

Jacek Jagielski
Grzegorz Gawlik
Instytut Technologii Materiałów Elektronicznych
Zakład Warstw Cienkich
Pracownia Technik Jonowych

ZASADY OKREŚLANIA PARAMETRÓW OBRÓBKII IMPLANTACYJNEJ
TECHNICZNEJ WARSTWY WIERZCHNIEJ TWORZYW METALICZNYCH

Streszczenie

W pracy określono zasady projektowania procesu implantacji jako fragmentu pełnego cyklu obróbki niezbędnej do uzyskania poprawy własności technicznej warstwy wierzchniej narzędzi i detali maszyn. Podano także przykłady zastosowań procesów implantacji zaprojektowanych według tych zasad wraz z osiągniętymi efektami.

1. Wstęp

Implantacja jonów jako metoda modyfikowania własności warstwy wierzchniej tworzyw metalicznych rozwijana jest od około piętnastu lat.

W tym okresie największy postęp poczyniono w dziedzinie praktycznych zastosowań tej metody do poprawy własności zmęczeniowych i trybologicznych tworzyw metalicznych. Prowadzone równolegle badania podstawowe doprowadziły do powstania szeregu teorii tłumaczących mechanizmy oddziaływania implantowanych jonów z podłożem. Większość tych teorii opiera się na dość arbitralnych założeniach dotyczących zarówno materiału poddawanego obróbce, jak również przebiegu procesu implantacji.

W publikowanych pracach jako opis procesu implantacji podaje się zazwyczaj dane obejmujące materiał podłoża, rodzaj domieszki, jej dawkę oraz energię. Informacje te nie wystarczają do zaprojektowania pełnego cyklu technologicznego implantacyjnej obróbki konkretnych detali w sposób umożliwiający osiągnięcie założonego efektu.

W praktyce, ulepszanie warstwy wierzchniej tworzyw metalicznych metodą implantacji jonów obejmuje:

- przygotowanie detalu do implantacji,
- proces implantacji,
- obróbkę poimplantacyjną.

Sposób, w jaki realizuje się poszczególne etapy tego cyklu determinują zarówno własności detalu poddawanego obróbce, jak też jego przeznaczenie.

W szczególności, dane dotyczące własności obrabianego detalu powinny obejmować:

- skład i strukturę materiału, z którego wykonano detal,
- klasę wykończenia powierzchni,
- procesy obróbki cieplnej, jakim poddano detal,
- kształt detalu z określeniem obszarów przeznaczonych do implantacji,
- warstwy nałożone na detal.

Informacje te stanowią podstawę do określania przedziału parametrów procesu implantacji, w którym można się spodziewać korzystnych zmian własności warstwy wierzchniej detalu.

Przedmiotem niniejszej pracy są zasady doboru tych parametrów z uwzględnieniem wpływu kształtu próbki oraz przygotowania próbki do implantacji.

2. Określanie parametrów procesu implantacji

W celu poprawnego zaprojektowania procesu implantacji należy określić: rodzaj domieszki, parametry procesu implantacji, tj.:

- dawkę implantowanych jonów,
- energię implantacji,
- dopuszczalną średnią temperaturę próbki podczas procesu,
- gęstość prądu wiązki

oraz sposób usytuowania próbki względem wiązki jonów.

2.1. Wybór domieszki

W dostępnych pracach opublikowano przykłady kilkudziesięciu kombinacji materiałów-implantowana domieszka, dla których uzyskano modyfikację własności warstwy powierzchniowej. Praktyczne zastosowania znajdują jednak tylko niektóre z nich. Przedstawiono je w tabeli I.

Tabela I.

Materiał	Domieszka
Stale ferrytyczne	N_2^+ / [1, 2, 3] /, C^+ / [1] /, B^+ / [1, 2] /
Stale martensytyczne	N_2^+ / [9] /, Mo^+ / [2] /, $Mo^+ + 2S^+$ / [2] / B^+ / [9] /, Sn^+ / [2] /, Ti^+ / [4] /
Stale austenityczne	N_2^+ / [9] /, C^+ / [5] /, B^+ / [5] /, $Ti^+ + C^+$ / [5] /, $Ti^+ + B^+$ / [5] /, Cr^+ / [6] /, Mo^+ / [6] /
Węglik wolframu	N_2^+ / [3, 9] /, B^+ / [9] /
Stopy tytanu	N_2^+ / [7, 8, 9] /, C^+ / [7, 9] /, Ba^+ / [7, 9] /

Autorzy wielu spośród wymienionych wyżej prac wskazują na skuteczność implantacji azotu w celu poprawy własności trybologicznych i zmęczeniowych wyszczególnionych materiałów.

Domieszkowanie azotem jest metodą szczególnie skuteczną w przypadku stali ferrytycznej

Nieco gorsze efekty uzyskuje się po implantacji azotu do stali martensytycznych i austenitycznych. Różnica wynika z własności strukturalnych tych materiałów.

W przypadku stali martensytycznej i austenitycznej często stosowanymi domieszkami są bor i tytan. W wyniku implantacji tych domieszek w warstwie powierzchniowej powstają wtrącenia twar-

dych związków: borków lub węglika tytanu, podnoszących odporność na ścieranie.

Korzystne efekty poimplantacyjne w węglkach spiekanych powoduje domieszkowanie borem. W tym przypadku uzyskuje się poprawę w adhezji ziaren WC z fazą wiążącą kobaltu [12].

W stopach tytanu poprawę własności zmęczeniowych, jak i odporności na ścieranie uzyskuje się w wyniku domieszkowania azotem lub węglem. Domieszki te powodują powstawanie twardych wytrąceń TiN lub TiC, wywołujących dodatkowe naprężenia ściskające w warstwie wierzchniej implantowanego materiału.

Odmienne działającą domieszką w omawianych stopach jest bar. Powoduje on powstanie warstwy zapobiegającej szybkiej migracji tlenu w głąb materiału, a tym samym przeciwdziała korozji naprężeniowej materiału.

Dobór domieszki do implantacji może wynikać również z przeznaczenia danego detalu, w szczególności z żądanej grubości warstwy o zmodyfikowanych własnościach.

Implantacja azotu prowadzi do kilkakrotnej poprawy odporności na ścieranie warstwy o grubości od kilku do kilkunastu mikrometrów, natomiast domieszkowanie borem lub pierwiastkami metalicznymi może powodować nawet kilkusetkrotną poprawę tych własności, jednakże tylko dla warstwy o grubości ułamków mikrometra.

2.2. Określanie dawki jonów

Implantacji jonów towarzyszy proces rozpylania powierzchni tarczy wiążą tych jonów.

Szybkość tego procesu określa współczynnik trawienia jonowego S, definiowany jako liczba atomów tarczy wybitych przez padający jon. Wielkość ta zależy od masy atomów tarczy i padającego jonu, jak również od energii implantacji i kąta padania wiązki,

Zjawisko rozpylania może ograniczać maksymalną możliwą do uzyskania koncentrację domieszki R zgodnie z zależnością: [10, 11]

$$R = 1 / (1 + S)$$

W pracy [12] zawarto kilka praktycznych uwag dotyczących zjawiska trawienia jonowego. Stwierdzono m. in., iż:

- trawienie rośnie ze wzrostem stosunku M_1/M_2 , gdzie M_1 - masa jonu, M_2 - masa atomu tarczy;
- trawienie wzrasta w przypadku, gdy atomy domieszki i tarczy mają zbliżone powłoki elektronowe /np. Au i Cu/;
- molekuly takie, jak N_2^+ przy pewnych energiach /np. 100 keV/ trawią materiał bardziej, niż dwa jony N^+ o energii 50 keV;
- współczynnik rozpylania S rośnie jak $1/\cos^{5/3}\theta$, gdzie θ jest kątem padania wiązki dla $\theta < 80^\circ$. Powyżej tej wartości kąta θ współczynnik trawienia gwałtownie maleje.

W przypadku implantacji azotu proces rozpylania powierzchni wiązką jonów nie wprowadza ograniczeń dawki, jeśli kąt padania tej wiązki jest mniejszy od 30° . Powinien jednak być uwzględniany przy większych kątach padania wiązki - zwłaszcza przy implantacji azotem molekularnym.

Publikowane dane dotyczące implantacji azotu wskazują, iż decydującą rolę przy wyborze dawki odgrywa zastosowanie obrabianego detalu.

W przypadku implantacji w celu poprawy własności zmęczeniowych obserwuje się wąskie optimum dawki około $1 \times 10^{17} N_2^+ / cm^2$ [13]. Jeśli natomiast celem implantacji jest podniesienie odporności na ścieranie, korzystne efekty uzyskuje się w szerokim zakresie dawek / $1 \times 10^{17} + 4 \times 10^{17} N_2^+ / cm^2$ / [3, 12, 15]. Stwierdzono ponadto, że przy dawkach powyżej $4 \times 10^{17} N_2^+ / cm^2$ obserwuje się uszkodzenia powierzchni obrabianego materiału [12]. Dlatego też optymalna dawka azotu powinna mieścić się w przedziale $1 + 4 \times 10^{17} N_2^+ / cm^2$.

Przy domieszkowaniu pierwiastkami metalicznymi dąży się zwykle do uzyskania maksymalnej możliwej koncentracji domieszki. Ponieważ wartości współczynnika trawienia S są w przypadku ciężkich domieszek metalicznych rzędu kilku, maksymalną koncentrację osiąga się przy dawkach rzędu $1 + 5 \times 10^{16} at / cm^2$. Stosowanie wyższych dawek jest zatem niecelowe.

2.3. Określanie energii implantacji

Dane zawarte w większości publikowanych prac wskazują na drugorzędny wpływ energii implantowanych jonów / w zakresie od kilkudziesięciu do kilkuset keV/ na własności warstwy wierzchniej obrabianego detalu.

W pracach: [1, 2, 3, 8, 14, 15] autorzy informują o uzyskaniu poprawy własności próbek w wyniku implantacji azotu o energii 35+100keV.

W zastosowaniach praktycznych, w przypadkach, gdy konieczne jest ograniczenie temperatury obrabianego detalu, obniżenie energii zmniejsza gęstość mocy dostarczanej do próbki. Nie wy-daje się jednak celowe implantowanie azotu molekularnego o energii mniejszej od 50keV z uwagi na płytkie wnikanie jonów /zasięg $R_p = 230\text{\AA}$ /.

W przypadku domieszkowania pierwiastkami metalicznymi zwiększenie energii implantacji umożliwia, przy określonym współczynniku trawienia jonowego, podniesienie maksymalnej wprowadzonej do materiału dawki domieszki [11]. Dlatego w tego typu implantacjach stosuje się zwykle możliwie najwyższe energie.

2.4. Określanie temperatury próbki w czasie procesu

Procesowi implantacji towarzyszy wydzielanie się ciepła w obrabianym materiale. Wzrostowi temperatury można przeciwdziałać ograniczając gęstość mocy wiązki jonów oraz stosując chłodzone uchwyty, zapewniające skuteczne odprowadzanie ciepła.

Typowe wyniki pomiarów temperatury próbek stalowych w zależności od gęstości mocy wiązki jonów i zastosowanego uchwytu zaprezentowano na rysunku(1).

Wzrostowi temperatury próbek towarzyszy zwykle redystrybucja domieszki na drodze dyfuzji oraz wzrost rozmiarów mikrowtrąceń nowej fazy. Zminimalizowanie dyfuzji azotu w stali wymaga ograniczenia temperatury próbki do 100°C [9].

Badania własności zmęczeniowych stali wysokochromowej implantowanej azotem wykazały istotny wpływ temperatury na uzyskane efekty [13]. Stwierdzono zmniejszenie poprawy odporności zmęczeniowej, jeśli proces prowadzony był w podwyższonej temperaturze.

W praktyce, jeśli brak innych wskazań, temperaturę próbek utrzymuje się poniżej temperatury ostatniego procesu obróbki cieplnej danego materiału.

Badania trybologiczne węglików spiekanych i stali szybkoitnych oraz badania zmęczeniowe stopów tytanu nie wykazały istotnego wpływu temperatury implantacji na parametry obrabia-

nych detali [9]. W przypadku stopów tytanu efekt ten może wynikać z wiązania implantowanego azotu lub węgla w związki odpowiednio TiN lub TiC.

3. Wpływ kształtu obrabianego detalu na dobór parametrów procesu implantacji

Technologia implantacyjnego domieszkowania ciał stałych nakłada pewne ograniczenia na kształty obrabianych detali.

W stosowanych w praktyce implantatorach wiązka jonów ma zwykle postać strumienia cząstek o rozbieżności mniejszej od kilku stopni. Powoduje to, że jednorodne domieszkowanie możliwe jest w zasadzie tylko w przypadku powierzchni płaskich lub walcowych. Przy bardziej skomplikowanym kształcie detalu występuje zwykle zróżnicowanie dawki na powierzchni próbki.

W rozdziale 2.2. określono, z punktu widzenia odporności na ścieranie, zakres optymalnych dawek azotu implantowanego do stali jako $1+4 \times 10^{17} \text{N}_2^+/\text{cm}^2$. W praktyce trudno jest czasem osiągnąć na niektórych powierzchniach obrabianego detalu dawkę $1 \times 10^{17} \text{N}_2^+/\text{cm}^2$ nie przekraczając na innych $4 \times 10^{17} \text{N}_2^+/\text{cm}^2$.

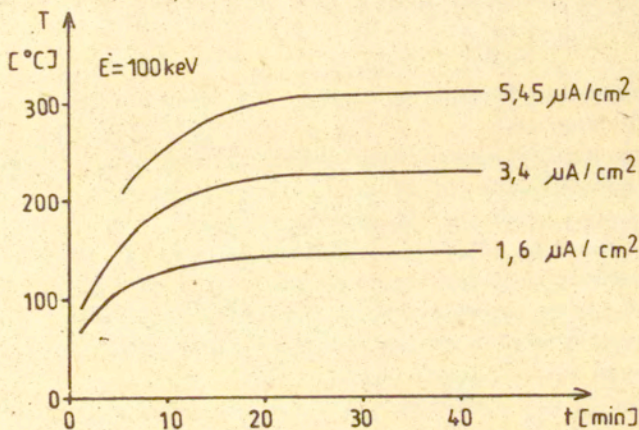
Dodatkowym ograniczeniem implantacyjnej obróbki detali o skomplikowanym kształcie jest omówione w rozdziale 2.3. zjawisko trawienia powierzchni wiązką jonów. W przypadku elementów o symetrii obrotowej efekt ten stwarza konieczność przyszlania części powierzchni. Uniemożliwia on również implantację ścian bocznych głębokich otworów.

4. Przygotowanie detali do obróbki implantacyjnej

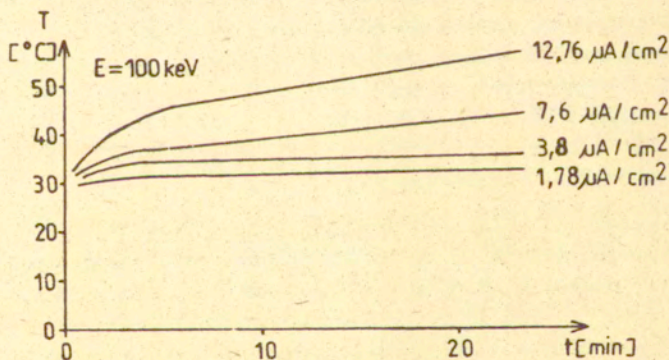
Przygotowując detale do obróbki implantacyjnej należy możliwie dokładnie określić obszary, których zużycie decyduje o pracy całego detalu. Jest to niezbędne dla ustalenia położenia obrabianego przedmiotu względem wiązki jonów. Pozwala także zoptymalizować dawkę jonów konieczną do uzyskania korzystnych zmian własności powierzchni istotnej z punktu widzenia zużycia.

W niektórych przypadkach możliwe jest ograniczenie obszaru obróbki implantacyjnej do niezbędnego minimum. Postępowanie takie skraca czas obróbki, a także ogranicza grzanie próbki wiązką jonów.

Powierzchnie obrabiane nie mogą być pokryte warstwami zabezpie-






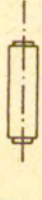



(a)



(b)

Rys. 1. Zmiany temperatury próbki stalowej w czasie implantacji przy ustalonej gęstości prądu wiązki jonów N_2^+
a/ zły kontakt cieplny pomiędzy próbką a uchwytem
b/ dobry kontakt cieplny pomiędzy próbką a uchwytem.

Tabela II.

Nazwa detalu	Materiał	Rysunek	Jon	E keV	D 10^{17} cm^{-2}	T °C	Uzyskany efekt
Tłocznik	Stal SW7M		$\text{N}^+ 2$	70	0,5 ÷ 4	70+ 350	2 ÷ 4x 1/
Noże tokarskie	WC-Co		B^+	100	1 ÷ 4	200	2 ÷ 4x 1/
Zawór pneumatyczny	Stal nawęglana		$\text{N}^+ 2$ B^+	100	1	100	poprawa 1/
Roller żółyskowe	Stal 2H15		B^+	70	1	100	2x 1/
Próbki zmęczenia	Stal chromowa		$\text{N}^+ 2$	70	1	50	50% 2/
Próbki zmęczenia	Stop tytanu WT3-1		$\text{N}^+ 2$ O^+	100	1	70+ 300	20% 2/
Rozpylacze paliwa			$\text{N}^+ 2$ B^+	100	1	250	poprawa 1/

1/ Przedłużenie czasu eksploatacji.
2/ Wzrost wartości obciążeń bezpiecznych.

czającymi takimi, jak: powłoki lakiernicze, warstwy galwani-
czne czy zabezpieczenia antykorozyjne.

Detale przeznaczone do obróbki należy dokładnie odtłuścić i usunąć wszelkie zanieczyszczenia. Pozostałości substancji organicznych ulegają pod wpływem wiązki jonów krakingowi powodując nawęglanie powierzchni implantowanej. Również zanieczyszczenia mechaniczne, osłaniając powierzchnię przed wiązką jonów, prowadzą do obniżenia skuteczności obróbki implantacyjnej.

5. Podsumowanie

W oparciu o przedstawione wyżej zasady, w Pracowni Technik Jonowych Instytutu Technologii Materiałów Elektronicznych zaprojektowano oraz wykonano procesy obróbki implantacyjnej niektórych detali maszyn oraz narzędzi uzyskując korzystne zmiany ich własności trybologicznych i zmęczeniowych.

Rodzaje detali i parametry procesu implantacji, a także wyniki odpowiednich badań, określających stopień skuteczności zastosowanej obróbki, przedstawiono w tabeli II.

Zaprezentowane wyniki w pełni potwierdziły prawidłowość metody przyjętej przy projektowaniu i realizacji procesów obróbki implantacyjnej.

Literatura

1. N.E.W.HARTLEY, "Friction and Wear of Ion-Implanted Metals - a Review", Thin Solid Films, 64./1979/, 177.
2. N.E.W.HARTLEY, G.DEARNALEY, J.F.TURNER, J.SAUNDERS, "Friction and Wear of Ion-Implanted Metals" in S.T. PICRAUX, E.P.EERNISSE, F.L.VOOK "Application of Ion Beams to Metals"; Plenum, New York 1974, p.123.
3. P.D.GOOD, I.J.R.BAUMVOL "The Influence of Ion Implantation Parameters on the Surface Modification of Steels", Nucl. Instr. and Meth., 189./1981/, 161.
4. I.L.SINGER, R.N.BOLSTER, C.A.CAROSELLA, "Abrasive Wear Resistance of Titanium and Nitrogen Implanted 52100 Steel Surfaces", Thin Solid Films, 73./1980/, 283.
4. J.K.HIVONEN, C.A.CAROSELLA, P.A.KANT, I.SINGER, R.VARDIMAN,

- B.B.RATH, "Improvement of Metal Properties by Ion Implantation", Thin Solid Films, 63 /1979/, 5.
6. Y.F.WANG, C.R.CLAYTON, G.K.HUBLER, W.H.LUCKE, J.K.HIRVONEN "Application of Ion Implantation for the Improvement of Localized Corrosion Resistance of M50 Bearing Steel", Thin Solid Films, 63 /1979/, 11.
7. R.G.VARDIMAN, R.A.KANT, "The Improvement of Fatigue Life in Ti6Al4V by Ion Implantation", J.Appl.Phys., 53/1/,/1982/ 690.
8. A.K.SURI, R.NIRMAGADA, R.F.BUNSHAH, "Influence of Ion Implantation and Overlay Coatings on Various Physico-Mechanical and Wear Properties of Stainless Steel, Titanium and Aluminium", Thin Solid Films, 64 /1979/, 191.
9. A.PODGÓRSKI, G.GAWLIK, J.JAGIELSKI, niepublikowane prace ITME.
10. G.DEARNALEY, J.H.FREEMAN, R.S.NELSON, J.STEPHEN, "Ion Implantation", North Holland Publ. Co., Amsterdam 1973.
11. H.H.ANDERSEN, H.L.BAY, "Sputtering by Ion Bombardement", ed. R.Behrish Springer Verlag, Berlin 1982.
12. A.WITTKOWER, J.K.HIRVONEN, "Some Practical Aspects of Ion Implantation for Wear Reduction", Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res. B6 /1985/.
13. J.JAGIELSKI, G.GAWLIK, A.PODGÓRSKI, "Fatigue Life Enhancement of Nitrogen Implanted Chromium Steel" - przekazane do druku w materiałach "Ion Implantation in Semiconductors and Other Materials and Ion Beam Devices", Węgry 1985.
14. N.E.W.HARTLEY, "Ion Implantation and Surface Modification in Tribology", Wear 34 /1975/, 427.
15. T.VARJORANTA, J.K.HIRVONEN, A.ANTTILA, "measuring the Wear of Nitrogen Implanted Steel", Thin Solid Films, 75 /1981/, 241.
16. W.W.HU, C.R.CLAYTON, H.HERMAN, "Fatigue Life Enhancement by Ion Implantation", Scripta Metallurgica, 12 /1978/, 697.