

## تأثیر کاشت یون نیتروژن بر روی ریز ساختار و بهبود مقاومت در برابر خوردگی تیتانیوم

سید مجید برقی\*

گروه فیزیک، دانشکده علوم دانشگاه آزاد اسلامی واحد کرج، کرج، ایران

علی شکوهی

مرکز تحقیقات فیزیک پلاسما، واحد علوم و تحقیقات، دانشگاه آزاد اسلامی، تهران، ایران

مجید مجتهدزاده لاریجانی

پژوهشکده کشاورزی، پزشکی و صنعتی - پژوهشگاه علوم و فنون هسته‌ای کرج، کرج، ایران

مهدی یاری

دانشکده مواد و متالورژی، واحد علوم و تحقیقات، دانشگاه آزاد اسلامی، تهران، ایران

### چکیده

در این پژوهش تأثیر کاشت یونهای نیتروژن بر روی ساختار سطح و مقاومت در برابر خوردگی فلز تیتانیوم مورد بررسی قرار گرفت. در این آزمایشات از یونهای نیتروژن با انرژی  $30\text{ keV}$  در دزهای بین  $5 \times 10^{16}\text{ ion/cm}^2$  تا  $5 \times 10^{18}\text{ ion/cm}^2$  استفاده گردید. از دستگاه XRD برای آنالیز فازی و بررسی ایجاد ساختارهای جدید بر اثر کاشت یون نیتروژن و از دستگاه AFM نیز برای مشاهده تغییرات زبری در سطح قبل و بعد از کاشت استفاده گردیده است. همچنین از دستگاه آنالیز خوردگی برای مقایسه مقاومت در برابر خوردگی فلز تیتانیوم قبل و بعد از کاشت یون استفاده شده است. نتایج نشان می‌دهد که کاشت یون نیتروژن تأثیر قابل توجهی در بهبود مقاومت در برابر خوردگی تیتانیوم دارد.

واژه‌های کلیدی: کاشت یون، خوردگی، تیتانیوم

\* عهده دار مکاتبات

## مقدمه

امروزه از تیتانیوم در کاربردهای که وزن کم به همراه خواص مکانیکی مناسب قطعات مورد نظر است، بطور گسترده‌ای استفاده می‌شود. <sup>(۱)</sup> فلز تیتانیوم بعلاوه داشتن خواص منحصر بفردی چون جرم حجمی کم، مدول الاستیسیته پایین، مقاومت کششی بالا و مقاومت در برابر خوردگی جایگاه ویژه‌ای در صنایع دارد. همچنین سازگاری بسیار خوب این فلز با بدن باعث شده است که در صنایع پزشکی نیز مورد توجه ویژه قرار بگیرد. <sup>(۲)</sup> با این وجود بهبود هر چه بیشتر خواص این فلز از علاقه مندیهای تعداد بیشماری از محققین در زمینه فیزیک سطح می‌باشد. یکی از روشهای بهبود خواص فلزات کاشت یون می‌باشد. تا کنون از یونهای کربن، نیتروژن و اکسیژن برای بهبود سطح این فلز استفاده شده است که در این بین کاشت یون نیتروژن بهترین نتایج در بهبود خواص سطحی تیتانیوم را داشته است. <sup>(۳و۴)</sup>

با کاشت نیتروژن در تیتانیوم می‌توان در سطح فلز نیتريد تیتانیوم تشکیل داد که با توجه به خاصیت مقاومت بالای این پیوند سرامیکی در برابر خوردگی میتوان مقاومت کلی سطح را در برابر خوردگی افزایش داد. <sup>(۵)</sup> هدف از این مقاله بررسی شرایط بهینه کاشت نیتروژن برای دسترسی به ساختار نیتريد تیتانیوم و همچنین مطالعه مقاومت در برابر خوردگی این فلز بعد از ایجاد این فاز می‌باشد.

## مواد و روشها

کاشت یون بر روی نمونه‌هایی از فلز تیتانیوم به مساحت تقریبی  $1\text{ cm}^2$  و ضخامت  $1\text{ mm}$  انجام شد. سطح نمونه‌ها قبل از کاشت تحت عملیات سمباده زنی قرار گرفته و سپس توسط خمیر الماس با اندازه دانه‌های یک میکرون تا حد امکان صیقل داده شده و به صورت آینه‌ای در آمدند. بمنظور بر طرف کردن آلودگی‌های مربوط به عملیات صیقل کاری، سطح نمونه‌ها با استن و الکل توسط دستگاه التراسونیک شستشو داده شده و برای خشک شدن داخل اجاق آزمایشگاهی تا  $100$  درجه سانتی‌گراد گرم شده و بعد از آن در داخل دستگاه کاشت یون قرار داده شدند. برای کاشت یون از دستگاه کاشت یون واقع در مرکز تحقیقات فیزیک پلاسما، واحد علوم و تحقیقات استفاده شد. عملیات کاشت یون توسط یونهای نیتروژن در دمای محیط با انرژی  $30\text{ keV}$  و تحت دزهای  $10^{17}$  تا  $5 \times 10^{18}\text{ ion/cm}^2$  صورت گرفته و زاویه یونهای کاشت شده و سطح تیتانیوم  $90^\circ$  بوده است. در جدول یک خلاصه‌ای از مشخصات کاشت یون بر روی نمونه‌های مختلف آورده شده است.

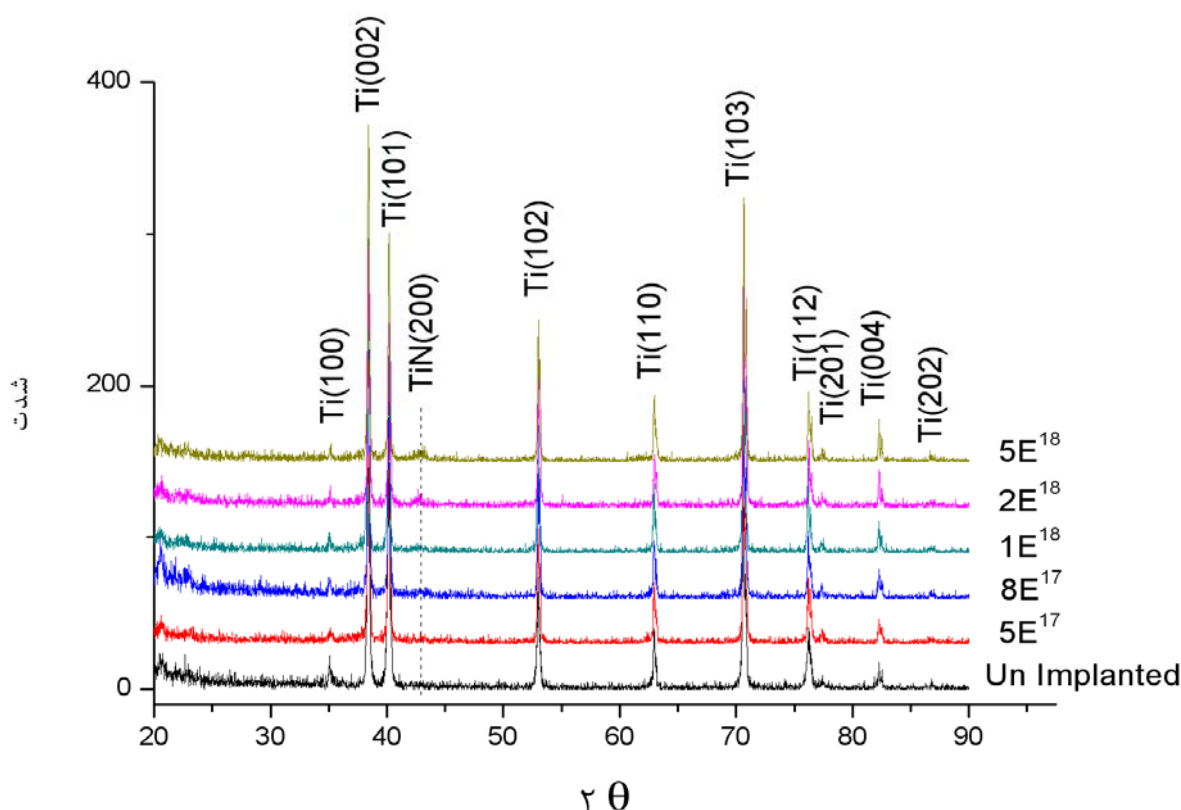
نمونه	دز $\text{ion/cm}^2$	چگالی جریان $\mu\text{A/cm}^2$	زمان $s$	$Pa$
یک	$5 \times 10^{17}$	۱۴۰	۶۰۰	$1 \times 10^{-3}$
دو	$8 \times 10^{17}$	۱۴۰	۹۲۰	$1 \times 10^{-3}$
سه	$1 \times 10^{18}$	۱۴۰	۱۱۵۰	$1 \times 10^{-3}$
چهار	$2 \times 10^{18}$	۱۴۰	۲۳۰۰	$1 \times 10^{-3}$
پنج	$5 \times 10^{18}$	۱۴۰	۶۰۰۰	$1 \times 10^{-3}$

جدول ۱- شرایط کاشت یون برای نمونه‌های مختلف

برای آنالیز فازی و بررسی ترکیبات ایجاد شده در نمونه‌های بعد از کاشت یون از دستگاه XRD (X'Pert) ساخت شرکت Philips و برای اندازه‌گیری زبری سطح و مطالعات ریخت شناسی از دستگاه AFM (Auto Prob CP) ساخت شرکت Park Scientific Instrument استفاده گردید. برای آنالیز XRD در کلیه نمونه‌ها گام زمانی ۱۵، گام اندازه  $0.02^\circ$  و چشمه اشعه ایکس از نوع  $\text{Cu}(K\alpha)$  در نظر گرفته شد. همچنین برای آنالیز AFM نیز از مد کاری تماسی و دامنه روبشی  $1\mu\text{m}^2$  برای تمام نمونه‌ها استفاده شد. آزمایشات خوردگی توسط دستگاه EG&G model 273A potentiostat و در محلول ۱ مولار اسید سولفوریک انجام شد. (۶ و ۷)

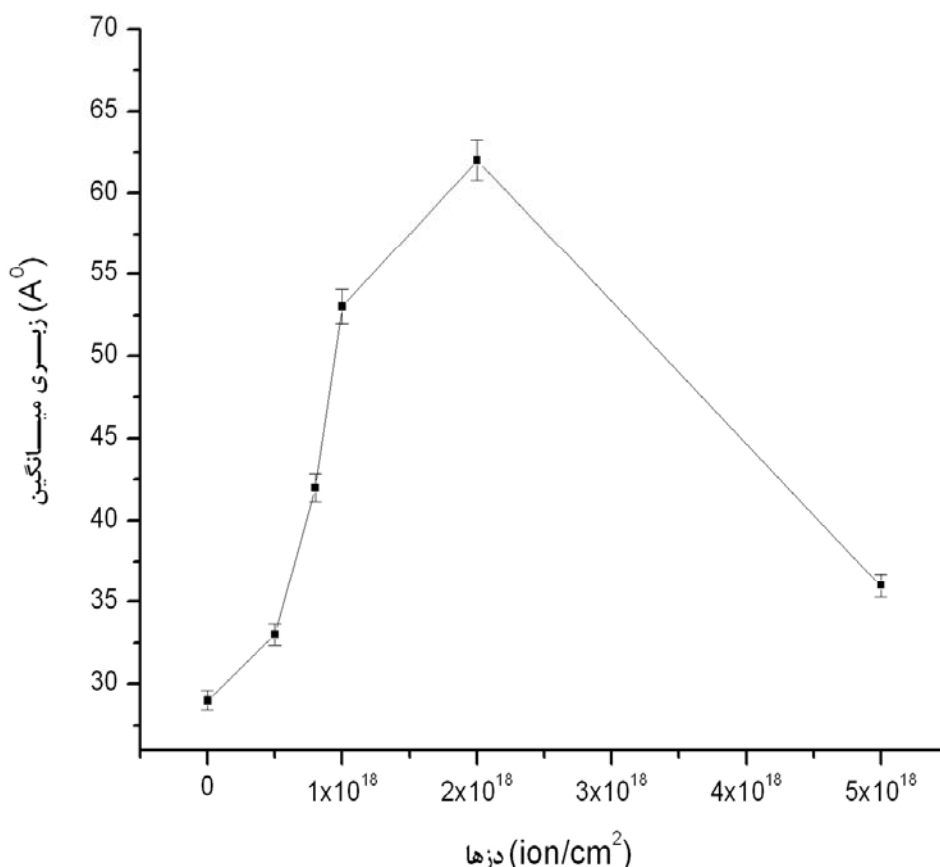
### نتایج و بحث

نتایج آزمایشات XRD برای نمونه‌های کاشت شده و کاشت نشده در شکل یک آورده شده است. همانطور که در شکل مشخص می‌باشد برای نمونه‌های کاشت شده در مقایسه با نمونه کاشت نشده تا دز  $2 \times 10^{18} \text{ ion/cm}^2$  هیچ تغییری در آنالیزهای XRD مشاهده نمی‌شود ولی در این دز یک پیک  $\text{TiN}(200)$  ظاهر می‌گردد و با افزایش دز تا  $5 \times 10^{18} \text{ ion/cm}^2$  مقدار این پیک نیز افزایش پیدا می‌کند.



شکل ۱: نتایج حاصل از آنالیز XRD برای نمونه کاشت شده و نمونه‌های کاشت نشده

با توجه به ثابت بودن تمام مشخصات در طول کاشت یون ایجاد این پیک را می توان تنها به افزایش دز یون های نیتروژن و بالا رفتن شانس ایجاد پیوند میان نیتروژن و تیتانیوم نسبت داد. یکی از مشخصاتی که بعد از بمباران یونی تغییر قابل ملاحظه ای خواهد داشت زبری سطح نمونه تحت بمباران می باشد. برای بررسی این مشخصه از دستگاه AFM استفاده گردید. نتایج آنالیز AFM به صورت منحنی تغییرات زبری در شکل دو آورده شده است.



شکل ۲: نمودار تغییرات زبری سطح تیتانیوم با افزایش کاشت دز نیتروژن

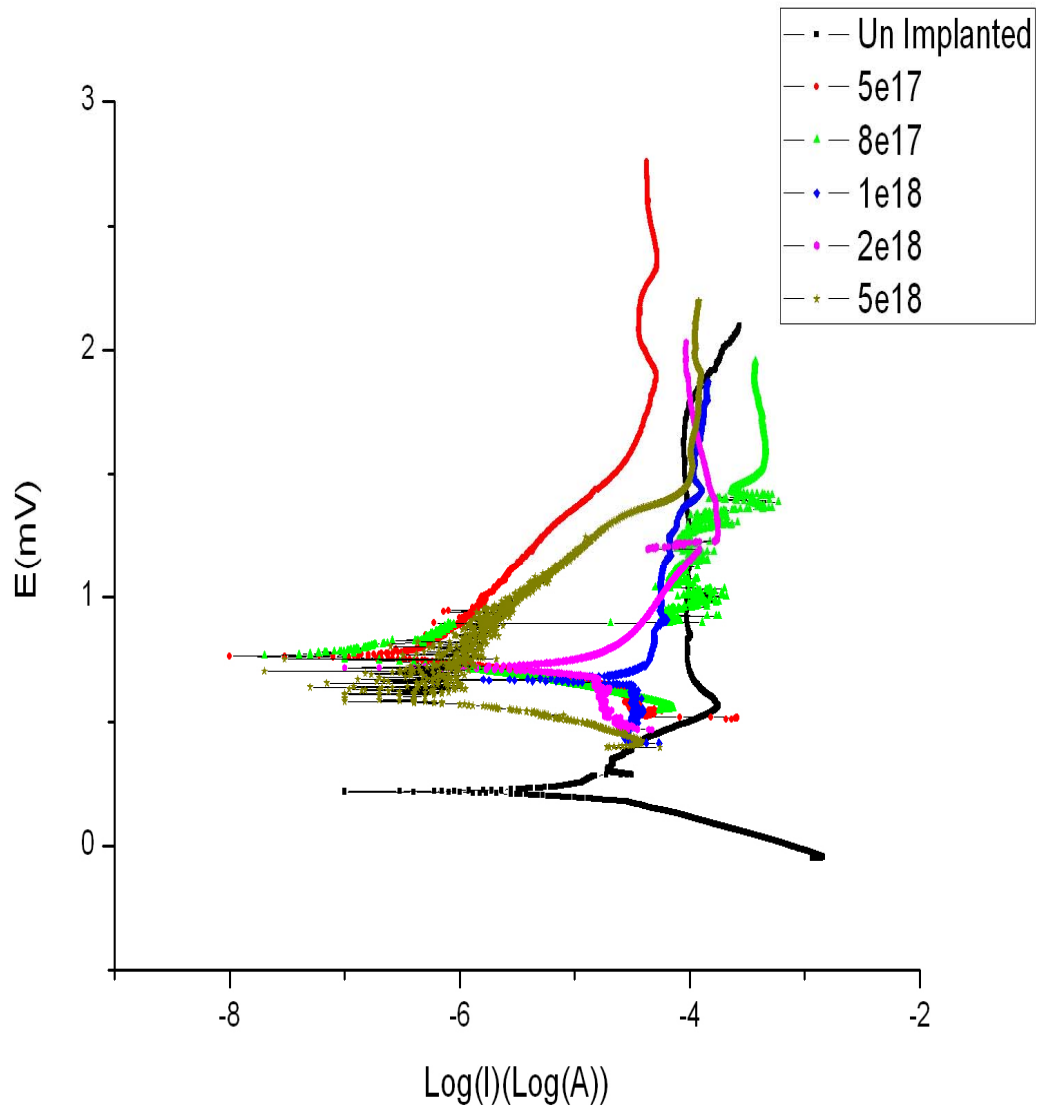
همانطور که در نمودار مشخص می باشد زبری سطح بر اثر کاشت یون تا دز  $2 \times 10^{18}$  ion/cm<sup>2</sup> افزایش یافته ولی در دز  $5 \times 10^{18}$  ion/cm<sup>2</sup> به میزان قابل ملاحظه ای کاهش می باشد. این فرایند را می توان این گونه توجیه نمود که با توجه به اینکه تیتانیوم مورد استفاده یک فلز چند کریستالی بوده بر اثر بمباران یونی صفحات کریستالی مختلف سطح تیتانیوم بصورت یکسان خورده نخواهند شد و منجر به ایجاد پستی و بلندیهای بیشتر و بالا رفتن زبری خواهد شد.

بعد از مدتی بلندیهای سطح خود مانع برخورد یون به دیگر نقاط سطح می شوند یعنی به نوعی موجب ایجاد سایه هایی بر روی سطح می گردند. طبیعی است عمل خوردگی فیزیکی بر اثر برخورد یونها بر روی این بلندیها

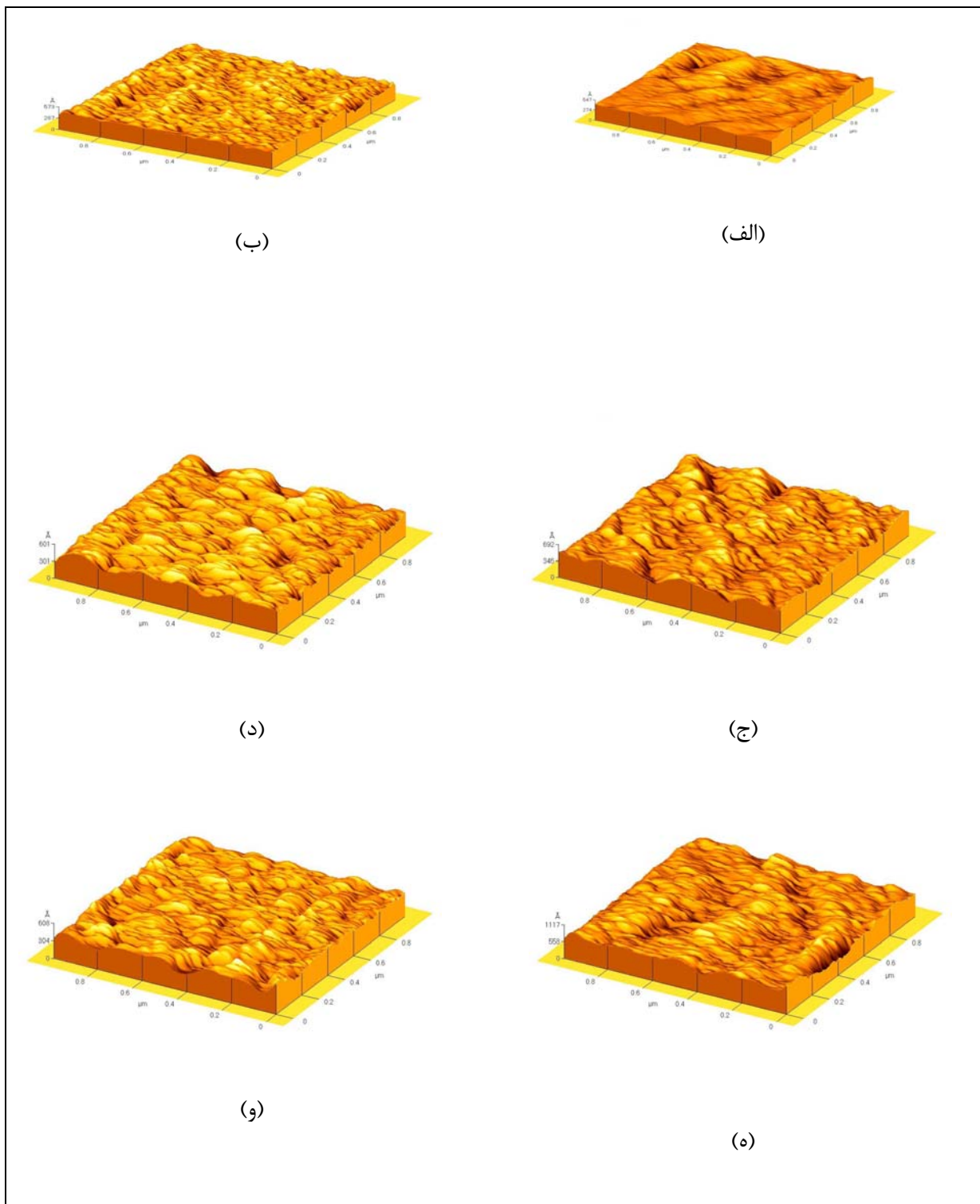
ادامه یابد و در مکانهای سایه اتفاق خاصی روی ندهد افزون بر آن که اتمهای کنده شده از بلندیها می توانند بر روی سایه ها و دره ها نهشت مجدد شوند.<sup>(۸)</sup>

توجیه دیگر برای کم شدن زبری در دز  $5 \times 10^{18} \text{ ion/cm}^2$  می تواند افزایش میزان انتشار سطحی اتمهای تیتانیوم بر روی سطح نمونه باشد.<sup>(۹)</sup>

شکل ۳ نمودار پلارایزیسیون نمونه ها قبل و بعد از کاشت را نشان می دهد. همانطور که در شکل مشخص می باشد تمام نمونه ها رفتار کنش ور-کنش پذیر از خود نشان داده اند.



شکل ۳: نمودارهای پلارایزیسیون مربوط به نمونه کاشت نشده و نمونه های کاشت شده تیتانیوم

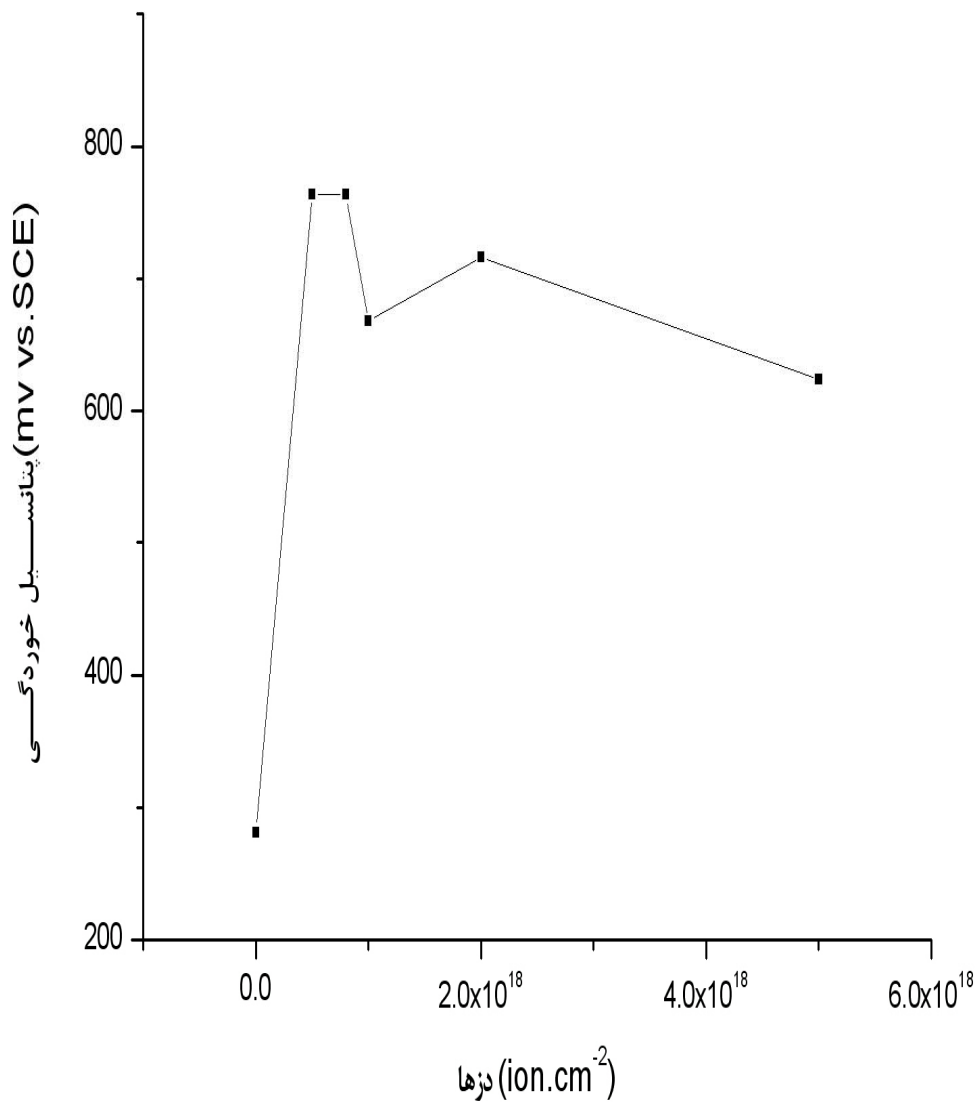


شکل 4: تصاویر سه بعدی AFM از سطح نمونه‌ها الف: کاشت نشده، ب: کاشت شده با دز  $5 \times 10^{17}$  ion/cm<sup>2</sup>، ج: کاشت شده با دز

$8 \times 10^{17}$  ion/cm<sup>2</sup>، د: کاشت شده با دز  $1 \times 10^{18}$  ion/cm<sup>2</sup>، ه: کاشت شده با دز  $2 \times 10^{18}$  ion/cm<sup>2</sup>، و: کاشت شده با دز  $5 \times 10^{18}$  ion/cm<sup>2</sup>

$5 \times 10^{18}$

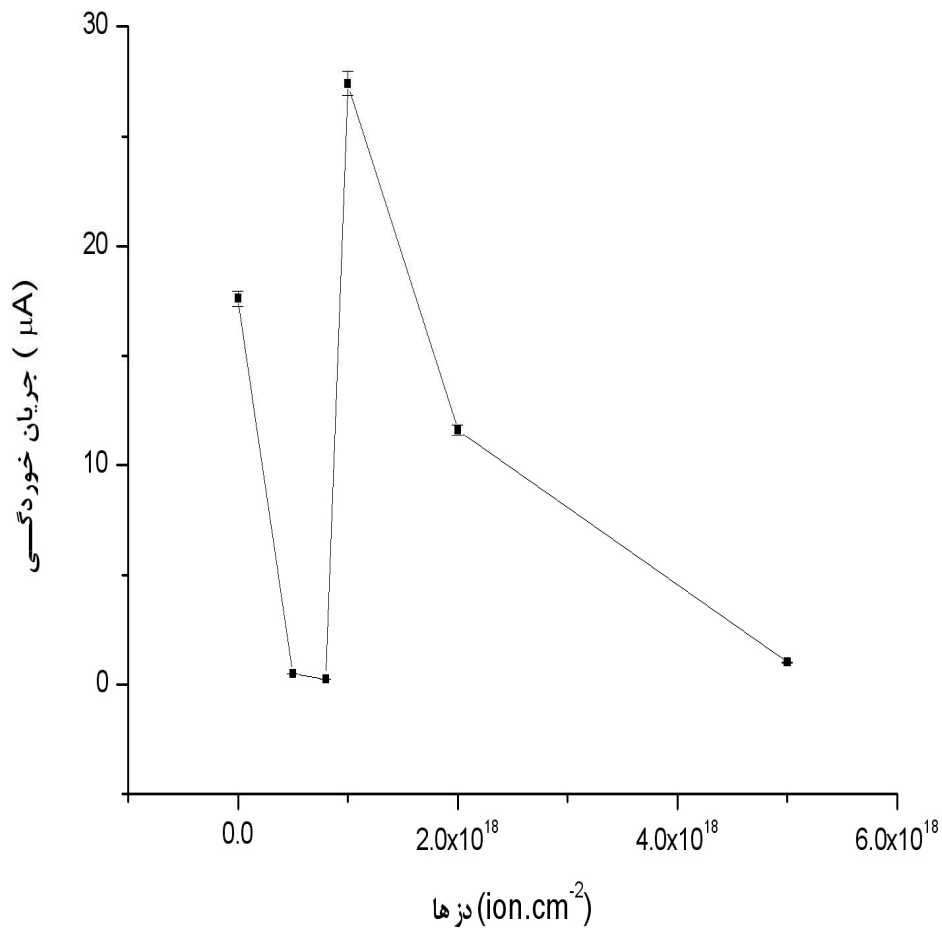
همچنین تغییرات قابل ملاحظه‌ای در جریان کنش پذیر شدن مشاهده نمی‌گردد ولی پتانسیل خوردگی به میزان قابل ملاحظه‌ای افزایش داشته است.



شکل ۵: تغییرات پتانسیل خوردگی بر اثر کاشت یون در دزهای مختلف

همانطور که در شکل ۵ مشخص می‌باشد پتانسیل خوردگی با اولین کاشت یون در دز  $5 \times 10^{17} \text{ ion/cm}^2$  به شدت افزایش می‌یابد، تا  $8 \times 10^{17} \text{ ion/cm}^2$  تقریباً ثابت مانده و با افزایش دز به  $1 \times 10^{18} \text{ ion/cm}^2$ ، کاهش می‌یابد و در دز  $2 \times 10^{18} \text{ ion/cm}^2$  نیز با وجود افزایش نسبت به دز  $1 \times 10^{18} \text{ ion/cm}^2$  روند کاهشی خود را نسبت به

دز  $5 \times 10^{17} \text{ ion/cm}^2$  ادامه می‌دهد. این آهنگ تغییرات غیر قابل پیش‌بینی در افزایش و کاهش پتانسیل خوردگی را می‌توان به تغییر زبری سطح بر اثر کاشت یون و اثر تخریبی آن در مقاومت در برابر خوردگی تیتانیوم نسبت داد.<sup>(۹)</sup> شکل ۶ تغییرات جریان خوردگی بر اثر کاشت یون نیتروژن در تیتانیوم را نشان می‌دهد. این نمودار نشان می‌دهد که جریان خوردگی در نمونه کاشت شده با دز  $8 \times 10^{17} \text{ ion/cm}^2$  کمترین جریان خوردگی و نمونه کاشت شده با دز  $1 \times 10^{18} \text{ ion/cm}^2$  بیشترین جریان خوردگی حتی بیش از نمونه کاشت نشده را دارا می‌باشد.



شکل ۶: تغییرات جریان خوردگی بر اثر کاشت یون در دز های مختلف



## نتیجه گیری

- بطور خلاصه می توان نتایج بدست آمده از کاشت یون نیتروژن بر روی فلز تیتانیوم با انرژی  $30\text{keV}$  و در دمای اتاق را به شرح زیر اعلام نمود:
- حداقل دز مورد نیاز برای ایجاد فاز نیتريد تیتانیوم از این روش در دز  $2 \times 10^{18} \text{ ion/cm}^2$  میباشد که در دز بالاتر نیز ( $5 \times 10^{18} \text{ ion/cm}^2$ ) افزایش میزان این ترکیب مشهود است.
  - تغییرات زبری سطح بر اثر کاشت یون نیتروژن داری یک نقطه عطف بوده که آن را می توان با توجه به اثرات سایه و پخش سطحی توجیه نمود.
  - تغییرات پتاسیل خوردگی بعد از کاشت یون نیتروژن در تیتانیوم قابل توجه بوده ( $2/7$  برابر) ولی ارتباط مستقیمی با افزایش دز نداشته است و بیشینه آن در اولین دزهای کاشت یون  $5 \times 10^{17} \text{ ion/cm}^2$  و  $8 \times 10^{17}$  مشاهده شده است.
  - تغییرات جریان خوردگی بعد از کاشت یون نیتروژن در تیتانیوم بسیار قابل توجه بوده (بیش از  $70$  برابر) ولی این مقدار نیز در اولین دزها ( $8 \times 10^{17} \text{ ion/cm}^2$ ) بدست آمده و در دزهای بالاتر با توجه به تغییرات زبری از افت خیز فراوانی برخوردار بوده است.

**Reference :**

1. Vershinin, N., Filonov, K., Straumal, B., Gust, W., Dimitriou, R., Kovalev, A. and Camacho, J., *Surface and Coatings Technology*, **125**, 223 (2000).
2. Hellal, F., Atmani, F., Malki, B., Sedjal, H., Kerkar, M. and Dalard, F., *Passivation of Metals and Semiconductors, and Properties of Thin Oxide Layers*, 371 (2006).
3. Saritas, S., Procter, R. P. M. and Grant, W.A., *Mater. Sci. Eng. A.*, **115** (1-2), 307 (1989).
4. Hübler, R., *Surface and Coatings Technology*, **116**, 111 (1999)
5. Smaeel, N. AndijanIsi, Shahreer Ahmad, Anees U. Malik, *Desalination*, **129**, 45 (2000).
6. Karen, Alves de Souza, Alain, R., *Material Chemistry and Physics*, **103**, 351 (2007).
7. Protsenko, A.N., *Nucl. Inst. & Meth. B*, **82**(3), 417 (1993).
8. Esmaeelpour, M. and Kavei, G., *Applied Surface Science*, **252**(18), 6353 (2006).
9. Picard, S., Memet, J. B., Sabot, R., Grosseau, J. L., Riviere, J. P., Meilland, R., *Mater. Sci. Eng. A*, **303**, 163 (2001).