

## مطالعه تأثیر کاشت یون نیتروژن بر روی نانو ساختار و ویژگی سختی لایه‌های نازک

زیر کونیوم انباشت شده بر روی زیر لایه‌های فولاد زنگ‌نزن ۳۰۴

INC29-1152

مریم کریمی<sup>۱</sup>، علیرضا گرائیلی<sup>۱\*</sup>، خاطره بهمن پور<sup>۲</sup><sup>۱</sup> پژوهشکده فیزیک و شتابگرها، پژوهشگاه علوم و فنون هسته‌ای، ۳۴۸۶-۱۱۳۶۵، تهران - ایران<sup>۲</sup> مرکز تحقیقات فیزیک پلاسما، دانشگاه آزاد اسلامی، واحد علوم و تحقیقات، ۶۷۸-۱۴۶۶۵ تهران، ایران

## چکیده:

یکی از روش‌های رایج برای بهبود و تغییر خصوصیات ساختاری، سایشی و خوردگی، ایجاد لایه نازک و مقاوم به وسیله فرآیند کاشت یون است. در این فرآیند با استفاده از شتاب‌دهنده‌ها، یون‌های مختلف را به صورت جانشینی و یا بین‌نشینی در سطح قطعات فلزی و یا غیرفلزی قرار می‌دهند. در این مقاله تلاش شده است خواص ساختاری و همچنین خواص مکانیکی (سختی) پوشش‌های زیرکونیوم لایه‌نشانی شده با روش پوشش‌دهی یونی بر روی فولاد زنگ‌نزن ۳۰۴ که با یون‌های نیتروژن کاشت شده‌اند، مورد بررسی قرار بگیرد. به این منظور پوششی از زیرکونیوم به ضخامت ۱۰۰ نانومتر بر روی فولاد زنگ‌نزن ۳۰۴ به روش تبخیر با باریکه الکترونی انباشت شده است. عملیات کاشت یون نیتروژن در دمای 400 K و دوز  $5 \times 10^{17} \text{ N}^+ \text{ cm}^{-2}$  در انرژی‌های 10 keV، 20، 40 و 80 انجام شد. بررسی بلورنگاری و آزمون سختی‌سنجی برای نمونه‌های مختلف انجام شد. همبستگی میان نتایج آزمون با در نظر گرفتن افزایش میزان انرژی کاشت، انرژی بهینه 40 keV را برای ساخت نمونه با بالاترین میزان سختی معرفی کرد.

کلیدواژه‌ها: لایه نازک زیرکونیوم، کاشت یون، سختی، فولاد زنگ نزن

**Influence of nitrogen ion implantation on the nanostructure and Hardness of Zr/304 stainless steel substrates**

Maryam Karimi, Alireza Grayeli \*, Khater Bahmnpour

Physics and Accelerators Research School, Nuclear Science &amp; Technology Research Institute, P.O.BOX: 11365-3486., Tehran, Iran.

Plasma Physics Research Center, Science &amp; Research Branch, Islamic Azad University, P. O. Box: 14665-678, Tehran, Iran.

**Abstract:**

One of the common methods to improve and change the structural, wear and corrosion characteristics is to create a thin and resistant layer by means of the ion implantation process. In this process, by using accelerators, various ions are substituted or interspersed on the surface of metal or non-metal parts. In this article, an attempt has been made to investigate the structural properties as well as the mechanical properties (hardness) of zirconium coatings applied by ion plating on 304 stainless steel that have been implanted with nitrogen. For this purpose, a coating of zirconium with a thickness of 100 nm has been deposited on 304 stainless steels by electron beam evaporation method. Nitrogen ion implantation was performed at a temperature of 400 K and a dose of  $5 \times 10^{17} \text{ N}^+ \text{ cm}^{-2}$  at energies of 10, 20, 40 and 80 keV. Crystallography and hardness tests were done for different samples. The correlation between the test results, taking into account the increase in the implantation energy, introduced the optimal energy of 40 keV to make the sample with the highest degree of hardness.

**Keywords:** Zr thin film, Ion implantation, Hardness, Stainless steel.

## ۱. مقدمه

استفاده از لایه‌های نازک به منظور حفاظت از دیرباز مورد توجه انسان‌ها بوده است. امروزه بسیاری از قطعات مدرن و پیچیده الکترونیکی و اپتیکی به صورت لایه‌نازک ساخته می‌شوند. نیتريد زیرکونیوم ( $ZrN$ ) با ساختار مکعبی یک سرامیک طلايي رنگ با خواص مکانیکی، الکتریکی و اپتیکی بسیار جالب است که لایه‌نازک آن در دهه اخیر بسیار مورد توجه قرار گرفته است. لایه‌نازک  $ZrN$  به عنوان یک پوشش سخت و مقاوم به سایش و خوردگی در صنایع مختلف کاربرد بسیار دارد [۱-۳].

زیرکونیوم طبیعی شامل ۵ ایزوتوپ می‌باشد. ۱۵ ایزوتوپ دیگر نیز از این عنصر شناخته شده است. زیرکونیوم تجاری حاوی ۱ تا ۳ درصد هافنیم است. هافنیم به همراه زیرکونیوم دیده می‌شود و هافنیم از زیرکونیوم در نیروگاه‌های اتمی بازیافت می‌شود. در حال حاضر زیرکونیوم و آلیاژهای آن، ماده اصلی برای پوشش میله‌های سوخت هسته‌ای در اکثر نیروگاه‌های اتمی هستند. این در رابطه با سطح خوب مقاومت آن‌ها در برابر انواع خوردگی و سطح مقطع اندک برخورد آن‌ها با نوترون‌های حرارتی است. با این حال با توجه به کاربرد گسترده زیرکونیوم در صنایع مختلف از جمله صنعت هسته‌ای، تحقیقات برای بهینه کردن شرایط کاری این عنصر ادامه دارد. [۴-۵]. در این تحقیق از شتابگر کاشت یون برای ساخت لایه نازک نیتريد زیرکونیوم بر روی زیرلایه‌های فولاد SS304 استفاده شده و خواص ساختاری و فیزیکی آن به صورت تابعی از انرژی کاشت بررسی شده است.

## ۲. روش کار

زیرلایه‌هایی از جنس فولاد زنگ نزن ۳۰۴ در ابعاد  $20 \times 20 \times 2 \text{ mm}^2$  و ضخامت  $0.7 \mu\text{m}$  میلی‌متر برش داده شدند. سپس نمونه‌ها به روش اولتراسونیک در استون ( $\text{CH}_3\text{COCH}_3$ ) و سپس اتانول ( $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ) تمیز شدند. لایه‌های نازک زیرکونیوم با ضخامت ۱۰۰ نانومتر بر روی زیرلایه‌های فولادی با روش تبخیر با باریکه الکترونی در دمای اتاق انباشت شدند. دستگاه لایه‌نشانی مورد استفاده ( $\text{A19A3Edwards}$ ، انگلیس) با فشار پایه  $2 \times 10^{-7} \text{ mbar}$  می‌باشد. کاشت یون نیتروژن نمونه‌ها در دمای  $400^\circ\text{C}$  و دوز  $5 \times 10^{17} \text{ N}^+/\text{cm}^2$  و در چهار انرژی مختلف ۱۰، ۲۰، ۴۰ و ۸۰ keV انجام شد. ساختار کریستالوگرافی نمونه‌های تولید شده توسط آنالیز XRD و با استفاده از دستگاه مدل STOE STADI MP Diffractometer و سختی نمونه‌های لایه‌نشانی شده روی SS304 به وسیله میکروسختی‌سنجی ویکرز انجام شد. برای اعمال نیرو از وزنه ۲۵g، که نیرویی معادل  $10^{-4} \text{ N}$  را روی سطح وارد می‌کند، استفاده شد.

### ۱-۲ نتایج:

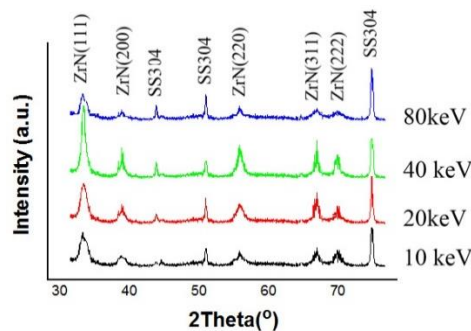
نمودارهای XRD مربوط به نمونه بدون پوشش و نمونه‌هایی که با انرژی‌های مختلف کاشت پوشش داده شده‌اند در شکل ۱ نشان داده شده است. همان‌طور که انتظار می‌رفت سه پیک آهن مربوط به فولاد ۳۰۴ به عنوان پیک‌های زیرلایه در طیف نمونه‌ها مشاهده می‌شود. پیک‌های نیتريد زیرکونیوم، در نمونه تولید شده با فرآیند کاشت با انرژی ۱۰ keV مشاهده می‌شود. همان‌طور که مشخص است، صفحه (۱۱۱) بیشترین شدت را دارد در نتیجه آرایش ترجیحی در فیلم متعلق به این صفحه می‌باشد. در این نمونه، نیتريد زیرکونیوم در صفحات (۲۰۰)، (۲۲۰)، (۳۱۱) و نیز قابل مشاهده است.

با افزایش انرژی کاشت به ۲۰ keV، شدت پیک متعلق به نیتريد زیرکونیوم در صفحات (۱۱۱) افزایش داشته است و در بقیه صفحات نیتريد زیرکونیوم نیز، این افزایش مشاهده می‌شود. همچنین با افزایش انرژی کاشت به مقدار ۴۰ keV شدت پیک متعلق به صفحه ترجیحی (۱۱۱) افزایش داشته است. شدت پیک‌های مربوط به صفحات (۲۰۰)، (۲۲۰)، (۳۱۱) و (۲۲۲) همان‌طور که در شکل قابل مشاهده است، نسبت به نمونه قبل افزایش داشته است. با افزایش انرژی کاشت به عدد ۸۰ keV شدت پیک متعلق به صفحه (۱۱۱) نیتريد زیرکونیوم کاهش چشمگیری داشته است، همچنان که برای سایر پیک‌ها، کاهش شدت قابل مشاهده است. با مقایسه کلی پیک‌ها، این نکته استنباط می‌شود که با افزایش انرژی کاشت تا ۴۰ keV، شدت پیک نیتريد زیرکونیوم یا درجه کریستالیزه شدن افزایش یافته و برای انرژی ۴۰ keV به

بیشترین مقدار خود می‌رسد. حال آن که در انرژی بیشینه  $80\text{ keV}$  شدت پیک‌های نیتريد زيرکونيم کاهش می‌یابد و به کمترین مقدار خود می‌رسد و میزان کریستالیزه شدن نیز کاهش می‌یابد. با استفاده از قانون شرر<sup>۱</sup> و طرح پراش نمونه‌های مختلف، می‌توان اندازه دانه را محاسبه کرد:

$$d = \frac{k \lambda}{D \cos \theta} \quad (1)$$

$d$ : اندازه دانه،  $\lambda$ : طول موج،  $D$ : عرض نصف پیک ماکزیمم (FWHM)،  $\theta$ : زاویه براگ،  $k$ : مقدار ثابت  $0.9$  [۶]. نتایج محاسبه شده، اندازه دانه نمونه‌ها برای مقادیر مختلف انرژی کاشت در جدول ۱ آورده شده است. با افزایش انرژی کاشت تا  $40\text{ keV}$ ، اندازه دانه بزرگ‌تر می‌شود و برای لایه تولید شده در بالاترین انرژی کاشت که معادل  $80\text{ keV}$  می‌باشد، اندازه دانه کاهش یافته است.



شکل ۱. طیف بلورنگاری نمونه‌های مختلف تولید شده در انرژی‌های کاشت مختلف

جدول ۱ اندازه دانه محاسبه شده برای نمونه‌های کاشت شده در انرژی‌های مختلف برای صفحه (۱۱۱)

انرژی کاشت (keV)	۸۰	۴۰	۲۰	۱۰
اندازه دانه (nm)	۲۲	۷۶	۵۴	۲۸

نمونه‌های تولید شده در انرژی‌های مختلف کاشت، برای بررسی ویژگی‌های مکانیکی از جمله سختی سنجی مورد مطالعه قرار گرفتند. جدول ۲ اثر انرژی کاشت را بر روی سختی نمونه‌های تولید شده نشان می‌دهد. میزان سختی نمونه‌های لایه‌نشانی شده بر روی SS304 با استفاده از دستگاه میکرو سختی‌سنج ویکرز با دندان‌گذار هرمی اندازه‌گیری و با استفاده از رابطه زیر محاسبه شده است.

$$H_V = 2 \cos 22^\circ \frac{F}{l_v^2} = 1.854 \frac{F}{l_v^2} \text{ kg/mm}^2 \quad (2)$$

که در آن  $l_v$  قطر لوزی یا هرم اثر گذاشته شده و  $F$  جرم وزنه استفاده شده است [۱]. مقادیر اندازه‌گیری شده برای لایه‌ها تا زمانی قابل استناد است که میزان فرورفتگی دندان‌گذار حدود یک دهم یا کمتر از ضخامت لایه باشد تا میزان سختی زیر لایه بر سختی ترکیب لایه و زیر لایه مؤثر نباشد. با در نظر داشتن شرایط ثابت فرآیند در تمام نمونه‌ها، از یک وزنه  $25$  گرمی استفاده شد. همان‌طور که از اطلاعات جدول ۲ مشاهده می‌شود با افزایش میزان انرژی کاشت، سختی افزایش و سپس کاهش می‌یابد. با افزایش انرژی کاشت تا  $40\text{ keV}$ ، در ابتدا سختی افزایش یافته و برای بیشینه انرژی کاشت یعنی  $80\text{ keV}$ ، میزان سختی نمونه کاهش یافته است.

جدول ۲ اثر مقدار انرژی کاشت در سختی نمونه‌های تولید شده

انرژی کاشت (keV)	۸۰	۴۰	۲۰	۱۰
سختی لایه (Hv)	۴۱۷	۵۶۱	۴۵۴	۳۶۲

<sup>1</sup>Scherrer

## ۵. نتیجه‌گیری

در این مقاله لایه‌نشانی نیتريد زیرکونیوم بر روی زیرلایه فولاد به روش تبخیر با باریکه الکترونی و در ادامه با تغییر میزان انرژی، کاشت انجام گرفته و خواص ساختاری و فیزیکی آن مانند بلورنگاری و سختی سنجی مورد بررسی قرار گرفته است. همان‌گونه که از طیف XRD نمونه‌های ZrN/SS قابل مشاهده است، در این نمونه‌ها شاهد تشکیل فاز کریستالی ZrN با جهت رشد ترجیحی (۱۱۱) می‌باشیم که شدت پیک مربوط به این جهت با افزایش انرژی کاشت تا ۴۰keV افزایش می‌یابد و پس از آن با افزایش به ۸۰keV از میزان شدت آن کاسته می‌شود. سختی نمونه‌ها نیز به وسیله میکرو سختی‌سنج ویکرز اندازه‌گیری شد که با افزایش انرژی تا مقدار بهینه ۴۰keV سختی نمونه‌ها یک روند صعودی داشته و سپس کاهش پیدا کرده است. بیشینه مقدار سختی اندازه‌گیری شده معادل ۵۶۱Hv می‌باشد.

## ۶. مراجع

- [1] M. Ohring the material science of thin film Academic press , New York 1991 .
- [2] L. Eckertova, Physics of Thin Films Plenum Press, New York 1990.
- [3] H- Ma, J. -H. Huang, H. Chen, "A Study of Preferred Orientation of Vanadium Nitride and Zirconium Nitride Coatings on Silicon Prepared by Ion Beam Assisted Deposition", Surface and Coating Technology, Vol.133-134, pp. 289-294, 2010
- [4] W. Ensinger, K. Volz, M. Kiuchi, "Ion Beam-Assisted Deposition of Nitrides of the 4<sup>th</sup> Group of Transition Metals", Surface and Coating Technology, Vol.128-129, pp. 81-84, 2009
- [5] S. Horita, M. Kobayashi, H. Akahori, T. Hata, "Material Properties of ZrN Film on Silicon Prepared By Low-Energy Ion-Assisted Deposition", Surface and Coating Technology, Vol.66, pp.318-323, 2012
- [6] S. Niyomsoan, W. Grant, D. L. Olson, B. Mishra, Thin Solid Films 415 (2002) 187-194.