

تأثیر 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)

چکیده

هدف از پژوهش حاضر ارزیابی و مقایسه مشخصه‌های ساختار سطحی آلیاژ Ti 6Al 4V پس از انجام دو فرآیند مهندسی سطح شامل فرآیند نیتروژن دهی پلاسمایی و فرآیند دوتایی نیتروژن دهی پلاسمایی و لایه نشانی نیتريد تیتانیم به وسیله رسوب فیزیکی از فاز بخار است. عملیات نیتروژن دهی پلاسمایی در دماهای ۷۰۰، ۷۵۰، ۸۰۰ و ۸۵۰°C به مدت ۱۰ ساعت با ترکیب گاز نیتروژن و هیدروژن با نسبت ۴ به ۱ انجام شد. جهت انجام فرآیند دوتایی، لایه TiN به روش رسوب فیزیکی بخار به کمک پلاسمای قوس کاتدی، روی سطح نمونه‌های نیتروژن دهی پلاسمایی شده، نشانده شد. مشخصه‌یابی ساختار سطح و مقطع نمونه‌ها توسط میکروسکوپ نیروی اتمی (AFM)، میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM)، طیف‌سنج تفکیک کننده انرژی (EDS)، پراش سنخ پرتو ایکس (XRD) و سختی سنخ و یکرز انجام شد. در حالی که لایه نشانی نیتريد تیتانیم به تنهایی منجر به تشکیل فاز δ -TiN شده، نیتروژن دهی پلاسمایی آلیاژ Ti 6Al 4V، باعث ایجاد لایه ترکیبی، شامل فازهای δ -TiN و ϵ -Ti₂N، ناحیه غنی از آلومینیم و ناحیه نفوذی حاصل از نفوذ نیتروژن و تشکیل محلول جامد بین نشین، شده است. الگوهای پراش پرتو ایکس مربوط به فرآیند دوتایی نشان دهنده حضور هم‌زمان پیک‌های متعلق به فازهای تشکیل شده در اثر هر دو فرآیند است. هرچند ساختارهای حاصل از هر کدام از دو فرآیند به تنهایی سختی سطح را افزایش داده است، سختی سطح خارجی در شرایط پوشش دوتایی در مقایسه با نمونه‌های نیتروژن دهی پلاسمایی شده به طور قابل توجهی افزایش یافته است. فصل مشترک ممزوج شده لایه TiN (حاصل از فرآیند PVD) با لایه ترکیبی (حاصل از نیتروژن دهی پلاسمایی) نقش مهمی در کارایی پوشش دوتایی داشته است. با افزایش دمای نیتروژن دهی پلاسمایی نه تنها نرخ تشکیل لایه TiN ایجاد شده با روش رسوب فیزیکی بخار افزایش یافته، بلکه پیوستگی لایه TiN به لایه ترکیبی نیز بهبود یافته است.

واژه های کلیدی: فرآیند دوتایی، نیتروژن دهی 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 $N_2/H_2=4$; at temperatures of 700, 750, 800 and 850°C for 10 h. To perform duplex process, a TiN layer deposited by cathodic 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 Nitriding, PVD, Ti 6Al 4V Alloy.

E-mail of corresponding author: ahm.ahmadi@gmail.com

مقدمه

با ترکیب دو فرآیند نیتروژن دهی پلاسمایی و رسوب فیزیکی بخار و انجام یک فرآیند دوتایی، می توان خواص سطحی آلیاژ Ti 6Al 4V را بهبود بخشید. عملیات سطحی دوتایی، نسل دوم فرآیندهای مهندسی سطح به شمار می رود. این فرآیندها شامل استفاده متوالی از دو یا تعداد بیش تری از فرآیندهای مهندسی سطح به منظور ایجاد یک ماده مرکب در سطح با خواص ترکیبی است؛ به گونه ای که این خواص طی هیچ کدام از فرآیندهای تکی قابل دستیابی نیست [۸]. مطالعات مختلفی به مقایسه خواص، ساختار و عملکرد تریبولوژیک نیتريدیتانیم تشکیل شده با فرآیندهای مهندسی سطح متفاوت روی آلیاژ Ti 6Al 4V پرداخته اند [۹-۱۱]. لایه نشانی TiN با فرآیند PVD، سختی سطح بالاتری در مقایسه با نیتروژن دهی پلاسمایی آلیاژ Ti 6Al 4V فراهم می کند [۹]. نیتروژن دهی پلاسمایی نسبت به سایر روش های تشکیل نیتريدیتانیم روی آلیاژ Ti 6Al 4V، زبری سطح را به شدت افزایش می دهد [۱۰] ولی بارپذیری بهتری برای زیرلایه فراهم می آورد [۱۱]. نیتروژن دهی پلاسمایی آلیاژ Ti 6Al 4V و سپس لایه نشانی TiN نیز مورد مطالعه قرار گرفته است [۱۲] و [۱۳]. اما در مورد مقایسه مشخصه های ساختاری لایه های سطحی آلیاژ Ti 6Al 4V پس از نیتروژن دهی پلاسمایی با فرآیند دوتایی متناظر شامل لایه نشانی TiN به وسیله رسوب فیزیکی بخار تاکنون مقاله ای توسط نویسندگان مشاهده نشده است.

در این مقاله ضمن مشخصه یابی 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 با AFM، ساختار میکروسکوپی و ترکیب شیمیایی سطح مقطع به وسیله SEM و EDS، فازهای تشکیل شده توسط XRD و سختی سطح و مقطع با ریزسختی سنج، مورد بررسی و تحلیل قرار گرفته است.

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 تریبولوژیک تیتانیم را به ساختار بلوری و آرایش الکترونی آن نسبت می دهند [۲ و ۳]. جهت استفاده مؤثر در کاربردهای تریبولوژیک، بهبود خواص سطحی آلیاژ Ti 6Al 4V ضروری است.

تقریباً تمام روش های مهندسی سطح با درصدهای متفاوتی از موفقیت روی آلیاژ Ti 6Al 4V انجام شده است. در بین روش های انجام شده، روش های برپایه استفاده از نیتروژن به دلیل تشکیل نیتريدیتانیم، از توجه ویژه ای برخوردارند. در مورد آلیاژهای تیتانیم، علاوه بر لایه نشانی نیتريدیتانیم، نیتروژن دهی نیز موجب تشکیل نیتريدیتانیم 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 زیرلایه های سخت عملکرد عالی از خود نشان داده اند. اما هنگامی که روی تیتانیم و آلیاژهای آن رسوب داده می شوند، در نیروهای نسبتاً بالا، زیرلایه نرم تر تغییر شکل مومسان می دهد [۵] و شکست پیش از موعد هنگامی روی می دهد که زیرلایه تحت بار اعمالی زیاد به طور مومسان تغییر شکل دهد [۶]. از طرفی لایه های نیتريدی و یا کاربیدی ایجاد شده بر سطح تیتانیم (با روش های لایه نشانی) نازک هستند و در غیر این صورت چسبندگی لایه به علت افزایش تنش داخلی درون لایه کافی نیست و بنابراین جدا شدن پوشش تحت شرایط سایش مشاهده می شود [۷].

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 ASTM B381 [۱۴] و همچنین نتایج حاصل از آنالیز کمی با استفاده از دستگاه طیف سنج جرقه‌ای^۱ (کوانتومتر) مجهز به نمونه‌های مرجع^۲ تیتانیومی، 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 نیتروژن دهی پلاسمایی، تمامی نمونه‌ها با سنباده‌های شماره ۲۴۰، ۴۰۰، ۶۰۰، ۸۰۰ و ۱۰۰۰ و ۲۰۰۰ آماده‌سازی شدند.

از دستگاه نیتروژن دهی پلاسمایی تخلیه تابناک (موجود در دانشکده مهندسی مواد دانشگاه صنعتی مالک اشتر اصفهان) جهت انجام نیتروژن دهی 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 می‌گیرد. یک ترموکوپل که به وسیله یک پایه فلزی روی کاتد قرار داده شده است، دمای محفظه را به سامانه کنترل گر منطقی برنامه‌پذیر (PLC^۴) منتقل می‌کند. سامانه کنترل، جریان و ولتاژ کاری دستگاه را بر اساس دما و با توجه به برنامه داده شده، به صورت خودکار تنظیم می‌کند.

دستگاه موجود به منظور نیتروژن دهی پلاسمایی فولاد طراحی شده و مانند اکثر دستگاه‌هایی که به این منظور طراحی می‌شوند، دارای محدودیت‌هایی برای نیتروژن دهی تیتانیوم و

آلیاژهای آن بود. مهم‌ترین محدودیت این قبیل دستگاه‌ها حداکثر دمای کاری است. دماهای زیر 700°C ، به جهت عدم تشکیل و یا زمان طولانی مورد نیاز جهت تشکیل TiN، برای نیتروژن دهی پلاسمایی تیتانیوم مناسب نیست. با توجه به این که حداکثر دمای کاری دستگاه موجود 650°C بود؛ بنابراین استفاده از گرمایش کمکی جهت ارتقای دمای کاری مد نظر قرار گرفت. روش‌های گرمایش مختلفی برای سامانه‌های پلاسمایی وجود دارد که می‌توان 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 روش‌های مختلف، از سامانه گرم‌کن تابشی که دمای سطح کاتد را به طور موضعی افزایش می‌دهد، استفاده شد. گرمایش به صورت تابشی علاوه بر صرفه‌جویی در مصرف انرژی، از سرعت بالاتری نسبت به سایر روش‌های گرمایش کمکی برخوردار است.

طراحی سامانه گرم‌کن با توجه به ابعاد سکوی کاتد و دمای مورد نیاز، انجام شد. از یک مجموعه فولاد زنگ‌نزن آستینیتی به عنوان سازه اصلی استفاده شد. این سازه به گونه‌ای طراحی شد که علاوه بر ایفای نقش نگهدارنده، باعث بازتابش و متمرکز نمودن حرارت شود. جهت ایجاد حرارت، از ۳ عدد لامپ مدادی با توان یک کیلووات استفاده شد. این لامپ‌های تابشی به وسیله پایه‌های سرامیکی که وظیفه نگهداری سیم‌های ارتباطی جهت رساندن جریان الکتریکی به لامپ‌ها را داشتند، روی سازه اصلی گرم‌کن نصب شدند. پایه‌های سرامیکی طوری انتخاب شد که امکان تعویض لامپ‌ها به سهولت ممکن باشد.

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

عناصر آلیاژی	آلومینیم	وانادیم	کربن	آهن	نیتروژن	هیدروژن	اکسیژن
گستره مجاز طبق استاندارد ASTM B381 [۱۴]	۵/۵۰ - ۶/۷۵	۳/۵۰ - ۴/۵۰	< ۰/۱۰	< ۰/۴۰	< ۰/۰۱۲۵	< ۰/۰۵	< ۰/۲۰
درصد وزنی طبق نتایج حاصل از آنالیز کمی	۶/۰۷	۴/۵۰	۰/۰۳	۰/۱۱	۰/۰۱	۰/۰۲	۰/۱۷

1. Spark Emission Spectroscopy
2. Test Block
3. Wire Cuter
4. Programmable Logic Controller

مرحله در فرآیندهای مختلف بین ۸۰ تا ۱۳۰ دقیقه (بسته به دمای نیتروژن دهی پلاسمایی) به طول انجامید. در مرحله چهارم گاز عملیات به مخلوط نیتروژن و هیدروژن با نسبت حجمی $N_2/H_2=4$ تغییر یافت و فشار محفظه برابر ۵ تور، تنظیم شد. مدت این مرحله ۱۰ ساعت بود. در تمام مراحل فرآیند نیتروژن دهی 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 $3-5 \times 10^{-5}$ تور کاهش یافت و نمونه‌ها در همین خلاء تا رسیدن به دمای محیط خنک شدند. پس از رسیدن به دمای محیط، خلاء به صورت تدریجی شکسته شد و نمونه‌ها از محفظه خارج شدند. نیتروژن دهی پلاسمایی در دماهای ۷۰۰، ۷۵۰، ۸۰۰ و $850^{\circ}C$ به مدت ۱۰ ساعت انجام شد.

پس از انجام تمام فرآیندهای نیتروژن دهی پلاسمایی، یک دسته از نمونه‌های هر فرآیند به همراه نمونه خام، تحت لایه نشانی TiN قرار گرفتند. به این منظور، نمونه‌ها ابتدا به دقت و طی دو مرحله در متانول و سپس در استون غوطه‌ور و پس از خشک شدن، روی نگه دارنده نمونه و به صورت آویزان، نصب شدند. با استفاده از یک پمپ چرخشی و یک پمپ انتشار روغنی^۴، فشار دستگاه تا خلاء اولیه $5-10 \times 10^{-5}$ تور کاهش داده شد. سپس عملیات پراکنش به مدت ۴۵ دقیقه با گاز آرگون به منظور حذف آلودگی‌های سطحی، انجام شد. پس از پراکنش با ورود گاز N_2 با خلوص ۹۹/۹۹۹۹ درصد به محفظه، میزان خلاء به $3-5 \times 10^{-5}$ تور کاهش یافت. با برقراری پلاسمای قوسی روی ماده هدف از جنس تیتانیم خالص تجارتي، اتم‌های تیتانیم پراکنش یافته 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 آمپر به مدت ۱۵ دقیقه و در مرحله دوم ولتاژ ۵۰۰ ولت و جریان ۱۱۰ آمپر به مدت ۳۰ دقیقه استفاده شد. سرعت چرخش نمونه‌ها ۲۰ دور بر دقیقه در نظر گرفته شد. طی فرآیند لایه نشانی دمای نمونه تا

در انتخاب مواد جهت ساخت سامانه گرم‌کن، ملاحظات مربوط به پلاسمای خلاء و دمای کاری تا $900^{\circ}C$ رعایت شد. جهت نصب گرم‌کن 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 گرم‌کن پس از عایق کاری از محیط پلاسمای توسط رابط تغذیه^۱ 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. این چهار مرحله شامل انجام پراکنش اولیه به مدت یک ساعت، حرارت دهی با نرخ $5^{\circ}C/min$ تا دمای $400^{\circ}C$ ، حرارت دهی با نرخ $3^{\circ}C/min$ تا رسیدن به دمای $50^{\circ}C$ زیر دمای عملیات و قرارگیری در دمای عملیات به مدت مشخص بود. پس از قراردادن نمونه‌ها در محفظه، ابتدا فشار محفظه توسط پمپ چرخشی^۳ تا $3-5 \times 10^{-5}$ تور کاهش داده شد تا هوای داخل محفظه تخلیه شود. سپس فشار محفظه توسط گازهای هیدروژن و آرگون جهت خارج کردن بقیه هوای داخل محفظه، تا ۱۰ تور افزایش داده شد و دوباره توسط پمپ چرخشی فشار تا $3-5 \times 10^{-5}$ تور کاهش داده شد. به منظور حذف اکسیدها و آلودگی‌های سطحی، سطح نمونه‌ها در محیط پلاسمای حاوی آرگون و هیدروژن با نسبت حجمی $Ar/H_2=2$ و فشار ۰/۴ تور، به مدت ۱ ساعت تحت پراکنش قرار گرفت. در اثر عملیات پراکنش دمای نمونه‌ها تا $150^{\circ}C$ افزایش یافت. در مرحله دوم با استفاده از سامانه گرمایش کمکی به همراه پلاسمای بدون تغییر ترکیب گاز، دمای نمونه‌ها در مدت ۵۰ دقیقه به $400^{\circ}C$ افزایش یافت. با رسیدن به این دما ($400^{\circ}C$) نرخ حرارت دهی به طور خودکار و طبق برنامه کاهش پیدا کرد. در مرحله سوم با نرخ حرارت دهی $3^{\circ}C/min$ ، دمای قطعات به دمای عملیات رسانده شد. این

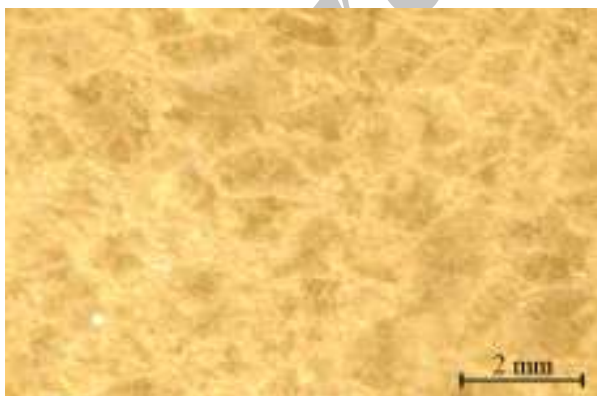
1. Feed Thru
2. Auto-Transformer
3. Rotary Pump

4. Oil diffusion pomp

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 ۵۰ gf، 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 ۲۰۰ gf، از روی سطح خارجی نمونه های پوشش داده شده انجام شد.

یافته ها و بحث

پس از انجام نیتروژن دهی پلاسمایی آلیاژ Ti 6Al 4V، رنگ تمامی نمونه ها از خاکستری به رنگ زرد با شدت های متفاوت، تغییر یافت. این تغییر رنگ که یکی از مشخصه های مربوط به تشکیل ترکیبات نیتريد تیتانیم است، توسط برخی از پژوهش های قبلی نیز گزارش شده است [۱۱]. با افزایش دمای عملیات، رنگ نمونه ها پررنگ تر و طلایی تر شد. این تغییر شدت رنگ نیتريد تیتانیم به افزایش درصد نیتروژن نسبت داده می شود [۱۱]. حضور ساختار دانه بندی روی سطح در مقیاس میکروسکوپی که در شکل ۱ نشان داده شده است، به "حکاکی پلاسمایی"^۸ نسبت داده می شود [۱۵].



شکل ۱. تصویر میکروسکوپی سطح نمونه نیتروژن دهی پلاسمایی شده که با روبشگر نوری اچ بی مدل Scanjet G4010 تهیه شده است.

۳۵۰°C افزایش یافت. بدین ترتیب لایه TiN با ضخامت یک میکرومتر ایجاد شد. با توجه به چسبندگی لایه TiN به لایه ترکیبی حاصل از نیتروژن دهی پلاسمایی، در فرآیند لایه نشانی از هیچ لایه میانی استفاده نشد.

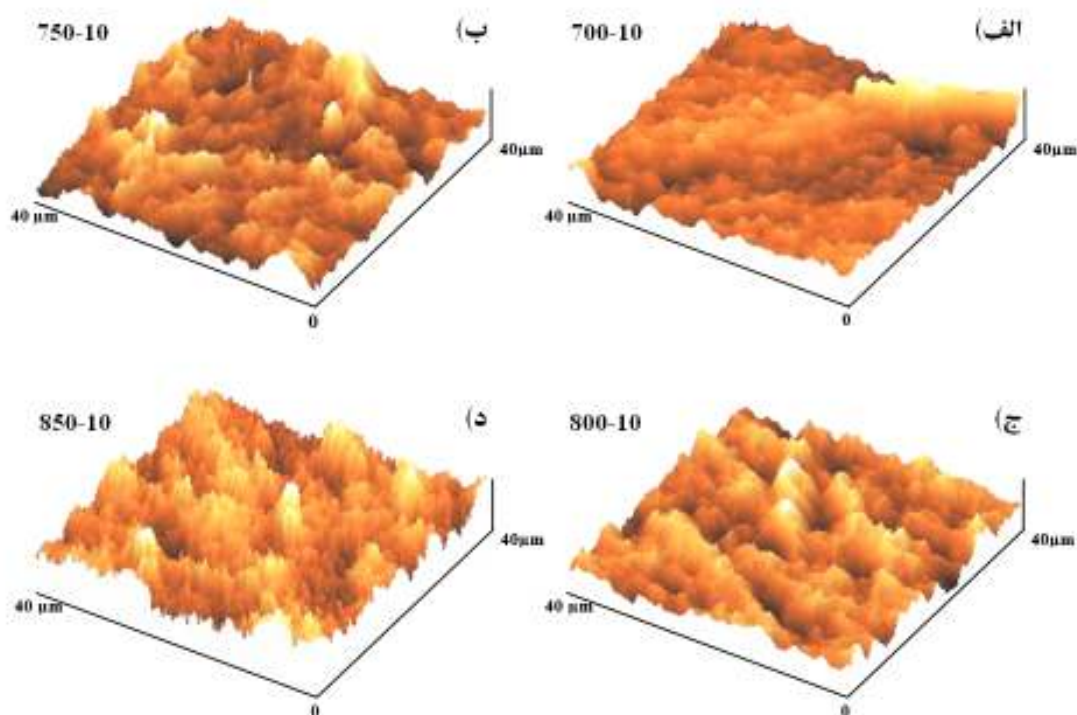
ناهمگونی های سطح نمونه خام و نمونه های پوشش داده شده پیش از انجام هرگونه برش یا تغییر دیگر، مورد بررسی قرار گرفت. به این منظور از میکروسکوپ نیروی اتمی ساخت شرکت دی ام ای^۱ با سامانه کنترل Dualscope TM C-21 مجهز به روبشگر DS-95-200-E استفاده شد. جنس سوزن روبشگر Si3N4 بود. جهت شناسایی فازها، از دستگاه پراش سنج پرتو ایکس، ساخت شرکت بروکر^۲ مدل D8 ADVANCE با فیلتر نیکلی و آند مسی با طول موج (Cu K α) ۱/۵۴۰۶ Å، ولتاژ ۴۰ KV و جریان ۴۰ mA استفاده شد. در این آزمون، اندازه گام ۰/۰۴ درجه، زمان روبش هر گام ۱/۵ ثانیه و محدوده ۲θ از ۳۰ تا ۸۰ درجه در نظر گرفته شد. پس از برش عرضی، نمونه ها با استفاده از رزین های گرماسخت^۳ شفاف، مانع گرم شدن تا برای بررسی های سطح مقطع استفاده شود. برای حکاکی سطح مقطع نمونه ها از محلول اچ کرول^۴ (۲ mL HF، ۴ mL HNO₃) و بقیه آب مقطر تا رسیدن به حجم ۱۰۰ mL استفاده شد. از میکروسکوپ الکترونی روبشی نشر میدانی (FESEM)، ساخت شرکت هیتاچی^۵ مدل S-4160 برای تهیه تصویر از سطح مقطع نمونه ها استفاده شد. به منظور آنالیز عنصری و تهیه نیم رخ غلظت عناصر از روش طیف سنجی با تفکیک انرژی (EDS) توسط دستگاه ساخت شرکت رونیک^۶ نصب بر میکروسکوپ میکروسکوپ الکترونی روبشی مدل VEGA||TESCAN، استفاده شد. به منظور اندازه گیری سختی سطح نمونه های

1. DME
2. BRUKER
3. Thermoset
4. Kroll
5. HITACHI
6. RONTEC

7. ZWICK
8. Plasma Etching

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 700°C ، تعداد و دامنه ناهمگونی‌ها کم است. در دمای 750°C ، ناهمگونی‌ها تفاوت آشکاری با دمای 700°C دارد. در دمای 750°C تعداد پیک‌ها نسبت به دمای 700°C 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 800°C از نظر پراکندگی و نوع پستی‌بلندی‌ها، مشابه عملیات در 750°C - است ولی بر تعداد پیک‌ها افزوده شده است. نمونه نیتروژن دهی پلاسمایی شده در 850°C دارای ناهمگونی منحصربه‌فرد است که با نمونه‌های تحت عملیات در دماهای پایین‌تر اختلاف اساسی دارد. هر چند سیمای همه نمونه‌ها یک روند کلی را نشان می‌دهد، اما در نمونه نیتروژن‌دهی پلاسمایی شده در دمای 850°C تمامی برجستگی‌ها و فرورفتگی‌ها سوزنی شکل شده‌اند. گزارش شده که مناسب‌ترین دما از نظر یکنواختی پستی‌بلندی‌های سطح، دمای 850°C است [۱۶].



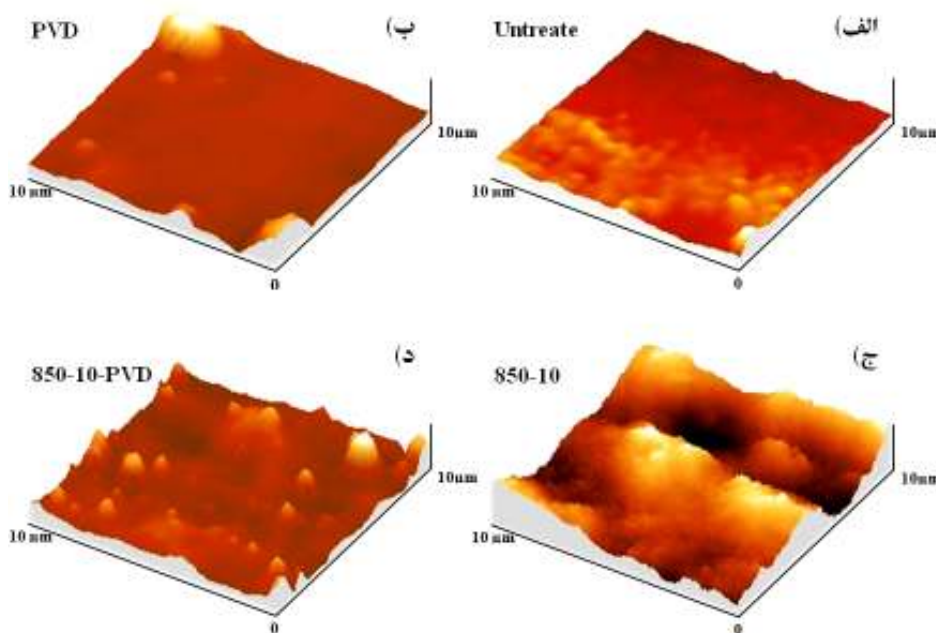
شکل ۲. تصویر میکروسکپی نیروی اتمی (AFM) سطح آلیاژ Ti 6Al 4V نیتروژن‌دهی پلاسمایی شده به مدت ۱۰ ساعت در دمای الف- 700°C ، ب- 750°C ، ج- 800°C و د- 850°C درجه سانتی‌گراد.

جدول ۲. مقادیر زبری نمونه‌ها (S_a) پس از نیتروژن‌دهی پلاسمایی به مدت ۱۰ ساعت در دماهای مختلف.

نیتروژن‌دهی پلاسمایی در دماهای مختلف				مقیاس عمودی (μm)	شرایط نمونه
850°C	800°C	750°C	700°C		
۰/۲۸۹	۰/۲۲۰	۰/۲۰۴	۰/۱۱۱	۰/۰۸۰	S_a (μm)

کاسته است، اما برآمدگی‌هایی به طور پراکنده روی سطح مشاهده می‌شود (شکل ۳-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].

شکل ۳ تصاویر میکروسکوپی نیروی اتمی سطح پس از فرآیندهای مختلف را نشان می‌دهد. اگرچه نیتروژن دهی پلاسمایی باعث افزایش زبری و شکل‌گیری پستی‌بلندی خاص روی سطح آلیاژ می‌شود (شکل ۲ و شکل ۳-ج)، با انجام فرآیند لایه‌نشانی این پستی‌بلندی متعادل‌تر شده است (شکل ۳-د). لایه نشانی TiN از ناهمواری‌های نمونه خام



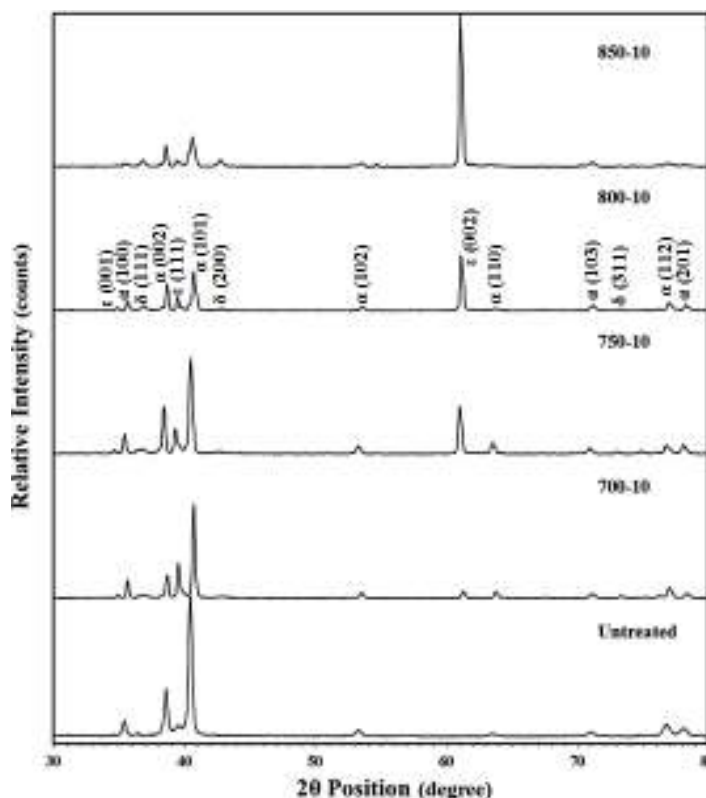
شکل ۳. تصویر میکروسکوپی نیروی اتمی (AFM) سطح؛ الف- نمونه خام، و مقایسه با سطح پس از فرایندهای مختلف؛

ب- لایه‌نشانی به‌وسیله رسوب فیزیکی بخار، ج- نیتروژن دهی پلاسمایی در دمای 850°C به مدت ۱۰ ساعت و د- فرآیند دوتایی نیتروژن-دهی پلاسمایی در دمای 850°C به مدت 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 [۱۸]. با بررسی شکل ۴ مشخص می‌شود که با افزایش دمای عملیات نیتروژن دهی پلاسمایی در زمان ثابت، شدت نسبی پیک‌های مربوط به لایه ترکیبی افزایش می‌یابد. شدت نسبی پیک‌های متناظر با لایه ترکیبی در الگوهای پراش پرتو ایکس نمونه‌های نیتروژن دهی پلاسمایی شده در دماهای 850°C و 800°C با پیک‌های الگوهای مربوط به نمونه‌های نیتروژن دهی شده در دماهای 750°C و 700°C ، اختلاف اساسی دارد، هرچند نوع فازها در این بازه‌های دمایی تغییری نکرده

شکل ۴ الگوهای پراش پرتو ایکس، پس از انجام فرآیند نیتروژن دهی پلاسمایی در دماهای مختلف را در مقایسه با یکدیگر و آلیاژ زیرلایه نشان می‌دهد. این الگوها شکل‌گیری فازهای $\delta\text{-TiN}$ و $\epsilon\text{-Ti}_2\text{N}$ را اثبات می‌کند. این دو فاز لایه ترکیبی را تشکیل می‌دهند. با انجام فرآیند نیتروژن دهی پلاسمایی در دمای 700°C ، فاز $\epsilon\text{-Ti}_2\text{N}$ تشکیل شده و وجود برآمدگی‌های جزئی در زوایای متناظر با پیک‌های مربوط به فاز $\delta\text{-TiN}$ ، شکل‌گیری مقادیر جزئی این فاز را نشان می‌دهد. با افزایش دما و زمان عملیات افزایش تدریجی شدت پیک‌های فازهای TiN و Ti_2N و کاهش شدت

۱. Droplet



شکل ۴. تاثیر دمای فرایند نیتروژن دهی پلاسمایی (از ۷۰۰°C تا ۸۵۰°C) بر الگوهای پراش پرتو ایکس آلیاژ Ti 6Al 4V در مقایسه با نمونه خام.

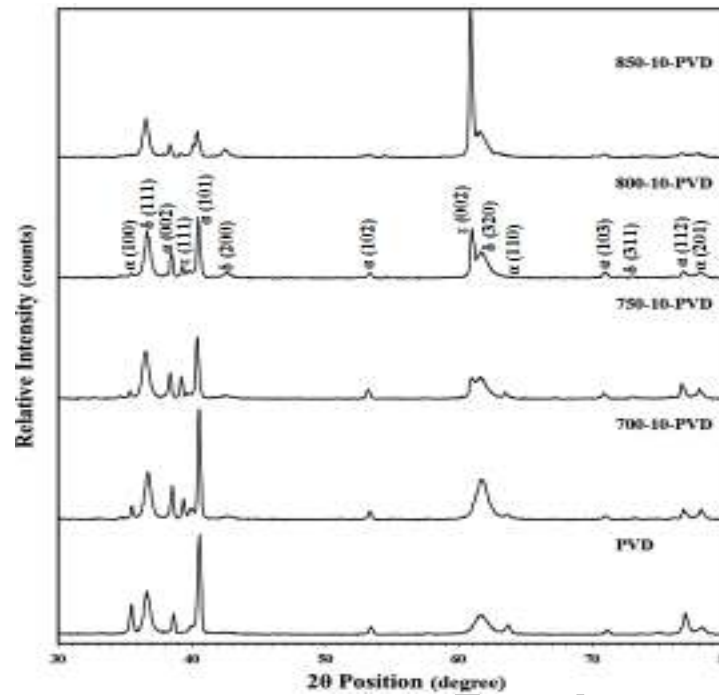
الگوهای پراش پرتو ایکس مربوط به فرایندهای دوتایی (مانند الگوهای پراش پرتو ایکس نمونه‌های نیتروژن دهی شده)، پیک‌های مربوط به فاز δ -Ti₂N نیز وجود دارد. در یک نگاه کلی و مقایسه یک به یک شکل‌های ۴ و ۵ مشخص می‌شود در شکل ۵، در زاویه حدود ۶۲° یک پیک پهن که مربوط صفحه δ (۳۲۰) است به پیک‌های موجود در الگوهای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

تصاویر میکروسکوپی الکترونی روبشی سطح مقطع نمونه‌ها پس از فرایندهای مختلف در شکل ۶ نشان داده شده است. تصویر میکروسکوپی الکترونی روبشی سطح مقطع نمونه تحت فرایند لایه‌نشانی TiN به وسیله رسوب فیزیکی از فاز بخار (شکل ۶-الف)، شکل‌گیری یک لایه که دارای فصل مشترک کاملاً صاف با زیرلایه است را نشان می‌دهد.

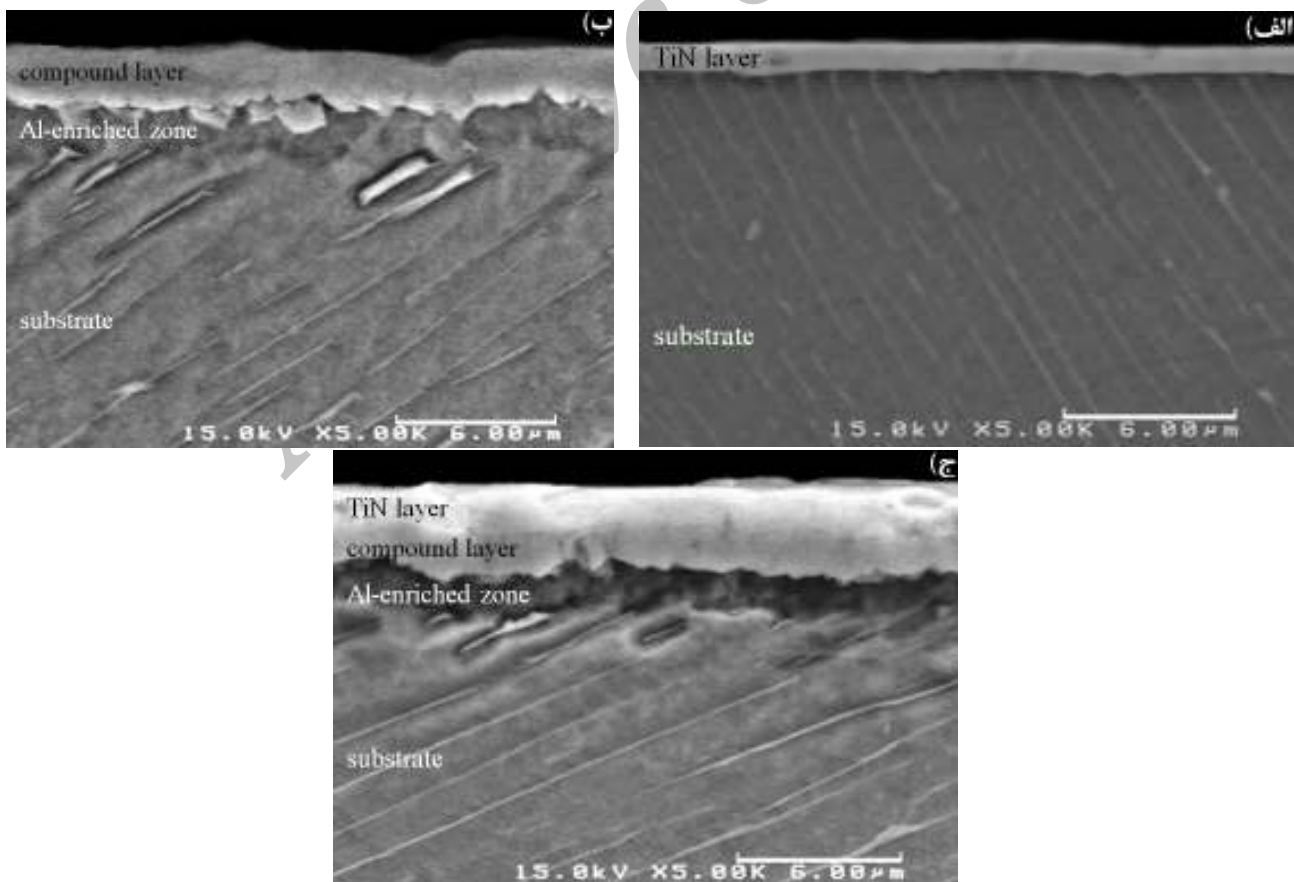
جدول ۳. ضخامت لایه‌های سطحی آلیاژ Ti 6Al 4V پس از انجام فرایندهای دوتایی شامل نیتروژن دهی پلاسمایی در دمای مختلف و لایه‌نشانی TiN.

دمای نیتروژن دهی پلاسمایی	۸۵۰°C	۸۰۰°C	۷۵۰°C	۷۰۰°C	-
ضخامت لایه ترکیبی (μm)	۳/۱	۲/۲	۱/۴	۱	-
ضخامت لایه TiN (μm)	۱/۳	۱/۳	۱/۱	۱/۱	۱

است. در نمونه نیتروژن دهی شده در دمای ۸۵۰°C شدت پیک‌های زیرلایه به مقدار قابل توجهی کاهش یافته است. دلیل این کاهش را می‌توان به افزایش ضخامت لایه ترکیبی (جدول ۳) نسبت داد. در شکل ۵ الگوهای پراش پرتو ایکس فرایندهای دوتایی با فرایند لایه‌نشانی TiN مقایسه شده است. در حالی که در الگوی پراش پرتو ایکس مربوط به فرایند لایه‌نشانی فقط پیک‌های متناظر با صفحات مختلف فاز δ -TiN (علاوه بر پیک‌های مربوط به زیرلایه) وجود دارد، در



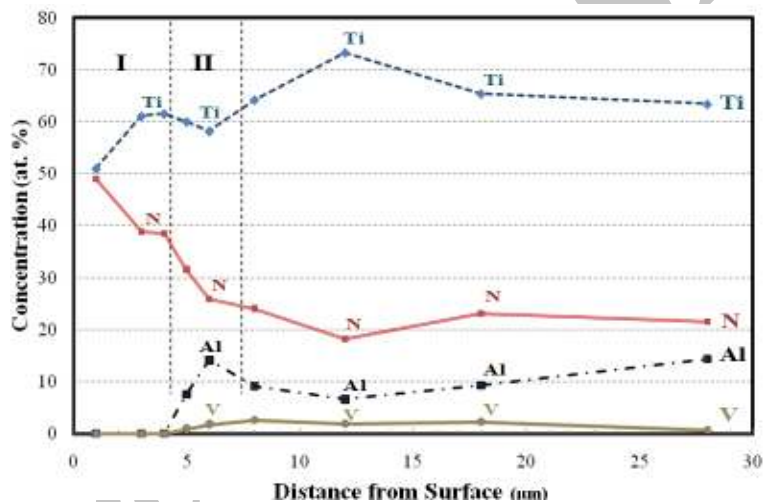
شکل ۵. تاثیر دمای فرآیند نیتروژن دهی پلاسمایی (از ۷۰۰ تا ۸۵۰°C) بر الگوهای پراش پرتو ایکس آلیاژ Ti 6Al 4V پس از فرآیند دوتایی (در مقایسه با لایه نشانی TiN بدون نیتروژن دهی پلاسمایی).



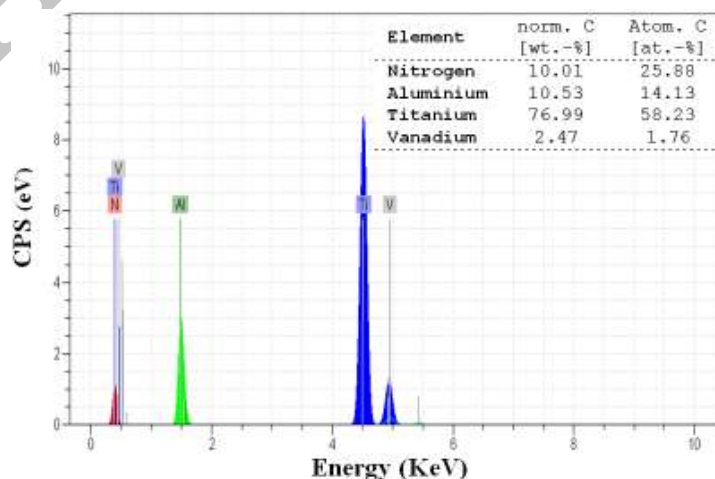
شکل ۶. تصویر میکروسکوپی الکترونی روبشی (SEM) سطح مقطع آلیاژ Ti 6Al 4V پس از الف- فرآیند لایه نشانی TiN به وسیله رسوب فیزیکی بخار، ب- نیتروژن دهی پلاسمایی به مدت ۱۰ ساعت در دمای ۸۵۰°C و ج- فرآیند دوتایی متناظر.

با در نظر گرفتن الگوهای پراش پرتو ایکس نمونه تحت فرآیند لایه‌نشانی به وسیله رسوب فیزیکی بخار (شکل ۵) مشخص می‌شود که لایه سفیدرنگ موجود در تصویر میکروسکوپی الکترونی روبشی سطح مقطع این نمونه (شکل ۶-الف) مربوط به فاز TiN است. در اثر نیتروژن دهی پلاسمایی آلیاژ Ti 6Al 4V، ساختار میکروسکوپی شامل لایه ترکیبی، ناحیه غنی از آلومینیم و ناحیه نفوذی، در سطح تشکیل شده است. شکل ۶-ب، شکل‌گیری این نواحی سطحی را نشان می‌دهد. یافته‌های طیف‌سنجی با تفکیک انرژی نیز این مطلب را تایید می‌کنند (شکل ۷). شکل‌گیری این ساختار توسط محققین دیگر نیز گزارش شده است [۱۹-۲۱].

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 طیف‌سنجی به وسیله تفکیک انرژی (EDS) مربوط به ناحیه غنی از آلومینیم که نشان‌دهنده انباشتگی آلومینیم در ناحیه زیرین لایه ترکیبی است در شکل ۸ ارائه شده است، همان‌طور که مشخص است، میزان آلومینیم به حدود ۱۰ درصد وزنی افزایش یافته است.



شکل ۷. نیم‌رخ غلظت عناصر در آلیاژ Ti 6Al 4V، نیتروژن دهی پلاسمایی شده در دمای ۸۵۰°C به مدت ۱۰ ساعت و سپس لایه‌نشانی شده، تهیه شده به وسیله روش طیف‌سنجی با تفکیک انرژی (EDS) به صورت نقطه‌ای.



شکل ۸. نیم‌رخ غلظت عناصر در آلیاژ Ti 6Al 4V، نیتروژن دهی پلاسمایی شده در دمای ۸۵۰°C به مدت ۱۰ ساعت و سپس لایه‌نشانی شده، تهیه شده به وسیله روش طیف‌سنجی با تفکیک انرژی (EDS) به صورت نقطه‌ای.

با وجود شرایط ثابت لایه‌نشانی TiN است (جدول ۳). تفاوت ضخامت لایه TiN تشکیل شده به وسیله رسوب فیزیکی بخار روی نمونه‌های تحت فرآیندهای مختلف نیتروژن‌دهی پلاسمایی و همچنین وضعیت پیوستگی آن با لایه ترکیبی را می‌توان به تفاوت ترکیب شیمیایی و همچنین ساختار بلوری لایه‌های سطحی پیش از لایه‌نشانی نسبت داد. با نیتروژن‌دهی پلاسمایی در دماهای بالاتر، به تدریج لایه بیرونی، کاملاً از فاز TiN تشکیل می‌شود و بنابراین در هنگام لایه‌نشانی، لایه TiN روی سطحی نشانه می‌شود که از قبل، تقریباً به طور کامل از فاز TiN پوشیده شده است. این دو لایه علاوه بر 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 می‌یابد.

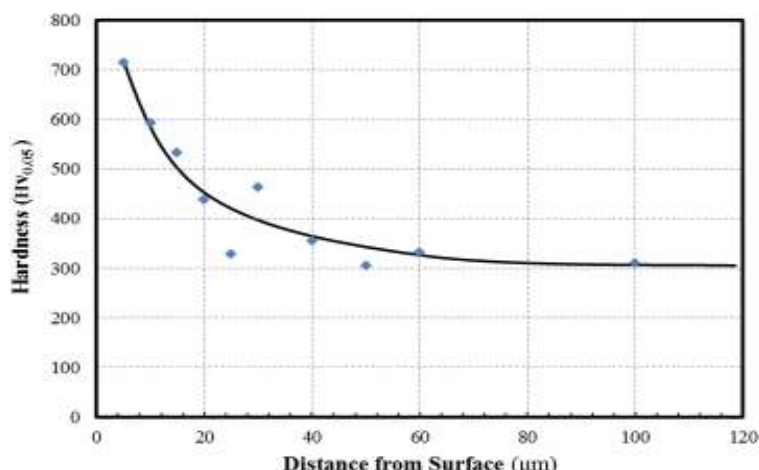
شکل ۹ نیم‌رخ سختی سطح مقطع آلیاژ Ti 6Al 4V پس از فرآیند نیتروژن‌دهی پلاسمایی به مدت ۱۰ ساعت در 850°C را نشان می‌دهد. به واسطه نفوذ نیتروژن و تشکیل محلول جامد بین نشین، سختی در ناحیه نفوذی افزایش یافته است. عمق سخت شده حدود ۶۰ میکرومتر را می‌توان به نفوذ نیتروژن و تشکیل محلول جامد بین نشین نسبت داد. در اثر تشکیل نیتروژن‌دهی پلاسمایی آلیاژ Ti 6Al 4V سختی سطح به طور قابل ملاحظه افزایش می‌یابد [۲۱]. جدول ۴ نشان می‌دهد، نیتروژن‌دهی پلاسمایی آلیاژ Ti 6Al 4V سختی سطح را تا حد قابل توجهی افزایش می‌دهد. این افزایش را می‌توان به افزایش ضخامت لایه ترکیبی نسبت داد. افزایش سختی در فرآیندهای دوتایی نیز مشاهده می‌شود، اما سختی سطح پس از فرآیندهای دوتایی در مقایسه با فرآیند نیتروژن‌دهی پلاسمایی بسیار بیش تر است.

در تصویر میکروسکوپی سطح مقطع نمونه نیتروژن‌دهی پلاسمایی شده (شکل ۶-ب)، لایه ترکیبی به صورت یک لایه‌ی یک پارچه مشخص است و تفکیک فازهای TiN و Ti_2N در تصاویر میکروسکوپی الکترونی روبشی ممکن نیست. تعیین نسبت این دو فاز در لایه ترکیبی با روش‌های شناسایی دیگر امکان پذیر است [۲۰ و ۲۱]. در تصاویر میکروسکوپی الکترونی روبشی سطح مقطع نمونه‌های تحت فرآیند دوتایی نیتروژن‌دهی پلاسمایی و رسوب فیزیکی از فاز بخار، علاوه بر لایه‌های سطحی حاصل از فرآیند نیتروژن‌دهی، لایه TiN نیز وجود دارد (شکل ۶-ج). در بررسی‌های انجام شده تفاوت بین پیوستگی لایه TiN و لایه ترکیبی در نمونه‌های تحت فرآیند دوتایی مختلف مشاهده شد. در نمونه‌ی نیتروژن‌دهی شده در دمای 700°C ، لایه TiN و لایه ترکیبی کاملاً مجزا بود و هیچ گونه پیوستگی بین این دو لایه مشاهده نمی‌شد. با افزایش دمای عملیات نیتروژن‌دهی پلاسمایی به 750°C پیوستگی لایه TiN با لایه ترکیبی مقداری بهبود یافت. لایه TiN پوشش داده شده روی نمونه‌های نیتروژن‌دهی شده در دماهای 800°C و 850°C دارای پیوستگی مناسب با لایه‌ی ترکیبی بودند و در نمونه نیتروژن‌دهی شده در 850°C پیوستگی دو لایه چنان بود که یافتن فصل مشترک بین لایه TiN و لایه ترکیبی در سراسر سطح به سختی ممکن بود و می‌توان آن را یک لایه یک پارچه در نظر گرفت (شکل ۶-ج). در حقیقت ممزوج شدن لایه TiN ایجاد شده به وسیله فرآیند رسوب فیزیکی بخار با لایه ترکیبی حاصل از فرآیند نیتروژن‌دهی پلاسمایی، در دماهای نیتروژن‌دهی بالا، اتفاق می‌افتد.

پدیده‌ای که می‌تواند مورد توجه قرار گیرد، تفاوت ضخامت لایه TiN ایجاد شده به وسیله رسوب فیزیکی بخار، روی نمونه‌های نیتروژن‌دهی پلاسمایی شده در فرآیندهای مختلف،

جدول ۴. مقادیر سختی سطح خارجی نمونه‌ها.

نیتروژن‌دهی پلاسمایی در دماهای مختلف				$\frac{H_{0.02}}{H_{0.1}}$	شرایط نمونه
850°C	800°C	750°C	700°C		
۸۰۰	۷۶۵	۶۷۳	۶۳۰	۳۲۱	سختی پیش از لایه‌نشانی $(\text{HV}_{0.02})$ TiN
۱۱۵۲	۱۰۷۳	۱۰۱۰	۹۸۸	۹۶۵	سختی پس از لایه‌نشانی $(\text{HV}_{0.02})$ TiN



شکل ۹. نیم رخ سختی سطح مقطع آلیاژ Ti 6Al 4V، نیتروژن دهی پلاسمایی شده در دمای ۸۵۰°C به مدت ۱۰ ساعت.

پستی بلندی حاصل از اثرات متقابل پلاسمای با سطح آلیاژ و افزایش سختی به دلیل تشکیل نیتrideهای تیتانیوم در سطح است.

۴- با افزایش دمای نیتروژن دهی پلاسمایی در هر دو دسته فرآیند، سختی سطح افزایش می یابد اما سختی حاصل از فرآیند دوتایی در مقایسه با فرآیند نیتروژن دهی (بدون لایه-نشانی TiN) بسیار بیشتر است.

۵- با انجام عملیات نیتروژن دهی در دمای ۷۰۰°C و ۷۵۰°C، پیوستگی لایه TiN به لایه ترکیبی مناسب نیست. انجام عملیات نیتروژن دهی در دمای ۸۰۰°C و ۸۵۰°C و سپس لایه نشانی 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.
2. 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.
3. 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 لایه نشانی TiN، نیتروژن دهی پلاسمایی و فرآیند دوتایی، به صورت نیم لگاریتمی 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 نیتروژن دهی پلاسمایی تغییر محسوسی نشان نمی دهد و در مقایسه با فرآیند لایه نشانی TiN به طور استثنایی بهبود یافته است.

نتیجه گیری

مهم ترین نتایج حاصل از مطالعات، یافته ها و بحث های انجام شده در پژوهش حاضر؛ به صورت زیر ارایه می شود:

۱- نیتروژن دهی پلاسمایی آلیاژ Ti 6Al 4V باعث تشکیل لایه ترکیبی شامل نیتrideهای تیتانیوم (فازهای δ-TiN و ε-Ti₂N)، ناحیه غنی از آلومینیم و ناحیه نفوذی حاصل از نفوذ نیتروژن در فاز آلفای تیتانیوم می شود.

۲- الگوهای پراش پرتو ایکس مربوط به فرآیند دوتایی نشان دهنده حضور هم زمان پیک های متعلق به فازهای تشکیل شده در اثر هر دو فرآیند (نیتروژن دهی پلاسمایی و لایه نشانی به وسیله رسوب فیزیکی بخار) است.

۳- نیتروژن دهی پلاسمایی آلیاژ Ti 6Al 4V باعث افزایش 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.
5. 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.
6. 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 nanocrystalline 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.
9. 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.
11. A. F. Yetim, A. Alsarar, 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.
13. M. Shangli, X. keweï and J. Wanqi, *Wear behavior of the surface of Ti-6Al-4V alloy modified by treating with a pulsed D.C. plasma-duplex 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.
17. A. Anders, *Approaches to rid cathodic arc plasmas of macro- and nanoparticles: a review*, Surface & Coating Technology, 120-121 (1999) 319-330.
18. 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.
21. M. A. Z. Vasconcellos, R. Hinrichs, C. S. Javorsky, G. Giuriatti and J.A.T. Borges da Costa, *Micro-raman characterization of plasma nitrided Ti6Al4V-ELI*, Surface & Coating Technology, 202 (2007) 275-279.