J. Adv. Mater. Eng., 2025;44(3)1-19. https://doi.org/10.47176/jame.44.3.1098

Journal of ADVANCED MATERIALS IN ENGINEERING

Journal of Advanced Materials in Engineering

Journal homepage: https://jame.iut.ac.ir/?lang=en

ISSN: 2251-600X EISSN: 2423-5733

Research Article

Atmospheric Influence on the Structural and Mechanical Properties of TiN Coating Deposited on NiTi Shape Memory Alloy via Mather-Type Dense Plasma Focus

Mahdiyeh Soltanalipour* and Jafar Khalil-Allafi

Research Center for Advanced Materials, Faculty of Materials Engineering, Sahand University of Technology, P. O. Box, 51335-1996, Tabriz, Iran

* Corresponding author, Email: M_soltanalipour@sut.ac.ir

(Received: 14 December 2024; Revised: 9 February 2025; Accepted: 10 February 2025; Available online: 16 April 2025)

ABSTRACT

Introduction and Objectives: Nickel-titanium alloys have poor hardness and tribological properties. There is a possibility of loosening caused by wear while using these alloys for medical applications such as artificial bone joints. The hardness, wear resistance, and corrosion resistance of the surfaces can be improved by deposition of coatings such as TiN. The study's main objective was to investigate how the deposition atmosphere affects the morphological and microstructural properties and the mechanical and corrosion behavior of the coatings.

Materials and Methods: This study demonstrates the effective use of the dense plasma focus method to deposit titanium nitride coatings onto nickel-titanium shape memory alloys in various atmospheric conditions. The atmospheres used were (i) 50 vol. % argon and 50 vol. % nitrogen, and (ii) 75 vol. % argon and 25 vol. % nitrogen.

Results: Nitriding process under the above-mentioned conditions increased the hardness of the samples. The average hardness of samples 0.5N2-7 and 0.25N2-7 were obtained to be ~ 459 HV and 410.5 HV, respectively. At a constant distance from the anode to the sample surface, with a decrease in the ratio of nitrogen to the total inlet gas, the sputtering rate in the chamber increases and leads to an increase in the coating thickness. The coating thickness of samples 0.5N2-7 and 0.25N2-7 were obtained to be 0.91 µm and 1.75 µm, respectively.

Conclusion: Scanning electron microscope images of the coating surfaces indicated that the nitriding process in the 75 vol. % argon and 25 vol. % nitrogen environment was more effective in preventing cracking. Additionally, lowering the nitrogen ratio in the atmosphere led to a higher sputtering rate within the chamber, contributing to an increase in coating thickness and improved corrosion resistance.

Keywords: Dense Plasma Focus, NiTi alloy, TiN coating, Structural properties, Corrosion behavior.

How to Cite: Soltanalipour M, Khalil-Allafi J. Atmospheric influence on the structural and mechanical properties of TiN coating deposited on NiTi shape memory alloy via Mather-type dense plasma focus. J Adv Mater Eng. 2025;44(3):1-19. https://doi.org/10.47176/jame.44.3.1098

Copyright © 2025 Isfahan University of Technology, Published by IUT press.

This work is licensed under a Creative Commons Attribution-Noncommercial 4.0 International license (https://creativecommons.org/licenses/by-nc/4.0/). Non-commercial uses of the work are permitted, provided the original work is properly cited.

مواد پیشرفته در مهندسی ۱۴۰۴؛(۳)۴۴:۱۹-۱. https://doi.org/10.47176/jame.44.3.1098

مواد پیشرفته در مهندسی

صفحه خانگی فصلنامه: https://jame.iut.ac.ir/

شاپا: ۶۰۰X-۲۲۵۱ شاپا الکترونیکی: ۵۷۳۳-۲۴۲۳

مقاله پژوهشی

تأثیر اتمسفر بر خواص ساختاری و مکانیکی پوشش تیتانیم‌نیترید لایه نشانی‌شده روی آلیاژ حافظه‌دار نیکل-تیتانیم به روش پلاسمای فوکوس از نوع مدر

مهدیه سلطانعلی‌پور* و جعفر خلیل‌علافی

مرکز تحقیقات مواد پیشرفته، دانشکده مهندسی مواد، دانشگاه صنعتی سهند، تبریز، ایران

*** نویسنده مسئول، پست الکترونیکی: M_soltanalipour@sut.ac.ir**

(دریافت: ۱۴۰۳/۹/۲۴، بازنگری: ۱۴۰۳/۱۱/۲۱، پذیرش: ۱۴۰۳/۱۱/۲۲، انتشار: ۱۴۰۴/۱/۲۷)

چکیده

مقدمه و اهداف: آلیاژهای نیکل-تیتانیم سختی و خواص تریبولوژیکی ضعیفی دارند. در به‌کارگیری این آلیاژها برای کاربردهای پزشکی نظیر اتصالات مصنوعی مفصل استخوان‌ها، احتمال شل شدن ناشی از سایش وجود دارد. با ایجاد پوشش‌هایی نظیر تیتانیم نیترید می‌توان سختی، مقاومت سایشی و خوردگی سطوح را افزایش داد. تمرکز اصلی پژوهش بر این است که چگونه اتمسفر پوشش‌دهی می‌تواند نه تنها بر خواص مورفولوژیکی و ریزساختاری بلکه بر رفتار خورگی و مکانیکی پوشش‌ها تأثیر بگذارد.

مواد و روش‌ها: این مطالعه، استفاده مؤثر از روش پلاسمای فوکوس چگال را برای رسوب پوشش‌های نیترید تیتانیم بر روی آلیاژهای حافظه‌دار در اتمسفرهای مختلف را نشان می‌دهد. اتمسفرهای مورد استفاده: (۱) ۵۰ درصد حجمی آرگون، ۵۰ درصد حجمی نیتروژن و (۲) ۷۵ درصد حجمی آرگون، ۲۵ درصد حجمی نیتروژن بودند.

یافته‌ها: عملیات نیتروراسیون در شرایط ذکرشده، باعث افزایش سختی نمونه‌ها شده است. سختی متوسط در نمونه‌های 0.5N2-7 و 0.25N2-7 به‌ترتیب نزدیک به ۴۵۹ HV و ۴۱۰/۵ HV به‌دست آمد. در فاصله ثابت آند از سطح نمونه، با کاهش نسبت نیتروژن به کل گاز ورودی، میزان کندوپاش در محفظه افزایش یافته و به افزایش ضخامت پوشش منجر می‌شود. ضخامت پوشش در نمونه‌های 0.5N2-7 و 0.25N2-7 به‌ترتیب ۰/۹۱ µm و ۱/۷۵ µm به‌دست آمد.

نتیجه‌گیری: تصاویر میکروسکوپی الکترونی روبشی از سطح پوشش‌ها نشان داد که فرایند نیتروژن‌دهی در محیط ۷۵ درصد حجمی آرگون، ۲۵ درصد حجمی نیتروژن، روش مؤثرتری برای جلوگیری از ترک خوردن سطح است. علاوه بر این، در این اتمسفر با کاهش نسبت نیتروژن به کل گاز ورودی، به افزایش ضخامت پوشش و بهبود رفتار خوردگی منجر شد.

واژه‌های کلیدی: پلاسمای فوکوس چگال، آلیاژ نیکل-تیتانیم، پوشش تیتانیم نیترید، خواص ساختاری، رفتار خوردگی.

حق انتشار این مستند، متعلق به دانشگاه صنعتی اصفهان است. ۱۴۰۴ ©.

این مقاله تحت گواهی زیر منتشر شده و هر نوع استفاده غیرتجاری از آن مشروط بر استناد صحیح به مقاله و با رعایت شرایط مندرج در آدرس زیر مجاز است:

Creative Commons Attribution-Noncommercial 4.0 International license (https://creativecommons.org/licenses/by-nc/4.0/).

۱- مقدمه

آلیاژهای حافظه‌دار[1]، گروهی از آلیاژها هستند که خواص متمایز و برتری نسبت به سایر آلیاژها دارند. عکس‌العمل شدید این مواد نسبت به برخی پارامترهای ترمودینامیکی، مکانیکی و قابلیت بازگشت به شکل اولیه در اثر اعمال پارامترهای مذکور به‌گونه‌ای است که رفتار موجودات زنده را تداعی می‌کند. وقتی یک آلیاژ معمولی تحت بار خارجی بیش‌ازحد الاستیک قرار گیرد، تغییر شکل دائمی می‌دهد اما این نوع تغییر شکل بعد از حذف بار باقی می‌ماند. این در حالی است که آلیاژهای حافظه‌دار رفتار متفاوتی از خود نشان می‌دهند. در دمای پایین یک آلیاژ حافظه‌دار می‌تواند تغییر شکل پلاستیک چنددرصدی را تحمل کند و سپس با حرارت دادن به شکل اولیه خود بازگردد، این پدیده "حافظه‌داری یک‌طرفه[2]" نام دارد. در "حافظه‌داری دوطرفه[3]"، آلیاژ به‌گونه‌ای تربیت می‌شود که هم‌شکل اولیه و هم‌شکل ثانویه خود را به خاطر می‌سپارد. ازاین‌رو با گرم کردن یک شکل خاص موردنظر و با سرد کردن شکل دیگر موردنظر حاصل می‌شود. در این حالت، کار مکانیکی اعمال نمی‌شود و صرفاً با گرم و سرد کردن حالات اولیه و ثانویه به وجود می‌آیند. در "خاصیت سوپرالاستیسیته[4]" ماده فقط در اثر بارگذاری و باربرداری، مجدداً به حالت اولیه خود بازمی‌گردد. در این حالت سیکل حرارتی نداشته و نکته‌ای که باید به آن توجه کرد این است که تنش اعمال‌شده باید کمتر از تنش تسلیم ماده باشد تا منجر به تغییر فرم پلاستیکی آلیاژ نشود. چنین رفتاری باعث استفاده از این آلیاژ در برخی از ملزومات پزشکی نظیر ایمپلنت‌های استخوانی، سیم‌های قوسی ارتودنسی، مفصل‌های مصنوعی، استنت‌ها و ابزارهای پزشکی می‌شود (۱ و ۲).

ازآنجایی‌که تیتانیم و آلیاژهای آن استحکام کششی و سختی و خواص تریبولوژیکی ضعیفی دارند، در استفاده از آلیاژهای تیتانیم در کاربردهای پزشکی نظیر اتصالات مصنوعی مفصل استخوان‌ها، صفحات استخوانی و غیره احتمال شل شدن ناشی از سایش وجود دارد. به‌واسطه اعمال بار، این آلیاژها به‌راحتی دچار سایش شده و استفاده از این آلیاژها را در چنین کاربردهایی محدود می‌سازد؛ بنابراین با ایجاد پوشش‌هایی نظیر TiN می‌توان سختی، مقاومت سایشی و خوردگی سطوح را افزایش داده و امکان استفاده از این آلیاژها را فراهم ساخت (۳). سطوح پوشش‌یافته با تیتانیم نیترید سختی بالایی داشته و میزان تغییر شکل پلاستیکی و سطح تماس را کاهش می‌دهند. لذا احتمال تماس بین ناهمگونی‌های سطح کاهش می‌یابد و مقاومت سایشی و رفتار تریبولوژیکی سطح بهبود می‌یابد. به واسطه کاهش آسیب‌های سایشی، از میزان تنش هرتزی بین دو سطح در حال تماس کاسته می‌شود. تنش تماسی هرتزی، به تنش‌های موضعی اطلاق می‌شود که با برخورد دو سطح منحنی ایجاد می‌شود و تحت بارهای تحمیلی، کمی تغییر شکل می‌دهد. این مقدار تغییر شکل به مدول الاستیسیته ماده در تماس بستگی دارد (۴ و ۵).

لازم به ذکر است آلیاژ حافظه‌دار نیکل-تیتانیم (NiTi)، به دلیل چگالی پایین و لذا ایجاد ساختارهای سبک‌تر و مستحکم‌تر جزو مهم‌ترین و کاربردی‌ترین آلیاژها در مواد پزشکی و ایمپلنت‌ها بشمار می‌رود. ازآنجایی‌که مدول الاستیک این آلیاژها به مدول استخوان نزدیک‌تر است، لذا منجر به بروز تأثیر حفاظتی تنش نمی‌گردد و در نتیجه، سلول‌های استخوانی از بین نمی‌روند (۳ و ۶). آلیاژهای NiTi به دلیل تشکیل خودبخودی لایه اکسید سطحی TiO_2 به ضخامت nm ۲-۵ زیست‌سازگار هستند. این لایه اکسیدی ظریف، شکننده است و به‌راحتی از سطح جدا می‌شود. لذا وقتی یک ایمپلنت نیکل-تیتانیمی در محیط فیزیولوژیکی قرار می‌گیرد، یون‌های نیکل و تیتانیم در بدن انسان آزاد می‌شوند و اثرات مخربی را در بافت‌های مجاور و اندام‌های دورتر ایجاد می‌کنند. در این میان یون‌های نیکل، سمّی و سرطان‌زا بوده و منجر به ایجاد حساسیت و کاهش ایمنی بدن می‌شود (۷)؛ بنابراین جهت ممانعت از آزاد شدن یون‌های نیکل، بهبود زیست‌سازگاری، رفتار خوردگی و مکانیکی این آلیاژها، عملیات سطحی ازجمله نیتروژن‌دهی و تشکیل پوشش تیتانیم نیترید (TiN) انجام می‌گیرد. تیتانیم نیترید

(TiN) ماده مناسبی برای تماس با خون بشمار می‌رود. به‌طوری‌که میزان مرگ‌ومیر سلول‌ها در سطح آن نسبت به آلیاژ بدون پوشش NiTi کمتر است. در سطح این پوشش، زبری بیشتر و قابلیت ترشوندگی بهتری مشاهده شده است که تکثیر و چسبندگی غضروف را افزایش می‌دهد، منجر به افزایش جذب سطحی نیز می‌گردد که چسبندگی سلول‌های استخوانی را در پی دارد (۱ و ۸).

روش‌های مختلفی جهت نیتروژن‌دهی آلیاژهای نیکل تیتانیم وجود دارد که روش نیتروژن‌دهی پلاسمایی به دلیل مزایای زیاد از جمله بهبود رفتار خستگی، خوردگی و سایشی آلیاژهای فلزی، چسبندگی عالی پوشش به زیر لایه و ...، مورد توجه محققین قرار گرفته است. هدف از این پژوهش، بررسی ساختار، خواص مکانیکی، زیست‌سازگاری و رفتار خوردگی پوشش‌های تیتانیم نیترید لایه‌نشانی‌شده روی آلیاژ نیکل-تیتانیم است. در نیتروژن‌دهی با پلاسمای فوکوس چگال، بمباران یونی اساساً میزان عیوب را در ناحیه سطحی افزایش داده و به دنبال آن، ارتعاش اتم‌های نیتروژن در شبکه بلوری زیاد می‌شود و نفوذ اتم‌های نیتروژن حتی در دماهای پایین نیز صورت می‌گیرد. در این روش محدوده انرژی گسترده یون‌ها، چسبندگی قوی پوشش به زیرلایه را تضمین می‌کند؛ بنابراین روشی جذاب برای حفاظت از خوردگی بشمار می‌رود (۹ و ۱۰). در این پژوهش به تأثیر فاصله آند-زیرلایه و اتمسفر نیتروراسیون[5] بر ساختار و خواص مکانیکی و رفتار خوردگی پوشش‌های TiN لایه‌نشانی‌شده روی آلیاژ NiTi به روش پلاسمای فوکوس پرداخته شده است.

۲- مواد و روش تحقیق

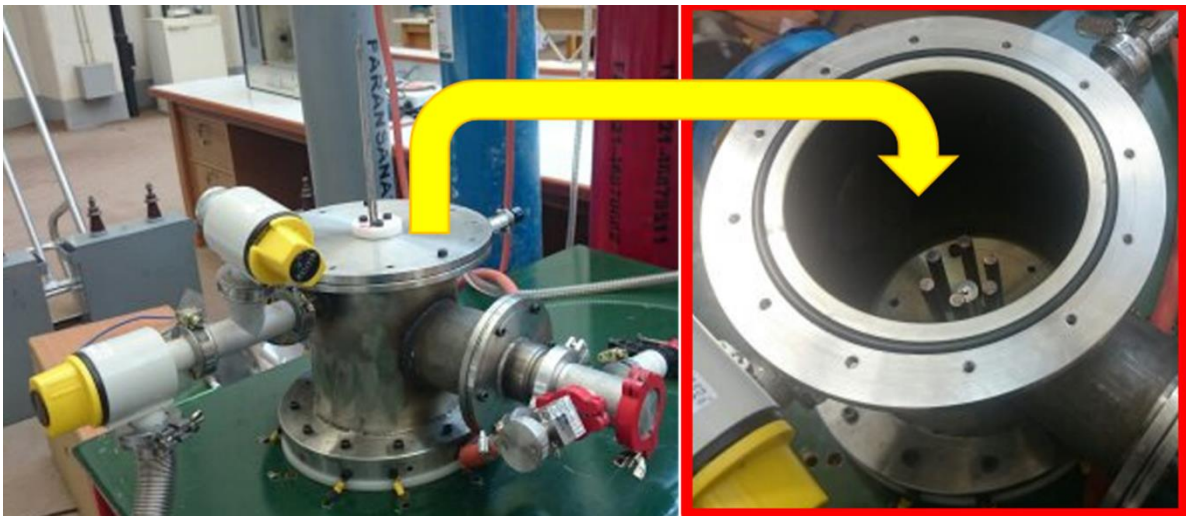
۲-۱- آماده‌سازی اولیه زیرلایه

دیسک‌هایی از NiTi (به قطر ۱۲/۸ و ضخامت ۱ میلی‌متر)، با ترکیب ۴۹/۲ درصد اتمی تیتانیم و ۵۰/۸ درصد اتمی نیکل از یک میله با استفاده از برش سیمی تهیه شدند و سپس تحت عملیات آماده‌سازی سطحی قرار گرفتند. عملیات سنباده‌زنی توسط ورق‌های سنباده‌زنی از جنس کاربید سیلیکون با مش‌های ۱۰۰ تا ۵۰۰۰ صورت گرفت و پولیش نهایی با پودر آلومینای گاما ۰/۰۵ µm خلوص بالا، انجام گرفت تا سطحی براق و آینه‌ای بدون خش ایجاد شود. سپس نمونه‌ها به‌ترتیب در استون، اتانول و آب مقطر به مدت ۱۵ دقیقه تحت عملیات تمیزکاری و چربی‌زدایی التراسونیکی قرار گرفته و در دمای محیط خشک شدند.

۲-۲- فرایند پوشش‌دهی

در این پژوهش از دستگاه پلاسمای فوکوس[6] کم انرژی نوع مدر[7] واقع در دانشگاه صنعتی سهند استفاده شده است. این دستگاه با یک خازن منفرد (۳۰/۵ µF، ۱۰ kV) تقویت می‌شود و ظرفیت القای مغناطیسی سیستم در حدود ۱۹۷ ۳± nHz است. پارامترهای فنی این دستگاه شامل ولتاژ اعمال‌شده ۸ kV، بیشینه انرژی ورودی ۱/۵ kJ و جریان تخلیه ۱۰۰/۸ ۰±۷/۷ kA است. در این پژوهش از کپسول‌های گاز نیتروژن با خلوص ۹۹/۹٪ و آرگون (خلوص ۹۹/۹٪)، با فشار کاری بهینه ۲ mbar استفاده شده است.

تصویر دستگاه پلاسمای فوکوس، در شکل (۱) نشان داده شده است. محفظه تخلیه حاوی چهار ورودی در هر جانب آن است. یک دریچه توسط پیچ‌سر از جنس فولاد زنگ نزن، آب‌بندی‌شده است که می‌توان برای دست‌یابی به داخل محفظه از آن استفاده نمود. ورودی دیگر توسط پیچ‌سر پلاستیکی آب‌بندی‌شده است و اجازه می‌دهد داخل محفظه مشاهده شود تا در صورت نیاز بتوان تصاویر مربوط به عملیات را ثبت و ضبط نمود. دو ورودی دیگر برای اتصال سیلندر گاز و پمپ خلأ است. کف محفظه خلأ با پیچ‌سر از جنس فولاد زنگ نزن بسته‌شده است که الکترودهای کاتدی و آندی را در بردارد. الکترود استوانه‌ای مرکزی یعنی آند از جنس تیتانیم با خلوص ۹۹/۹۹ درصد بوده و ارتفاع آن از پایه، ۸۰ میلی‌متر و شعاع آن ۱۸ میلی‌متر است که توسط شش الکترود استوانه‌ای از جنس برنج و ارتفاع ۸۰ میلی‌متر و شعاع ۶ میلی‌متر احاطه‌شده است.



شکل ۱- دستگاه پلاسمای فوکوس چگال نوع مدر و نحوه قرارگیری آند و کاتدها در آن.

در پایه، آند توسط تیوب شیشه‌ای نسوز به‌طور الکتریکی عایق شده است. ارتفاع این تیوب شیشه‌ای ۵۰ میلی‌متر و ضخامت آن ۲ میلی‌متر است، ارتفاع مؤثر نسوز ۱۵ میلی‌متر است. آند توسط ۸ کابل مسی به شکاف جرقه متصل است.

در طراحی این دستگاه از یک شاتر استفاده می‌شود که مابین آند و نمونه قرار دارد و تا زمان رسیدن به بهترین پینچ، مانع برخورد ذرات یونیزه‌شده به نمونه می‌گردد. جهت شروع فرایند نیتروژن‌دهی پلاسما، ابتدا محفظه تخلیه تا فشار ۰/۰۴ mbar با استفاده از پمپ توربینی چرخنده، خلأ می‌شود. از آنجایی‌که پمپ خلأ توانایی تخلیه محفظه کمتر از این فشار را ندارد، لذا همواره مقداری اکسیژن در محفظه وجود خواهد داشت. در ادامه گاز آرگون وارد محفظه می‌شود، این درحالی است که شاتر مابین نمونه و آند قرار گرفته و مانع برخورد ذرات یونیزه‌شده به نمونه می‌شود. حدود پنج دقیقه کندوپاش قبلی توسط گاز آرگون اعمال می‌شود تا سطح الکترودها از آلودگی‌ها و اکسیدها زدوده شوند و شرایط معین و یکسان برای هر نمونه به‌دست آید. بعد از تخلیه محفظه و اعمال خلأ، گاز مورد نظر وارد محفظه می‌شود، با تغییر هم‌زمان ولتاژ و فشار گاز ورودی، بهترین حالت برای رسیدن به پینچ عالی، فشار ۲ mbar و ولتاژ ۸ kV به‌دست آمد. دو ترکیب گاز مختلف در این پژوهش به‌کار برده شده است. نمونه اول در فاصله ۹ سانتی‌متر، نمونه دوم در فاصله ۸ سانتی‌متر، نمونه سوم در فاصله ۷ سانتی‌متری از آند قرار گرفتند و با زاویه **صفر درجه** نسبت به محور آند توسط پلاسمای تولیدشده، نیتریده شدند. در شرایط مذکور، هر نمونه تحت اعمال ۳۰ شات قرار گرفته که فاصله زمانی شات به شات ۳۰ ثانیه است. بعد از هر ۱۰ شات، محفظه تخلیه می‌شود و گاز مورد نظر تازه وارد محفظه می‌شود تا از میزان ناخالصی‌ها کاسته شود. در جدول (۱) خلاصه‌ای از شرایط عملیات نمونه‌های پوشش‌دهی‌شده و کدگذاری نمونه‌ها، آمده است. در این پژوهش، به تأثیر فاصله آند-زیرلایه و اتمسفر نیتروراسیون (میزان گاز کندوپاش‌کننده) بر خواص پوشش‌های لایه‌نشانی‌شده پرداخته شده است. افزایش بیش از حد میزان گاز کندوپاش کننده (آرگون) به تشکیل لایه‌های ضخیم و ناپایدار منجر می‌شود. این درحالی است که میزان خیلی کم گاز کندوپاش‌کننده به پوشش‌دهی ناکافی سطح، منجر می‌شود (۱۱ و ۱۲). به‌علاوه سطح زیرلایه قبل از رسیدن مواد کندوپاش‌شده، با بمباران یون‌های پلاسمایی، گرم می‌شود. قابل ذکر است که بسته به نوع زیرلایه و فاصله‌ی آند-زیرلایه، احتمال ذوب سطحی زیرلایه وجود دارد. آرامش حرارتی[۸] چند میکروثانیه پس از پایان رسیدن یون‌های پلاسمایی صورت می‌گیرد. مواد کندوپاش‌شده در طول یا پس از آرامش حرارتی به سطح گرم زیرلایه می‌رسند. در فاصله نزدیک از آند، مواد کندوپاش‌شده با

جدول ۱- کدگذاری نمونه‌های پوشش‌دهی‌شده و شرایط عملیات نمونه‌های پوشش‌دهی‌شده به روش پلاسمای فوکوس چگال

کد نمونه	نسبت گاز ورودی	فاصله از آند (cm)	تعداد شات
0.25 N_2-9	N_2/N_2+Ar = ۰/۲۵	۹	۳۰
0.25 N_2-8	N_2/N_2+Ar = ۰/۲۵	۸	۳۰
0.25 N_2-7	N_2/N_2+Ar = ۰/۲۵	۷	۳۰
0.5 N_2-9	N_2/N_2+Ar = ۰/۵	۹	۳۰
0.5 N_2-8	N_2/N_2+Ar = ۰/۵	۸	۳۰
0.5 N_2-7	N_2/N_2+Ar = ۰/۵	۷	۳۰

تأخیر کمتری مواجه می‌شوند. لذا، فاصله آند-زیرلایه بر ساختار سطح و اندازه ذرات لایه‌نشانی‌شده تأثیر می‌گذارد. همچنین، دمای زیرلایه گرم‌شده توسط یون‌های پلاسما می‌تواند بر استوکیومتری عناصر در طول و پس از فرایند لایه‌نشانی تأثیر بگذارد (۱۳).

۲-۳- روش‌های مشخصه‌یابی

برای ثبت تصاویر نوری از سطح نمونه‌های پوشش‌دهی‌شده از میکروسکوپ نوری نوع BX51M ساخت کشور Olympus کشور ژاپن استفاده شد. به‌منظور مطالعه مورفولوژی سطح پوشش‌ها، از میکروسکوپ الکترونی روبشی[۹]، مدل Cam Scan MV2300 ساخت کشور چک استفاده شد. قبل از انتقال نمونه‌ها به دستگاه، برای ارتقای وضوح تصاویر، لایه‌ای نازکی از طلا به سطح نمونه‌ها اعمال شد. سپس نمونه‌ها در داخل دستگاه قرار گرفته و پس از ایجاد خلأ در محفظه، به بررسی سطوح در ولتاژ ۲۰ kV پرداخته شد. برای آماده‌سازی مقطع عرضی نمونه‌ها، قبل از لایه نشانی، پشت نمونه‌ها از وسط توسط لیزر به حالت قرص، خط عمیق انداخته شد، یعنی پشت نمونه‌ها نرسیده به سطح نهایی پولیش‌شده، بریده شد. بعد از انجام فرایند لایه‌نشانی، با اعمال نیرو از محل لیزر، نمونه نصف شده است. این نمونه نصف‌شده توسط مانت مکانیکی، عملیات سنباده‌زنی از مش ۱۰۰۰ تا ۵۰۰۰ صورت گرفته است. در انتها تحت عملیات تمیزکاری قرار گرفته و در دمای محیط خشک شده است. از میکروسکوپ الکترونی روبشی نشر میدانی[۱۰]، مدل MIRA3 FEG-SEM ساخت شرکت Tescan کشور چک، برای بررسی مقطع عرضی نمونه‌ها در ولتاژ ۱۵ kV استفاده شده است. طیف‌سنجی پراش انرژی پرتو ایکس[۱۱]، برای تعیین درصد وزنی و درصد اتمی عناصر به‌کار گرفته شده است. طیف آنالیز عنصری از سطح برای نشان دادن حضور عناصر (صرفاً کیفی) و نقشه توزیع عنصری به‌منظور مطالعه نحوه توزیع عناصر موجود در پوشش، انجام شده است. برای تعیین ترکیب فازی و شبکه بلوری فازهای تشکیل شده و جهت‌گیری آن‌ها از دستگاه دیفراکتومتر[۱۲] مدل D8 ADVANCE-BRUKER AXS ساخت کشور آلمان استفاده شده است. در این دستگاه از طیف Cu-Kα با طول موج ۱/۵۴۰۵۶ آنگستروم استفاده شد. طول موج مزبور در شرایط ولتاژ ۴۰KeV و جریان ۴۰mA حاصل شد. این آزمون با سرعت روبش ۰/۰۵ °/min در محدوده زاویه‌ای 2θ در محدوده ۳۰ تا ۱۰۰ درجه انجام شد.

۲-۴- بررسی رفتار سوپرالاستیسیته و خواص مکانیکی

برای بررسی رفتار سوپرالاستیک از آزمون کشش با دستگاه کشش مدل Gotech-Al-7000 LA10 ساخت کشور تایوان، استفاده شد. نمونه‌های سیمی شکل NiTi با قطر ۰/۳۵ mm و با ترکیب مشابه نمونه‌های دیسکی شکل برای بررسی در این آزمون انتخاب شدند. آزمایش‌های کشش در دمای محیط و تا کرنش ۵ درصد انجام گرفت. در این آزمون سرعت فک ۰/۵ mm/min، برای کاهش تأثیر خود گرم شدن، انتخاب شد. همچنین طول نمونه‌ها ۱۴۰ mm و فاصله دو فک[۱۳] ۷۰ mm

است. اندازه‌گیری میکروسختی ویکرز نمونه‌های حاوی پوشش TiN و نمونه بدون پوشش توسط دستگاه LECO مدل M-400-G1 ساخت کشور ژاپن، تحت بار اعمالی ۱۰gf و زمان ۱۰sec انجام گرفت. فرورونده، هرم الماسه‌ای قائم‌الزاویه‌ای است که زاویه بین دو وجه آن، ۱۳۶° است. عدد سختی ثبت‌شده، میانگین پنج سختی‌سنجی انجام‌شده در نواحی متفاوت از سطح پوشش‌ها است. طوری‌که فاصله اثرات، حداقل پنج برابر اثر فرورونده بر روی سطح است.

۲-۵- بررسی رفتار خوردگی

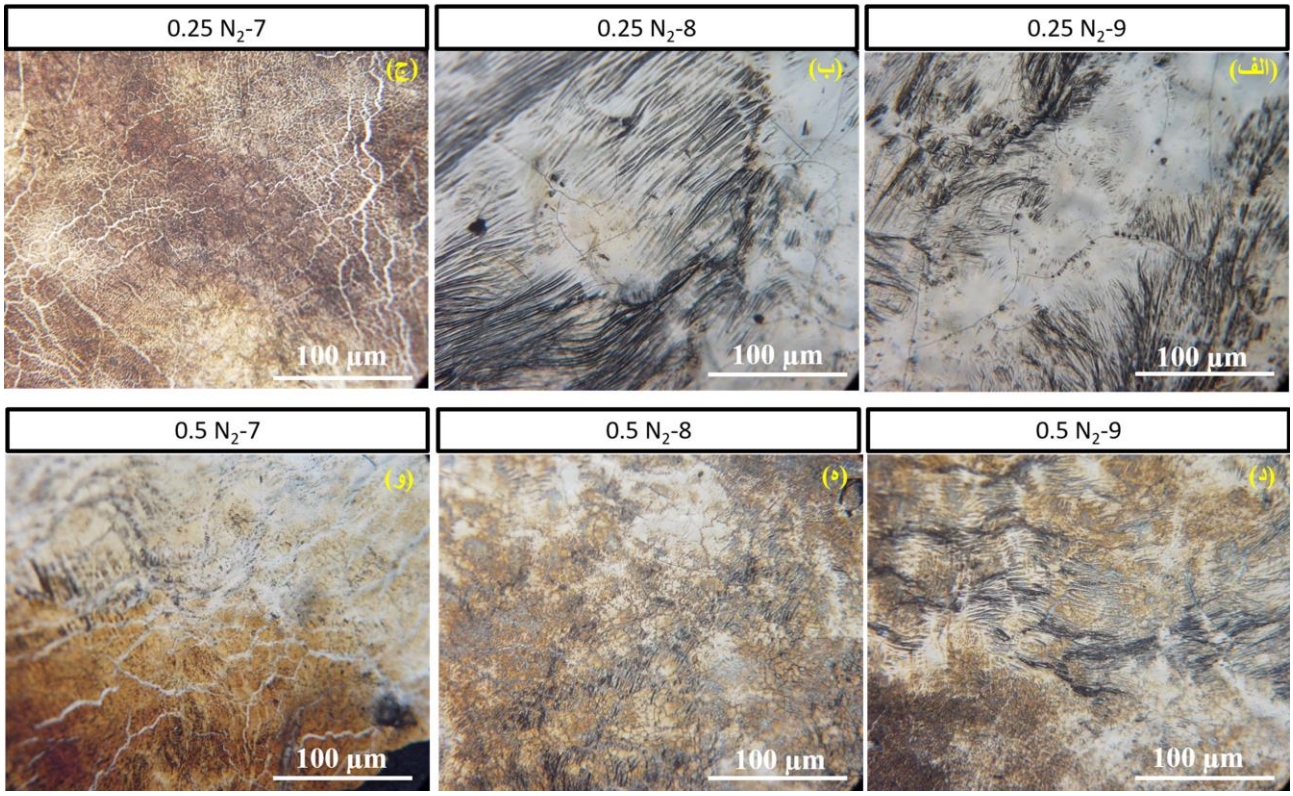
رفتار الکتروشیمیایی نمونه‌های NiTi حاوی پوشش TiN و نمونه بدون پوشش به‌وسیله دستگاه پتانسیواستات / گالوانواستات EG&G مدل Parstat 2263 ساخت کشور آمریکا که توسط یک کامپیوتر کنترل می‌شد، مورد بررسی قرار گرفت. این آزمون با استفاده از سیستم الکتروشیمیایی استاندارد حاوی سه الکترود انجام می‌شود. لذا یک پیل الکتروشیمیایی تهیه شد که در آن، الکترود کار نمونه آزمایشی، الکترود مخالف فویل پلاتین خالص با مساحت کافی و الکترود مرجع کالومل اشباع[۱۴] بود. طراحی این پیل، به نحوی است که سطح مورد آزمایش در هریک از آزمون‌های الکتروشیمیایی که در تماس با محلول الکترولیت قرار می‌گیرد، کاملاً مساوی و در حدود ۰/۳ cm^2 باشد. آزمون در محلول شبیه‌سازی‌شده با بدن یعنی محلول قابل تزریق (انفوزیون) استریل در بسته‌بندی استاندارد به مقدار ثابت ۱۵۰ cc و در دمای بدن یعنی ۳۷/۵±۰ °C انجام شد. جهت ثابت نگه‌داشتن دمای الکترولیت، سلول آزمایش روی یک حمام آب قرار گرفت. ابتدا دمای محلول درون حمام آب به ۳۷ °C رسید، سپس سلول در داخل محلول قرار داده شد. قبل از انجام آزمون پلاریزاسیون، نمونه‌ها به مدت دو ساعت در محلول رینگر و در دمای ۳۷ °C، به‌منظور پایداری پتانسیل خوردگی قرار گرفتند. بعد از گذر این مدت‌زمان، دستگاه پتانسیواستات /گالوانواستات روشن و به مدت ۶۰۰ sec، با سرعت روبش ۱mV/sec، پتانسیل مدار باز[۱۵] بر حسب زمان ثبت شد. در ادامه، آزمون پتانسیودینامیک برای حصول منحنی پلاریزاسیون آندی با سرعت روبش ۱ mV/sec، در محدوده ۲۰۰mV کمتر از پتانسیل خوردگی تا گستره ترانس پاسیو یا حفره‌ای شدن در دمای ۳۷ °C صورت گرفت.

۳- نتایج و بحث

۳-۱- بررسی ماکروسکوپی سطح پوشش

تصاویر میکروسکوپی نوری از سطح پوشش تیتانیم نیترید پوشش‌دهی‌شده در شرایط متفاوت در شکل (۲) نشان داده شده است. تفاوت واضح در تصاویر ماکروسکوپی نمونه‌های NiTi پس از پوشش‌دهی، رنگ نمونه است. بعد از فرایند پوشش‌دهی، رنگ نمونه‌ها از نقره‌ای به طلایی تغییر پیدا می‌کند. رنگ طلایی ناشی از حضور فاز TiN است که در ادامه توسط پراش پرتو ایکس (XRD) تأیید شده است. نمونه N2-9 0.25، مشکی رنگ است که در برخی نواحی طلایی رنگ نیز در سطح نمونه دیده می‌شود. شدت و میزان رنگ طلایی با توجه به شرایط پوشش‌دهی متفاوت است. رنگ طلایی در این نمونه کمیاب‌تر است و رگه‌هایی از رنگ آبی در همسایگی رنگ طلایی وجود دارد.

همچنان که مشاهده می‌شود، پارامترهای پوشش‌دهی بر رنگ پوشش تأثیر دارد. برخی از محققین رنگ مشکی را به اکسیدشدن تیتانیم و رنگ‌های مابین مشکی و طلایی نظیر آبی و خاکستری را به حضور اکسی‌نیتریدها نسبت می‌دهند (۱۴ و ۱۵). در مقایسه می‌توان گفت، نمونه N2-7 0.5 کاملاً طلایی رنگ است و با افزایش میزان نیتروژن در محفظه، شدت رنگ طلایی افزایش یافته و در یک محیط با ترکیب ثابت، با کاهش فاصله از آند، شدت رنگ طلایی افروده می‌شود. مطابق گزارش‌های محققین، رنگ سطح TiN_x به مقدار نیتروژن بستگی دارد: رنگ زرد طلایی نشان‌دهنده تشکیل فاز استوکیومتری TiN است. اگر X<۱ باشد، سطح متمایل به خاکستری و چنانچه X>۱ باشد، رنگ سطح، طلایی تیره‌تر خواهد بود. رنگ طلایی تیره نشان‌دهنده این است که فاز TiN غنی از نیتروژن تشکیل شده است (۱۵ و ۱۶).



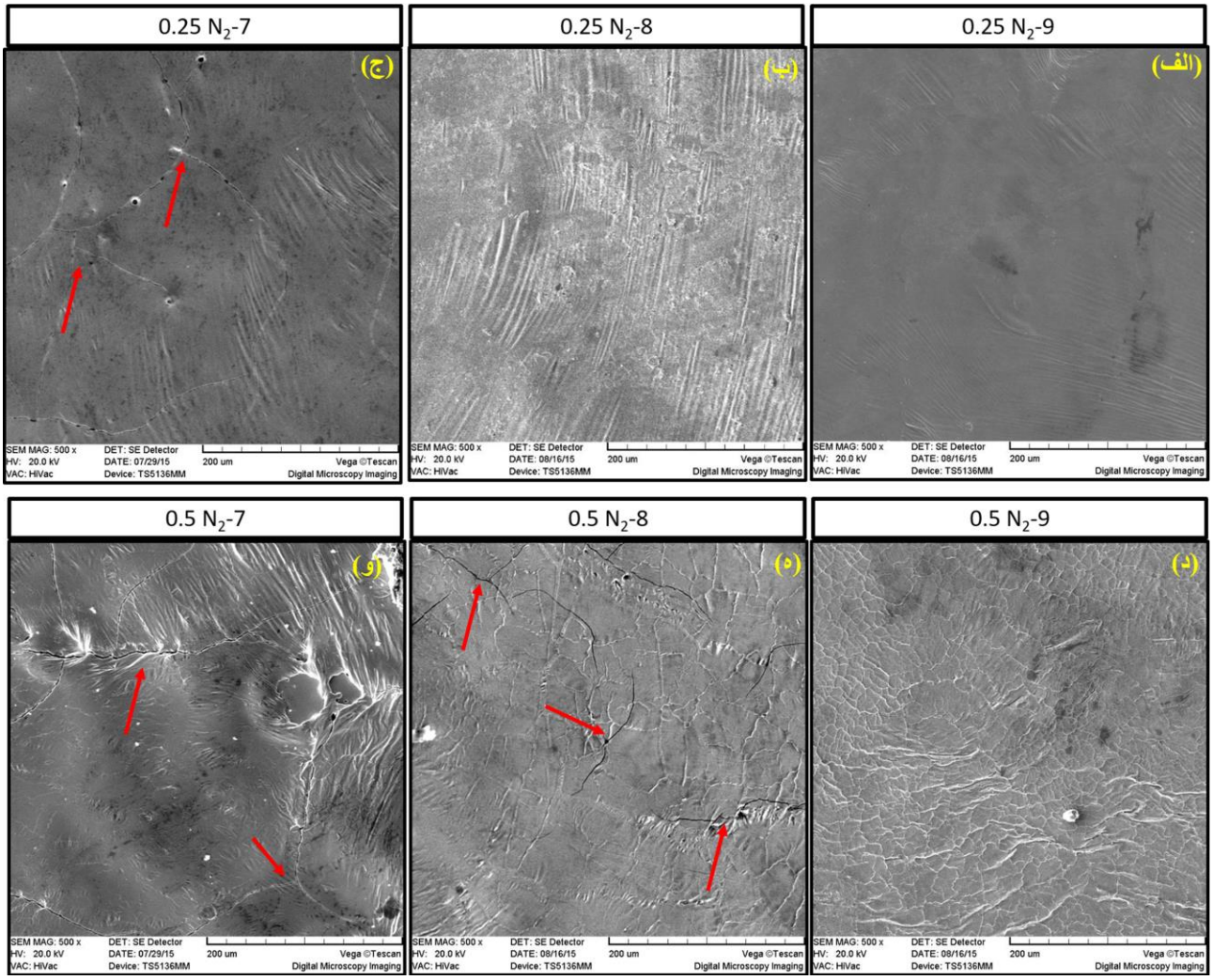
شکل ۲- تصاویر میکروسکوپی نوری از سطح پوشش تیتانیم نیترید در شرایط متفاوت: ردیف اول نمونه‌های پوشش‌دهی‌شده در اتمسفر با نسبت گازهای ورودی N2/N2+Ar=0.25 و ردیف دوم نمونه‌های پوشش‌دهی‌شده در اتمسفر با نسبت گازهای ورودی N2/N2+Ar=0.5 را نشان می‌دهد. از راست به چپ به‌ترتیب فاصله زیرلایه تا آند از ۹ به ۷ cm کاهش پیدا کرده است.

۳-۲- بررسی ساختار سطحی پوشش

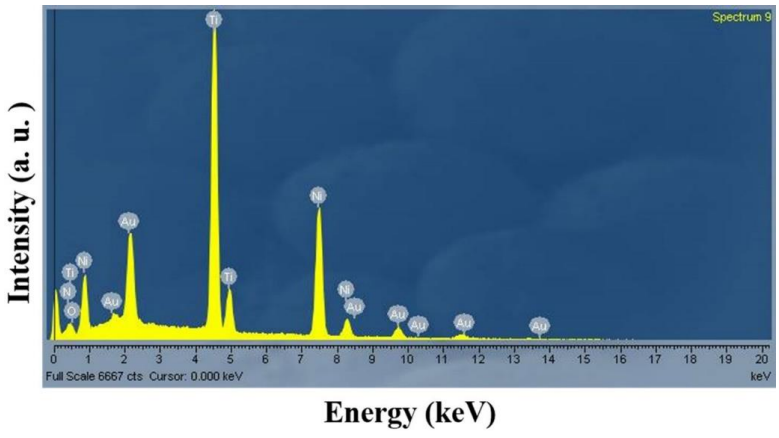
سطوح نمونه‌های پوشش‌دهی‌شده، توسط میکروسکوپ الکترونی روبشی مورد بررسی و ارزیابی قرار گرفت. تصاویر از سطح نمونه‌های پوشش‌دهی‌شده در شکل (۳) ارائه شده است. سطح نمونه بدون پوشش، کاملاً صاف و آینه‌ای و بدون هرگونه پستی و بلندی است. این در حالی است که سطح نمونه‌های پوشش‌دهی‌شده نامنظم و زبر است. افزایش در زبری سطح ناشی از برهم‌کنش پلاسما با سطح و بمباران سطح توسط یون‌های پرانرژی است (۱۷ و ۱۸). ترک‌های موجود در سطح با فلش قرمز رنگ نشان داده شده است. حضور این ترک‌ها ناشی از اختلاف ضریب انبساط حرارتی بین پوشش TiN و زیرلایه NiTi است و نیز عدم انطباق بین ساختارهای نیتریدی و اکسیدی می‌تواند منجر به ایجاد تنش‌های باقی‌مانده شود. این تنش‌های باقی‌مانده منجر به توسعه ترک، خرد شدن پوشش و تغییرات شکلی نیز می‌گردد. این ترک‌ها مکان‌های فعال برای جوانه‌زنی حفره در حضور یون کلر و تغییر شکل ناسازگار می‌باشند (۱۹ و ۲۰). همچنان که مشاهده می‌شود، (N_2/N_2+Ar=0.25) ترک‌های کمتری در تصاویر ردیف اول نسبت به تصاویر ردیف دوم در شکل (۳) مشاهده می‌شود؛ بنابراین فرایند نیتروژن‌دهی در محیط حاوی با نسبت کمتر نیتروژن، روش مؤثرتری برای جلوگیری از ترک و کنترل ریزساختار است (۲۱).

۳-۳- آنالیز عنصری توسط EDS و تصاویر مقطع عرضی پوشش

طیف آنالیز عنصری لایه سطحی نمونه N2-7 0.5 در شکل (۴) نشان داده شده است. از آنجایی که پوشش تشکیل یافته بسیار



شکل ۳- تصاویر میکروسکوپی الکترونی از سطح پوشش تیتانیم نیترید تشکیل‌شده در شرایط متفاوت لایه‌نشانی: ردیف اول نمونه‌های پوشش‌دهی‌شده در اتمسفر با نسبت گازهای ورودی N2/N2+Ar=0.25 و ردیف دوم نمونه‌های پوشش‌دهی‌شده در اتمسفر با نسبت گازهای ورودی N2/N2+Ar=0.5 را نشان می‌دهد. از راست به چپ به‌ترتیب فاصله زیرلایه تا آند از ۹ به ۷ cm کاهش پیدا کرده است.



شکل ۴- طیف آنالیز عنصری EDS به‌دست آمده از سطح نمونه 0.5 N2-7.

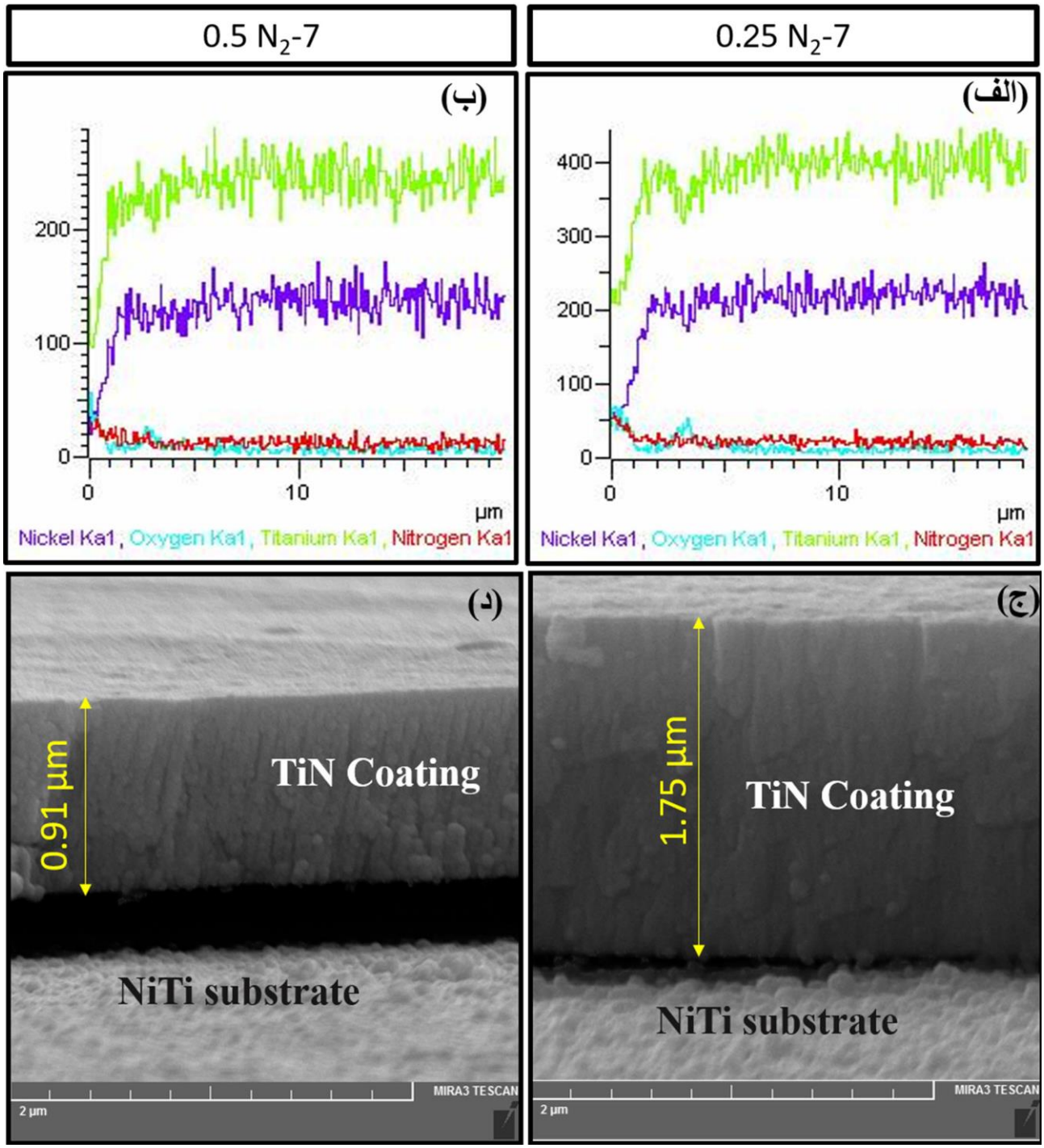
ظریف است، برخی از الکترون‌ها توسط دانه بالک متفرق می‌شوند. لذا طیف شامل توزیع قابل‌توجهی از آلیاژ بالک (NiTi) است. علاوه بر این به علت رهایش کرنش در حین آماده‌سازی نمونه‌ها سبب می‌شود که پرتو ایکس با انرژی کم جذب شود و تخمینی از مقادیر اکسیژن و نیتروژن را بدهد. وجود عناصر اکسیژن و نیتروژن در طیف زیر حاکی از تشکیل ترکیبات اکسیدی و نیتریدی در سطح پوشش است. حضور پیک‌های تیتانیم و نیتروژن نشان‌دهنده تشکیل پوشش TiN است (۲۲).

اسکن خطی تغییرات عناصر Ti، Ni، N و O توسط EDS از مقطع دو نمونه N2-7 0.25 و N2-7 0.5 مورد بررسی قرار گرفته است. این اسکن خطی در قسمت (الف) و (ب) شکل (۵) آمده است. با توجه به اسکن خطی تغییرات عناصر، می‌توان نشان داد که ضخامت پوشش در نمونه N2-7 0.25 حدود ۱/۸ و در نمونه N2-7 0.5 حدود ۰/۹ µm است. حضور اکسیژن در این پوسته‌ها ناشی از آلودگی در محفظه خلأ و اکسید شدن تیتانیم است که با گزارش‌های محققین در توافق است (۲۳). مقطع عرضی دو نمونه N2-7 0.25 و N2-7 0.5 در قسمت (ج) و (د) شکل (۵) نشان داده شده است. ضخامت پوشش برای دو نمونه N2-7 0.25 و N2-7 0.5 ، به‌ترتیب ۱/۷۵ و ۰/۹۱ µm است که در تأیید با نتایج اسکن خطی نشان داده شده در قسمت (الف) و (ب) شکل (۵) است. همچنان که مشاهده می‌شود، در فاصله ثابت آند از سطح نمونه، آهنگ کندوپاش زیاد در نمونه N2-7 0.25 با مقادیر بیشتر گاز آرگون در محفظه به افزایش ضخامت پوشش منجر گردیده است.

نقشه توزیع عنصری به‌منظور مطالعه نحوه توزیع عناصر انجام شد. نقشه توزیع عنصری توسط پرتو ایکس[۱۶] از نمونه N2-7 0.25 در شکل (۶) نشان داده شده است. برای ایجاد خواص سطحی یکسان، باید عناصر به‌صورت یکنواخت در سطح پخش شوند. در این شکل، نقاط سفید رنگ نشانگر حضور عنصر نام برده شده در سطح پوشش است. با توجه به شکل (۶) می‌توان پی برد که در سطح، عناصر اکسیژن و تیتانیم توزیع یکنواختی در سطح پوشش‌ها دارند، این در حالی است که نقشه توزیع عنصر نیتروژن (شکل ۶- ب)، تهی‌سازی این عنصر در نواحی حاوی ترک را نشان می‌دهد. با توجه به این‌که میزان گاز آرگون در این نمونه بیشتر است، لذا منجر به کندوپاش بیش‌تری از آند تیتانیمی می‌شود و میزان تیتانیم موجود در سطح پوشش بیشتر است.

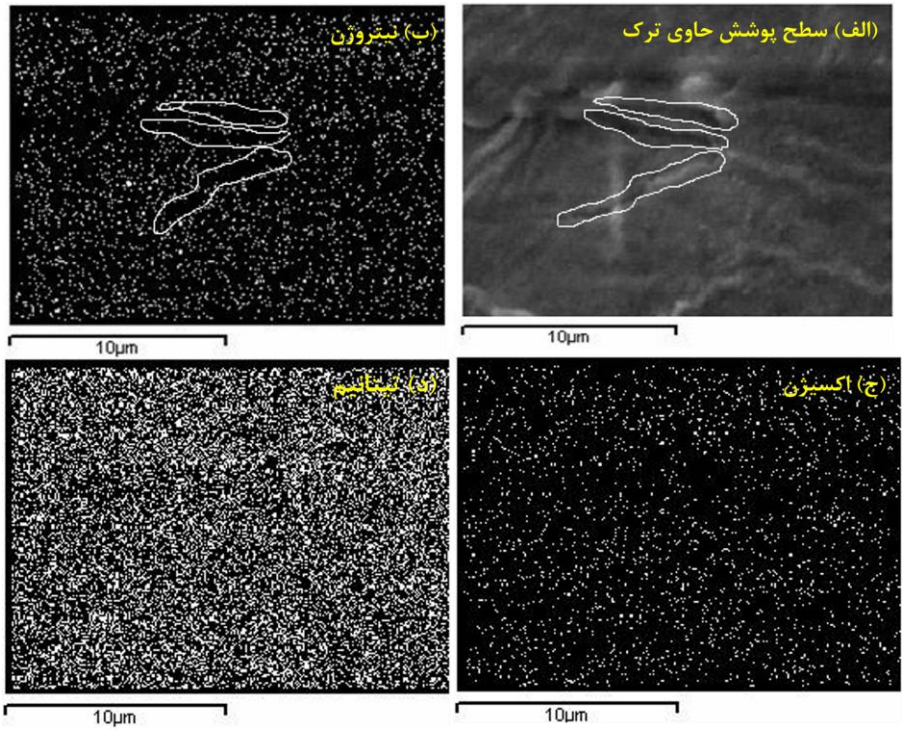
۳-۴- پراش پرتو ایکس

الگوهای پراش پرتو ایکس زیرلایه NiTi و نمونه‌های N2-7 0.25 و N2-7 0.5 که در فاصله ۷ cm از آند قرار داشتند، در شکل (۷) نشان داده شده است. همان‌طور که می‌دانیم، بسیار مشکل است که بتوان پیک‌های NiTi را از پیک‌های نیترید آن، جدا کرد و نیز از آنجایی که لایه‌های نیتریدی تشکیل‌شده، نازک هستند، لذا زمینه NiTi نیز می‌تواند در پراش پرتو ایکس شرکت کند. می‌توان به وضوح مشاهده کرد که با افزایش میزان آرگون در محفظه، پیک‌ها به زوایای کمتری منتقل شده‌اند؛ یعنی اتم‌های نیتروژن و اکسیژن بین‌نشین به فازهای مربوطه نفوذ کرده‌اند و منجر به توسعه تنش‌های باقیمانده کششی در لایه بهبود یافته و انبساط پارامتر شبکه فاز مربوطه شده‌اند (۲۴ و ۲۵). همچنین مشاهده می‌شود پیک‌ها در نمونه N2-7 0.5 نسبت به نمونه N2-7 0.25 پهن‌تر است؛ یعنی میزان تنش/کرنش در نمونه N2-7 0.5 نسبت به نمونه N2-7 0.25 بیشتر است (۲۶). شدت پراش پیک‌ها در هر فاز در XRD متناسب با میزان فاز مربوطه است. همان‌طور که مشاهده می‌شود، بعد از فرایند لایه‌نشانی، شدت پراش در زوایای حدود ۴۳° و ۷۸° در مقایسه با زیرلایه NiTi افزایش چشمگیری داشته است. همچنین، برهم‌نهی پیک‌های TiN و NiTi در ناحیه بزرگنمایی‌شده، به‌صورت زیرمجموعه‌ای در شکل (۷) نشان داده شده است. مشاهده می‌شود، با افزایش میزان نیتروژن در محفظه، شدت پراش فاز TiN در زاویه ۴۲/۹۶° در نمونه N2-7 0.5 نسبت به نمونه N2-7 0.25 افزایش چشمگیری یافته است. فاز Ti_4Ni_2O ناشی از واکنش لایه نیتریدی با مقادیر بسیار

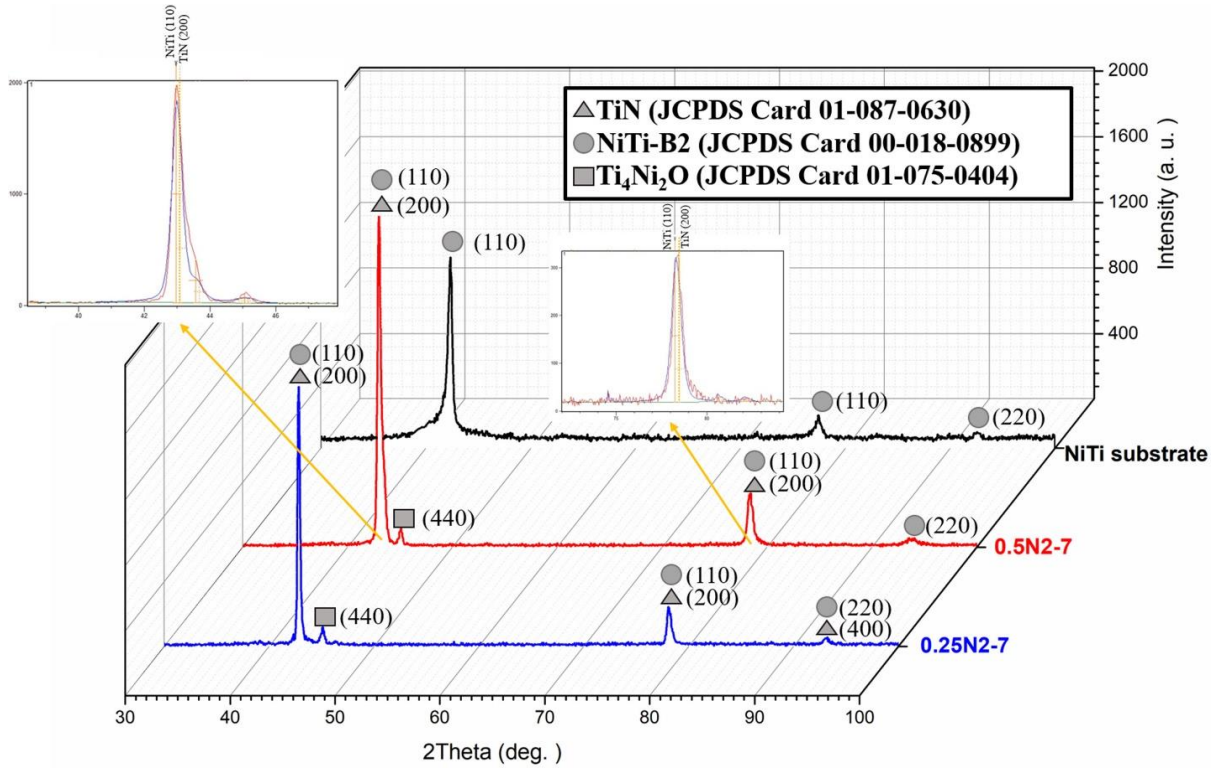


شکل ۵- اسکن خطی تغییرات عناصر به‌دست آمده توسط EDS از نمونه‌های مقطعی (الف) 0.25 N2-7، (ب)0.5 N2-7 و تصاویر FESEM از مقطع عرضی نمونه‌های (ج) 0.25 N2-7، (د)0.5 N2-7.

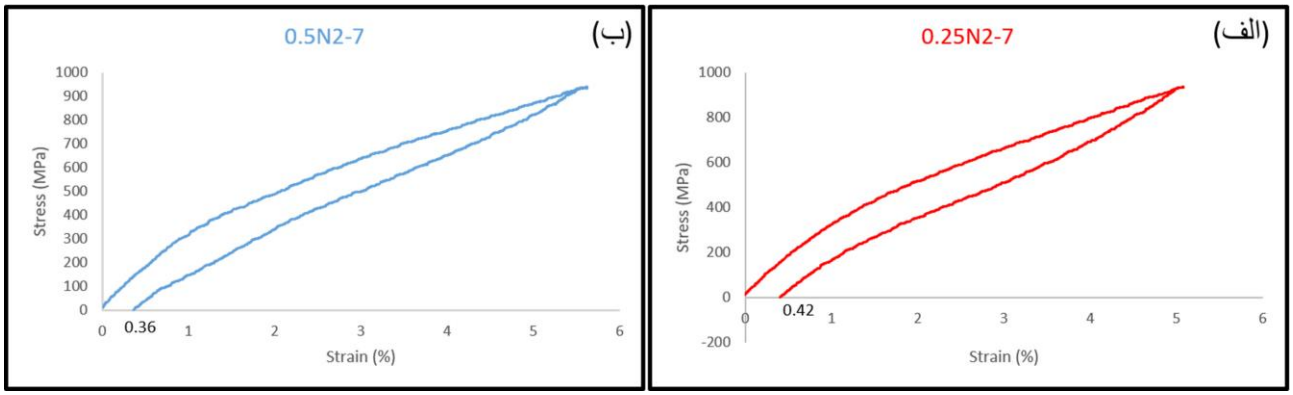
کم اکسیژن در محفظه نیتروژن‌دهی است. همواره مقداری اکسیژن در نمونه پوشش‌دهی‌شده وجود دارد، نه تنها به این علت که اکسیژن حتی در خلأهای اعمالی وجود دارد بلکه به این دلیل که فرایند رسوب‌دهی به روش پلاسمای فوکوس چگال سبب می‌شود که دمای نمونه افزایش پیدا کند و لذا آسیب‌های تشعشعی منجر به ترغیب اکسیداسیون گردد (۲۷ و ۲۸).



شکل ۶- الف) تصویر SEM از سطح پوشش حاوی ترک در نمونه‌ی 0.25 N2-7، خطوط سفید محل ترک در سطح را نشان می‌دهد (ب) نقشه توزیع عنصر نیتروژن و تهی‌سازی نیتروژن در نواحی حاوی ترک (خطوط سفید رسم‌شده) (ج) نقشه توزیع عنصر اکسیژن و (د) نقشه توزیع عنصر تیتانیم.



شکل ۷- الگوی پراش پرتو ایکس از زیرلایه NiTi و نمونه‌های 0.25 N2-7 و 0.5 N2-7.



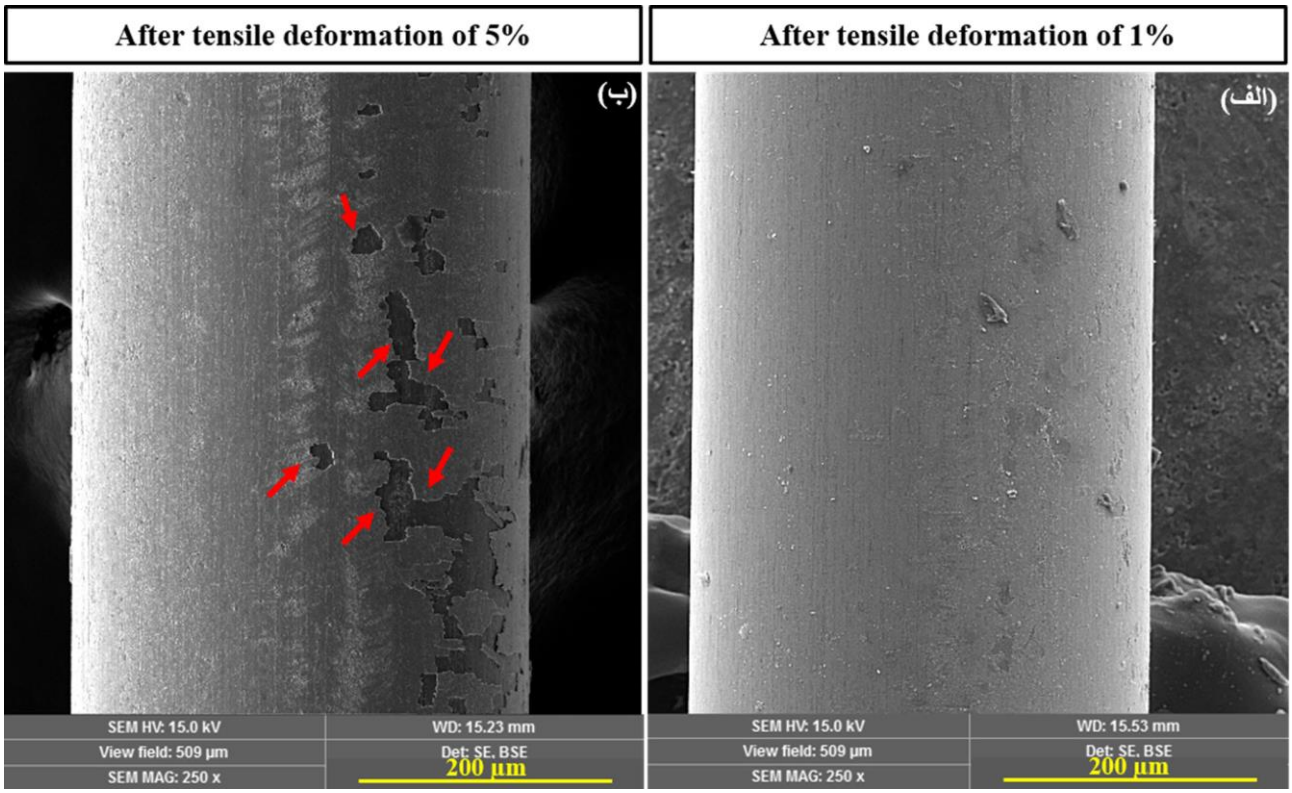
شکل ۸- منحنی‌های تنش-کرنش برای نمونه‌های (الف) 0.25 N2-7، (ب)0.5 N2-7.

۳-۵- بررسی رفتار سوپرالاستیسیته و خواص مکانیکی

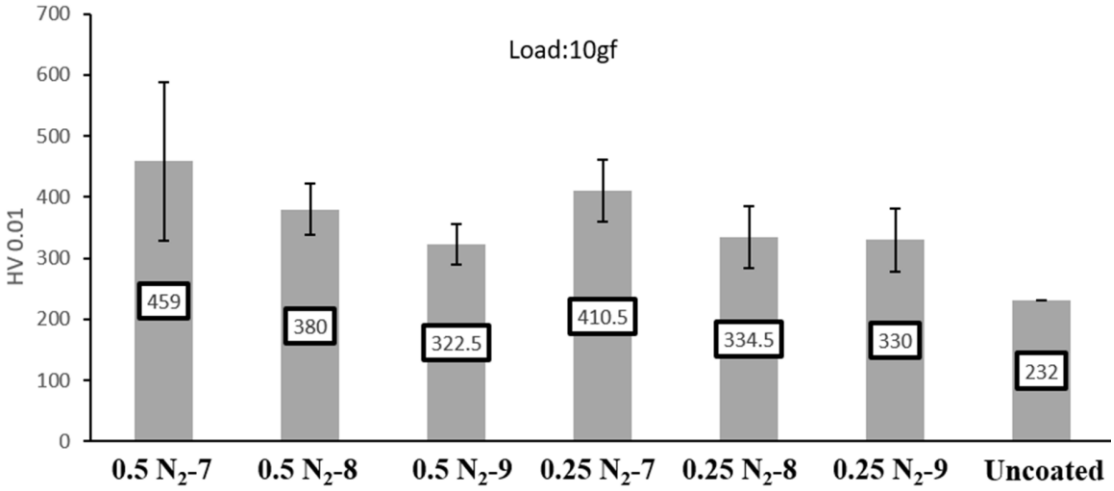
تاکنون به انتخاب روش‌های اصلاح سطح آلیاژهای NiTi توجه بسیار کم شده است. لذا سطح اصلاح‌شده، ممکن است برای طراحی رفتار سوپرالاستیک عمل نکند. در این پژوهش نشان داده شده است که رفتار سوپرالاستیسیته در نمونه‌های پوشش‌دهی‌شده وجود دارد. وقتی آلیاژ NiTi در فاز آستنیتی باشد، در اثر باربرداری به شکل اولیه خود بازمی‌شود، به این اثر "سوپرالاستیسیته" گویند (۲). شکل (۸)، منحنی‌های تنش-کرنش تا کرنش ۵٪ را برای دو نمونه 0.25 N2-7 و 0.5 N2-7 نشان می‌دهد. در تأیید کار محققین، کرنش ۵٪ به‌عنوانی نیمی از حداکثر کرنش شکست، در نمونه‌ها کشش اعمال شد (۲۹). همچنان که در این شکل مشاهده می‌شود، منحنی‌های تنش-کرنش نمونه‌های لایه‌نشانی‌شده، رفتار سوپرالاستیک خطی از خود نشان می‌دهند. عدم وجود پلاتو تنش در این منحنی‌ها به دلیل اثرات کار سرد در نمونه‌های دریافتی است. بر اساس تحقیقات انجام‌شده توسط ژنگ و همکاران (۳۰)، بازیابی کرنش در نمونه‌های کار سردشده NiTi، می‌تواند ناشی از حرکت برگشت‌پذیر میکرو دوقلوها در نوارهای ریزساختاری باشد. نکته مهم این که می‌توان با عملیات حرارتی سیم‌های NiTi در دماها و زمان‌های مشخص به کمترین میزان کرنش باقی‌مانده در آلیاژ NiTi رسید؛ زیرا در طول عملیات آنیل، چگالی نابجایی‌ها کاهش یافته و رسوبات شبه‌پایدار Ni_4Ti_3 تشکیل می‌شوند. تشکیل این رسوبات شبه‌پایدار به رفتار سوپرالاستیک آلیاژ کمک می‌کنند (۳۳-۳۱). لازم به ذکر است که قابچی و همکاران (۳۴)، در سیم‌های کار سردشده NiTi، بعد از آنیل در دمای ۴۵۰ °C به مدت ۳۰ min کرنش باقی‌مانده را به صفر کاهش دادند.

شکل (۹)، نتایج بررسی SEM از نمونه 0.5N2-7 را بعد از کشش تا (الف) ۱ و (ب) ۵ درصد را نشان می‌دهد. همچنان که مشاهده می‌شود، در کرنش‌های زیاد (۵٪) بعد از اعمال کرنش، پوشش روی سطح در طول کشش، پاره شده است اما در کرنش‌های کم (۱٪)، پوشش‌ها به‌خوبی زیرلایه را همراهی می‌کنند. به‌طوری‌که ترکی روی سطح مشاهده نمی‌شود. بررسی‌ها نشان می‌دهد که در صورت حفظ یکپارچگی سطح در حین کرنش، پوشش‌های تشکیل‌شده می‌توانند به‌صورت مؤثری از انتشار یون‌های نیکل جلوگیری کنند (۳۵).

تأثیر پارامترهای مختلف در فرایند DPF بر سختی لایه سطحی آلیاژ NiTi توسط میکروسختی ویکرز انجام شده است. پروفیل میکروسختی ویکرز نمونه‌ها در شکل (۱۰) نشان داده شده است. همچنان که مشاهده می‌شود سختی‌های متفاوتی در سطح هر یک از نمونه‌های پوشش‌دهی‌شده، نمایان شده است. سختی TiN به‌صورت ناهمسانگرد است و عواملی نظیر ترکیب شیمیایی سطح، عیوب، اندازه دانه، تنش‌های باقیمانده و بافت ماده بر سختی آن تأثیرگذار است. با افزایش میزان نیتروژن در محفظه و افزایش تنش‌های فشاری، سختی در سطح افزایش یافته است (۳۶ و ۳۷). به همین علت در فاصله ثابت از آند، نمونه‌های لایه نشانی‌شده در اتمسفر با نسبت $N_2/N_2+Ar=0.5$

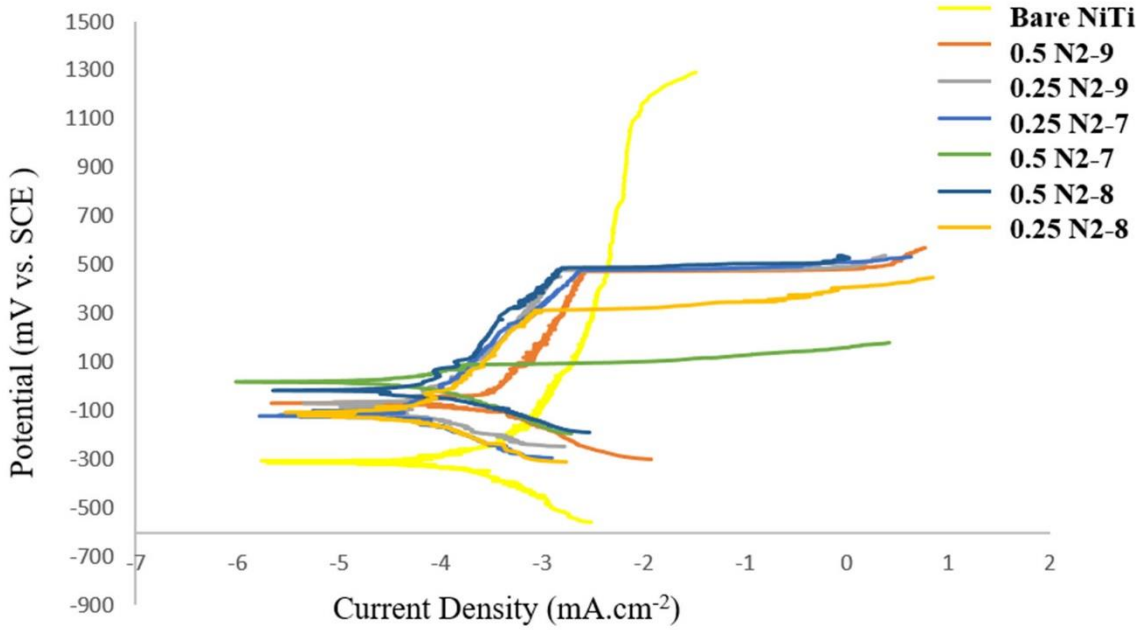


شکل ۹- تصویر SEM از نمونه 0.5N2-7 بعد از اعمال کرنش به میزان (الف) ۱٪ و (ب) ۵٪.



شکل ۱۰- نمودار ستونی میکروسختی ویکرز نمونه‌های NiTi قبل و بعد از فرایند نیتروژن‌دهی به روش DPF.

از سختی بالاتری نسبت به نمونه‌هایی پوشش‌دهی‌شده با نسبت ۰/۲۵ هستند. لازم به ذکر است به‌علت ضخامت کم لایه TiN، مقادیر میکروسختی به‌دست آمده به‌شدت تحت تأثیر زیرلایه نرم قرار گرفته است. با این‌حال تأثیر سخت‌گردانی پوشش‌های DPF، روی آلیاژ NiTi به وضوح روشن است که منجر به بهبود مقاومت سایشی آلیاژ می‌گردد. این افزایش سختی در نمونه‌های پوشش‌دهی‌شده مربوط به سختی بالای لایه TiN است که در خارجی‌ترین سطح تشکیل شده است (۳۸ و ۳۹).



شکل ۱۱- نمودارهای پلاریزاسیون پتانسیودینامیک زیرلایه NiTi و پوشش‌های TiN در محلول رینگر و در دمای ۳۷°C.

جدول ۲- نتایج آنالیز پلاریزاسیون پتانسیودینامیک در محلول رینگر و در دمای ۳۷°C برای نمونه‌های پوشش‌دهی‌شده و زیرلایه NiTi

I_{corr} ($mA.cm^{-2}$)	β_a ($mV.decade^{-1}$)	β_c ($mV.decade^{-1}$)	E_{break} (mV vs. SCE)	E_{corr} (mV vs. SCE)	Sample code
۷/۷۶×۱۰$^{-۵}$	۱۲۳/۱۷	۹۹/۲۰	۱۱۶۷/۹۰	−۳۱۴/۰۹	Bare NiTi
۴/۰۷×۱۰$^{-۵}$	۱۳۲/۳۵	۶۷/۳۲	۸۷/۷۱	۱۶/۷۱	0.5 N2-7
۲/۳۴×۱۰$^{-۵}$	۹۳/۷۸	۸۲/۲۴	۴۸۴/۶۸	−۱۷/۳۲	0.5 N2-8
۲/۰۹×۱۰$^{-۴}$	۱۴۶/۳۷	۲۶۷/۵۹	۴۶۰/۶۵	−۷۰/۳۵	0.5 N2-9
۳/۵۵×۱۰$^{-۵}$	۱۴۷/۰۵	۱۹۶/۶۴	۴۸۱/۳۶	−۱۱۷/۶۴	0.25 N2-7
۳/۹۸×۱۰$^{-۵}$	۱۲۳/۴۴	۱۶۲/۶۱	۳۰۵/۸۰	−۱۲۱/۲۰	0.25 N2-8
۲/۹۵×۱۰$^{-۴}$	۱۲۱/۹۰	۲۷۴/۸۹	۴۷۸/۱۹	−۸۰/۸۱	0.25 N2-9

۳-۶- بررسی رفتار خوردگی

آزمون پلاریزاسیون پتانسیودینامیک جریان مستقیم[۱۷] به‌منظور به‌دست آوردن درک بیشتری از رفتار خوردگی پوشش‌ها انجام گرفت. نمودارهای پلاریزاسیون نمونه NiTi و پوشش‌های مختلف اندازه‌گیری‌شده در محلول رینگر در شکل (۱۱) و نتایج حاصل در جدول (۲) نشان داده شده است. چنانچه نمایان است: شاخه کاتدی برای نمونه‌های پوشش‌دهی‌شده و نمونه بدون پوشش، مشابه است. از آنجایی‌که اختلاف قابل‌توجهی در شاخه آندی نمونه‌ها وجود دارد، لذا رفتار خوردگی تحت تأثیر فرایند پوشش‌دهی قرار گرفته است. پتانسیل خوردگی نشان‌دهنده نیروی محرکه لازم برای شروع تخریب خوردگی ماده در یک محیط خورنده است، هرچه مقدار پتانسیل

خوردگی بیشتر باشد، یعنی انرژی زیادی برای شروع خوردگی نیاز است (۴۰). پتانسیل خوردگی نمونه‌های پوشش‌دهی‌شده نسبت به زیرلایه NiTi، مثبت‌تر است. به عبارت دیگر از نمونه‌های پوشش‌دهی‌شده از دید ترمودینامیکی، تمایل کمتری به خوردگی در مقایسه با زیرلایه NiTi دارند. باید خوردگی را از دید سینتیکی بررسی کرد. چگالی جریان خوردگی (I_{corr}) متناسب با جریان الکترون‌ها در سطح در معرض خوردگی است (۴۱)؛ بنابراین هر چه چگالی جریان خوردگی بیشتر باشد، نرخ خوردگی بیشتر است و به محض شروع خوردگی، سریع‌تر خورده می‌شود (۴۲). مشاهده می‌شود که نمونه‌های 0.5N2-9 و 0.25N2-9 بیش‌ترین چگالی جریان خوردگی را دارند به‌طوری‌که رفتار خوردگی این نمونه‌های از نمونه بدون پوشش هم بدتر است. دلیل این امر ناشی از این حقیقت است که به دلیل فاصله زیاد نمونه از آند ضخامت پوشش تشکیل‌شده کم است و لایه‌های TiN تشکیل‌شده روی سطح، کاملاً متراکم نیستند. قرارگیری این لایه‌ها نیتریدی به‌صورت متفرق و پراکنده، مسیری برای نفوذ عامل خورنده به سطح ایجاد کرده و آهنگ خوردگی افزایش می‌یابد (۲۲ و ۴۳). در مقابل، نمونه 0.5-N2-8 از کم‌ترین چگالی جریان برخوردار است. علت این رفتار، لایه‌نشانی پوشش TiN به‌صورت متراکم‌تر در سطح و حضور نیتروژن به اندازه کافی در محفظه برای تشکیل TiN است. این نمونه رفتار خوردگی بهتری را نسبت به دیگر نمونه‌های لایه‌نشانی‌شده از خود نشان داده است. لازم به ذکر است، خواص لایه پسیو نقش مهمی در مقاومت خوردگی نمونه دارد (۲۲)؛ بنابراین پتانسیل شکست لایه پسیو–E_{break} با استفاده منحنی پلاریزاسیون پتانسیودینامیک مورد ارزیابی قرار گرفت. در سطح آلیاژ NiTi، لایه پسیو TiO_2 وجود دارد، همچنان که در شکل (۱۱) مشاهده می‌شود، این لایه پسیو بیش‌ترین دوام را داشته است. به‌طوری‌که در پتانسیل حدود ۱۱۶۷/۹ mV vs. SCE دچار شکست می شود و درنتیجه هیچ خوردگی حفره‌دار شدن در این محدوده رخ نمی‌دهد. اما نمونه 0.5N2-7 به‌شدت دچار افزایش نرخ خوردگی شده است. به‌طوری‌که در پتانسیل ۸۷/۷۱ mV vs. SCE دچار شکست شده است. یعنی سطح این نمونه مستعد خوردگی حفره‌دار شدن است. با مقایسه رفتار خوردگی در دو نمونه 0.5N2-7 و 0.25N2-7 با فاصله ثابت ۷cm از آند، آنالیز پتانسیودینامیک نشان داد که عملیات نیتروژن‌دهی در محیط با آرگون بیشتر، باعث افزایش ضخامت پوشش و در نتیجه بهبود رفتار خوردگی در نمونه 0.25N2-7 شده است.

۴- نتیجه‌گیری

نتایج این پژوهش به موارد زیر خلاصه می‌شود:

۱. پراش پرتو ایکس (XRD) نشان داد که نیتروژن‌دهی DPF بر سطح آلیاژ NiTi، منجر به تشکیل پوشش TiN در سطح نمونه‌ها شده است.

۲. بررسی ماکروسکوپی تصاویر نشان داد که بعد از فرایند پوشش‌دهی، رنگ نمونه‌ها از نقره‌ای به طلایی تغییر پیدا کرده است. شدت و میزان رنگ طلایی (حضور فاز TiN) با توجه به شرایط پوشش‌دهی متفاوت است.

۳. تصاویر میکروسکوپی الکترونی روبشی از سطح پوشش‌ها نشان داد که در سطح برخی پوشش‌ها، ریزترک‌هایی وجود دارد که ناشی از اختلاف ضریب انبساط حرارتی پوشش TiN با زیرلایه NiTi است.

۴. تصاویر میکروسکوپی الکترونی روبشی از سطح پوشش‌ها نشان داد که فرایند نیتروژن‌دهی در محیط حاوی با نسبت کمتر نیتروژن، روش مؤثرتری برای جلوگیری از ترک و کنترل ریزساختار است.

۵. آنالیز EDS خطی از نمونه‌های مقطعی نشان می‌دهد که یون‌های نیتروژن در جهت بالک، نفوذ کرده‌اند، لذا تهی‌سازی از نیکل در بالاترین سطح نمونه صورت گرفته است.

۶. در فاصله ثابت آند از سطح نمونه، با کاهش نسبت نیتروژن به کل گاز ورودی، میزان کندوپاش در محفظه افزایش یافته و به افزایش ضخامت پوشش منجر می‌شود.

۷. آنالیز میکروسختی‌سنجی ویکرز نشان داد که عملیات

نیتروراسیون در شرایط ذکرشده، باعث افزایش سختی نمونه‌ها شده است.

۸. در فاصله ثابت ۷ cm آند از سطح نمونه، آنالیز پتانسیودینامیک نشان داد که عملیات نیتروژن‌دهی در محیط با نسبت کمتر نیتروژن، باعث افزایش ضخامت پوشش و در نتیجه بهبود رفتار خوردگی در نمونه 0.25N2-7 نسبت به نمونه 0.5N2-7 شده است.

تشکر و سپاسگزاری

نویسندگان از دانشگاه صنعتی سهند بابت حمایت مالی از این پژوهش صمیمانه قدردانی می‌کنند.

تضاد منافع

نویسندگان مقاله اعلام می‌کنند هیچ‌نوع تضاد منافعی با شخص، شرکت یا سازمانی برای کار گزارش شده در این مقاله وجود ندارد.

سهم نویسندگان

مهدیه سلطانعلی‌پور: طراحی و ایده‌پردازی مطالعه، جمع‌آوری داده‌ها، تحلیل و تفسیر داده‌ها، اعتبارسنجی نتایج، نوشتن مقاله.

جعفر خلیل‌علافی: طراحی و ایده‌پردازی مطالعه، اعتبارسنجی نتایج، مدیریت منابع، راهنمایی پروژه.

واژه‌نامه

1. shape memory alloys (SMAs)
2. one-way shape memory effect (1-WE)
3. two-way shape memory effect (2-WE)
4. superelasticity (SE)
5. nitriding atmosphere
6. dense plasma focus (DPF)
7. mather
8. thermal relaxation
9. scanning electron microscopy (SEM)
10. field emission scanning electron microscope (FESEM)
11. energy dispersive spectrometry (EDS)
12. X-ray diffraction (XRD)
13. gauge length
14. saturated calomel electrode (SCE)
15. open circuit potential (OCP)
16. X-ray mapping
17. direct current-potentiodynamic polarization (DC-PDP)

مراجع

1. Jin S, Zhang Y, Wang Q, Zhang D, Zhang S. Influence of TiN coating on the biocompatibility of medical NiTi alloy. Colloids Surf B Biointerfaces 2013;101:3439. http://dx.doi.org/10.1016/j.colsurfb.2012.06.029
2. K. Otsuka and C. M. Wayman. Shape memory materials. first publ. United Kingdom: Cambridge University Press; 1999.
3. Levintant N. Analysis of the mechanical and shape memory behaviour of nitrogen ion-implanted NiTi alloy. Vacuum. 2007;81(10):1283–7. https://doi.org/10.1016/j.vacuum.2007.01.058
4. Yetim AF, Yildiz F, Vangolu Y, Alsaran A, Celik A. Several plasma diffusion processes for improving wear properties of Ti6Al4V alloy. Wear. 2009;267(12):2179–85. https://doi.org/10.1016/j.wear.2009.04.005
5. Jin N, Yang Y, Luo X, Xia Z. Development of CVD Ti-containing films. Prog Mater Sci. 2013;58(8): 1490–533. http://dx.doi.org/10.1016/j.pmatsci.2013.07.001
6. Kucharski S, Levintant-Zayonts N, Luckner J. Mechanical response of nitrogen ion implanted NiTi shape memory alloy. Mater Des. 2014;56:671–9.
7. Starosvetsky D, Gotman I. Corrosion behavior of titanium nitride coated ni-ti shape memory surgical alloy. Biomaterials. 2001;22(13):1853–9.
8. Cheng Y, Zheng YF. Surface characterization and electrochemical studies of biomedical NiTi alloy coated with TiN by PIIID. Mater Sci Eng A. 2006; 438–440:1146–9.
9. Kashaev N, Stock HR, Mayr P. Assessment of the application potential of the intensified glow discharge for industrial plasma nitriding of Ti-6Al-4V. Surf Coatings Technol. 2005;200(1-4 SPEC. ISS.):502–6.
10. Hassan M, Qayyum A, Ahmad R, Rawat RS, Lee P, Hassan SM, et al. Dense plasma focus ion-based titanium nitride coating on titanium. Nucl Instruments Methods Phys Res Sect B Beam Interact with Mater Atoms. 2009;267(11):1911–7.

http://dx.doi.org/10.1016/j.nimb.2009.03.102
11. Alexeeva OK, Fateev VN. Application of the magnetron sputtering for nanostructured electrocatalysts synthesis. Int J Hydrogen Energy. 2016;41(5):3373–86. http://dx.doi.org/10.1016/j.ijhydene.2015.12.147
12. Firouzabadi SS, Naderi M, Dehghani K, Mahboubi F. Effect of nitrogen flow ratio on nano-mechanical properties of tantalum nitride thin film. J Alloys Compd. 2017; 719: 63–70. http://dx.doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.05.159
13. Ahmad M, Akel M, Al-Hawat S. Sn/Pb ratio variation in spherical structures deposited on silicon surface using plasma focus. Heliyon. 2023;9(6): e17098. https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2023.e17098
14. Faré S, Lecis N, Vedani M, Silipigni A, Favoino P. Properties of nitrided layers formed during plasma nitriding of commercially pure Ti and Ti-6Al-4V alloy. Surf Coatings Technol. 2012;206(8–9):2287–92. http://dx.doi.org/10.1016/j.surfcoat.2011.10.006
15. Rodriguez GP, Herranz G, Romero A. Solar gas nitriding of Ti6Al4V alloy. Appl Surf Sci . 2013; 283: 445–52. http://dx.doi.org/10.1016/j.apsusc.2013.06.128
16. Yilbas BS, Sahin AZ, Al-Garni AZ, Said SAM, Ahmed Z, Abdulaleem BJ, et al. Plasma nitriding of Ti-6Al-4V alloy to improve some tribological properties. Surf Coatings Technol. 1996;80(3):287–92.
17. Kyzioł K, Kaczmarek Ł, Brzezinka G, Kyzioł A. Structure, characterization and cytotoxicity study on plasma surface modified Ti-6Al-4V and γ-TiAl alloys. Chem Eng J. 2014;240:516–26.
18. Rahman M, Hashmi MSJ. Saddle field fast atom beam source: A new low pressure plasma nitriding method for a alloy Ti-6Al-4V. Thin Solid Films. 2006;515(1):129–34.
19. Man HC, Zhao NQ, Cui ZD. Surface morphology of a laser surface nitrided and etched Ti-6Al-4V alloy. Surf Coatings Technol. 2005;192(2–3):341–6.
20. Şerban VA, Roşu RA, Bucur AI, Pascu DR. Deposition of titanium nitride layers by electric arc-reactive plasma spraying method. Appl Surf Sci. 2013;265:245–9.
21. Weerasinghe VM, West DRF, De Damborenea J. Laser surface nitriding of titanium and a titanium alloy. J Mater Process Technol. 1996;58(1):79–86.
22. Liu J, Lin M, Hsu M, Li U. Effect of nitriding surface treatment on the corrosion resistance of dental nickel–titanium files in 5. 25 % sodium hypochlorite solution. J Alloy Compd J. 2009;475:789–93.
23. Cheng Y, Zheng YF. Surface characterization and mechanical property of TiN/Ti-coated NiTi alloy by PIIID. Surf Coatings Technol. 2007;201(15):6869–73.
24. Rahman M, Reid I, Duggan P, Dowling DP, Hughes G, Hashmi MSJ. Structural and tribological properties of the plasma nitrided Ti-alloy biomaterials: Influence of the treatment temperature. Surf Coatings Technol. 2007;201(9-11 SPEC. ISS.): 4865–72.
25. Li H, Cui Z, Li Z, Zhu S, Yang X. Surface modification by gas nitriding for improving cavitation erosion resistance of CP-Ti. Appl Surf Sci. 2014;298:164–70. http://dx.doi.org/10.1016/j.apsusc.2014.01.152
26. Maleki-Ghaleh H, Khalil-Allafi J, Sadeghpour-Motlagh M, Shakeri MS, Masoudfar S, Farrokhi A, et al. Effect of surface modification by nitrogen ion implantation on the electrochemical and cellular behaviors of super-elastic NiTi shape memory alloy. J Mater Sci Mater Med. 2014;25(12):2605–17.
27. Pérez P. Influence of nitriding on the oxidation behaviour of titanium alloys at 700 °C. Surf Coatings Technol. 2005;191(2–3):293–302.
28. Vasylyev MA, Chenakin SP, Yatsenko LF. Nitridation of Ti-6Al-4V alloy under ultrasonic impact treatment in liquid nitrogen. Acta Mater. 2012;60(17):6223–33. http://dx.doi.org/10.1016/j.actamat.2012.08.006
29. Mcmahon RE, Ma J, Verkhoturov S V, Munoz-pinto D, Karaman I, Rubitschek F, et al. A comparative study of the cytotoxicity and corrosion resistance of nickel–titanium and titanium–niobium shape memory alloys. Acta Biomater. 2012;8:2863–70.
30. Zheng YF, Huang BM, Zhang JX, Zhao LC. The microstructure and linear superelasticity of cold-drawn TiNi alloy. Mater Sci Eng A. 2000;279(1–2): 25–35.
31. Khalil-allafi J, Dlouhy A, Eggeler G. Ni 4 Ti 3 - precipitation during aging of NiTi shape memory alloys and its influence on martensitic phase transformations. Acta Mater. 2002;50:4255–74.
32. Abbasi-Chianeh V, Khalil-Allafi J. Influence of applying external stress during aging on martensitic transformation and the superelastic behavior of a Ni-rich NiTi alloy. Mater Sci Eng A . 2011;528 (15): 5060–5. http://dx.doi.org/10.1016/j.msea.2011.03.029
33. Kazemi-Choobi K, Khalil-Allafi J, Abbasi-Chianeh V. Investigation of the recovery and recrystallization processes of Ni 50.9Ti 49.1 shape memory wires using in situ electrical resistance measurement. Mater Sci Eng A. 2012;551:122–7. http://dx.doi.org/10.1016/j.msea.2012.04.106
34. Ghabchi A, Khalil-Allafi J, Liu XW, Söderberg O, Turunen E, Hannula S-P. Effect of aging and solution annealing on transformation and deformation mechanism of super-elastic Ni50.9%-Ti alloy in nano- scale. ESOMAT. 2009;02009.
35. Shabalovskaya S, Anderegg J, Van Humbeeck J. Critical overview of Nitinol surfaces and their modifications for medical applications. Acta Biomater. 2008;4(3):447–67.
36. Cheng Y, Zheng YF. Effect of N 2 / Ar gas flow ratio on the deposition of TiN / Ti coatings on NiTi shape

memory alloy by PIIID. Mater Lett. 2006;60:2243–7.
37. Cheng H, Wen Y. Correlation between process parameters , microstructure and hardness of titanium nitride films by chemical vapor deposition. Surf Coat Technol. 2004;179(03):103–9.
38. Wang J, Liu M. Study on the tribological properties of hard films deposited on biomedical NiTi alloy. Mater Chem Phys. 2011;129(1–2):40–5. http://dx.doi.org/10.1016/j.matchemphys.2011.03.051
39. Yildiz F, Alsaran A. Multi-pass scratch test behavior of modified layer formed during plasma nitriding. Tribiology Int . 2010;43(8):1472–8. http://dx.doi.org/10.1016/j.triboint.2010.02.005
40. Rajan ST, Das M, Arockiarajan A. In vitro biocompatibility and degradation assessment of tantalum oxide coated Mg alloy as biodegradable implants. J Alloys Compd. 2022;905(10):164272.
41. Corona-Gomez J, Sandhi KK, Yang Q. Wear and corrosion behaviour of nanocrystalline TaN, ZrN, and TaZrN coatings deposited on biomedical grade CoCrMo alloy. J Mech Behav Biomed Mater. 2022; 130(January).
42. Zheng CY, Nie FL, Zheng YF, Cheng Y, Wei SC, Valiev RZ. Enhanced in vitro biocompatibility of ultrafine-grained biomedical NiTi alloy with microporous surface. Appl Surf Sci. 2011;257(21): 9086–93. http://dx.doi.org/10.1016/j.apsusc.2011.05.105
43. Sathish S, Geetha M, Pandey ND, Richard C, Asokamani R. Studies on the corrosion and wear behavior of the laser nitrided biomedical titanium and its alloys. Mater Sci Eng C . 2010;30(3):376–82. http://dx.doi.org/10.1016/j.msec.2009.12.004