



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.



تأثیر اتمسفر بر خواص ساختاری و مکانیکی پوشش تیتانیم-نیتريد لایه نشانی شده روی آلیاژ حافظه دار نیکل-تیتانیم به روش پلاسمای فوکوس از نوع مدر

مهدیه سلطانی پور*^{ID} و جعفر خلیل علافی^{ID}

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

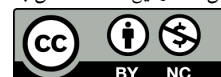
مقدمه و اهداف: آلیاژهای نیکل-تیتانیم سختی و خواص تریبولوژیکی ضعیفی دارند. در به کارگیری این آلیاژها برای کاربردهای پزشکی نظیر اتصالات مصنوعی مفصل استخوان‌ها، احتمال شل شدن ناشی از سایش وجود دارد. با ایجاد پوشش‌هایی نظیر تیتانیم نیتريد می‌توان سختی، مقاومت سایشی و خوردگی سطوح را افزایش داد. تمرکز اصلی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

مواد و روش‌ها: این مطالعه، استفاده مؤثر از روش پلاسمای فوکوس چگال را برای رسوب پوشش‌های نیتريد 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 نیترواسیون در شرایط ذکر شده، باعث افزایش سختی نمونه‌ها شده است. سختی متوسط در نمونه‌های 0.5N2-7 و 0.25N2-7 به ترتیب نزدیک به ۴۵۹ HV و ۴۱۰/۵ HV به دست 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 به ترتیب ۹۱/۰ μm و ۷۵/۱ μm به دست 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 نیتريد، خواص ساختاری، رفتار خوردگی.



۱- مقدمه

آلیاژهای حافظه‌دار^۱، 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 چند درصدی را تحمل کند و سپس با حرارت دادن به شکل اولیه خود بازگردد، این پدیده "حافظه‌داری یک‌طرفه"^۲ نام دارد. در "حافظه‌داری دوطرفه"^۳، آلیاژ به‌گونه‌ای تربیت می‌شود که هم‌شکل اولیه و هم‌شکل ثانویه خود را به خاطر می‌سپارد. از این رو 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"^۴ 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).

از آنجایی که 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 نیتريد 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 هرتری بین دو سطح در حال تماس کاسته می‌شود. تنش تماسی هرتری، 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. از آنجایی که 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 ۲-۵ nm 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، سمی 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 نیتريد (TiN) انجام می‌گیرد. تیتانیم نیتريد

توسط ورق‌های سنباده‌زنی از جنس کاربید سیلیکون با مش‌های ۱۰۰ تا ۵۰۰۰ صورت گرفت و پولیش نهایی با پودر آلومینای گاما $0.5 \mu\text{m}$ خلوص بالا، انجام گرفت تا سطحی براق و آینه‌ای بدون خش ایجاد شود. سپس نمونه‌ها به ترتیب در استون، اتانول و آب مقطر به مدت ۱۵ دقیقه تحت عملیات تمیزکاری و چربی‌زدایی التراسونیک قرار گرفته و در دمای محیط خشک شدند.

۲-۲- فرایند پوشش‌دهی

در این پژوهش از دستگاه پلاسمای فوکوس^۶ کم انرژی نوع مدر^۷ واقع در دانشگاه صنعتی سهند استفاده شده است. این دستگاه با یک خازن منفرد ($30/5 \mu\text{F}$ ، 10 kV) تقویت می‌شود و ظرفیت القای مغناطیسی سیستم در حدود $197 \pm 3 \text{ nHz}$ است. پارامترهای فنی این دستگاه شامل ولتاژ اعمال شده 8 kV ، بیشینه انرژی ورودی $1/5 \text{ kJ}$ و جریان تخلیه $100/8 \pm 7 \text{ kA}$ است. در این پژوهش از کپسول‌های گاز نیتروژن با خلوص $99/9\%$ و آرگون (خلوص $99/9\%$)، با فشار کاری بهینه 2 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، آب‌بندی شده است که می‌توان برای دست‌یابی به داخل محفظه از آن استفاده نمود. ورودی دیگر توسط پیچ‌سر پلاستیکی آب‌بندی شده 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 بسته شده است که الکترودهای کاتدی و آنودی را در بردارد. الکتروده استوانه‌ای مرکزی یعنی آند از جنس تیتانیم با خلوص $99/99\%$ درصد بوده و ارتفاع آن از پایه، 80 میلی‌متر و شعاع آن 18 میلی‌متر است که توسط شش الکتروده استوانه‌ای از جنس برنج و ارتفاع 80 میلی‌متر و شعاع 6 میلی‌متر احاطه شده است.

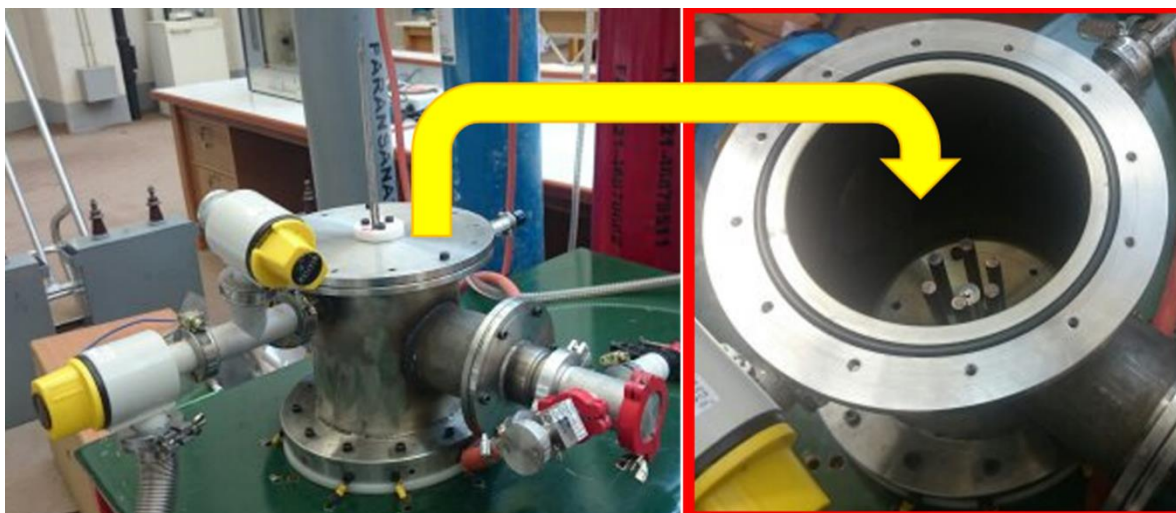
(TiN) ماده مناسبی برای تماس با خون بشمار می‌رود. به‌طوری‌که میزان مرگ‌ومیر سلول‌ها در سطح آن نسبت به آلیاژ بدون پوشش NiTi کمتر است. در سطح این پوشش، زبری بیشتر و قابلیت ترشوندگی بهتری مشاهده شده است که تکثیر و چسبندگی غضروف را افزایش می‌دهد، منجر به افزایش جذب سطحی نیز می‌گردد که چسبندگی سلول‌های استخوانی 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-نیتريد لایه‌نشانی شده 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 نیتروژن بر خواص مکانیکی و رفتار خوردگی پوشش‌های TiN لایه‌نشانی شده 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 $12/8$ و ضخامت 1 میلی‌متر)، با ترکیب $49/2$ درصد اتمی تیتانیم و $50/8$ درصد اتمی نیکل از یک میله با استفاده از برش سیمی تهیه شدند و سپس تحت عملیات آماده‌سازی سطحی قرار گرفتند. عملیات سنباده‌زنی



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

دوم در فاصله ۸ سانتی متر، نمونه سوم در فاصله ۷ سانتی متری از آند قرار گرفتند و با زاویه صفر درجه نسبت به محور آند توسط پلاسمای تولیدشده، نیتride 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 می-شود و گاز مورد نظر تازه وارد محفظه می-شود تا از میزان ناخالصی ها کاسته شود. در جدول (۱) خلاصه ای از شرایط عملیات نمونه های پوشش دهی شده و کدگذاری نمونه ها، آمده است. در این پژوهش، به تأثیر فاصله آند-زیرلایه و اتمسفر نیترواسیون (میزان گاز کندوپاش کننده) بر خواص پوشش های لایه نشانی شده پرداخته شده است. افزایش بیش از حد میزان گاز کندوپاش کننده (آرگون) به تشکیل لایه های ضخیم و ناپایدار منجر می-شود. این درحالی است که میزان خیلی کم گاز کندوپاش کننده به پوشش دهی ناکافی سطح، منجر می-شود (۱۱ و ۱۲). به علاوه سطح زیرلایه قبل از رسیدن مواد کندوپاش شده، با بمباران یون های پلاسمایی، گرم می-شود. قابل ذکر است که بسته به نوع زیرلایه و فاصله ی آند-زیرلایه، احتمال ذوب سطحی زیرلایه وجود دارد. آرامش حرارتی^۸ چند میکروثانیه پس از پایان رسیدن یون های پلاسمایی صورت می-گیرد. مواد کندوپاش شده در طول یا پس از آرامش حرارتی به سطح گرم زیرلایه می-رسند. در فاصله نزدیک از آند، مواد کندوپاش شده با

در پایه، آند توسط تیوب شیشه ای نسوز به طور الکتریکی عایق شده است. ارتفاع این تیوب شیشه ای ۵۰ میلی متر و ضخامت آن ۲ میلی متر است، ارتفاع مؤثر نسوز ۱۵ میلی متر است. آند توسط ۸ کابل مسی به شکاف جرقه متصل است.

در طراحی این دستگاه از یک شاتر استفاده می-شود که مابین آند و نمونه قرار دارد و تا زمان رسیدن به بهترین پینچ، مانع برخورد ذرات یونیزه شده به نمونه می-گردد. جهت شروع فرایند نیتروژن دهی پلاسمای، ابتدا محفظه تخلیه تا فشار ۰/۰۴ mbar با استفاده از پمپ توربینی چرخنده، خلأ می-شود. از آنجایی که 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 می-شود، این درحالی است که شاتر مابین نمونه و آند قرار گرفته و مانع برخورد ذرات یونیزه-شده به نمونه می-شود. حدود پنج دقیقه کندوپاش قبلی توسط گاز آرگون اعمال می-شود تا سطح الکترودها از آلودگی ها و اکسیدها زدوده شوند و شرایط معین و یکسان برای هر نمونه به دست آید. بعد از تخلیه محفظه و اعمال خلأ، گاز مورد نظر وارد محفظه می-شود، با تغییر هم زمان ولتاژ و فشار گاز ورودی، بهترین حالت برای رسیدن به پینچ عالی، فشار ۲ mbar و ولتاژ ۸ kV به دست آمد. دو ترکیب گاز مختلف در این پژوهش به کار برده شده است. نمونه اول در فاصله ۹ سانتی متر، نمونه

جدول ۱- کدگذاری نمونه‌های پوشش‌دهی شده و شرایط عملیات نمونه‌های پوشش‌دهی شده 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

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^۱، برای تعیین درصد وزنی و درصد اتمی عناصر به کار گرفته شده است. طیف آنالیز عنصری از سطح برای نشان دادن حضور عناصر (صرفاً کیفی) و نقشه توزیع عنصری به منظور 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 دیفرآکتومتر^{۱۲} مدل D8 ADVANCE-BRUKER AXS ساخت کشور آلمان استفاده شده است. در این دستگاه از طیف Cu-K α با طول موج ۱/۵۴۰۵۶ آنکستروم استفاده شد. طول موج مزبور در شرایط ولتاژ ۴۰ KeV و جریان ۴۰ mA حاصل شد. این آزمون با سرعت روبش ۰/۵°/min در محدوده زاویه‌ای ۲θ در محدوده ۳۰ تا ۱۰۰ درجه انجام شد.

۲-۴- بررسی رفتار سوپراالاستیسیته و خواص مکانیکی

برای بررسی رفتار سوپراالاستیک از آزمون کشش با دستگاه کشش مدل Gotech-AI-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

تأخیر کمتری مواجه می‌شوند. لذا، فاصله آند-زیرلایه بر ساختار سطح و اندازه ذرات لایه‌نشانی شده تأثیر می‌گذارد. همچنین، دمای زیرلایه گرم‌شده توسط یون‌های پلازما 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 پوشش‌دهی شده از میکروسکوپ نوری نوع BX51M ساخت کشور Olympus کشور ژاپن استفاده شد. به منظور 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 لایه‌نشانی، 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}،

ادامه، آزمون پتانسیودینامیک برای حصول منحنی پلاریزاسیون آندی با سرعت روبش 1 mV/sec ، در محدوده 200 mV کمتر از پتانسیل خوردگی تا گستره ترانس پاسیو یا حفره‌ای شدن در دمای 37°C صورت گرفت.

۳- نتایج و بحث

۳-۱- بررسی ماکروسکوپی سطح پوشش

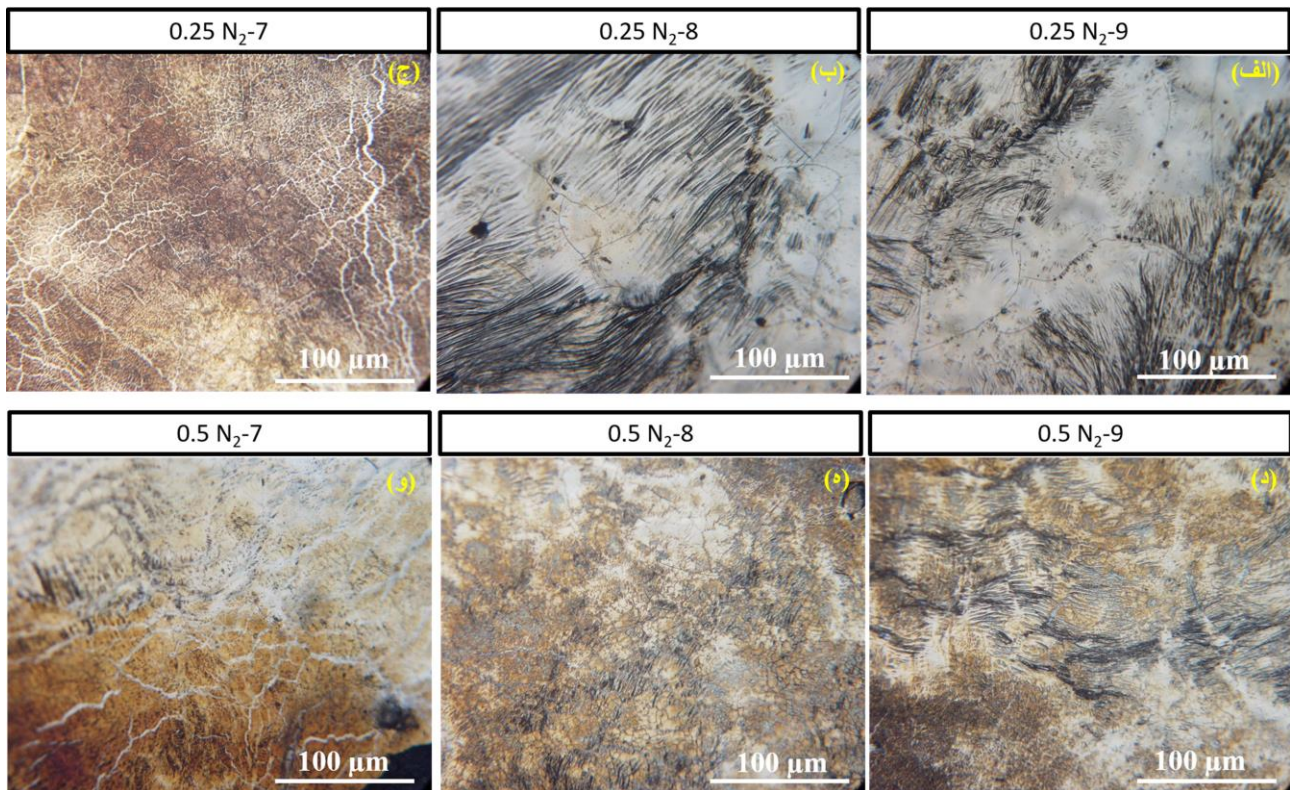
تصاویر میکروسکوپی نوری از سطح پوشش تیتانیم نیترید پوشش‌دهی‌شده در شرایط متفاوت در شکل (۲) نشان داده شده است. تفاوت واضح در تصاویر ماکروسکوپی نمونه‌های NiTi پس از پوشش‌دهی، رنگ نمونه است. بعد از فرایند پوشش‌دهی، رنگ نمونه‌ها از نقره‌ای به طلایی تغییر پیدا می‌کند. رنگ طلایی ناشی از حضور فاز TiN است که در ادامه توسط پراش پرتو ایکس (XRD) تأیید شده است. نمونه $0.25 \text{ N}_2\text{-9}$ ، 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 $0.5 \text{ N}_2\text{-7}$ 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 افزوده می‌شود. مطابق گزارش‌های محققین، رنگ سطح TiN_x به مقدار نیتروژن بستگی دارد: رنگ زرد طلایی نشان‌دهنده تشکیل فاز استوکیومتری TiN است. اگر $X < 1$ باشد، سطح متمایل به خاکستری و چنانچه $X > 1$ 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).

است. اندازه‌گیری میکروسختی ویکرز نمونه‌های حاوی پوشش TiN و نمونه بدون پوشش توسط دستگاه LECO مدل M-400-GI ساخت کشور ژاپن، تحت بار اعمالی 10 gf و زمان 10 sec انجام گرفت. فرورونده، هرم الماسه‌ای قائم‌الزاویه‌ای است که زاویه بین دو وجه آن، 136° است. عدد سختی ثبت‌شده، میانگین پنج سختی‌سنجی انجام‌شده در نواحی متفاوت از سطح پوشش‌ها است. طوری که 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 به وسیله 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 الکتروود انجام می‌شود. لذا یک پیل الکتروشیمیایی تهیه شد که در آن، الکتروود کار نمونه آزمایشی، الکتروود مخالف فویل پلاتین خالص با مساحت کافی و الکتروود 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 الکتروولیت قرار می‌گیرد، کاملاً مساوی و در حدود 0.3 cm^2 باشد. آزمون در محلول شبیه‌سازی‌شده با بدن یعنی محلول قابل تزریق (انفوزیون) استریل در بسته‌بندی استاندارد به مقدار ثابت 150 cc و در دمای بدن یعنی $37 \pm 0.5^\circ \text{C}$ انجام شد. جهت ثابت نگه‌داشتن دمای الکتروولیت، سلول آزمایش روی یک حمام آب قرار گرفت. ابتدا دمای محلول درون حمام آب به 37°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 37°C ، به منظور پایداری پتانسیل خوردگی قرار گرفتند. بعد از گذر این مدت‌زمان، دستگاه پتانسیواستات / گالوانواستات روشن و به مدت 600 sec ، با سرعت روبش 1 mV/sec ، پتانسیل مدار باز^{۱۵} بر حسب زمان ثبت شد. در



شکل ۲- تصاویر میکروسکوپی نوری از سطح پوشش تیتانیوم نیترید در شرایط متفاوت: ردیف اول نمونه‌های پوشش‌دهی شده در اتمسفر با نسبت گازهای ورودی $N_2/N_2+Ar=0.25$ و ردیف دوم نمونه‌های پوشش‌دهی شده در اتمسفر با نسبت گازهای ورودی $N_2/N_2+Ar=0.5$ را نشان می‌دهد. از راست به چپ به ترتیب فاصله زیرلایه تا آند از ۹ به ۷ cm کاهش پیدا کرده است.

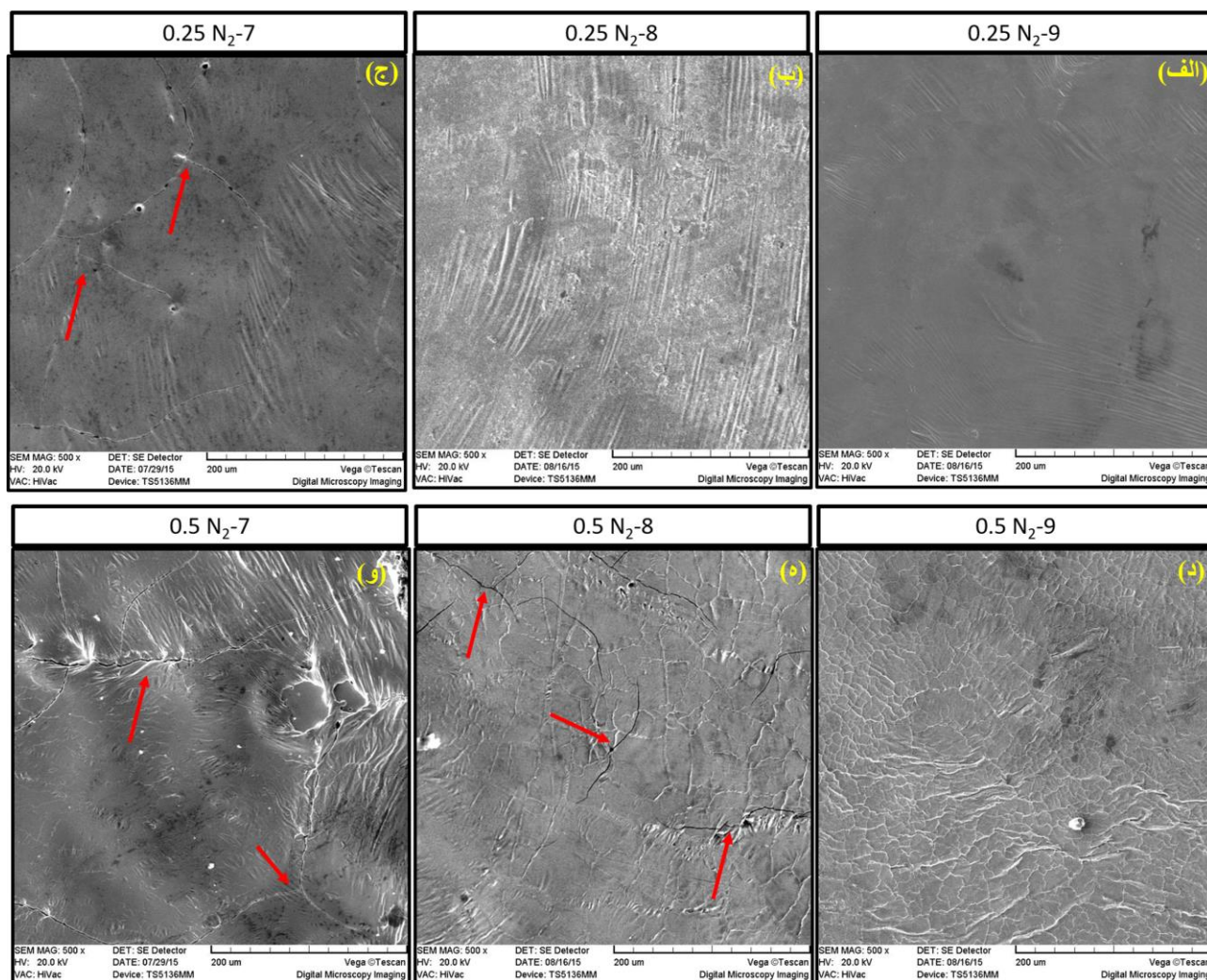
۲-۳- بررسی ساختار سطحی پوشش

سطوح نمونه‌های پوشش‌دهی شده، توسط میکروسکوپ الکترونی روبشی مورد بررسی و ارزیابی قرار گرفت. تصاویر از سطح نمونه‌های پوشش‌دهی شده 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 پوشش‌دهی شده 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

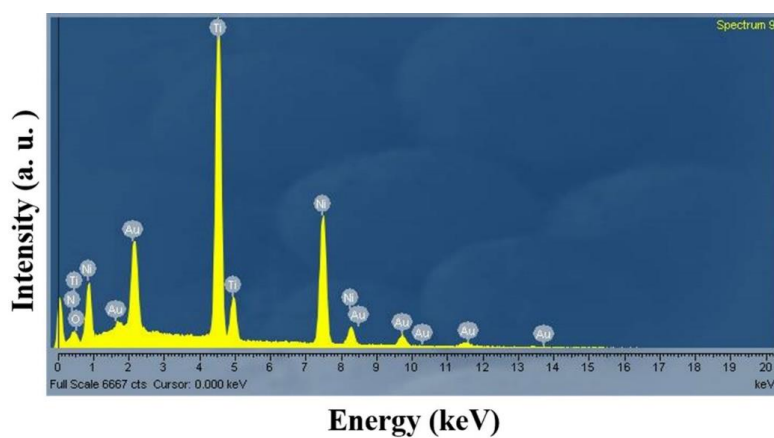
تنش‌های باقی‌مانده منجر به توسعه ترک، خرد شدن پوشش و تغییرات شکلی نیز می‌گردد. این ترک‌ها مکان‌های فعال برای جوانه‌زنی حفره در حضور یون کلر و تغییر شکل ناسازگار می‌باشند (۱۹ و ۲۰). همچنین که مشاهده می‌شود، $(N_2/N_2+Ar=0.25)$ ترک‌های کمتری در تصاویر ردیف اول نسبت به تصاویر ردیف دوم در شکل (۳) مشاهده 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 0.5 N2-7 در شکل (۴) نشان داده شده است. از آنجایی که پوشش تشکیل یافته بسیار



شکل ۳- تصاویر میکروسکوپی الکترونی از سطح پوشش تیتانیوم نیتريد تشکیل شده در شرایط متفاوت لایه نشانی: ردیف اول نمونه های پوشش دهی شده در اتمسفر با نسبت گازهای ورودی $N_2/N_2+Ar=0.25$ و ردیف دوم نمونه های پوشش دهی شده در اتمسفر با نسبت گازهای ورودی $N_2/N_2+Ar=0.5$ را نشان می دهد. از راست به چپ به ترتیب فاصله زیر لایه تا آند از ۹ به ۷ cm کاهش پیدا کرده است.



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

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 تیتانیومی می‌شود و میزان تیتانیم موجود در سطح پوشش بیشتر است.

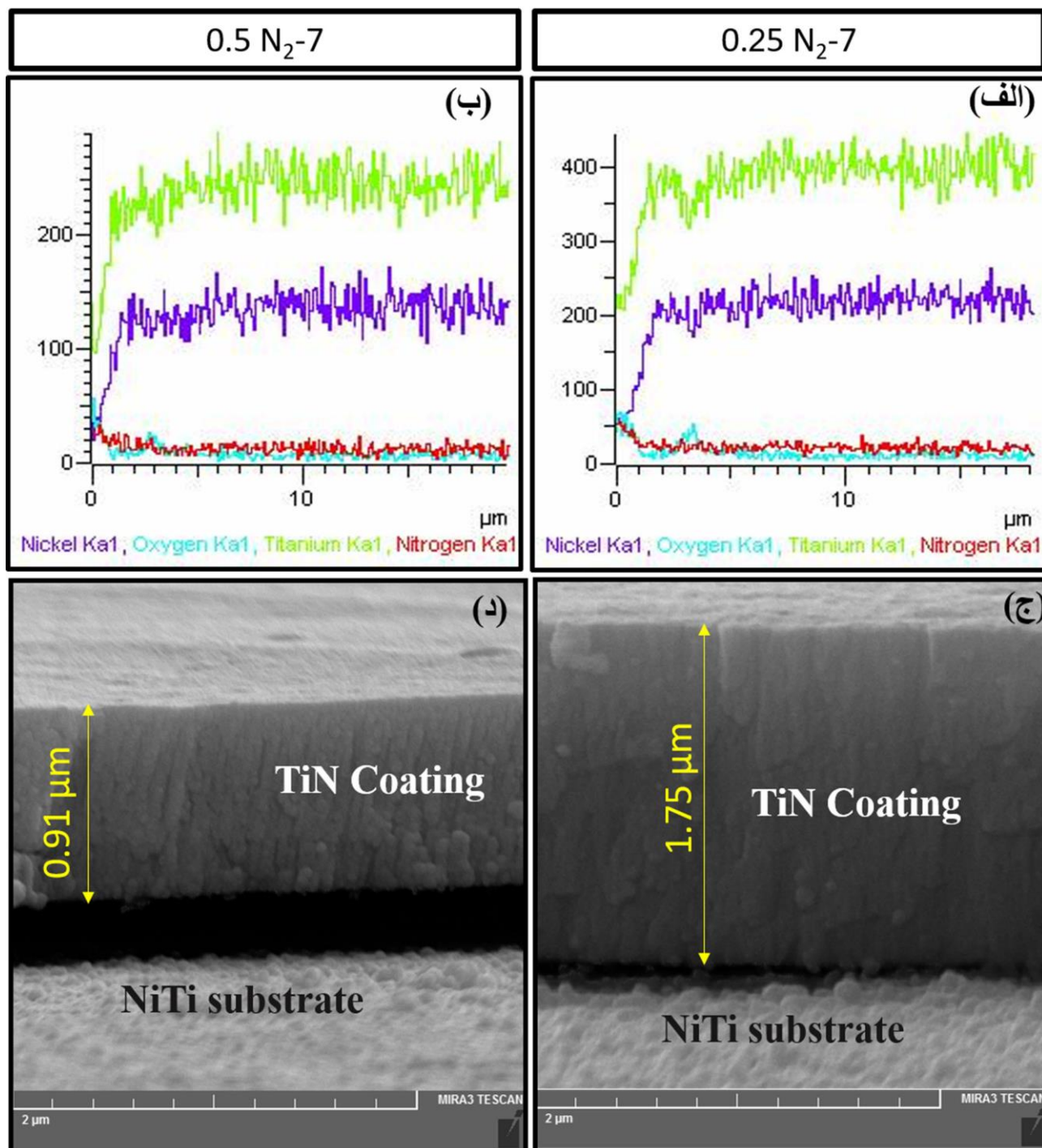
۳-۴- پراش پرتو ایکس

الگوهای پراش پرتو ایکس زیرلایه NiTi و نمونه‌های 0.25 N2-7 و 0.5 N2-7 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 نیتريد آن، جدا کرد و نیز از آنجایی که لایه‌های نیتريدی 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 0.5 N2-7 نسبت به نمونه 0.25 N2-7 پهن‌تر است؛ یعنی میزان تنش/کرنش در نمونه 0.5 N2-7 نسبت به نمونه 0.25 N2-7 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 بزرگنمایی شده، 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 0.5 N2-7 نسبت به نمونه 0.25 N2-7 افزایش چشمگیری یافته است. فاز Ti_4Ni_2O ناشی از واکنش لایه نیتريدی با مقادیر بسیار

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 نیتريدی در سطح پوشش است. حضور پیک‌های تیتانیم و نیتروژن نشان‌دهنده تشکیل پوشش TiN است (۲۲).

اسکن خطی تغییرات عناصر Ni, Ti, N و O توسط EDS از مقطع دو نمونه 0.25 N2-7 و 0.5 N2-7 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 0.25 N2-7 حدود ۱/۸ و در نمونه 0.5 N2-7 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 0.25 N2-7 و 0.5 N2-7 در قسمت (ج) و (د) شکل (۵) نشان داده شده است. ضخامت پوشش برای دو نمونه 0.25 N2-7 و 0.5 N2-7، 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 0.25 N2-7 با مقادیر بیشتر گاز آرگون در محفظه به افزایش ضخامت پوشش منجر گردیده است.

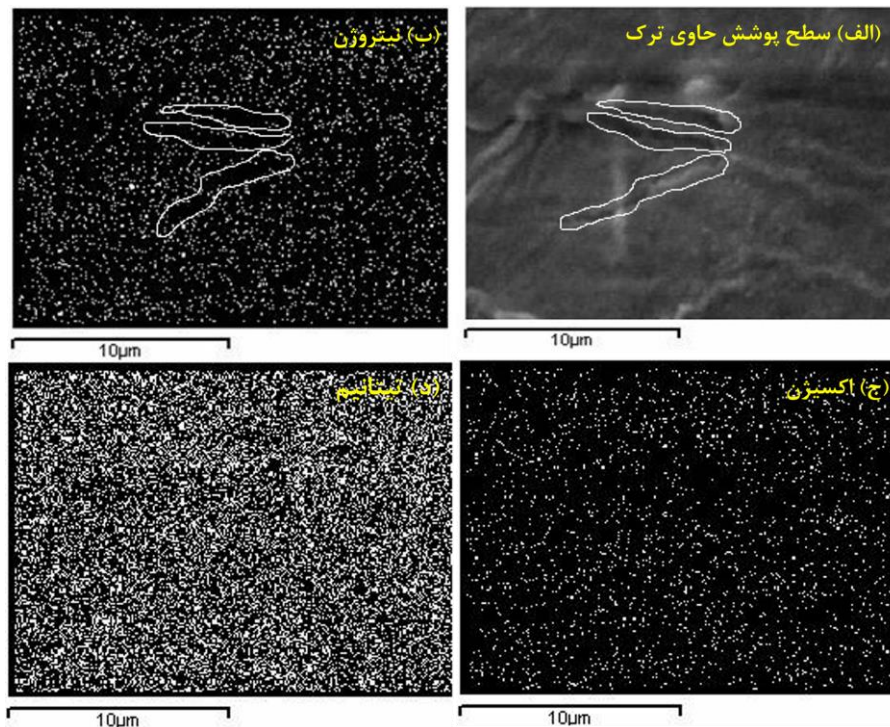
نقشه توزیع عنصری به‌منظور مطالعه نحوه توزیع عناصر انجام شد. نقشه توزیع عنصری توسط پرتو ایکس^۶ از نمونه 0.25 N2-7 در شکل (۶) نشان داده شده است. برای ایجاد خواص سطحی یکسان، باید عناصر به‌صورت یکنواخت در سطح پخش شوند. در این شکل، نقاط سفید رنگ نشانگر حضور عنصر نام برده شده در سطح پوشش است. با توجه به شکل (۶) می‌توان پی برد که در سطح، عناصر اکسیژن و تیتانیم توزیع یکنواختی



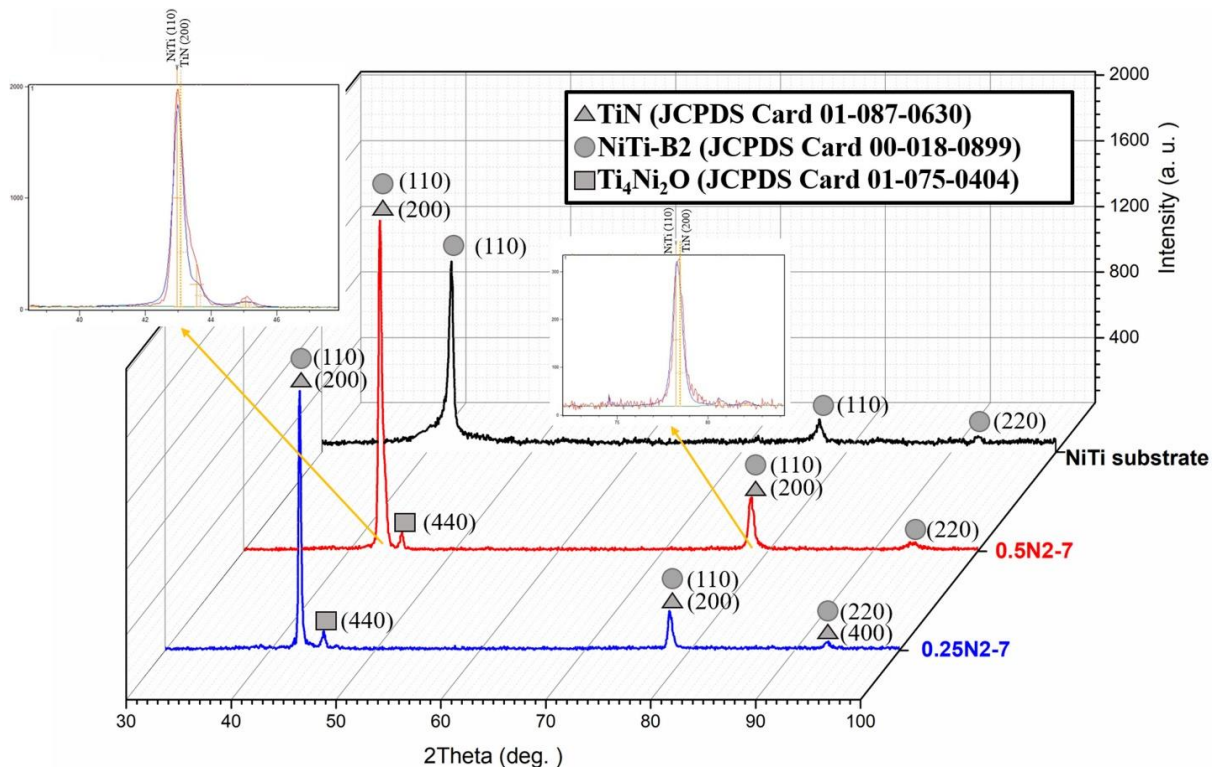
شکل ۵- اسکن خطی تغییرات عناصر به دست آمده توسط EDS از نمونه‌های مقطعی (الف) 0.25 N₂-7، (ب) 0.5 N₂-7 و تصاویر FESEM از مقطع عرضی نمونه‌های (ج) 0.25 N₂-7، (د) 0.5 N₂-7

کم اکسیژن در محفظه نیتروژن‌دهی است. همواره مقداری اکسیژن در نمونه پوشش‌دهی شده وجود دارد، نه تنها به این علت که اکسیژن حتی در خلأهای اعمالی وجود دارد بلکه به

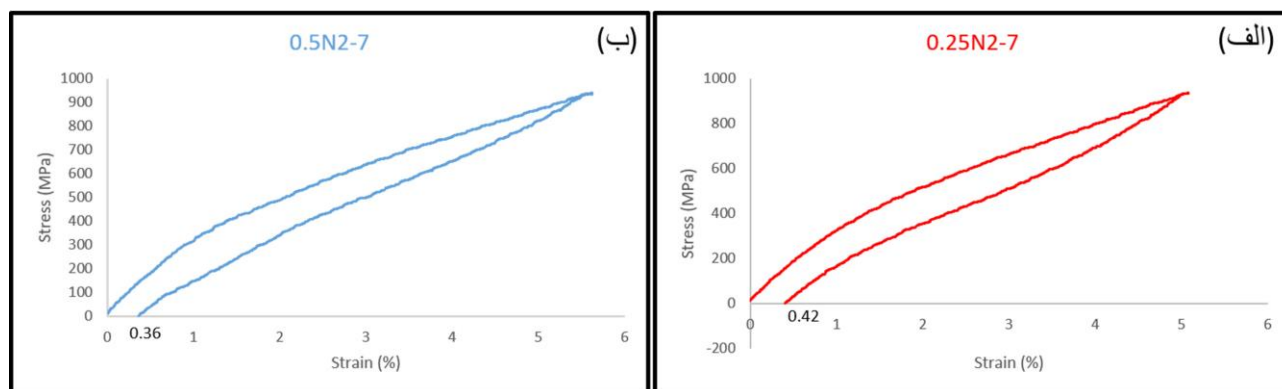
این دلیل که فرایند رسوب‌دهی به روش پلاسمای فوکوس چگال سبب می‌شود که دمای نمونه افزایش پیدا کند و لذا آسیب‌های تشعشعی منجر به ترغیب اکسیداسیون گردد (۲۷ و ۲۸).



شکل ۶- الف) تصویر SEM از سطح پوشش حاوی ترک در نمونه ۰.۲۵ N2-7، خطوط سفید محل ترک در سطح را نشان می‌دهد
(ب) نقشه توزیع عنصر نیتروژن و تهی سازی نیتروژن در نواحی حاوی ترک (خطوط سفید رسم شده) (ج) نقشه توزیع عنصر اکسیژن و
(د) نقشه توزیع عنصر تیتانیم.



شکل ۷- الگوی پراش پرتو ایکس از زیرلایه NiTi و نمونه‌های ۰.۵ N2-7 و ۰.۲۵ N2-7

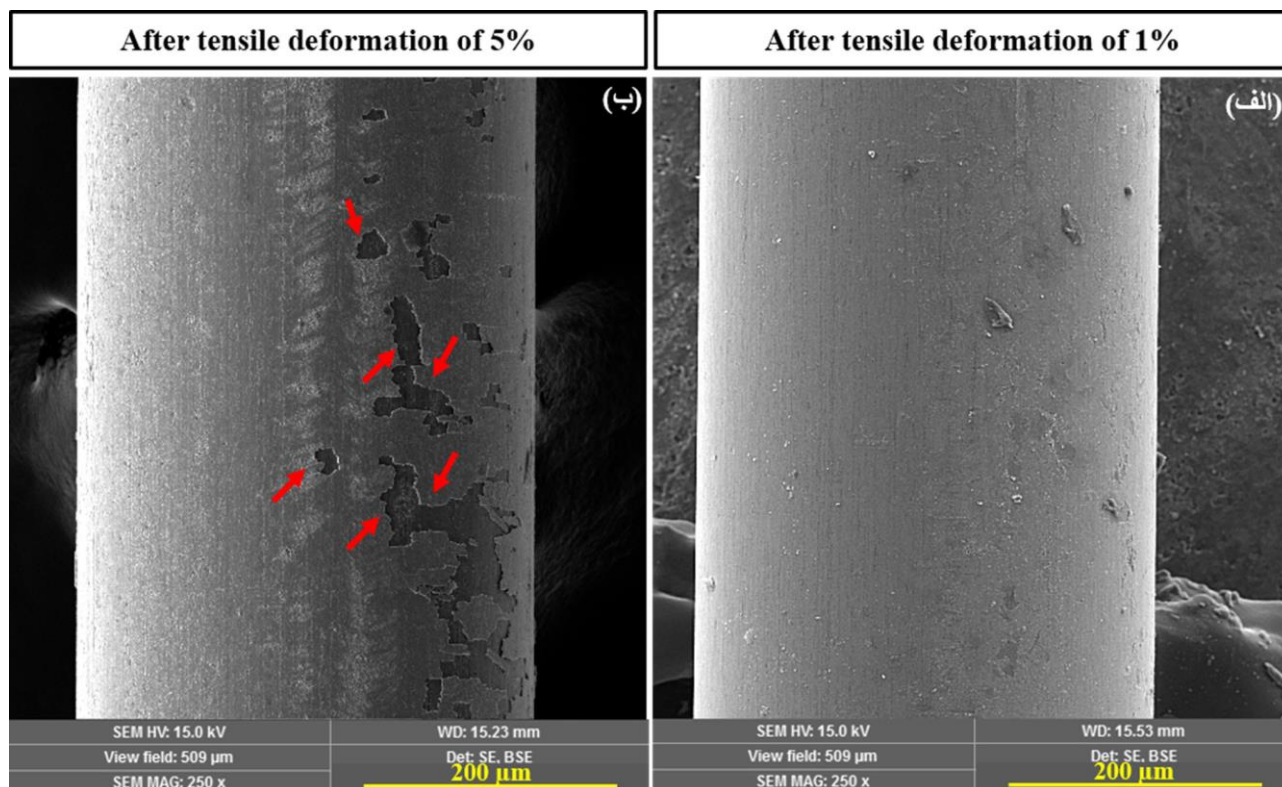


شکل ۸- منحنی های تنش- کرنش برای نمونه های (الف) 0.25 N2-7، (ب) 0.5 N2-7.

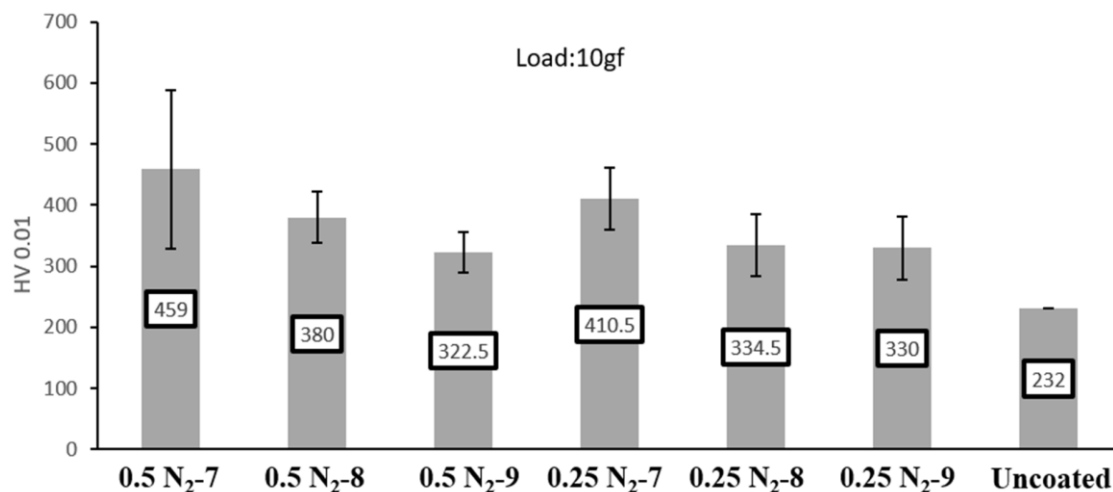
۳-۵- بررسی رفتار سوپرالاستیسیته و خواص مکانیکی

تاکنون به انتخاب روش های اصلاح سطح آلیاژهای NiTi توجه بسیار کم شده است. لذا سطح اصلاح شده، ممکن است برای طراحی رفتار سوپرالاستیک عمل نکند. در این پژوهش نشان داده شده است که رفتار سوپرالاستیسیته در نمونه های پوشش دهی شده وجود دارد. وقتی آلیاژ NiTi در فاز آستنیتی باشد، در اثر باربرداری به شکل اولیه خود بازمی شود، به این اثر "سوپرالاستیسیته" گویند (۲). شکل (۸)، منحنی های تنش-کرنش تا کرنش ۵٪ را برای دو نمونه 0.25 N2-7 و 0.5 N2-7 نشان می دهد. در تأیید کار محققین، کرنش ۵٪ به عنوانی نیمی از حداکثر کرنش شکست، در نمونه ها کشش اعمال شد (۲۹). همچنان که در این شکل مشاهده می شود، منحنی های تنش-کرنش نمونه های لایه نشانی شده، رفتار سوپرالاستیک خطی از خود نشان می دهند. عدم وجود پلاتو تنش در این منحنی ها به دلیل اثرات کار سرد در نمونه های دریافتی است. بر اساس تحقیقات انجام شده توسط ژنگ و همکاران (۳۰)، بازیابی کرنش در نمونه های کار سرد شده NiTi، می تواند ناشی از حرکت برگشت پذیر میکرو دوقلوها در نوارهای ریزساختاری باشد. نکته مهم این که می توان با عملیات حرارتی سیم های NiTi در دماها و زمان های مشخص به کمترین میزان کرنش باقی مانده در آلیاژ NiTi رسید؛ زیرا در طول عملیات آنیل، چگالی نابجایی ها کاهش یافته و رسوبات شبه پایدار Ni_4Ti_3 تشکیل می شوند. تشکیل این رسوبات شبه پایدار به رفتار سوپرالاستیک آلیاژ کمک می کنند

(۳۳-۳۱). لازم به ذکر است که قابچی و همکاران (۳۴)، در سیم های کار سرد شده NiTi، بعد از آنیل در دمای $450^{\circ}C$ به مدت ۳۰ min کرنش باقی مانده 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 می دهد. همچنان که مشاهده می شود، در کرنش های زیاد (۵٪) بعد از اعمال کرنش، پوشش روی سطح در طول کشش، پاره شده است اما در کرنش های کم (۱٪)، پوشش ها به خوبی زیرلایه را همراهی می کنند. به طوری که ترکی روی سطح مشاهده نمی شود. بررسی ها نشان می دهد که در صورت حفظ یکپارچگی سطح در حین کرنش، پوشش های تشکیل شده می توانند به صورت مؤثری از انتشار یون های 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 نمونه ها در شکل (۱۰) نشان داده شده است. همچنان که مشاهده می شود سختی های متفاوتی در سطح هر یک از نمونه های پوشش دهی شده، نمایان شده است. سختی TiN به صورت ناهمسانگرد است و عواملی نظیر ترکیب شیمیایی سطح، عیوب، اندازه دانه، تنش های باقیمانده و بافت ماده بر سختی آن تأثیرگذار است. با افزایش میزان نیتروژن در محفظه و افزایش تنش های فشاری، سختی در سطح افزایش یافته است (۳۶ و ۳۷). به همین علت در فاصله ثابت از آند، نمونه های لایه نشانی شده در اتمسفر با نسبت $N_2/N_2+Ar=0.5$



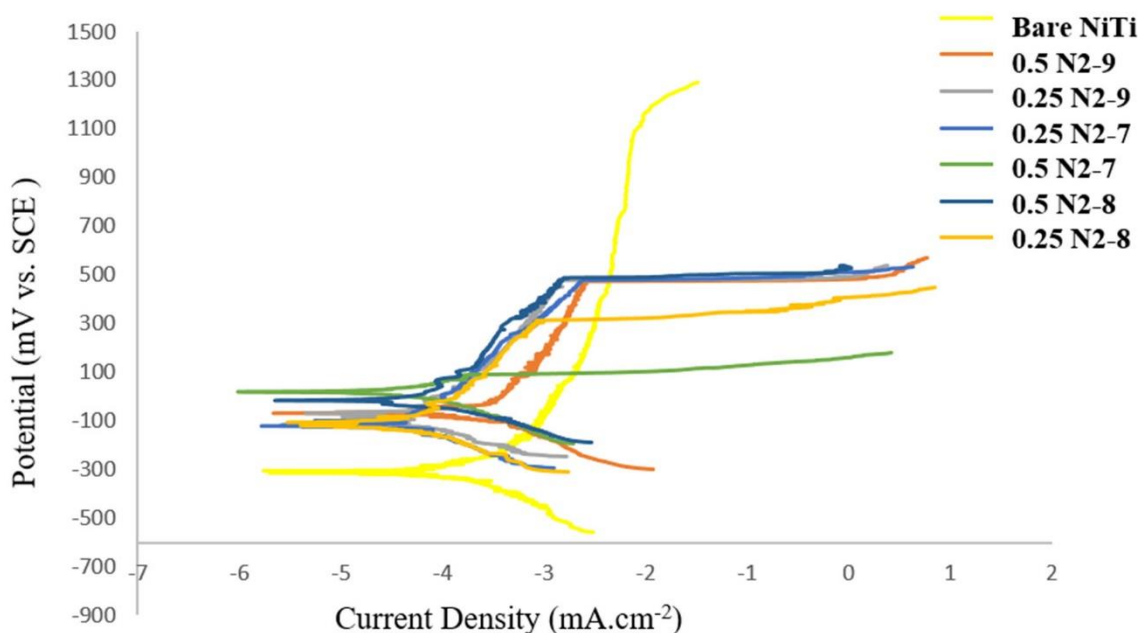
شکل ۹- تصویر SEM از نمونه 0.5N2-7 بعد از اعمال کرنش به میزان (الف) ۱٪ و (ب) ۵٪.



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

از سختی بالاتری نسبت به نمونه‌هایی پوشش‌دهی شده با نسبت ۰/۲۵ هستند. لازم به ذکر است به علت ضخامت کم لایه TiN، مقادیر میکروسختی به دست آمده به شدت تحت تأثیر زیرلایه نرم قرار گرفته است. با این حال تأثیر سخت‌گردانی پوشش‌های

روی آلیاژ NiTi به وضوح روشن است که منجر به بهبود مقاومت سایشی آلیاژ می‌گردد. این افزایش سختی در نمونه‌های پوشش‌دهی شده 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 پوشش های TiN در محلول رینگر و در دمای ۳۷°C.

جدول ۲- نتایج آنالیز پلاریزاسیون پتانسیودینامیک در محلول رینگر و در دمای ۳۷°C برای نمونه های پوشش دهی شده 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
7.76×10^{-5}	123/17	99/20	1167/90	-314/09	Bare NiTi
4.07×10^{-5}	132/35	67/32	87/71	16/71	0.5 N2-7
2.34×10^{-5}	93/78	82/24	484/68	-17/32	0.5 N2-8
2.09×10^{-4}	146/37	267/59	460/65	-70/35	0.5 N2-9
3.55×10^{-5}	147/05	196/64	481/36	-117/64	0.25 N2-7
3.98×10^{-5}	123/44	162/61	305/80	-121/20	0.25 N2-8
2.95×10^{-4}	121/90	274/89	478/19	-80/81	0.25 N2-9

۳-۶- بررسی رفتار خوردگی

است: شاخه کاتدی برای نمونه های پوشش دهی شده و نمونه بدون پوشش، مشابه است. از آنجایی که اختلاف قابل توجهی در شاخه آندی نمونه ها وجود دارد، لذا رفتار خوردگی تحت تأثیر فرایند پوشش دهی قرار گرفته است. پتانسیل خوردگی نشان دهنده نیروی محرکه لازم برای شروع تخریب خوردگی ماده در یک محیط خورنده است، هرچه مقدار پتانسیل

آزمون پلاریزاسیون پتانسیودینامیک جریان مستقیم^{۱۷} به منظور به دست آوردن درک بیشتری از رفتار خوردگی پوشش ها انجام گرفت. نمودارهای پلاریزاسیون نمونه NiTi و پوشش های مختلف اندازه گیری شده در محلول رینگر در شکل (۱۱) و نتایج حاصل در جدول (۲) نشان داده شده است. چنانچه نمایان

به طوری که در پتانسیل $87/71 \text{ mV vs. SCE}$ دچار شکست شده است. یعنی سطح این نمونه مستعد خوردگی حفره دار شدن است. با مقایسه رفتار خوردگی در دو نمونه 0.5N2-7 و 0.25N2-7 با فاصله ثابت 7cm از آند، آنالیز پتانسیودینامیک نشان داد که عملیات نیتروژن دهی در محیط با آرگون بیشتر، باعث افزایش ضخامت پوشش و در نتیجه بهبود رفتار خوردگی در نمونه 0.25N2-7 شده است.

۴- نتیجه گیری

نتایج این پژوهش به موارد زیر خلاصه می شود:

۱. پراش پرتو ایکس (XRD) نشان داد که نیتروژن دهی DPF بر سطح آلیاژ NiTi، منجر به تشکیل پوشش TiN در سطح نمونه ها شده است.
۲. بررسی ماکروسکوپی تصاویر نشان داد که بعد از فرایند پوشش دهی، رنگ نمونه ها از نقره ای به طلایی تغییر پیدا کرده است. شدت و میزان رنگ طلایی (حضور فاز TiN) با توجه به شرایط پوشش دهی متفاوت است.
۳. تصاویر میکروسکوپی الکترونی روبشی از سطح پوشش ها نشان داد که در سطح برخی پوشش ها، ریز ترک هایی وجود دارد که ناشی از اختلاف ضریب انبساط حرارتی پوشش TiN با زیر لایه NiTi است.
۴. تصاویر میکروسکوپی الکترونی روبشی از سطح پوشش ها نشان داد که فرایند نیتروژن دهی در محیط حاوی با نسبت کمتر نیتروژن، روش مؤثرتری برای جلوگیری از ترک و کنترل ریز ساختار است.
۵. آنالیز EDS خطی از نمونه های مقطعی نشان می دهد که یون های نیتروژن در جهت بالک، نفوذ کرده اند، لذا تهی سازی 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 می شود.
۷. آنالیز میکروسختی سنجی ویکرز نشان داد که عملیات

خوردگی بیشتر باشد، یعنی انرژی زیادی برای شروع خوردگی نیاز است (۴۰). پتانسیل خوردگی نمونه های پوشش دهی شده نسبت به زیر لایه NiTi، مثبت تر است. به عبارت دیگر از نمونه های پوشش دهی شده از دید ترمودینامیکی، تمایل کمتری به خوردگی در مقایسه با زیر لایه NiTi دارند. باید خوردگی را از دید سینتیکی بررسی کرد. چگالی جریان خوردگی (I_{corr}) متناسب با جریان الکترون ها در سطح در معرض خوردگی است (۴۱)؛ بنابراین هر چه چگالی جریان خوردگی بیشتر باشد، نرخ خوردگی بیشتر است و به محض شروع خوردگی، سریع تر خورده می شود (۴۲). مشاهده می شود که نمونه های 0.5N2-9 و 0.25N2-9 بیشترین چگالی جریان خوردگی را دارند به طوری که رفتار خوردگی این نمونه های 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 تشکیل شده کم است و لایه های TiN تشکیل شده روی سطح، کاملاً متراکم نیستند. قرارگیری این لایه ها نیتروژن به صورت متفرق و پراکنده، مسیری برای نفوذ عامل خورنده به سطح ایجاد کرده و آهنگ خوردگی افزایش می یابد (۲۲ و ۴۳). در مقابل، نمونه 0.5-N2-8 از کمترین چگالی جریان برخوردار است. علت این رفتار، لایه نشانی پوشش TiN به صورت متراکم تر در سطح و حضور نیتروژن به اندازه کافی در محفظه برای تشکیل TiN است. این نمونه رفتار خوردگی بهتری را نسبت به دیگر نمونه های لایه نشانی شده 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 می شود، این لایه پسیو بیشترین دوام را داشته است. به طوری که در پتانسیل حدود $1167/9 \text{ mV vs. SCE}$ دچار شکست می شود و در نتیجه هیچ خوردگی حفره دار شدن در این محدوده رخ نمی دهد. اما نمونه 0.5N2-7 به شدت دچار افزایش نرخ خوردگی شده است.

تضاد منافع

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

سهم نویسندگان

مهدیه سلطانعلی پور: طراحی و ایده‌پردازی مطالعه، جمع‌آوری داده‌ها، تحلیل و تفسیر داده‌ها، اعتبارسنجی نتایج، نوشتن مقاله.
جعفر خلیل علافی: طراحی و ایده‌پردازی مطالعه، اعتبارسنجی نتایج، مدیریت منابع، راهنمایی پروژه.

نیترواسیون در شرایط ذکر شده، 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 ۰.۲۵N۲-۷ نسبت به نمونه ۰.۵N۲-۷ شده است.

تشکر و سپاسگزاری

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

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 PHID. *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. *Tribology 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>