



مشخصه‌یابی کربن در بسترهای فلزی به روش آنالیز با واکنش هسته‌ای

سپیده شفیعی^۱، حسین رفیع خیری^{۱*}، علیرضا جوکار^۱، مهدی بخش زاد محمودی^۲
۱. پژوهشکده فیزیک و شناگرها، پژوهشگاه علوم و فنون هسته‌ای، صندوق پستی: ۱۱۳۶۵-۳۴۸۶، تهران - ایران
۲. پژوهشکده پلاسما و گداحت هسته‌ای، پژوهشگاه علوم و فنون هسته‌ای، صندوق پستی: ۱۴۳۹۹-۵۱۱۱۳، تهران - ایران

*Email: hrafi@aeoi.org.ir

مقاله‌ی پژوهشی

تاریخ دریافت مقاله: ۱۴۰۱/۱۱/۲ تاریخ پذیرش مقاله: ۱۴۰۲/۱/۲۰

چکیده

آنالیز با واکنش هسته‌ای (NRA) یک روش توانمند برای مشخصه‌یابی عناصر سبک در بسترهای سنگین است. در این پژوهش قابلیت این روش برای مشخصه‌یابی کربن در بسترهای پایه آهنی مورد ارزیابی قرار گرفت. خطای سیستماتیک روش ۶٪ و حساسیت آن برای تعیین کربن در بستر فلزی ۰/۰۵٪ وزنی تخمین زده شد. برای اندازه‌گیری کربن توده از سه نمونه استاندارد مختلف با محتوای مشخص کربن استفاده شد. اختلاف مقادیر کربن اندازه‌گیری‌شده و واقعی برای نمونه‌های استاندارد در گستره خطای روش و کم‌تر از ۶٪ گزارش شد. برای تعیین نمایه عمقی از نمونه‌های فولاد ۳۰۴L کربن‌دهی شده به روش پلاسمای DC در دو دمای مختلف زیر لایه، استفاده شد. اثر دمای زیر لایه بر شکل‌گیری لایه کربن و نفوذ آن در بستر فلزی مورد مطالعه قرار گرفت. تشکیل ترکیب Fe₃C در عمق نمونه کربن‌دهی شده در دمای ۳۸۵°C زیر لایه با استفاده از روش NRA تعیین و با سایر روش‌های مکمل SEM و XRD مورد تأیید قرار گرفت.

کلیدواژه‌ها: آنالیز با واکنش هسته‌ای (NRA)، آلیاژهای پایه آهنی، کربن‌دهی، نمایه عمقی، کربن توده

Characterization of carbon in metal substrates by nuclear reaction analysis method

S. Shafiei¹, H. Rafi-Kheiri^{1*}, A. Jokar¹, M.B. Mahmoudi²

1. Physics and accelerators Research School, Nuclear Science and Technology Research Institute, P.O.Box: 11365-3486, Tehran – Iran
2. Plasma and Nuclear Fusion Research Institute, Nuclear Science and Technology Research Institute, P.O.Box: 14399-51113, Tehran – Iran

Research Article

Received 22.1.2023, Accepted 9.4.2023

Abstract

Nuclear reaction analysis (NRA) is a powerful method to characterize the light elements in the heavy matrix. This method is capable of determining carbon in iron-based substrates. The systematic error of this method was estimated to be 6%. Also, the sensitivity of the method for determining carbon in the metal substrates is 0.05% by weight. Three different standard samples which have specific carbon content, were used to measure carbon in the bulk substrate. The difference between measured and actual carbon of standard samples is within the method error spread and less than 6% was reported. To determine the depth profile, carbonized steel-304L samples by the DC plasma method in two various substrate temperatures were used. The effect of the substrate temperature on the formation of the carbon layer and its depth profile was studied. The formation of the Fe₃C layer in the depth of the carbon samples under 385 °C has been determined using the NRA method and confirmed with other SEM and XRD methods.

Keywords: Nuclear reaction analysis (NRA), Alloys based on iron, Carbonizing, Depth profile, Carbon in bulk



۱. مقدمه

کربن مهم‌ترین، مؤثرترین و مقرون به‌صرفه‌ترین ماده افزودنی برای آلیاژهای پایه آهنی است. آلیاژهای پایه آهنی عموماً بر پایه محتوای کربن طبقه‌بندی می‌شوند. ویژگی‌های چدن و فولاد به‌شدت به محتوی کربن موجود در آن‌ها وابسته است. تغییر ۰/۱ درصد وزنی کربن در فولاد، تأثیر شگرفی روی خواص آن خواهد داشت. افزایش کربن در فولاد علی‌رغم ازدیاد سختی و استحکام، شکل‌پذیری، چکش‌خواری^۱ و چقرمگی^۲، قابلیت جوشکاری و ماشین‌کاری را کاهش می‌دهد. در نتیجه اندازه‌گیری دقیق کربن در فولاد بسیار ضروری است. هم‌چنین، پوشش‌های کربنی به منظور افزایش سختی و مقاومت فولاد در مقابل خوردگی مورد استفاده قرار می‌گیرند [۱]. تاکنون مطالعات فراوانی روی پارامترهای مؤثر بر پوشش‌های کربنی جهت بهینه‌سازی آن‌ها انجام شده است. در این راستا، مشخصه‌یابی پوشش‌ها حائز اهمیت است [۲-۴].

با توجه به اهمیت کربن در فن‌آوری‌های مرتبط با فولاد و آلیاژهای پایه آهنی، اندازه‌گیری دقیق این عنصر در بسترهای مختلف همواره به‌عنوان یک چالش اساسی در علم مواد مطرح بوده است. با توجه به پایین بودن بازده آشکارسازی برای پرتوهای X مشخصه عناصر سبک و اثر جذب بستر، روش‌های مبتنی بر آشکارسازی پرتوهای X مشخصه مانند PIXE^۳ و XRF^۴ قابلیت‌چندانی در آنالیز کمی کربن در فولاد ندارد. طیف‌سنجی نوری (کوانتومتری) (OES^۵) یک روش متداول و سریع برای تعیین کربن در فولاد است. حساسیت این روش برای نمونه‌های کم‌مقدار کربن در حدود ۰/۰۳٪ وزنی است. مخرب بودن روش در صورت استفاده از جرقه، حساسیت به آلودگی‌های سطحی و دقت پایین در تعیین کربن موجود در بسترهای چدنی از مهم‌ترین محدودیت‌های این روش است. طیف‌سنجی نشر نوری تخلیه تابش (GDEOS^۶) روشی است که برای کنترل کیفیت در فرایندهای فولادسازی و متالورژی آلومینیم استفاده می‌شود. این روش امکان آنالیز کیفی و کمی ۴۳ عنصر شامل فلزات میانی جدول تناوبی، گوگرد، کربن، اکسیژن، کلر و هیدروژن را تا عمق ۱۵۰ μm فراهم می‌کند. حد تشخیص این روش از مرتبه ۰/۰۱٪ وزنی است. در این روش

نیاز به تبخیر نمونه است بنابراین مخرب محسوب می‌شود. از دیگر محدودیت‌های این روش می‌توان به نیاز آن به نمونه استاندارد اشاره نمود. هم‌چنین در این روش نمونه باید سازگار با خلأ باشد. تفکیک‌پذیری عمقی این روش در حد نانومتر است و به مسطح بودن نمونه وابسته است [۵]. روش آنالیز طیف‌سنجی فروشکست القایی لیزر (LIBS^۷) جدیدترین روش مطالعه طیف نشری برای آنالیز کربن در بسترهای فلزی است که در آن از پرتو لیزر برای ایجاد پلازما تابشی بسیار داغ و ناپایدار بر سطح فلز استفاده می‌شود. این روش غیرمخرب بوده و دقتی از مرتبه ۰/۰۱٪ وزنی دارد. دستگاه‌های مبتنی بر جذب مادون‌قرمز بانام تجاری آنالیزور کربن و گوگرد، دقت بسیار بالایی (در حدود ۰/۰۱٪ وزنی) برای تعیین کربن در بسترهای مختلف دارند. در این روش، نمونه به‌طور کامل در اتمسفر اکسیژن سوزانده می‌شود. خطای اندازه‌گیری این روش برای نمونه‌های با محتوای بیش از ۱۰٪ وزنی کربن قابل‌ملاحظه است. عدم امکان تعیین نمایه عمقی و نداشتن حساسیت ایزوتوپی، ضعف مشترک روش‌های مذکور است [۶]. آنالیز SIMS^۸ یک روش توانمند برای آنالیز کمی و تعیین نمایه عمقی کربن است. مهم‌ترین نقطه‌ضعف این روش مخرب بودن آن است. هم‌چنین با توجه به این‌که آهنگ کندوپاش در سطوح مختلف نمونه یکسان نیست، تعیین نمایه عمقی در روش SIMS با عدم قطعیت همراه است [۷، ۸]. در حال حاضر امکان انجام این آنالیز در کشور وجود ندارد. آنالیز با واکنش هسته‌ای (NRA^۹) یکی از روش‌های آنالیز مبتنی بر استفاده از باریکه یونی است. مشخصه‌یابی و تعیین نمایه عمقی عناصر سبک در بسترهای سنگین برجسته‌ترین قابلیت این روش است. غیرمخرب بودن، سرعت بالای آنالیز، نمونه‌سازی ساده، حساسیت ایزوتوپی و امکان اندازه‌گیری مطلق بدون نیاز به نمونه استاندارد از دیگر مزیت‌های مهم روش NRA است. به دلیل سطح مقطع پایین واکنش القایی پرتابه پروتون کم انرژی با ایزوتوپ‌های کربن، این پرتابه برای آنالیز کربن مناسب نیست. حساسیت بهتر روش در انرژی‌های بالاتر با واکنش القایی $^{12}\text{C}(p,p'\gamma)^{12}\text{C}$ و پرتو گامای مشخصه ۴۴۳۹ keV قابل حصول است. به طور کلی حساسیت روش PIGE مبتنی بر باریکه پروتون برای آنالیز کربن در انرژی‌های کم‌تر از رزونانس قدرتمند ۵/۳۷۰ MeV ضعیف است. در انرژی‌های بیش از ۸ MeV تابش زمینه به شدت بالا است و

1. Ductility
2. Toughness
3. Particle-Induced X-Ray Emission
4. X-Ray Fluorescence
5. Optical Emission Spectroscopy
6. Glow Discharge Optical Emission Spectroscopy

7. Laser-Induced Breakdown Spectroscopy
 8. Secondary Ionization Mass Spectroscopy
 9. Nuclear Reaction Analysis
 Journal of Nuclear Science and Technology



نمونه مختلف استاندارد پایه آهنی با مقادیر مشخص کربن استفاده شد. همچنین برای تعیین نمایه عمقی کربن سطحی، نمونه‌های فولاد ضدزنگ که توسط عملیات سطحی کربن‌دهی پلاسمایی لایه نشانی شده‌اند مورد مطالعه قرار گرفتند.

۲. روش کار

برای تعیین غلظت مطلق کربن توده در بسترهای فلزی از سه نمونه استاندارد پایه آهنی با کدهای ۱۲MBS۴۲A، ۱۱A۶۵۵/۴ و ۱۱۶۵۸/۹ با محتوای متفاوت کربن ساخت شرکت تجاری MBH استفاده شد [۱۵]. همچنین برای تعیین نمایه عمقی کربن سطحی، نمونه‌های فولاد ضدزنگ-۳۰۴L که توسط عملیات سطحی کربن‌دهی پلاسمایی پوشش‌دهی شده‌اند مورد مطالعه قرار گرفتند. درصد ترکیبات شیمیایی فولاد ۳۰۴L در جدول ۱ آورده شده است.

نمونه‌های فولاد ضدزنگ ۳۰۴L به شکل قرص‌هایی به قطر ۱٫۵ cm و ضخامت ۰٫۲ cm به‌عنوان زیرلایه برش داده شدند. سطح زیرلایه‌ها با استفاده از ورقه‌های سمباده SiC و خمیر پولیش صیقل داده شد. سپس نمونه‌ها به مدت ۱۰ دقیقه در محلول استون در دستگاه التراسونیک چربی زدایی شدند. پیش از عملیات کربن‌دهی، لایه اکسیدی و سایر آلودگی‌های سطحی نمونه‌ها به‌وسیله پراکنش گاز آرگون در دستگاه کربن‌دهی پلاسمایی حذف شد. بدین منظور نمونه‌ها بر روی کاتد سیستم کربن‌دهی پلاسمای DC قرار داده شدند و محفظه به کمک پمپ توربو مولکولار تا فشار 10^{-6} Torr تخلیه گردید و سپس با تزریق گازهای Ar و H_۲ با نسبت حجمی ۷۰ به ۳۰ عملیات پراکنش در دمای ۶۵۰°C، فشار ۰٫۵ Torr و اختلاف پتانسیل ۱۰۰۰ V به مدت زمان ۱ ساعت انجام شد. بلافاصله پس از پراکنش سطح، فرایند کربن‌دهی پلاسمایی DC در ناحیه تخلیه تابان با تزریق مخلوط گازهای CH_۴ و H_۲ با نسبت حجمی ۶۰ به ۴۰ در فشار ۳ Torr و دو دمای مختلف ۲۹۰°C و ۳۸۵°C زیر لایه به مدت ۴ ساعت انجام شد [۱۶].

جدول ۱. درصد ترکیبات شیمیایی فولاد ضدزنگ ۳۰۴L

ترکیب عنصری فولاد ۳۰۴						
آهن	گوگرد	فسفر	سیلیکون	منگنز	کروم	کربن
۰٫۰۰۵	۰٫۰۰۱	۰٫۰۰۱	۰٫۰۰۱	۰٫۰۰۱	۰٫۰۰۱	۰٫۰۰۱
۰٫۰۰۵	۰٫۰۰۱	۰٫۰۰۱	۰٫۰۰۱	۰٫۰۰۱	۰٫۰۰۱	۰٫۰۰۱

حساسیت روش را تحت تأثیر قرار می‌دهد. انرژی بهینه آنالیز کربن با استفاده از روش PIGE در گستره انرژی ۷-۸٫۵ MeV است. در نمونه‌های حاوی ناخالصی نیتروژن، پرتو گاما حاصل از واکنش از $^{12}\text{C}(p,\alpha\gamma)^{12}\text{C}$ با واکنش $^{12}\text{C}(p,\gamma)^{13}\text{C}$ تداخل دارد. حساسیت روش PIGE برای آنالیز ایزوتوپ ^{12}C با پروتون‌های بیش از ۵۵۱ keV با استفاده از واکنش القایی $^{12}\text{C}(p,\gamma)^{13}\text{C}$ و پرتو گامای مشخصه ۲۳۱۳ keV کم‌تر از ۲۰۰۰ ppm است [۹]. با استفاده از روش PIGE مبتنی بر باریکه دوترون می‌توان ایزوتوپ ^{12}C را از طریق واکنش‌های القایی $^{12}\text{C}(d,p\gamma)^{13}\text{C}$ و $^{12}\text{C}(d,p\gamma)^{13}\text{C}$ به ترتیب با پرتوهای گامای ۳۰۸۹ keV و ۳۶۸۴ keV آنالیز نمود. حساسیت این روش با باریکه دوترن با انرژی ۱٫۸ MeV برای نمونه‌های فلزی کم‌تر از ۱ ppm است. متداول‌ترین واکنش هسته‌ای برای تعیین غلظت و نمایه عمقی کربن به روش NRA واکنش $^{12}\text{C}(d,p)^{13}\text{C}$ است. در نمونه‌های ضخیم حاوی اکسیژن، قله واکنش مذکور با گروه‌های پروتونی و آلفا حاصل از واکنش $^{16}\text{O}(d,p\&\alpha)^{17}\text{O}$ تداخل می‌کنند [۱۰-۱۲]. مقدار Q واکنش $^{12}\text{C}(d,p)^{13}\text{C}$ برابر ۲۷۲۲ keV است. قله حاصل از این واکنش در طیف ثبتی در ناحیه‌ای کاملاً دور از لبه پس‌پراکندگی رادرفورد ظاهر می‌شود [۱۳]. با استفاده از باریکه دوترون و واکنش (d,p) می‌توان نسبت $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ را در نمونه‌های نازک با خطای سیستماتیک کم‌تر از ۳٪ تعیین نمود [۱۴]. همچنین واکنش‌های پراکندگی $^{12}\text{C}(p,p)^{12}\text{C}$ و $^{12}\text{C}(d,d)^{12}\text{C}$ در انرژی‌های زیر ۲ MeV دارای رزونانس‌های قدرتمندی است که می‌توان از آن‌ها برای تعیین غلظت و نمایه عمقی کربن سطحی در بسترهای نیمه‌سنگین استفاده نمود. در میان روش‌های آنالیز با باریکه یونی روش PIGE^۱ حساسیت بهتری نسبت به روش NRA برای تعیین عناصر سبک در بسترهای سنگین دارد و عموماً بدین منظور مورد استفاده قرار می‌گیرد. با این وجود روش NRA روش ارزان‌تری نسبت به روش PIGE است و برای تعیین نمایه عمقی نمونه‌های مختلف شرایط مطلوب‌تری ارائه می‌دهد [۱۰-۱۲].

در این پژوهش قابلیت‌های روش آنالیز با واکنش هسته‌ای برای مشخصه‌یابی کربن توده و سطحی در بسترهای پایه آهنی مورد ارزیابی قرار گرفت. بدین منظور از امکانات و زیرساخت آنالیز با باریکه یونی موجود در آزمایشگاه واندوگراف تهران استفاده شد. برای اندازه‌گیری کربن توده در بستر سنگین از سه



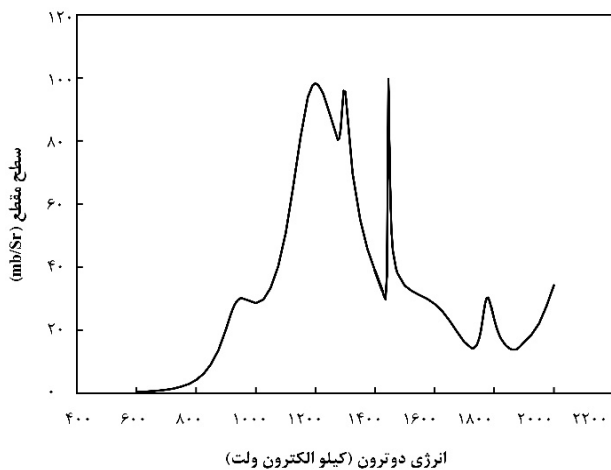
۲٪ بهره واکنش $^{12}\text{C}(d,p)^{13}\text{C}$ در نمونه‌های ضخیم حاوی کربن با محتوای بیش از ۰٫۱٪ وزنی است. به منظور اطمینان از سهم ناچیز بهره حاصل از واکنش‌های هسته‌ای ایزوتوپ ^{16}O ، غلظت این ایزوتوپ در نمونه‌های استاندارد با استفاده از روش PIGE و از طریق واکنش $^{16}\text{O}(d,p\gamma)^{17}\text{O}$ ($E_\gamma=871\text{ keV}$) و باریکه فرودی $E_d=1600\text{ keV}$ بررسی شد [۲۰].

این آزمایش در خط باریکه 45° راست شتابگر واندوگراف انجام شد. پرتوهای گامای آبی حاصل از واکنش‌های هسته‌ای توسط یک آشکارساز HPGe که در زاویه 90° نسبت به راستای باریکه نصب شده است ثبت گردید.

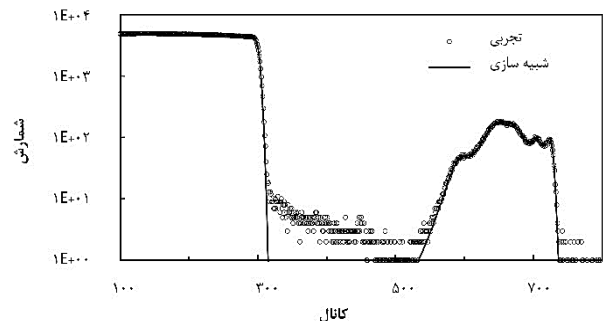
۳. نتایج

۱۰۳ آنالیز کربن توده

شکل ۲ طیف‌های تجربی و شبیه‌سازی شده مربوط به پراکندگی دوترون 1550 keV از نمونه فولاد استاندارد با کد ۱۱۸۶۵۵/۴ را نشان می‌دهد.



شکل ۱. سطح مقطع واکنش هسته‌ای $^{12}\text{C}(d,p)^{13}\text{C}$ برحسب انرژی دوترون در زاویه پراکندگی 165° .



شکل ۲. طیف تجربی و شبیه‌سازی شده پراکندگی دوترون 1550 keV از نمونه فولاد استاندارد با کد ۱۱۸۶۵۵/۴.

آنالیز با واکنش هسته‌ای در آزمایشگاه واندوگراف تهران روی خط باریکه 15° چپ انجام شد. این محفظه مجهز به یک پمپ دیفیوژن است که قابلیت حفظ خلأ تا 10^{-5} torr را دارد. ثبت ذرات پس‌پراکنده با استفاده از یک آشکارساز سد سطحی در زاویه پراکندگی 165° نسبت به باریکه فرودی و الکترونیک متناظر انجام شد. برای آنالیز کربن در نمونه‌ها از واکنش هسته‌ای $^{12}\text{C}(d,p)^{13}\text{C}$ استفاده شد. در شکل ۱ تغییرات سطح مقطع این واکنش برحسب انرژی دوترون فرودی در زاویه پراکندگی 165° در دستگاه آزمایشگاه نشان داده شده است [۱۷]. با توجه به تغییرات مقادیر سطح مقطع این واکنش، دو ناحیه تخت در گستره‌های $930-1050\text{ keV}$ و $1525-1575\text{ keV}$ وجود دارد که تغییرات سطح مقطع در آن‌ها کم‌تر از ۱۰٪ است. همچنین در انرژی 1200 keV یک قله پهن با بیشینه مقدار سطح مقطع $98/23\text{ mb/sr}$ وجود دارد که تغییرات مقادیر سطح مقطع در حوالی آن ($1175-1225\text{ keV}$) کم‌تر از ۵٪ است. انتخاب باریکه فرودی در این گستره‌های انرژی باعث می‌شود، خطای ناشی از انتخاب انرژی باریکه به حداقل مقدار برسد. در این پژوهش برای آنالیز کربن توده از باریکه دوترون با انرژی 1550 keV و برای آنالیز نمونه‌های سطحی با انرژی 1200 keV استفاده شد. با توجه به این‌که سطح مقطع واکنش $^{12}\text{C}(d,p)^{13}\text{C}$ در انرژی‌های کم‌تر از 600 keV کم‌تر از $0/4\text{ mb}$ است، عمق مورد مطالعه در بستر آهنی در این انرژی در حدود $7\text{ }\mu\text{m}$ خواهد بود. شبیه‌سازی طیف‌ها در نرم‌افزار SIMNRA ۷٫۰۲ و با استفاده از مدل توان توقف Zigler/Biersack و همچنین مدل تفرق Chu&Yang انجام شد [۱۸]. در شبیه‌سازی‌ها تصحیحات مربوط به تجمع و زمان مرده آشکارسازی نیز در نظر گرفته شد. سطح مقطع پراکندگی دوترون از عناصر سنگین موجود در بستر رادرفورد خالص در نظر گرفته شد. حاصل ضرب بار در زاویه فضایی با برازش طیف زیر لایه ضخیم به دست آمد. نظر به نزدیک بودن عدد اتمی عناصر سنگین موجود در زیر لایه (Fe، Ni و Cr)، لبه پس‌پراکندگی آن‌ها در طیف ثبتی نزدیک به هم و قابل تفکیک نیست. با توجه به نزدیک بودن سطح مقطع پراکندگی رادرفورد این عناصر، در صورت عدم اطلاع دقیق از فراوانی این عناصر، خطای سیستماتیک مربوط به اندازه‌گیری بار در زاویه فضایی، چندان قابل ملاحظه نخواهد بود.

در صورت حضور اکسیژن در نمونه، محصولات واکنش‌های هسته‌ای $^{16}\text{O}(d,p\alpha)^{14}\text{N}$ و $^{16}\text{O}(d,p\alpha)^{14}\text{N}$ با قله $^{12}\text{C}(d,p)^{13}\text{C}$ در طیف ثبتی همپوشانی خواهند داشت [۱۹]. به طور معمول یک لایه اکسیدی با ضخامت کم‌تر از 2 nm در سطح نمونه‌های فلزی ایجاد می‌گردد. تأثیر این مقدار اکسیژن در نمونه، کم‌تر از

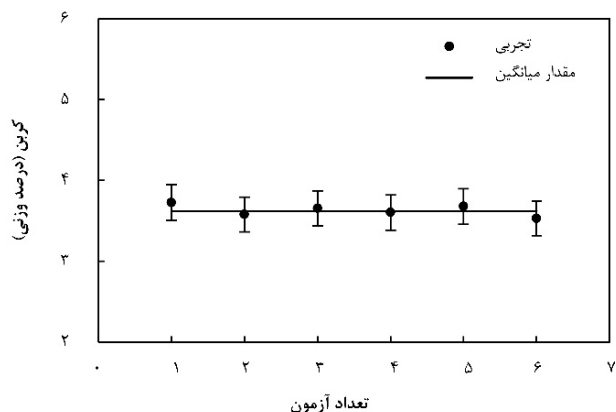


تکرارپذیری روش با انجام ۶ آزمون در شرایط تجربی مشابه برای نمونه استاندارد ۱۱۶۵۸/۹ مورد ارزیابی قرار گرفت. در شکل ۳ مقادیر اندازه‌گیری شده در هر آزمایش به همراه مقدار میانگین 3.63% وزنی نمایش داده شده است. واریانس نتایج کمتر از 0.1 است که حاکی از تکرارپذیری بسیار خوب روش دارد.

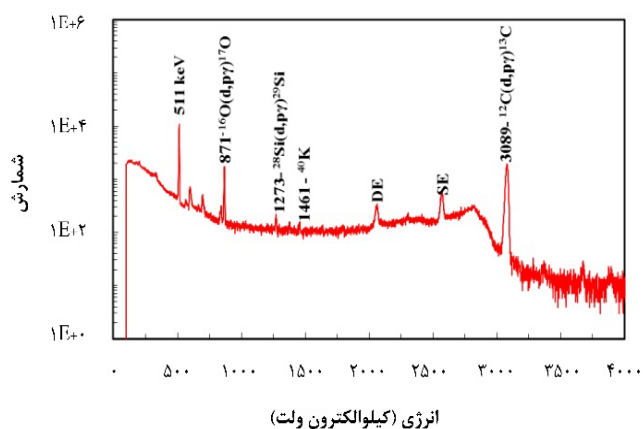
شکل ۴ طیف حاصل از بمباران هدف فولاد با کد ۱۱۶۵۵/۴ با باریکه $E_d = 1600 \text{ keV}$ را نشان می‌دهد. نتایج آنالیز حاکی از وجود کمتر از 2% وزنی اکسیژن در نمونه‌ها است.

جدول ۲. نتایج اندازه‌گیری غلظت کربن در نمونه‌ها

کد نمونه	^{12}C (W%) اسمی	^{12}C (W%) اندازه‌گیری شده
۱۲MBS۴۲A	۰.۵۲	0.50 ± 0.03
۱۱A۶۵۵/۴	۱.۹۰	1.880 ± 0.11
۱۱۶۵۸/۹	۳.۴۳	3.63 ± 0.22



شکل ۳. مقادیر اندازه‌گیری شده کربن موجود در نمونه استاندارد با کد ۱۱۶۵۸/۹ در ۶ آزمایش مشابه به همراه مقدار میانگین.

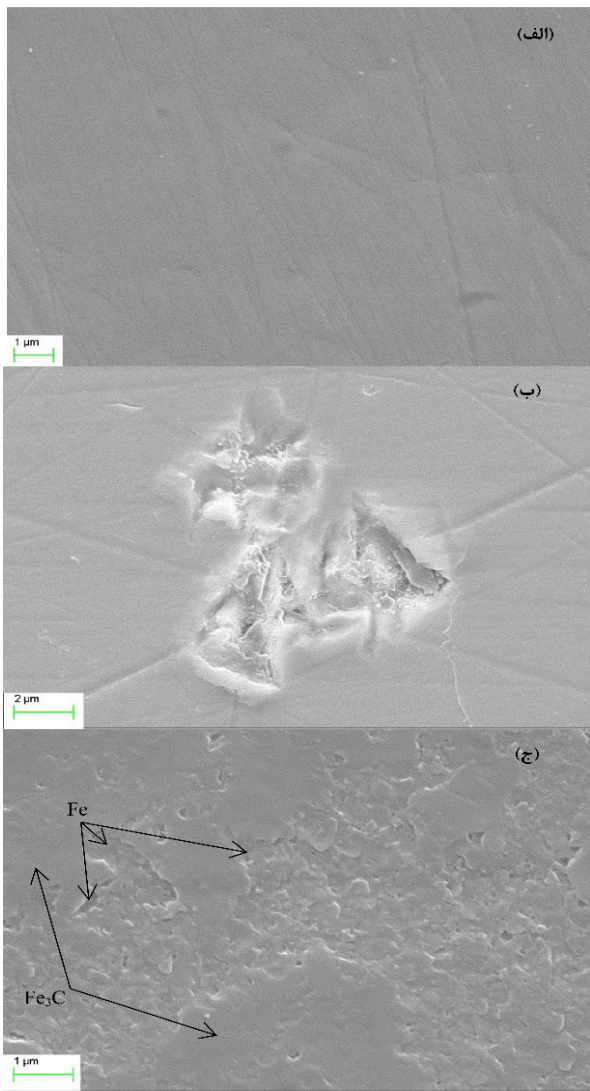


شکل ۴. طیف گامای حاصل از پرتو دهی هدف فولاد با کد ۱۱۶۵۵/۴ با باریکه دوترون $E_d = 1600 \text{ keV}$.

با توجه به شکل ۲، توافق بسیار خوبی بین طیف تجربی و شبیه‌سازی شده وجود دارد. به دلیل تخت بودن رفتار سطح مقطع واکنش $^{12}\text{C}(d,p)^{13}\text{C}$ در حوالی انرژی فرودی، به سادگی سهم کربن ناشی از آلودگی سطحی از کربن توده در طیف ثبتی قابل جداسازی است. در شکل ۲، قله تیز در کانال ۷۲۵ نشان‌دهنده آلودگی سطحی کربن است. تعیین غلظت کربن در بستر هر نمونه با کمینه‌سازی مقدار χ^2 مربوط به برازش طیف شبیه‌سازی شده در ناحیه واکنش $^{12}\text{C}(d,p)^{13}\text{C}$ حاصل از کربن موجود در بستر نمونه انجام شده است. بار فرودی در هر آزمایش متناسب با محتوای کربن بین $10\text{--}4 \mu\text{C}$ انتخاب شده است. نتایج محاسبات همراه با مقدار اسمی کربن نمونه‌های استاندارد در جدول ۲ آورده شده است. در شبیه‌سازی‌های نهایی، زمینه ناشی از انباشت و همپوشانی واکنش هسته‌ای ناشی از حضور عناصر سبک در نمونه، با برازش خطی از ناحیه مربوط به واکنش $^{12}\text{C}(d,p)^{13}\text{C}$ حذف شد. مقدار زمینه در کلیه آزمایش‌ها کمتر از 2% بهره کل واکنش $^{12}\text{C}(d,p)^{13}\text{C}$ بوده است. خطای کل سیستماتیک روش (با دقت $\pm 15\%$) شامل خطای محاسبه حاصل ضرب بار در زاویه فضایی کمتر از 5% ، خطای داده‌های سطح مقطع 2% ، خطای زمینه ناشی از انباشت و سایر واکنش‌های هسته‌ای عناصر سبک موجود در نمونه 2% و خطای انحراف از سطح مقطع رادرفورد عناصر سنگین موجود در بستر 1% در نظر گرفته شد. همچنین خطای آماری مربوط به شمارش در تمام اندازه‌گیری‌ها کمتر از 1% است. با توجه به جدول ۲ تفاوت درصد وزنی کربن برای مقادیر اندازه‌گیری شده و اسمی در گستره خطای سیستماتیک گزارش شده است. با توجه به مقدار سطح مقطع واکنش $^{12}\text{C}(d,p)^{13}\text{C}$ در گستره انرژی $600\text{--}1550 \text{ keV}$ و زمینه ناشی از انباشت در محل قله این واکنش، حساسیت روش برای اندازه‌گیری کربن توده در بستری فلزی 0.05% وزنی تخمین زده شد که با مقادیر گزارش شده هم‌خوانی دارد [۱۰].

میزان آلودگی کربن در سطح نمونه ناشی از تماس نمونه با محیط و شکستن ترکیبات هیدروکربنی موجود در مواد پلیمری استفاده شده در محفظه خلأ در هنگام برخورد باریکه فرودی بر سطح نمونه است. شرایط خلأ محفظه، نوع، شدت، جریان، مقدار و ابعاد باریکه فرودی در میزان تشکیل آلودگی سطحی کربن مؤثر است. آهنگ انباشت کربن روی سطح نمونه در خلأ $2 \times 10^{-5} \text{ torr}$ ، ابعاد روزنه متغیر ($0.5 \times 0.5 \text{ cm}^2$)، جریان باریکه 4 nA و مقدار $25 \mu\text{C}$ بار فرودی، به میزان $0.4 \mu\text{g/cm}^2$ اندازه‌گیری شد.





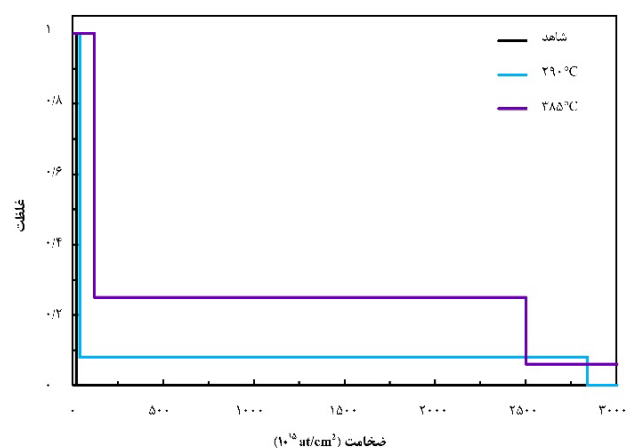
شکل ۶. تصویر SEM نمونه فولاد ۳۰۴L (الف) قبل، (ب) بعد از کربن‌دهی با دمای زیر لایه ۲۹۰°C و (ج) ۳۸۵°C.

تصویر الف مربوط به نمونه قبل از کربن‌دهی است. سطح نمونه صاف است و فقط خطوطی ناشی از سنباده زدن بر سطح نمونه مشاهده می‌شود. تصویر (ب) سطح نمونه‌ای که در دمای زیر لایه ۲۹۰°C کربن‌دهی شده است را نشان می‌دهد. در این تصویر تخریب سطح به دلیل نفوذ کربن به داخل نمونه مشاهده می‌شود. برخورد کربن به فولاد باعث ایجاد نقص‌های نقطه‌ای در ساختار بلوری فولاد می‌گردد. این نقص‌ها، مکان‌های گیراندازی برای کربن‌های بعدی به شمار می‌آیند. افزایش تجمع کربن در سطح نمونه باعث ایجاد تاول می‌شود. در صورتی که تجمع کربن بیش از حد شود تاول‌ها می‌ترکند و سطح لایه‌لایه می‌شود [۲۱، ۲۲]. تصویر (ج) سطح نمونه‌ای که در دمای زیر لایه ۳۸۵°C کربن‌دهی شده است را نشان می‌دهد. در این تصویر لایه‌های Fe₃C که بر روی سطح نمونه تشکیل شده‌اند مشاهده می‌شود [۲۳].

۲.۳ آنالیز کربن سطحی

در شکل ۵ نمایه عمقی کربن در سه نمونه، شاهد، لایه نشانه شده در دمای زیر لایه ۲۹۰°C و ۳۸۵°C نشان داده شده است. با افزایش دمای زیر لایه محتوای کربن سطحی افزایش یافته است. مقدار کربن سطحی در نمونه شاهد 2.1×10^{16} at/cm² و در نمونه‌های کربن‌دهی شده در دمای زیر لایه ۲۹۰°C و ۳۸۵°C به ترتیب ۲ و ۶ برابر شده است. در نمونه کربن‌دهی شده در دمای زیر لایه ۲۹۰°C، کربن تا عمق 2.1×10^{18} at/cm² با فراوانی اتمی ۰.۸٪ نفوذ کرده است. در نمونه کربن‌دهی شده در دمای زیر لایه ۳۸۵°C علاوه بر لایه کربن سطحی یک‌لایه به ضخامت 2.5×10^{18} at/cm² با نسبت استوکیومتری ۱ به ۳ کربن به آهن تشکیل شده است. این لایه مبین تشکیل فاز سمنتیت Fe₃C طی فرایند کربن‌دهی است. شکل‌گیری این فاز با آنالیزهای مکمل XRD و SEM نیز تأیید شده است. همچنین کربن با فراوانی ۰.۶٪ اتمی تا عمق 1×10^{19} at/cm² در بستر این نمونه نفوذ کرده است. خطای کل سیستماتیک تعیین نمایه عمقی (با دقت $\pm 1\sigma$) کمتر از ۰.۶٪ است. با توجه به این‌که محتوای کربن ذاتی موجود در نمونه استیل ۳۰۴L (کمتر از ۰.۰۱ درصد وزنی) از حساسیت روش کمتر است بنابراین مقدار آن در نمودار شکل ۵ در نظر گرفته نشده است.

از آنالیز SEM برای مطالعه تغییرات سطح نمونه در اثر کربن‌دهی استفاده شد. در شکل ۶ تصویر SEM نمونه فولاد ۳۰۴L قبل و همچنین بعد از کربن‌دهی با دمای ۲۹۰°C و ۳۸۵°C زیر لایه را نشان می‌دهد.



شکل ۵. نمایه عمقی کربن در سه نمونه شاهد، کربن‌دهی شده در دمای زیر لایه ۲۹۰°C و ۳۸۵°C.



۴. نتیجه‌گیری

در این کار پژوهشی قابلیت روش NRA برای تعیین مقدار مطلق کربن در بسترهای فلزی مورد ارزیابی قرار گرفت. بدین منظور غلظت کربن در ۳ نمونه استاندارد با مقادیر مشخص کربن، توسط روش NRA در آزمایشگاه واندوگراف تهران تعیین گردید. خطای سیستماتیک روش پیشنهادی ۶٪ گزارش شد. زمینه ناشی از سایر واکنش‌های هسته‌ای ناشی از حضور عناصر سبک در بستر نمونه و تعیین میزان بار فرودی مهم‌ترین عوامل خطای سیستماتیک روش تشخیص داده شدند. تفاوت نتایج اندازه‌گیری با مقادیر گزارش شده در نمونه استاندارد کم‌تر از دامنه خطای روش بود. با توجه به دقت و تکرارپذیری نتایج به‌دست‌آمده، روش NRA یک آنالیز توانمند برای غلظت‌سنجی کربن در بسترهای فلزی است.

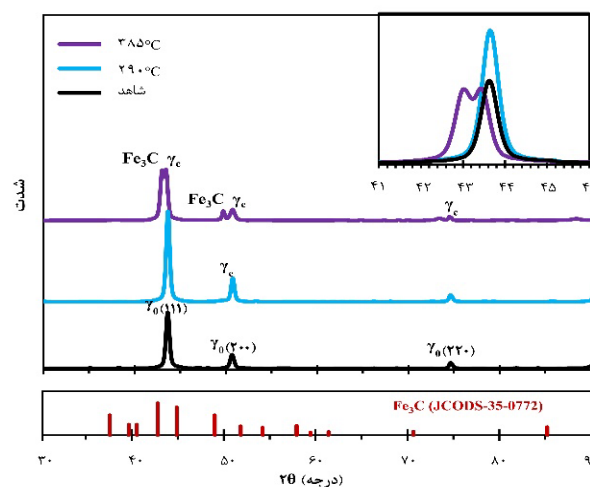
هم‌چنین نمایه عمقی کربن پوشش‌دهی شده به روش پلاسمای DC در سطح فولاد ۳۰۴L در دو دمای زیر لایه ۲۹۰°C و ۳۸۵°C با استفاده از روش NRA مطالعه شد. با توجه به قابلیت منحصر به فرد روش، میزان و عمق نفوذ کربن در بستر مشخص گردید. با تعیین نسبت استکیومتری کربن به آهن تشکیل فاز Fe₃C طی فرایند کربن‌دهی مشخص گردید.

مراجع

1. Totten G.E. Steel heat treatment: metallurgy and technologies. 2nd ed. (CRC Press. 2006).
2. Chen C.C, Hong F.C.N. Interfacial studies for improving the adhesion of diamond-like carbon films on steel. *Applied Surface Science*. 2005;243:296.
3. Tyagi A, Walia R.S, Murtaza Q, Pandey Sh.M, Tyagi P.K, Bajaj B. A critical review of diamond like carbon coating for wear resistance applications. *International Journal of Refractory Metals Hard Materials*. 2019;78:107.
4. Arslan A, Masjuki H.H, Kalam M.A, Varman M, Mosarof M.H, Mufti R.A, Quazi M.M, Khuong L.S, Liaqat M, Jamshaid M, Alabdulkarem A, Khurram M. Investigation of laser texture density and diameter on the tribological behavior of hydrogenated DLC coating with line contact configuration. *Surface Coatings Technology*. 2017;322:31.
5. Kiryukhantsev-Korneev F. Possibilities of glow discharge optical emission spectroscopy in the investigation of coatings. *Russian Journal of Non-Ferrous Metals*. 2014;55:494.
6. Afgan M.S, Hou Z, Wang Z. Quantitative analysis of common elements in steel using a handheld μ -LIBS instrument. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*. 2017;32:1905.

آنالیز XRD نمونه فولاد ۳۰۴L قبل و پس از کربن‌دهی در شکل ۷ نمایش داده شده است. این آنالیز تغییرات شبکه بلوری و ترکیب فازی لایه‌های کربنی در نتیجه ورود کربن به آن را نشان می‌دهد.

در طیف XRD نمونه کربن‌دهی نشده سه قله در زوایای ۴۳٫۶۴°، ۵۰٫۶۸° و ۷۴٫۶۴° مشاهده می‌شود که به ترتیب مربوط به صفحات (۱۱۱)، (۲۰۰) و (۲۲۰) آهن می‌باشند [۲۴]. حضور این قله‌ها در طیف XRD نمونه، حاکی از آن است که این آلیاژ از فولاد، از نوع آستنیتی (FCC) است. در طیف XRD نمونه‌ای که در دمای ۲۹۰°C کربن‌دهی شده است، قله مربوط به صفحات (۲۰۰) به سمت زوایای بزرگ‌تر ۵۰٫۷۶° جابه‌جا شده است. این امر نشان می‌دهد که در اثر ورود کربن در شبکه فولاد، ثابت‌های شبکه در اثر استرس تغییر کرده است. با افزایش دمای کربن‌دهی از ۲۹۰°C به ۳۸۵°C قله‌های مربوط به صفحات (۱۱۱) و (۲۲۰) به سمت زاویه‌های کوچک‌تر جابه‌جا می‌شوند و شاهد تشکیل فاز جدید γ_c برای این صفحات در نمونه نیز هستیم. تصویر بزرگ‌نمایی قله صفحات (۱۱۱) در نمونه کربن‌دهی شده در دمای ۳۸۵°C حاکی از این است که این قله از همپوشانی دو قله با یک‌دیگر تشکیل شده است. قله‌ای که در زاویه کوچک‌تر نمایان شده است مربوط به ساختار Fe₃C است که در اثر کربن‌دهی در دمای بالاتر در نمونه تشکیل شده است و به دلیل نزدیکی زاویه پراش آن با زاویه پراش صفحات (۱۱۱) آهن با آن همپوشانی دارد [۲۵]. علاوه بر این، قله دیگری که در زاویه ۴۹٫۷۲° در طیف مشاهده می‌شود، مربوط به صفحات Fe₃C است که در نمونه تشکیل شده است [۲۶]. بنابراین آنالیز XRD بر تشکیل لایه‌های Fe₃C در نمونه کربن‌دهی شده در دمای ۳۸۵°C صحه می‌گذارد.



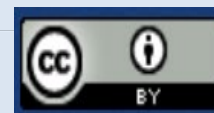
شکل ۷. آنالیز XRD نمونه فولاد ۳۰۴L قبل و بعد از کربن‌دهی همراه با تصویر بزرگ‌نمایی قله صفحات (۱۱۱) و طیف XRD مربوط به Fe₃C.



7. Escobar Galindo R, Gago R, Duday D, Palacio C. Towards nanometric resolution in multilayer depth profiling: a comparative study of RBS, SIMS, XPS and GDOES. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*. 2010;396:2725.
8. Magee C.W, Botnick E.M. Hydrogen depth profiling using SIMS—Problems and their solutions. *Journal of Vacuum Science and Technology*. 1981;19:477.
9. Bird R.C, Williams J.S. Ion beams for materials analysis. *Elsevier*. 1990.
10. Nastasi M. Handbook of Modern Ion Beam Materials Analysis. 2nd ed. (CRC Press 2009).
11. Ene A, Popescu I.V, Badica T. Determination of carbon in steels using particle-induced gamma ray spectrometry. *Journal of Optoelectronics and Advanced Materials*. 2006;8:222.
12. Bai X, Calligaro Th, Pichon L, Moignard B, Lemasson Q, Gosselin M, Richiero S, Dillmann Ph, Téreygeol F, Auber–Le Saux J, Wilkie-Chancellor N, Detalle V. Comparative study on quantitative carbon content mapping in archaeological ferrous metals with laser-induced plasma spectroscopy (LIBS) and nuclear reaction analysis (NRA) for 3D representation by LIBS. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*. 2022;194:106454.
13. Poladi A, Mohammadian Semnani H.R, Emadoddin E, Mahboubi F, Ghomi H.R. Nanostructured TaC film deposited by reactive magnetron sputtering: Influence of gas concentration on structural, mechanical, wear and corrosion properties. *Ceram. Int*. 2019;45:8095.
14. Wang Y.Q, Zhang J, Tesmer J.R, Li Y.H, Greco R, Grim G.P, Obst A.W, Rundberg R.S, Wilhelmy J.B. Determination of $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ ratios with (d, p) nuclear reactions. *Nucl Instrum Methods Phys Res B. Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B*. 2010;268:2099.
15. <http://www.MBH.CO.UK>, *Reference Materials*. 2002/2003.
16. Ahmadi E, Mahmudi M.B, Basiri M, Morad Shahi M. in: Thirteenth National Seminar on surface Engineering, Effect of time on carbonization of stainless steel L 316 in plasma environment. *Tabriz University*. 1391 [In Persian].
17. <http://www-nds.iaea.org/ibandl>.
18. M. Mayer. in: AIP conference proceedings, SIMNRA, a simulation program for the analysis of NRA, RBS and ERDA. (*American Institute of Physics*. 1999).
19. Rafi-kheiri H, Kakuee O, Lamehi-Rachti M. Differential cross section measurement of ^{16}O (d, p0, 1) reactions at energies and angles relevant to NRA. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*. 2016;371:46.
20. Jokar A, Rafi-kheiri H. DIGE differential cross section data for oxygen isotopic analysis. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*. 2020;482:11.
21. Shimada T, Kikuchi H, Ueda Y, Sagara A, Nishikawa M. Blister formation in tungsten by hydrogen and carbon mixed ion beam irradiation. *Journal of Nuclear Materials*. 2003;313:204.
22. Hayashi N, Sakamoto I, Takahashi T. Phase transformation in helium ion irradiated 316 stainless steel. *Journal of Nuclear Materials*. 1984;128:756.
23. Lamim T.S, Bernardelli E.A, Binder C, Klein A.N, Maliska A.M. Plasma carburizing of sintered pure iron at low temperature. *Materials Research*. 2015;18:320.
24. Liang W, Xiaolei X, Bin X, Zhiwei Y, Zukun H. Low temperature nitriding and carburizing of AISI304 stainless steel by a low pressure plasma arc source. *Surface Coatings Technology*. 2000;131:1.
25. Chen Y, Zhang X.F, Wang A.J, Zhang Q.L, Huang H, Feng J.J. Ultrafine Fe_3C nanoparticles embedded in N-doped graphitic carbon sheets for simultaneous determination of ascorbic acid, dopamine, uric acid and xanthine. *Microchimica Acta*. 2019;186:1.
26. Bateer B, Wang L, Zhao L, Yu P, Tian C, Pan K, Fu H. A novel Fe_3C /graphitic carbon composite with electromagnetic wave absorption properties in the C-band. *RSC Adv*. 2015;5:60135.

COPYRIGHTS

©2021 The author(s). This is an open access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution (CC BY 4.0), which permits unrestricted use, distribution, and reproduction in any medium, as long as the original authors and source are cited. No permission is required from the authors or the publishers.



استناد به این مقاله

شفیعی، سپیده، رفیع خیری، حسین، جوکار، علیرضا، بخش زاد محمودی، مهدی. (۱۴۰۳). مشخصه‌یابی کربن در بسترهای فلزی به روش آنالیز با واکنش هسته‌ای.

DOI: <https://doi.org/10.24200/nst.2024.1561> ۸-۱، (۲)۱۰۸، مجله علوم و فنون هسته‌ای،

Url: https://jonsat.nstri.ir/article_1561.html

