شود که لایه سفیدرنگ موجود در تصویر میکروسکوپی الکترونی روبشی سطح مقطع این نمونه (شکل ۶-الف) مربوط به فاز Ti 6A1 است. در اثر نیتروژن دهی پلاسمایی آلیاژ I 6A1 Ti 6A1 است. در اثر نیتروژن دهی پلاسمایی آلیاژ A 4V، ساختار میکروسکوپی شامل لایه ترکیبی، ناحیه غنی از الومینیم و ناحیه نفوذی، در سطح تشکیل شده است. شکل ۶-ب، شکل گیری این نواحی سطحی را نشان می دهد. یافته های طیف سنجی با تفکیک انرژی نیز این مطلب را تایید می کنند (شکل ۷). شکل گیری این ساختار توسط محققین دیگر نیز گزارش شده است [۲۹–۲۱].



شکل۷. نیمرخ غلظت عناصر در آلیاژ Ti 6Al 4V، نیتروژندهی پلاسمایی شده در دمای ۲۰۵۰ به مدت ۱۰ ساعت و سپس لایهنشانی شده، تهیه شده بهوسیله روش طیفسنجی با تفکیک انرژی (EDS) بهصورت نقطهای.



شکل۸ نیمرخ غلظت عناصر در آلیاژ Ti 6Al 4V، نیتروژندهی پلاسمایی شده در دمای ℃۸۵۰ به مدت ۱۰ ساعت و سپس لایهنشانی شده، تهیه شده بهوسیله روش طیفسنجی با تفکیک انرژی (EDS) بهصورت نقطهای.

در تصویر میکروسکوپی سطح مقطع نمونـه نیتـروژندهـی پلاسمايي شده (شکل ۶-ب)، لايه ترکيبي بهصورت يک لايهي یکیارچه مشخص است و تفکیک فازهای TiN و Ti₂N، در تصاوير ميكروسكوپي الكتروني روبشي ممكن نيست. تعيين نسبت این دو فاز در لایه ترکیبی با روشهای شناسایی دیگر امکانپذیر است [۲۰ و ۲۱]. در تصاویر میکروسکوپی الکترونی روبشمى سطح مقطع نمونههاي تحت فرأيند دوتايي نيتروژندهي پلاسمايي و رسوب فيزيكي از فاز بخار، علاوه بر لايههای سطحی حاصل از فرآيند نيتروژندهی، لايه TiN نيـز وجود دارد (شکل ۶-ج). در بررسی های انجام شده تفاوت بین پیوستگی لایه TiN و لایه ترکیبی در نمونه های تحت فرآیند دوتایی مختلف مشاهده شد. در نمونهی نیتـروژندهـی شده در دمای ۲°۷۰۰، لایه TiN و لایه ترکیبی کاملاً مجـزا بود و هیچگونه پیوستگی بین این دو لایه مشاهده نمی شـد. بـا افزایش دمای عملیات نیتروژندهی پلاسمایی به °۷۵۰۷ پیوستگی لایه TiN با لایه ترکیبی مقداری بهبود یافت. لایه TiN پوششدادهشده روی نمونههای نیتـروژندهـیشـده در دماهای ۸۰۰ و C°۸۵۰ دارای پیوستگی مناسب با لایهی ترکیبی بودند و در نمونه نیتروژندهی شده در °۸۵۰ ۸۵۰ ييوستگي دو لايه چنان بود كه يافتن فصلمشترك بين لايـه TiN و لایه ترکیبی در سراسر سطح بـهسـختی ممکـن بـود و مي توان آن را يک لايه يک پارچه در نظر گرفت (شکل ۶-ج). در حقیقت ممزوج شدن لایه TiN ایجادشده بهوسیله فرآیند رسوب فیزیکی بخار با لایه ترکیبی حاصل از فرآیند نيتروژندهي يلاسمايي، در دماهاي نيتروژندهي بالا، اتفاق مي افتد.

پدیدهای که می تواند مورد توجه قرار گیرد، تفاوت ضخامت لایه TiN ایجاد شده بهوسیله رسوب فیزیکی بخار، روی نمونههای نیتروژندهی پلاسمایی شده در فرآیندهای مختلف،

با وجود شرايط ثابت لايهنشاني TiN است (جدول٣). تفاوت ضخامت لايه TiN تشكيل شده بهوسيله رسوب فيزيكي بخار روی نمونههای تحت فرآیندهای مختلف نیتروژندهی پلاسمایی و همچنین وضعیت پیوستگی آن با لایـه ترکیبـی را می توان به تفاوت ترکیب شیمیایی و همچنین ساختار بلوری لایه های سطحی پیش از لایه نشانی نسبت داد. با نیتروژندهی پلاسمایی در دماهای بالاتر، بهتدریج لایه بیرونی، کاملاً از فاز TiN تشکیل میشود و بنابراین در هنگام لايهنشاني، لايه TiN روى سطحي نشانده مي شود كه از قبل، تقريباً بهطور كامل از فاز TiN يوشيده شده است. اين دو لايه علاوهبر این که دارای ترکیب شیمیایی یکسان هستند، دارای حداکثر تطابق بلوری هستند و این شرایط، جوانهزنی بلورهای TiN در زمان لایهنشانی را تسهیل میکند و بنابراین سرعت تشکیل لایه TiN و همچنین ضخامت آن افزایش می یابد. شکل ۹ نیمرخ سختی سطح مقطع آلیاژ Ti 6Al 4V پس از فرآیند نیتروژندهی پلاسمایی بهمدت ۱۰ ساعت در C°۸۵۰ را نشان میدهد. بهواسطه نفـوذ نیتـروژن و تشـکیل محلـول جامد بین نشین، سختی در ناحیه نفوذی افزایش یافتـه اسـت. عمق سختشده حدود ۶۰ میکرومتر را می توان به نفوذ نیتروژن و تشکیل محلول جامد بیننشین نسبت داد. در اثـر تشکیل نیتریدهای تیتانیم در سطح، سختی سطح به طور قابل ملاحظه افزایش می یابد [۲۱]. جدول ۴ نشان می دهد، نيتروژندهي پلاسمايي آلياژ Ti 6Al 4V سـختي سـطح را تـا حد قابل توجهی افزایش میدهد. این افزایش را می توان به افزایش ضخامت لایه ترکیبی نسبت داد. افزایش سختی در فرآیندهای دوتایی نیز مشاهده میشود، اما سختی سطح پس از فرایندهای دوتایی در مقایسه با فرایند نیتروژندهی يلاسمايي بسيار بيش تر است.

جدول۴. مقادیر سختی سطح خارجی نمونهها.

مختلف	ل در دماهای	ھى پلاسمايح	نيتروژند	عمل <u>:</u> نشا	شرايط نمونه
۸۵۰°C	۸۰۰°C	۷۵۰°C	۷۰۰°C	<u>ا</u> ر ، ، ، ، ، ، ، ، ، ، ، ، ، ، ، ، ، ، ،	
٨٠٠	٧۶۵	۶۷۳	۶۳۰	۳۲۱	سختی پیش از لایهنشانی TiN (HV ₀₂)
1101	1.74	1.1.	٩٨٨	990	سختی پس از لا یهنشانی TiN (HV ₀₂)



شکل۹. نیمرخ سختی سطح مقطع آلیاژ Ti 6Al 4V ، نیتروژندهی پلاسمایی شده در دمای C°۸۵۰ بهمدت ۱۰ ساعت.

پستی بلندی حاصل از اثرات متقابل پلاسما با سطح آلیاژ و افزایش سختی به دلیل تشکیل نیتریدهای تیتانیم در سطح است.

۴- با افزایش دمای نیتروژندهی پلاسمایی در هر دو دسته فرآیند، سختی سطح افزایش می یابد اما سختی حاصل از فرآیند دوتایی در مقایسه با فرآیند نیتروژندهی (بدون لایه-نشانی TiN) بسیار بیش تر است.
۵- با انجام عملیات نیتروژندهی در دمای ۷۰۰ و 2°۰۵۰ ب پیوستگی لایه TiN به لایه ترکیبی مناسب نیست. انجام عملیات نیتروژندهی در دمای ۵۰۰ و 2°۵۰ و سپس لایهنشانی TiN باعث پیوستگی مناسب دو لایه می شود.

منابع

- 1. R. Boyer, G. Welsch and E. W. Colling, *Materials properties handbook*, Titanium Alloys, ASM International, 1994.
- A. Bloyce, P. H. Morton and T. Bell, Surface engineering of titanium and titanium alloys, ASM Handbook, Volume 5, Surface Engineering, The ASM Handbook Committee, ASM International, 10th edition (1994) 835-851.
- A. Bloyce, Surface engineering of titanium alloys for wear protection, Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers Part J Journal of Engineering Tribology, England (Birmingham), IMechE (1998) 467-476.

در شکل ۱۰ تغییرات سختی سطح مقطع مربوط به فرآیندهای مختلف شامل لایهنشانی TiN، نیتروژندهی پلاسمایی و فرآیند دوتایی، بهصورت نیملگاریتمی با یکدیگر مقایسه شده است. در حالی که سختی سطح در فرآیند دوتایی در مقایسه با دو فرآیند دیگر بسیار بیشتر است، شیب تغییرات سختی سطح مقطع در فرآیند دوتایی در مقایسه با فرآیند نیتروژندهی پلاسمایی تغییر محسوسی نشان نمیدهد و در مقایسه با فرآیند لایهنشانی TiN به طور استثنایی بهبود یافته است.

نتيجهگيرى

مهمترین نتایج حاصل از مطالعات، یافتهها و بحثهای انجام شده در پژوهش حاضر؛ بهصورت زیر ارایه میشود:

۱- نیتروژندهـیپلاسـمایی آلیـاژ Ti 6Al 4V باعـث تشـکیل
 ۷یـه ترکیبـی شـامل نیتریـدهای تیتـانیم (فازهـای δ-TiN و Ti2N)، ناحیه غنی از آلومینیم و ناحیه نفـوذی حاصـل از نفوذ نیتروژن در فاز آلفای تیتانیم میشود.

۲- الگوهای پراش پرتو ایکس مربوط به فرآیند دوتایی نشاندهنده حضور همزمان پیکهای متعلق به فازهای تشکیل شده در اثر هر دو فرآیند (نیتروژندهی پلاسمایی و لایهنشانی به وسیله رسوب فیزیکی بخار) است.

۳- نیتروژندهی پلاسمایی آلیاژ Ti 6Al 4V باعث افزایشد زبری و سختی سطح می شود. افزایش زبری به دلیل افزایش

- 4. A. Zhecheva, W. Sha, S. Malinov and A. Long, Enhancing the microstructure and properties of titanium alloys through nitriding and other surface engineering methods, Surface & Coating Technology, 200 (2005) 2192-2207.
- D. H. Kim, H. E. Kim, K. R. Lee, C. N. Whang and I.S. Lee, *Characterization of diamond-like carbon films deposited on commercially pure Ti and Ti–6Al–4V*, Materials Science and Engineering C, 22 (2002) 9-14.
- J. C. Avelar-Batista, E. Spain, J. Housden, A. Matthews and G.G. Fuentes, *Plasma nitriding of Ti6Al4V alloy and AISI M2 steel substrates* using D. C. glow discharges under a triode configuration, Surface & Coating Technology, 200 (2005) 1954-1961.
- 7. X. M. Li and Y. Han, *Porous nanocry -stalline* $Ti(C_xN_{1-x})$ *thick film by plasma electrolytic carbonitriding*, Electrochemistry Communications, 8 (2006) 267-272.
- 8. T. Bell, H. Dong and Y. Sun, *Realising the potential of duplex surface engineering*, Tribology International, 31 (1998) 127-137.
- A. D. Wilson, A. Leyland and A. Matthews, A comparative study of the influence of plasma treatments, PVD coatings and ion implantation on the tribological performance of Ti-6Al-4V, Surface & Coating Technology, 114 (1999) 70-80.
- 10. D. Nolan, S.W. Hung, V. Leskovsek and S. Braun, *Sliding wear of titanium thin films deposited on Ti-6Al-4V alloy by PVD and plasma nitriding processes*, Surface & Coating Technology, 200 (2006) 5698-5705.
- A. F. Yetim, A. Alsaran, I. Efeoglu and A. Celik, A comparative study: The effect of surface treatment on the tribological properties of Ti-6Al-4V alloy, Surface & Coating Technology, 202 (2008) 2428-2432.
- 12. A. Wilson and A. Matthews, *A comparison of* the wear and fatigue properties of plasma_assisted physical vapour deposition TiN, CrN and duplex coatings on Ti-6Al-4V, Surface & Coating Technology, 62 (1993) 600-607.

- M. Shangli, X. kewei and J. Wanqi, Wear behavior of the surface of Ti-6Al-4V alloy modified by treating with a pulsed D.C. plasmaduplex process, Surface & Coating Technology, 185 (2004) 205-209.
- 14. ASTM Committee B10 on Reactive and Refractory Metals and Alloys, Standard specification for titanium and titanium alloy forgings, ASTM Standards, Reactive and refractory metals and alloys, The ASTM standards committee, ASTM international (2003) ASTM B381-03.
- 15. F. M. El.Hossary, N. Z. Negm, S. M. Khalil and M. Raaif, *Surface modification of titanium by radio frequency plasma nitriding*, Thin Solid Films, 497 (2006) 196-202.
- 16. A. Maranda-Niedbala and R. Nowakowski, *AFM* of *Titanium nitride layers prepared under glow discharge conditions*, Journal of Alloys and Compounds, 424 (2006) 272-278.
- A. Anders, Approaches to rid cathodic arc plasmas of macro- and nanoparticles: a review, Surface & Coating Technology, 120–121 (1999) 319–330
- S. L. R. da Silva, L. O. Kerber, L. Amaral and C.A. Santos, *X-Ray diffraction measurement of plasma-nitrided Ti-6Al-4V*, Surface & Coating Technology, 116-119 (1999) 342-346.
- 19. K. C. Chen and G. J. Jaung, D. C. diode ion nitriding behavior of titanium and Ti-6Al-4V, Thin Solid Films, 303 (1997) 226-231.
- 20. F. Galliano, E. Galvanetto, S. Mischler and D. Landolt, *Tribocorrosion behavior of plasma nitrided Ti-6Al-4V alloy in neutral NaCl solution*, Surface & Coating Technology, 145 (2001) 121-131.
- M. A. Z. Vasconcellos, R. Hinrichs, C. S. Javosrsky, G. Giuriatti and J.A.T. Borges da Costa, *Micro-raman characterization of plasma nitrided Ti6Al4V-ELI*, Surface & Coating Technology, 202 (2007) 275-279.