

# ZASTOSOWANIE IMPLANTACJI JONÓW DO MODYFIKACJI WŁAŚCIWOŚCI TECHNICZNEJ WARSTWY WIERZCHNIEJ METALI

Witold Rosiński

W opracowaniu zawarto wyniki badań dotyczące wpływu implantacji jonów na właściwości (TWW) Technicznej Warstwy Wierzchniej metali. Zbadano wpływ szeregu domieszek i wybranych ich kombinacji na odporność na ścieranie i korozję trzech typowych gatunków stali. Na podstawie wyników badań zaproponowano zastosowanie najbardziej skutecznych domieszek, ich kombinacji oraz sposobu implantacji. Zbadano przemiany fazowe zachodzące podczas implantacji domieszek do żelaza oraz wpływ temperatury podczas i po implantacji. Umożliwiło to zaproponowanie kierunków rozwojowych dotyczących zastosowania kontrolowanej implantacji azotu oraz technologii wytwarzania warstw amorficznych i mieszania jonowego.

## 1. WSTĘP

Badania nad zastosowaniem implantacji jonów do modyfikacji właściwości przy powierzchniowych ciała stałego rozpoczęto w kraju w 1970 r. w Instytucie Technologii Elektronowej przy współpracy z Instytutem Fizyki Uniwersytetu Marii Curie-Skłodowskiej (UMCS) i Instytutem Badań Jądrowych w Świerku. Głównym celem prac było zastosowanie ich w technologii przyrządów półprzewodnikowych. Podjęto także budowę implantatora. Jednakże ze względu na znaczne jej opóźnienie CEMI zakupiło implantator w firmie Balzers. Budowany w kraju implantator po zakończeniu budowy przekazano do UMCS, gdzie dotychczas pracuje.

W 1980 r. dzięki poparciu prof. Jana Kaczmarka, w tym okresie Sekretarza Naukowego PAN zostały podjęte na terenie Instytutu Podstawowych Problemów Technicznych PAN w ramach problemów węzłowych badania nad modyfikacją właściwości Technicznej Warstwy Wierzchniej (TWW) metali, w szczególności stali. Dotyczyły one problemu zmniejszenia zużycia warstwy wierzchniej w warunkach jej eksploatacji oraz zjawisk zachodzących podczas implantacji. Prace implantacyjne wykonywano głównie na terenie UMCS oraz w Instytucie Technologii Materiałów

---

Instytut Technologii Materiałów Elektronicznych  
ul. Wólczyńska 133, 01-919 Warszawa



Elektronicznych na zakupionym implantatorze firmy Balzers. Podjęto także prace konstrukcyjne nad drugim krajowym implantatorem znajdującym się obecnie w IPPT w Warszawie. Prace nad tym implantatorem prowadzono przy współpracy kilku ośrodków m.in. Instytutu Fizyki UMCS, Politechniki Krakowskiej, Instytutu Fizyki Jądrowej w Krakowie oraz w ITME. Był to implantator o konstrukcji dostosowanej do potrzeb przemysłowych. Zespół z ITME opracował również konstrukcję dwóch następnych, jednego dla IPPT, zlokalizowanego w Kielcach i drugiego montowanego w Świerku.

Badania prowadzone w ramach problemów węzłowych koncentrowały się głównie na ustaleniu wpływu różnorodnych pierwiastków implantowanych do warstwy wierzchniej na jej właściwości trybologiczne, na ocenie przemian fazowych zachodzących w żelazie po implantacji azotu i obróbce cieplnej oraz na ocenie wpływu implantacji na własności zmęczeniowe materiałów.

W trakcie tych badań uzyskano bardzo interesujące i oryginalne wyniki, które uzasadniały prowadzenie dalszych badań i w tym celu wystąpiono do Komitetu Badań Naukowych z wnioskiem o przyznanie środków finansowych na okres trzech lat na wykonanie tematu "Zastosowanie implantacji do modyfikacji właściwości TWW metali".

Grant nr 709809101 na prowadzenie tego tematu został przez KBN przyznany we wrześniu 1991 r. Opis realizacji badań jest przedmiotem artykułu i jest oparty na sprawozdaniu złożonym w KBN w 1993 r.

Głównym ich celem było:

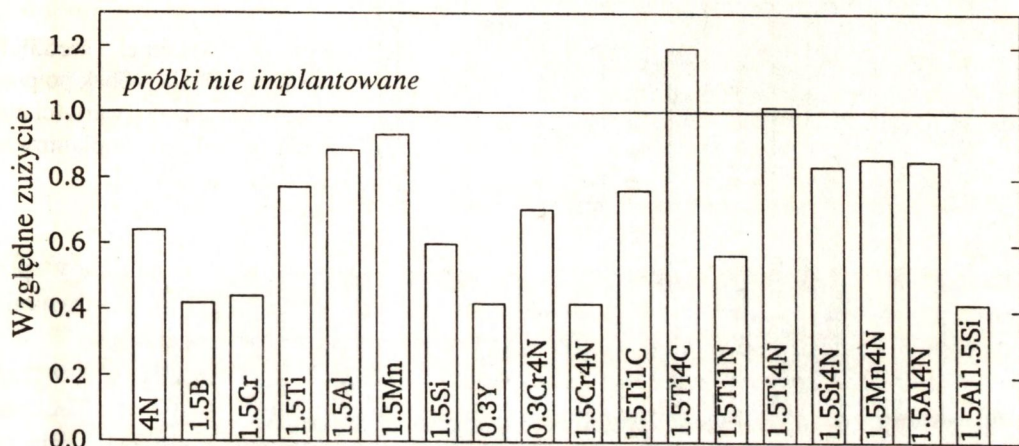
1. Określenie wpływu rodzaju implantowanej domieszki do stali i warunków implantacji, które ograniczają zużycie cierne TWW.
2. Określenie rodzaju implantowanych domieszek oraz ich kombinacji, które zapewniają największą odporność korozyjną TWW.
3. Określenie wpływu implantowanych domieszek do żelaza oraz obróbki cieplnej podczas i po implantacji na przemiany fazowe.

## **2. BADANIE WPLYWU RODZAJÓW DOMIESZEK IMPLANTOWANYCH DO STALI NA WŁAŚCIWOŚCI TRYBOLOGICZNE TWW**

Badania przeprowadzono dla stali szybko tnącej SW7M i stali narzędziowej NC6, które implantowano domieszkami N, Ti, Al, Mn, Si, Y, B i Cr oraz następującymi kombinacjami atomów Cr i N, Ti i C, Ti i N, Mn i N, Al i N oraz Al i Si. Zastosowano dawki odpowiadające kilkunastoprocentowej ich zawartości w stali. Z wyjątkiem azotu stosowano dawki  $1,5 \times 10^{17}$  at/cm<sup>2</sup>, zaś w przypadku itru maksymalna wartość dawki wynosiła  $3 \times 10^{16}$  at/cm<sup>2</sup>. Zmniejszenie dawki podczas implantacji itru wynikało z intensywnego rozpylania powierzchni stali przez jony itru.



W przypadku kombinowanych implantacji stosowano zmienne wartości dawki w celu uzyskania oceny wpływu względnej wartości koncentracji obu domieszek. Np. dla kombinacji Cr i N wybrano dwa warianty  $3 \times 10^{16} \text{at}(\text{Cr})/\text{cm}^2 + 4 \times 10^{17} \text{at}(\text{N})/\text{cm}^2$  oraz  $1.5 \times 10^{17} \text{at}(\text{Cr})/\text{cm}^2$  i  $4 \times 10^{17} \text{at}(\text{N})/\text{cm}^2$  lub Ti i N  $1.5 \times 10^{17} \text{at}(\text{Ti})/\text{cm}^2 + 1 \times 10^{17} \text{at}(\text{N})/\text{cm}^2$  oraz  $1.5 \times 10^{17} \text{at}(\text{Ti})/\text{cm}^2 + 4 \times 10^{17} \text{at}(\text{N})/\text{cm}^2$ . Różnicę w stopniu zu-

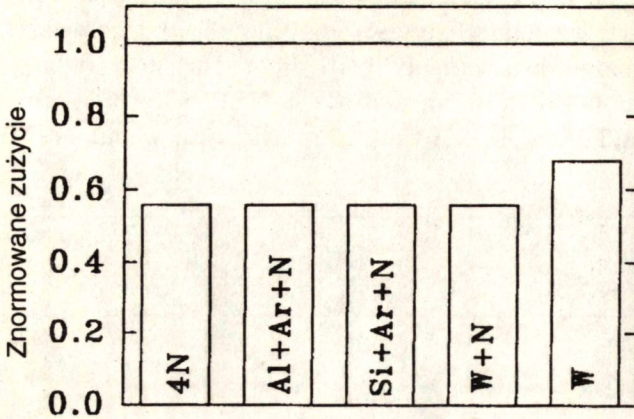


Rys.1. Stosunek średnich wartości zużycia próbek implantowanych do wartości zużycia próbek nie implantowanych ze stali NC6.

życia ilustruje rys.1, na którym przedstawiono wartość względnego zużycia warstwy odniesienia do wartości określonej dla warstwy nie implantowanej. Przy doborze par atomów kierowano się dotychczasowymi doświadczeniami i danymi literaturowymi. Z poprzednich naszych eksperymentów z borem i azotem lub tytanem i azotem wynikało, że tworzą się odpowiednio twarde ziarna BN i TiN.

Oprócz badań właściwości warstw TWW, powstających w wyniku implantacji jednego rodzaju atomów lub kombinacji różnych rodzajów atomów, wykonano badania właściwości warstw wytwarzanych metodą mieszania jonowego. Metoda ta polega na bombardowaniu warstwy przejściowej powstałej pomiędzy stalowym podłożem, a nałożoną nań, cienką ( $\sim 50 \text{ nm}$ ) warstwą odpowiednio dobranego metalu np.: aluminium lub wolframu, atomami innych pierwiastków (atomy wchodzące w związek z atomami warstwy przejściowej lub obojętne chemicznie np.: atomy argonu). Zaletą metody jest łatwość wprowadzania atomów trudnych w implantacji, tj. o dużej ruchliwości na powierzchni warstwy implantowanej. Badania trybologiczne warstw wytwarzanych metodą mieszania jonowego przeprowadzono dla stali SW7M z warstwą aluminium, warstwą wolframu i warstwą krzemu. Struktury te implantowano dodatkowo azotem dawką  $4 \times 10^{17} \text{ at}/\text{cm}^2$ , a mieszanie uzyskiwano przez bombardowanie argonem o energii 120 keV (odpowiedniej dla osiągnięcia skutecznego mieszania) dawką  $1 \times 10^{17} \text{ at}/\text{cm}^2$ . Badania prowadzono w celu uzyskania oceny przydatności tej

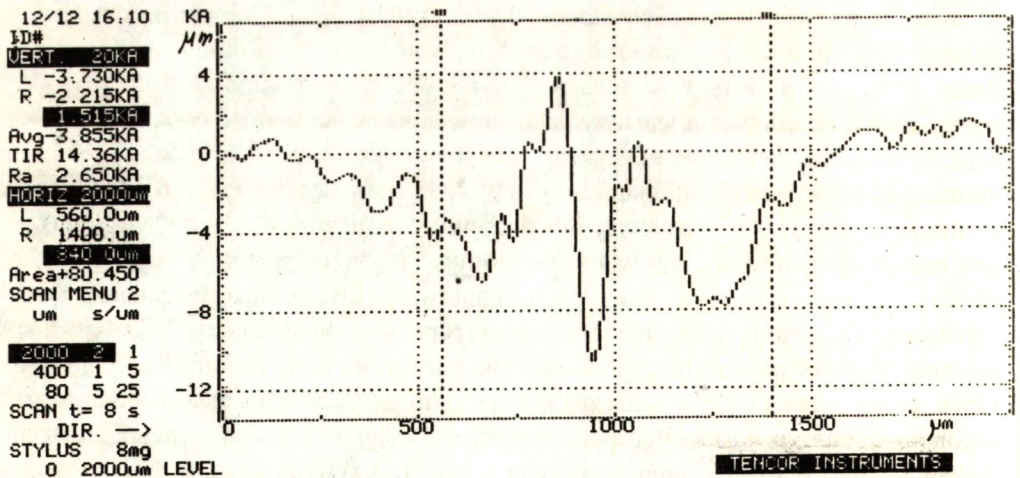




Rys. 2. Stosunek średnich wartości zużycia próbek po procesie mieszania do wartości zużycia próbek nie implantowanych ze stali SW7M.

metody. Rys. 2 ilustruje wyniki "testu zużyciowego" wykonanego w podobny sposób, jak w przypadku warstw implantowanych opisanych uprzednio. Porównanie danych z obu rysunków wskazuje na pełną użyteczność metody mieszania.

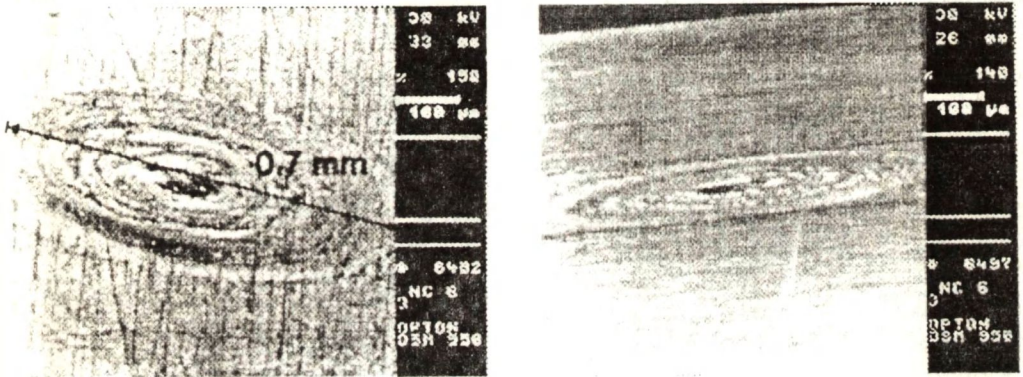
"Test zużyciowy" przeprowadzono dwoma metodami. W przypadku pierwszej, stosowano pomiar w specjalnym urządzeniu znajdującym się w Instytucie Technologii Nafty. W urządzeniu tym wirująca dokoła swej osi kulka o średnicy 11 mm ze stali ŁH15 jest dociskana do powierzchni próbki z określoną siłą w tym przypadku 500 N. Wskutek zużycia materiału próbki (a także materiału kulki) powstaje wgłębienie, którego głębokość i średnica są funkcją czasu wirowania kulki, siły docisku i właściwości badanej próbki. Szybki wzrost średnicy wgłębienia oznacza moment, w którym powierzchnia kulki dosięga obszaru nieutwardzonego przez implantację. Obraz zagłębienia może ulegać znacznej deformacji, gdy wskutek twardości materiału powstają twarde zadry wywołujące szybszy wzrost zużycia. Prawdopodobnym



Rys. 3. Profilogram otrzymany dla stali NC6 implantowanej chromem i azotem.



przykładem tak szybkiego wzrostu zużycia jest na rys. 1 względna wartość zużycia zarejestrowana dla próbki implantowanej  $1.5 \times 10^{17}$  Ti i  $1 \times 10^{17}$  C. Przykładem służyć może wykres (rys. 3) wykonany profilometrem dla Cr + N. Liczba pomiarów na próbce wynosiła zwykle od 3 do 6. Średnicę śladu mierzono mikroskopem optycznym i dokładniej profilometrem. Ślad wytarcia zmierzony mikroskopem elektronowym pokazano na rys. 4, a profilogram tego śladu na rys. 5. Ślady wytarcia mierzono dla próbek ścieranych przy różnych czasach zużycia zmienianych od 5 do 40 min oraz przy różnych dociskach próbki. Przy docisku 500 N następowało dość znaczne odkształcenie powierzchni. Przy zbyt małych naciskach pomiary były niestabilne.



**Rys. 4.** Obraz wgłębienia próbki implantowanej azotem dawką  $4 \times 10^{17}$  at/cm<sup>2</sup> uzyskany z mikroskopu elektronowego.

Badania zużycia prowadzone były także inną metodą stosowaną w Instytucie Mechaniki Precyzyjnej. Obracający się walek wycierał na próbce podłużny rowek. Czas pomiaru był zmienny. Wyniki pomiarów tą metodą są nieprzekonywujące i wskazują na konieczność jej udoskonalenia. W Instytucie Mechaniki Precyzyjnej Politechniki Warszawskiej opracowano nową metodę pomiaru, która jest w stadium prób.

W celu przeprowadzenia analizy wyników, w ITME wykonano pomiar wgłębień powstających po określonym czasie tarcia kulki o powierzchnię próbki. Zarówno ze zdjęć mikroskopowych (rys. 4) jak i profilogramów wynika, że wgłębienie w środku wytarcia spowodowane jest dużą odpornością warstwy implantowanej na zużycie, zaś po przejściu kulki przez tę warstwę wgłębienie szybko powiększa się.

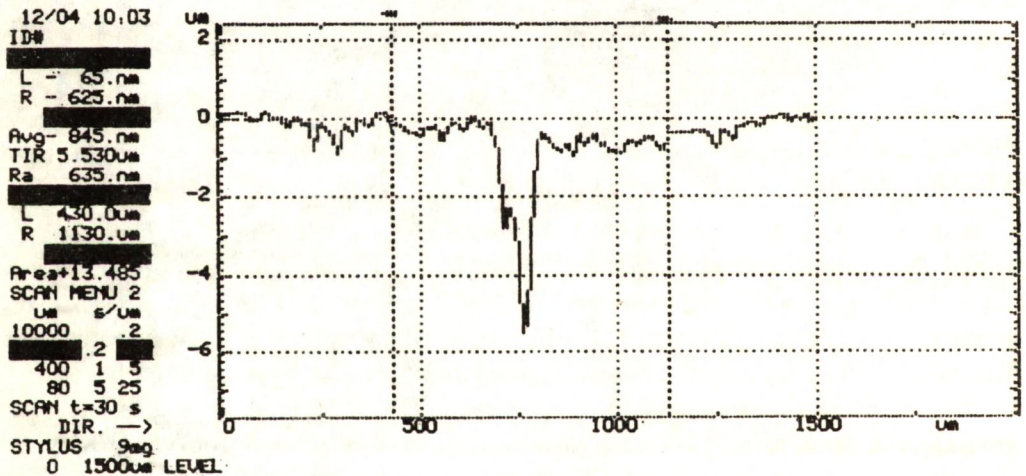
Określenie głębokości utwardzonej warstwy wymaga bardzo specjalnych, precyzyjnych pomiarów. Przybliżoną ocenę daje obserwacja powiększania się średnicy wytarcia, która zależy od czasu procesu zużycia. Przy nacisku na kulkę siłą 500N początkowa średnica wytarcia wynosi  $\sim 0,6$  mm i zaczyna wzrastać ze wzrostem czasu procesu. Po 5 min dla próbki nie implantowanej wynosiła 0,7 mm, zaś dla implantowanej azotem wynosiła 0,6 mm. Po 15 min 0,6 mm, a po 20 min 1,2 mm. Pomiary średnic wytarcia wykazywały dość znaczne rozrzuty, wskutek powstawania



wiórów. Jak wykazały oględziny kulki, jej trąca powierzchnia ulega zużyciu i przestaje być gładka. W związku z tym wykonywano możliwie dużą liczbę prób, ażeby zmniejszyć wpływ rozrzutów statystycznych na uzyskany wynik.

Przyczyną rozrzutów mogą być również drgania mechaniczne występujące w układzie. Wspomniane już wcześniej różnice w wynikach pomiarów uzyskanych w "metodach kulki i walca" wskazują na konieczność rozwoju bardziej finezyjnych metod przydatnych do oceny cienkich warstw implantowanych.

Wpływ rodzaju implantowanej domieszki na parametr zużycia, mierzony stosunkiem średnic wgłębień otrzymanych dla implantowanej i nie implantowanej próbki ze stali NC6 przedstawiono na rys. 1. Z rysunku tego wynika, że w grupie implantowanych pojedynczych domieszek najlepsze wyniki osiąga się w przypadku boru, chromu, itru i azotu. Bardzo interesujące są wyniki uzyskane w przypadku itru, dotychczas w literaturze technicznej nie podawane. W przypadku złożonych implantacji zastanawiająco niekorzystne wyniki otrzymano dla kombinacji TiC i TiN tworzących bardzo twarde ziarna. Prawdopodobnie te twarde wtrącenia podczas procesu tarcia wytwarzają wióry wywołujące powstawanie znacznych uszkodzeń na dnie wgłębienia (rys. 5). Z rys. 1 wynika, że implantacja azotu jest ze względu na zużycie

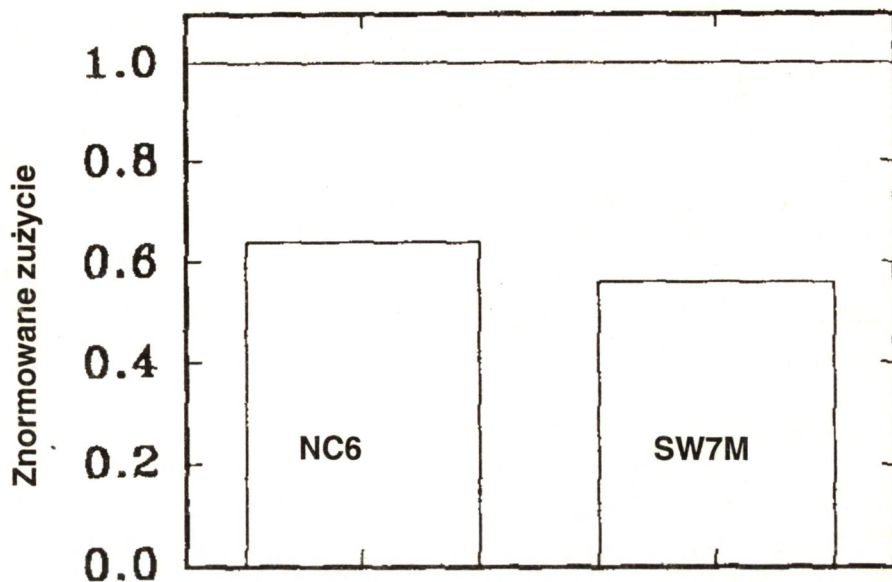


Rys. 5. Profilogram śladu wytarcia w próbce implantowanej azotem dawką  $4 \times 10^{17}$  at/cm<sup>2</sup>.

cierna prawie tak skuteczna, jak implantacja atomów boru lub itru, a jest bez porównania prostsza i tańsza dzięki tańszej konstrukcji implantatora (bez separacji) i prostszego w obsłudze. Korzystne wyniki daje również kombinacja AISi, użyteczna także ze względu na właściwości antykorozyjne. Badanie procesu ciernego prowadzono, jak wyżej wspomniano, dla dwóch rodzajów stali SW7M i NC6. Jak wskazuje rys. 6 różnice pomiędzy wynikami są nieznaczne.

Odporność na zużycie badano, także dla warstw wytworzonych przez mieszanie





Rys. 6. Porównanie wpływu implantacji na znormowane zużycie stali NC6 i SW7M.

jonowe, które polega na bombardowaniu przez dowolny rodzaj atomów (dostatecznie ciężkich) warstwy przejściowej, utworzonej przez osadzenie na stali cienkiej warstwy (50 nm) dowolnego metalu. Energię bombardującej domieszki dobierano tak, aby mieszanie zachodziło w obszarze warstwy przejściowej. Zbadano następujące kombinacje warstw: Al (60 nm) bombardowanych azotem i argonem, wolframu (60 nm) bombardowanego azotem, Si bombardowanego azotem i argonem. Użyty do mieszania argon miał energię 120 keV i dawkę  $1 \times 10^{17}$  at/cm<sup>2</sup>. Zaletą tej metody jest możliwość stosowania dowolnego rodzaju gazu jak argon lub ksenon bez konieczności stosowania separatora. Do podłoża mogą być także wprowadzone dowolne rodzaje atomów pochodzące z osadzonej na podłożu warstwy. Właściwości zmodyfikowanej warstwy przejściowej zależne są od mas atomowych pierwiastków chemicznych warstwy i podłoża oraz bombardującego jonu. Ten proces związany jest jednak z niewielką zmianą zewnętrznych rozmiarów obrabianego detalu. Również wadą w przypadku bombardowania atomami gazów szlachetnych jest osadzanie się w ich strukturze, co przy dużych dawkach może zmieniać mechaniczne właściwości, wytwarzanej warstwy przejściowej.

Te wstępnie otrzymane wyniki, przedstawione na rys. 2, wskazują, że tą metodą możliwe jest uzyskiwanie zużycia ciernego na poziomie osiąganym implantacją azotu, jednakże często przy korzystniejszych właściwościach antykorozyjnych. Jeżeli uwzględnić fakt jednoczesnego trawienia przez bombardujący jon argonu powierzchni warstwy cienkiej, to możliwe się staje znaczne strawienie warstwy cienkiej przy jednoczesnym pogrubieniu warstwy, w której zachodzi mieszanie.

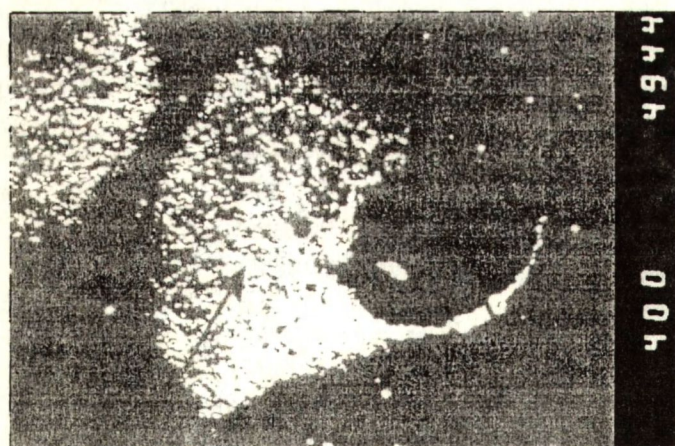


Ze względu na ogromną atrakcyjność metody mieszania jonowego celowe jest prowadzenie badań nad tym problemem. Ma to bowiem oprócz bardzo interesujących efektów praktycznych, również fascynujące cele poznawcze.

### 3. BADANIA ODPORNOŚCI KOROZYJNEJ STALI IMPLANTOWANEJ JONOWO

Badania nad poprawą właściwości antykorozyjnych, możliwych do osiągnięcia za pomocą implantacji wybranych rodzajów atomów, ograniczono (ze względu na pracochłonność metody badań) do stali 2H13, spełniającej wymagania podwyższonej odporności korozyjnej, a jednocześnie dostatecznie twardej po odpowiedniej obróbce cieplnej. Badania prowadzono przy współpracy z Wydziałem Inżynierii Materiałowej Politechniki Warszawskiej posiadającym odpowiednie wyposażenie. Badania wykonywano w temperaturze pokojowej w mieszaninie  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  (roztwór 0,1 n) + NaCl (roztwór 0,05 n) metodą potencjodynamiczną w roztworach NaCl (0,3 i 3%) oraz 0,1 n  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  + 0,05 n NaCl, stosując dla celów porównawczych nasyconą elektrodę kalomelową. Po wykonaniu pomiaru prowadzono obserwację powstałych na powierzchni próbki uszkodzeń za pomocą mikroskopu skaningowego (rys. 7 i 8). Próbki były przed implantacją mechanicznie i chemicznie polerowane. Pomiar wykonywano na próbkach implantowanych jonami Cr, Si, Y, Cr + Si, Al + Si i Ti + Si, a także na próbkach pokrytych cienką warstwą wolframu (45 nm) poddanych procesowi mieszania za pomocą jonów Si.

W celu określenia warunków testu odpowiadającego normalnym warunkom użytkowania stali 2H13 przeprowadzono badania w 3% roztworze NaCl, który okazał się

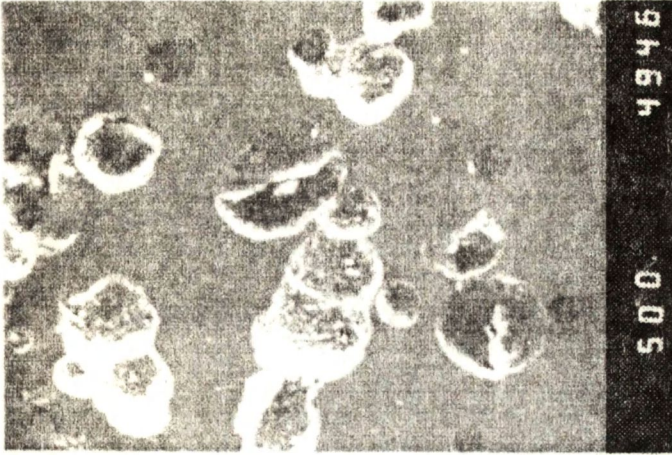


obszar wytrawień

wżer

Rys. 7. Obraz mikroskopowy próbki nie implantowanej badanej w roztworze 0,3% NaCl.

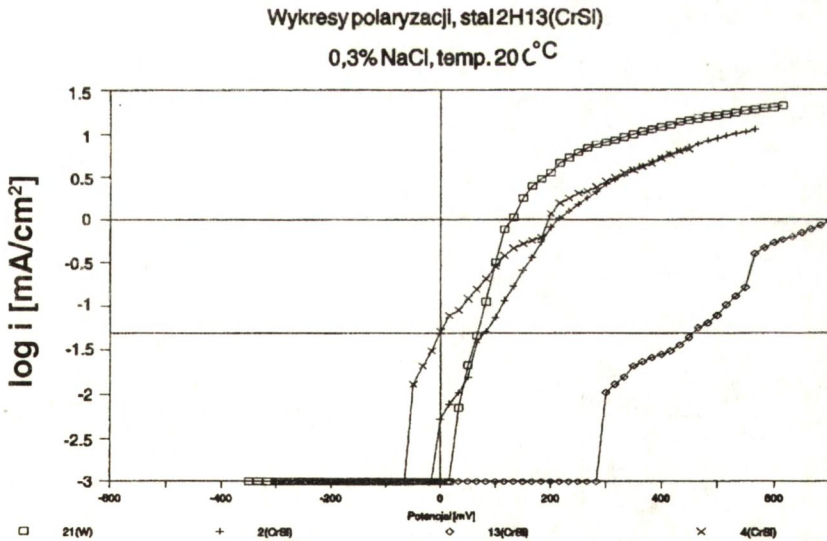




Rys. 8. Obraz mikroskopowy próbki implantowanej atomami Cr + Si w roztworze 0.3% NaCl.

nazbyt agresywny i spowodował korozję wżerową. W związku z tym obniżono stężenie 10-krotnie, co pozwoliło na osiągnięcie stanu pasywnego stali. Jednakże ten test nie ujawnił wystarczającego zróżnicowania pomiędzy próbkami implantowanymi i nie implantowanymi. Korzystniejszy okazał się roztwór 0.1 n  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  + 0.05 n NaCl. Wszystkie badane próbki były w stanie pasywnym i test różnicował próbki implantowane i nie implantowane.

Część wyników badań przedstawiono na rys. 9. Rosnące wartości potencjałów przebicia (określanych dla wartości prądu anodowego  $50 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ ) odpowiadają następującemu uszeregowaniu próbek CrSi, Y, AlSi, Si, Cr, TiSi, W, WSi i próbki nie



Rys. 9. Krzywe polaryzacji anodowej stali 2H13 nie implantowanej i implantowanej atomami Si, Cr + Si, Al + Si i Cr.



implantowane. Zniszczenie korozyjne obserwowano mikroskopem elektronowym. Porównanie charakteru zniszczeń umożliwiają dane z rys. 7 i 8 dla próbki nie implantowanej i implantowanej atomami Cr i Si. Widoczne są wyraźne zmiany rozmiarów i liczba wżerów.

Z tych badań wynika, że (przy roztworze 0.3% NaCl) zachodzi wzrost odporności korozyjnej dla wszystkich implantowanych próbek, a obróbka polerowania elektrochemicznego nie wpływa na właściwości korozyjne warstw implantowanych.

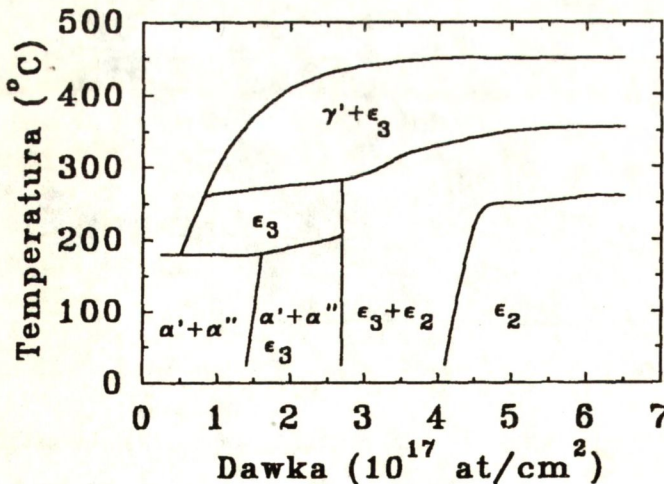
#### 4. BADANIE WPŁYWU IMPLANTOWANYCH DOMIESZEK DO STALI ORAZ WPŁYWU OBRÓBKIE CIEPLNEJ PO IMPLANTACJI NA PRZEMIANY FAZOWE

Prace nad tym tematem podjęte jeszcze w ramach tzw. problemów węzłowych dały tak interesujące wyniki, że ich kontynuowanie było w pełni uzasadnione i dlatego włączono je do tematyki grantu. Zagadnienie to jest interesujące ze względu na dotychczas obserwowane przemiany fazowe, które dotyczyły układów w stanie równowagi termodynamicznej, podczas gdy koncentracje implantowanych domieszek osiągają wartości nierównowagowe, często wynoszące  $\sim 20\%$ . W prowadzonych poprzednio pracach ( przed przyznaniem grantu), wyznaczono diagram fazowy dla układu żelazo-azot implantowany dla różnych wartości dawki i temperatury wygrzewania (rys. 10). W ramach tematyki grantu postawiono sobie za cel zbadania wpływu różnych domieszek stopowych w żelazie na przemiany fazowe żelazo-azot.

W wykonanym eksperymencie do czystego żelaza zaimplantowano atomy Al, Cr, Ti i Mn stosując dawki  $3 \times 10^{16}$  at/cm<sup>2</sup> i  $5 \times 10^{17}$  at/cm<sup>2</sup> (odpowiednio 3% i 15% ich zawartości w stopie). Następnie prowadzono implantację azotu stosując dawki  $1 \times 10^{17}$

at/cm<sup>2</sup> i  $4 \times 10^{17}$  at/cm<sup>2</sup>, a więc o wartości stosowanej w uprzednio prowadzonych badaniach oddziaływania azotu z czystym żelazem.

Przy niższej wartości dawki powstawały głównie fazy  $\alpha'$  i  $\alpha''$ . W przypadku większej dawki dominowały fazy heksagonalne



Rys. 10. Diagram fazowy dla implantowanego układu żelazo-azot.

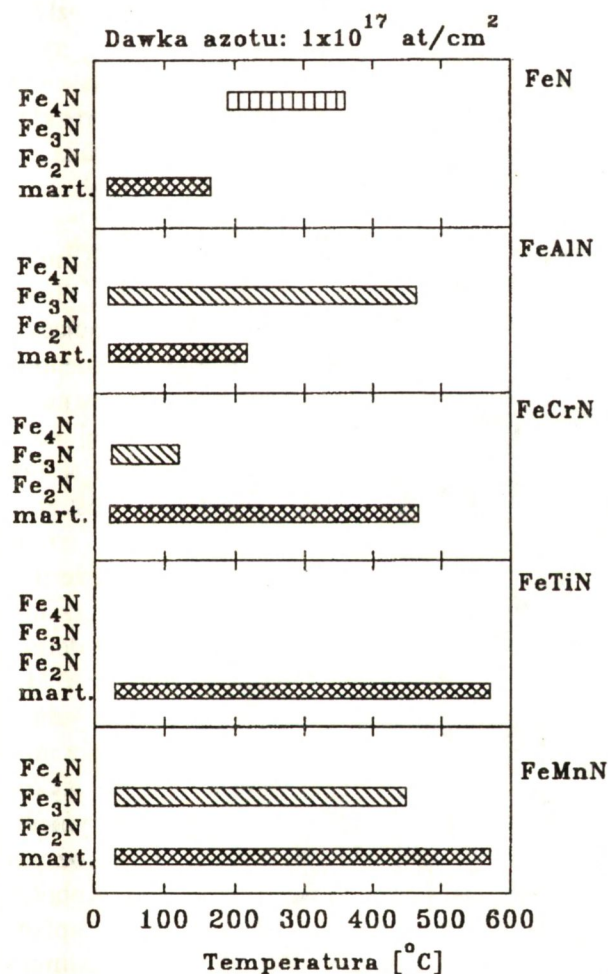


$\epsilon_2(\text{Fe}_2\text{N})$ . Przy większej dawce wpływ domieszek stopowych na przemiany fazowe określonego typu jest lepiej widoczny. Charakter i stabilność przemian fazowych, badano metodą spektroskopii mössbauerowskiej elektronów konwersji. Do badań użyto czyste żelazo ARMC0.

Celem tych prac było zbadanie wpływu domieszek stopowych oraz temperatury na stabilność fazy określonego typu. Jest to istotne ze względu na praktyczną przydatność implantacji azotu w przypadku narzędzi często pracujących w dość wysokich temperaturach. Jest wiadomo bowiem, że azot ma znaczną ruchliwość i może łatwo uciekać

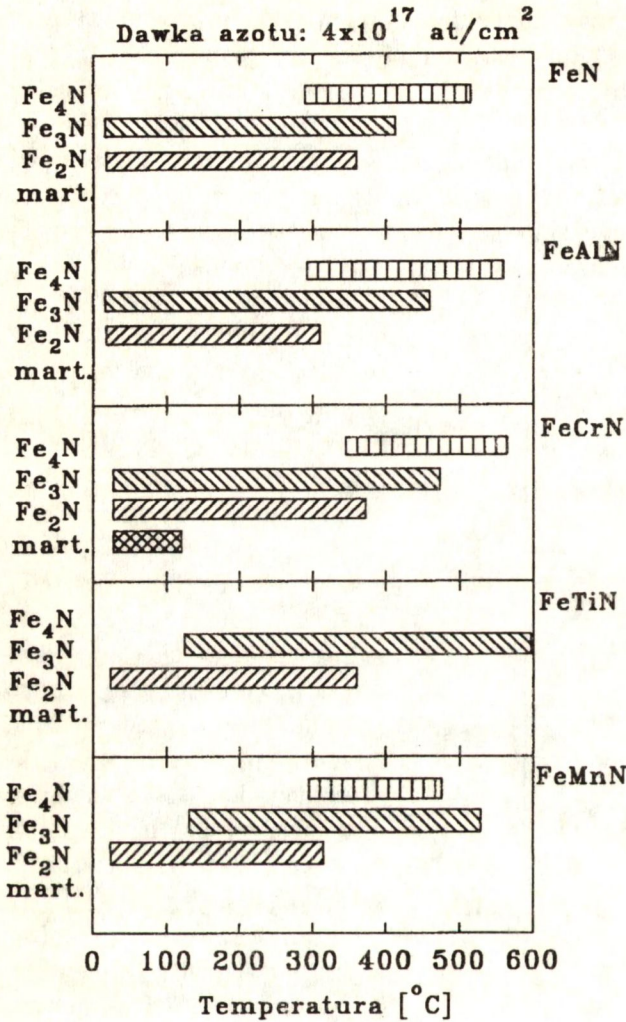
z implantowanej warstwy, co między innymi wymaga ograniczenia gęstości prądu jonowego w celu zapobieżenia nadmiernemu wzrostowi temperatury implantowanego detalu. Wpływ temperatury próbki oraz rodzaju składnika stopowego ilustrują rys. 11 i 12 dla dwóch wartości dawki azotu. Interesujące jest to, że przy mniejszych wartościach dawki azotu tworzy się bardzo stabilna faza martenzytyczna, która nie pojawia się przy większych dawkach. Dobrą stabilność powstających faz uzyskuje się przy większych dawkach azotu w przypadku tytanu.

Ponieważ we wcześniejszych pracach [8, 9] stwierdzono znaczną, anomalną migrację azotu, temu zagadnieniu poświęcono w artykule więcej uwagi. Zjawisko to wykryte w zespole prof. Tousseta w Lyonie i przez dr B. Rauschenbacha w Dreźnie. Polega ono na przemieszczaniu się azotu ku powierzchni, podczas implantacji w temperaturach pomiędzy 80 i 200°C. Badacze w Lyonie uważają, że na powierzchni implantowanej próbki w trakcie implantacji



Rys. 11. Obszary stabilności azotków żelaza po implantacji azotu dawką  $1 \times 10^{17}$  at/cm<sup>2</sup> w próbkach preimplantowanych domieszkami stopowymi dawkami  $1,5 \times 10^{17}$  at/cm<sup>2</sup>.





Rys. 12. Obszary stabilności azotków żelaza po implantacji azotu dawką  $4 \times 10^{17}$  at/cm<sup>2</sup> w próbkach preimplantowanych domieszkami stopowymi dawkami  $1,5 \times 10^{17}$  at/cm<sup>2</sup>.

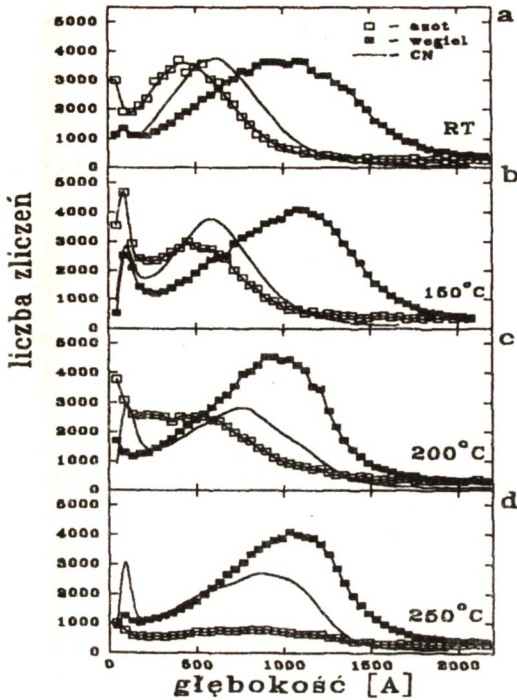
warstwę czystego żelaza o grubości 100 nm, którą pokryto warstwą Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> o grubości 50 nm (rys. 15). Symulując komputerowo wyznaczono rozkład defektów po implantacji azotu o energii 50 keV i argonu 350 keV (rys. 15). Wskazuje on maksimum rozkładu defektów wywołanych obecnością azotu w pobliżu powierzchni zewnętrznej, zaś argonu przy powierzchni wewnętrznej. Wyniki pomiarów wykonanych za pomocą reakcji jądrowych  $^{15}\text{N}(p, \alpha)^{12}\text{C}$  potwierdziły migrację na zewnątrz azotu implantowanego w temperaturze 150°C, a częściowo do wewnątrz po implantacji azotu

osadza się węgiel, wskutek czego tworzą się węglazotki-żelaza. Natomiast zespół z Namur (Belgia) sugeruje, że azot wiąże pułapki wywołane przez radiacyjne zdefektowanie powierzchni. Obie te hipotezy sprawdził dr J.Jagielski [4]. W tym celu zaimplantowano węgiel, którego rozkład koncentracji w różnych temperaturach przedstawia rys. 13. Analiza tych rozkładów wskazuje, że hipoteza zespołu z Lyonu nie jest słuszna. Drugą hipotezę obalają rys. 14 a i b przedstawiające symulację komputerową rozkładu koncentracji defektów radiacyjnych oraz rozkładu koncentracji azotu implantowanego w 150°C przy rosnącej koncentracji defektów. Na rys. 14a maksimum defektów jest znacznie odsunięte od powierzchni. Z rys. 14b wynika, że migracja azotu ku powierzchni wzrasta z koncentracją defektów (rosnącą energią jonu) [4].

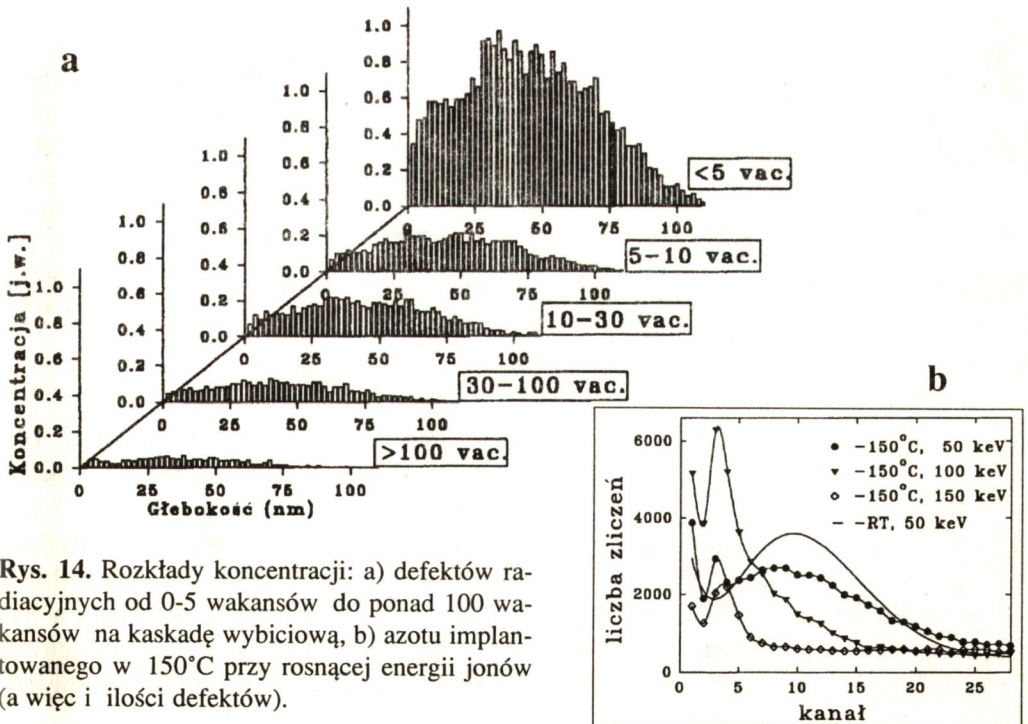
W celu uzyskania jednoznacznej oceny zjawiska migracji azotu J.Jagielski wykonał następujący eksperyment.

Na płytkę Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nałożono



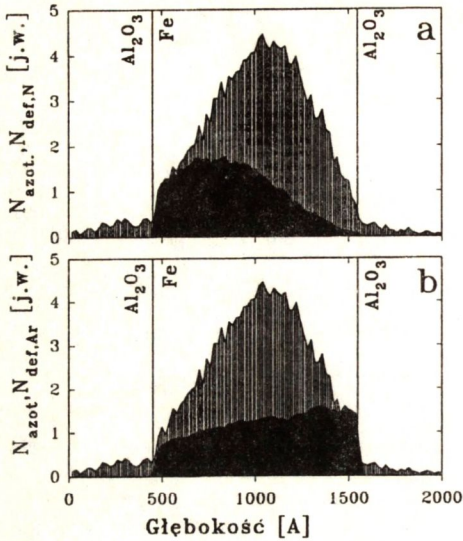


Rys. 13. Rozkłady koncentracji azotu i węgla w próbkach żelaza ARMCO implantowanych w podwyższonej temperaturze.

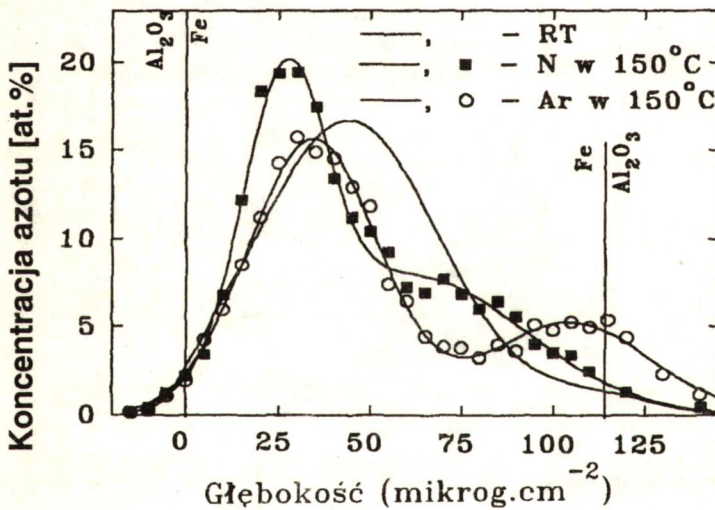


Rys. 14. Rozkłady koncentracji: a) defektów radiacyjnych od 0-5 wakansów do ponad 100 wakansów na kaskadę wybićciową, b) azotu implantowanego w 150°C przy rosnącej energii jonów (a więc i ilości defektów).





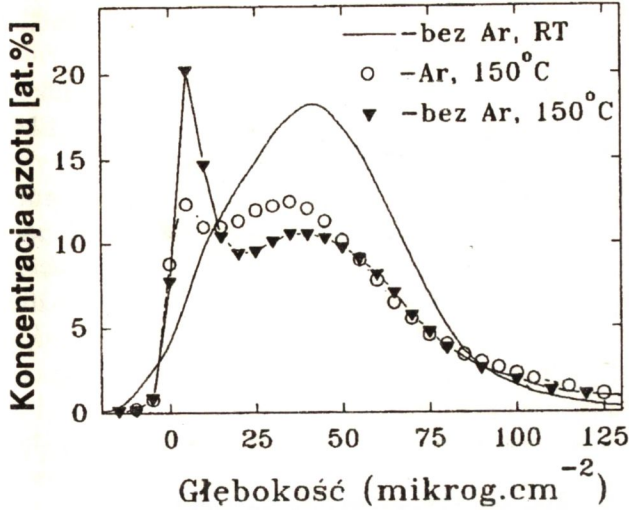
Rys. 15. Rozkłady koncentracji defektów wytworzonych przez: a) jony azotu o energii 50 keV i b) jony argonu o energii 350 keV.



Rys. 16. Rozkłady koncentracji azotu w próbce implantowanej azotem w temperaturze 150°C i w próbce implantowanej w temperaturze pokojowej, bombardowanej jonami argonu w temperaturze 150°C.

w temperaturze pokojowej i bombardowanego argonem w temperaturze 150°C (rys. 16).

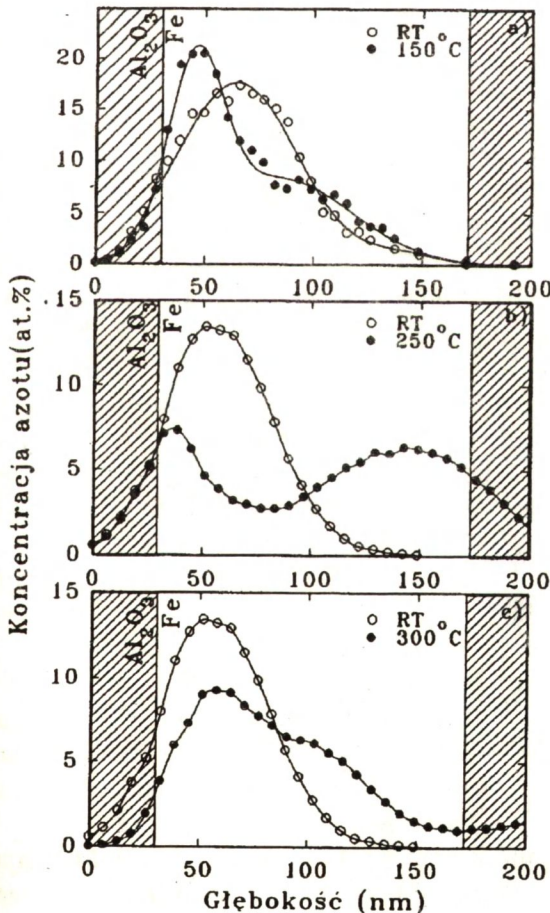
Do wyjaśnienia pozostał rodzaj kompleksów defektowo-domieszkowych będących przyczyną tej migracji. Ponieważ atomy azotu mogą tworzyć kompleksy z wakansami bądź atomami międzywęzłowymi żelaza, przeprowadzono identyfikację kompleksów, które wywołują migrację azotu. Wykonano bardzo pomysłowy eksperyment polegający na defektowaniu żelaza przez implantację argonem, a następnie azotem w temperaturze 150°C. Znany jest fakt, że atomy gazów szlachetnych tworzą pułapki dla migrujących, izolowanych wakansów redukując ich strumień.



Rys. 17. Rozkłady koncentracji azotu implantowanego do czystego żelaza i żelaza wstępnie implantowanego jonami argonu.

Jeśli zatem migrującymi są kompleksy azot-wakans powinno zmaleć przemieszczanie się azotu, co potwierdza rys. 17.

Poprzednio opisana metoda wykorzystania cienkiej warstwy żelaza, obustronnie ograniczonej przez bariery z  $Al_2O_3$  (rys. 18), posłużyła do wyjaśnienia zjawiska migracji implantowanego azotu w temperaturach powyżej  $300^\circ C$ . Unika się bowiem ucieczki azotu przez powierzchnię i dyfuzję w głąb. Umożliwiło to określenie zakresu segregacji radiacyjnej i wpływu powstających faz węglazotkowych na migrację azotu. Próbkę implantowano węglem o energii 120 keV, ażeby wytworzona w żelazie warstwa węgla była poza zasięgiem atomów azotu. Jony azotu 15 o energii 55 keV implantowano w temperaturze  $250^\circ C$  i  $300^\circ C$ .



Rys. 18. Rozkłady koncentracji azotu implantowanego do warstwy żelaza w temperaturach od  $150^\circ C$  do  $300^\circ C$ .



Rozkład azotu otrzymano za pomocą reakcji rezonansowej  $^{15}\text{N}(p, \alpha\gamma)^{12}\text{C}$ . Badania w temperaturze powyżej  $400^\circ\text{C}$  okazały się niecelowe.

To niezwykle zachowanie się azotu zostało wyjaśnione przez pomiar struktury fazowej metodą spektroskopii mössbauerowskiej elektronów konwersji (CEMS) i niskokątową dyfrakcją rentgenowską (GXRD). Okazało się, że w implantowanej próbce w temperaturze  $250^\circ\text{C}$  dominująca była faza  $\epsilon\text{-Fe}_{3-x}\text{C N}$ , natomiast w próbce implantowanej w  $300^\circ\text{C}$  faza  $\gamma\text{-Fe}_4\text{N}$ . Migrację zatem do warstwy wzbogaconej w węgiel w  $T=250^\circ\text{C}$  można wytłumaczyć niższą energią wiązania azotu w węgloazotku żelaza. Powyżej  $300^\circ\text{C}$  faza ta staje się stabilna i jedyną możliwą jest faza  $\gamma\text{-Fe}_4\text{N}$ . Ponieważ nie istnieje węglik  $\gamma\text{-Fe}_4\text{C}$  nie występuje także mieszany węgloazotek. Zachodzi zatem redystrybucja azotu w kierunku obszaru o największej koncentracji azotu, gdzie powstają wydzielienia  $\gamma\text{-Fe}_4\text{N}$ . Wobec tego postuluje się możliwość podniesienia temperatury implantacji, o ile w materiale wytworzą się te właśnie wydzielienia, przed następnym procesem implantacji. Prace nad wykorzystaniem tej możliwości powinny być kontynuowane.

## PODSUMOWANIE

Na podstawie przeprowadzonych badań można sformułować następujące wnioski:

1. Znaczną poprawę odporności na zużycie stali narzędziowych można osiągnąć poprzez implantację boru, itru, chromu i azotu oraz kombinacji  $\text{Cr} + \text{N}$  i  $\text{Al} + \text{Si}$ . Preferować jednakże należy azot, który nie wymaga stosowania w implantatorze separatora, co znacznie obniża koszt implantatora i upraszcza jego obsługę. W celu wytworzenia wytrąceń  $\text{Fe}_2\text{N}$  dawka azotu nie powinna być mniejsza niż  $3 \times 10^{17}$  at/cm<sup>2</sup>. Energia implantacji nie ma istotnego znaczenia powyżej  $50$  keV.

2. Należy ograniczać gęstość jonowego prądu azotu do wartości, przy której temperatura nie przekracza  $150^\circ\text{C}$ , w celu uniknięcia znacznej migracji azotu. Migrację ograniczyć można poprzez implantację domieszek stopowych np.  $\text{Cr}$ ,  $\text{Al}$ ,  $\text{Ti}$  i  $\text{Mn}$ . Domieszki stopowe w wielu przypadkach polepszają właściwości antykorozyjne implantowanej warstwy.

3. Polepszenie właściwości zużyciowych i antykorozyjnych osiąga się przez implantowanie domieszek amorfizujących np.  $\text{Si}$  lub  $\text{B}$  do stali. Dalsze badania nad zagadnieniem amorfizacji są celowe, również ze względów poznawczych.

4. Fakt migracji azotu do wydzieleni nowych faz np.  $\text{Fe}_4\text{N}$  stwarza możliwość ograniczenia migracji azotu w temperaturach od  $200^\circ\text{C}$  do  $300^\circ\text{C}$  i jej ukierunkowania. Wymaga to uprzedniego wytworzenia wytrąceń  $\text{Fe}_4\text{N}$ , a następnie implantacji azotu w wyższych temperaturach. Jest to oryginalna sugestia wynikająca z przeprowadzonych badań.

5. Dużą poprawę odporności na ścieranie i korozję uzyskano implantując itr wiążący tlen w warstwie powierzchniowej i ograniczający jego migrację. Badania

wpływu wiązania tlenu w implantowanej warstwie na jej właściwości mechaniczne i chemiczne powinny być kontynuowane.

6. Bardzo dobre wyniki osiągnięte przy zastosowaniu mieszania jonowego, potwierdzają celowość prowadzenia badań nad tym problemem. Badania te mają poważne znaczenie poznawcze. Zjawiska towarzyszące temu procesowi wymagają znacznego pogłębienia, a ze względów praktycznych stwarzają możliwości wytwarzania bardzo złożonych struktur, często o trudnych do przewidzenia właściwościach. Proces ten jest szczególnie korzystny ze względu na możliwość stosowania prostych i tanich implantatorów.

W zakończeniu autor artykułu uważa za konieczne podkreślenie faktu, że zostało ono oparte na raporcie z grantu nr 70980 91 01 przekazanym do KBN w styczniu 1994 r. Jako kierownik tematu pragnę podziękować członkom mego zespołu dr J. Jagielskiemu, mgr inż. J. Gawlikowi i A. Zagojskiemu za ogromne zaangażowanie w realizację tematu, dzięki czemu możliwe było uzyskanie oryginalnych wyników poznawczych i informacji o dużym znaczeniu praktycznym. Na podstawie bowiem uzyskanych wyników opracowana została instrukcja umożliwiająca zainteresowanym zakładom przemysłowym jak najefektywniejsze wykorzystanie implantacji jonowej. Instrukcję tę rozestano do szeregu zakładów przemysłowych, celem zaznajomienia z korzyściami płynącymi z zastosowania tej technologii. Kierując się tym samym celem zorganizowano w Skarżysku Kamiennej konferencję na ten temat dla wielu zaproszonych zakładów przemysłowych.

## BIBLIOGRAFIA

- [1] Kopcewicz M., Jagielski J., Turos A., Williamson D.L.: Phase transformations in nitrogen-implanted- $\alpha$ -iron. *Journal of Applied Physics* 71, 9, 1992, 4217
- [2] Kopcewicz M., Jagielski J., Gawlik G., Turos A.: Phase diagram of implanted FeN system. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B68*, 1992, 417
- [3] Kopcewicz M., Jagielski V., Turos A., Gawlik G.: Enhanced stability of nitrides in  $\alpha$ -Fe co-implanted with Cr+N or Al+N. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B80/81*, 1993, 327
- [4] Jagielski J., Moncoffre N., Marest G., Thomé L., Barcz A.J., Gawlik G., Rosiński W.: Radiation-induced segregation of nitrogen implanted into iron. *Journal of Applied Physics* 74, 11, 1993
- [5] Moncoffre N., Jagielski J.: Redistribution of nitrogen implanted into iron: role of carbon and radiation defects. *Surface and Coatings Technology* 1994, 65, 30-36
- [6] Jagielski J., Moncoffre N., Marest G., Fayeulle S.: Temperature influence during nitrogen implantation into steel. *Appl.Phys.Lett.* (wysłane do druku)
- [7] Jagielski J., Moncoffre N., Marest G., Fayeulle S.: *J. on Mat.Eng.*, (wysłane do druku)



- [8] Moncoffre N., Hollinger G., Jaffrezic H., Marest G., Tousset J.: Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B7/8, 1985, 177
- [9] Rauschenbach B.: Nuclear Instr. and Meth. B15, 1986, 177
- [10] Piette M.: Doktorat, Uniwersytet Namur, Belgia 1990 oraz Terwagne G., Piette M., Bodart F., Moller W.: Mater.Sci. Eng., A115, 1989, 25
- [11] LeClaire A.D.: J.Nuclear Mater. 69/70, 1978, 70
- [12] Dederichs P.H., Lehmann C., Schrober H.R., Scholz A., Zeller R.: J.Nuclear Mater. 69/70, 1978, 176
- [13] Drentje S.A., Ekster J.: Journal of Applied Physics. 45, 1974, 3242
- [14] Jagielski J., Gawlik G., Podgórski A., Tuross A., Madi N.: Directions of nitrogen migration in iron. Nuclear Instr. and Meth. B47, 1990, 474
- [15] Baszkiewicz J., Kamiński M., Krupa D., Kozubowski J., Jezierska E., Gawlik G., Jagielski J., Barcz A.: Materiały konferencji Korozja'93, IChFPAN Warszawa 1993
- [16] Baszkiewicz J., Kamiński M., Krupa D., Gawlik G., Jagielski J.: Badania odporności korozyjnej stali 2H13 po obróbce implantacyjnej. Ochrona przed Korozją 11, 1993, 248
- [17] Baszkiewicz J., Kamiński M., Podgórski A., Jagielski J., Gawlik G.: Pitting corrosion resistance of silicon-implanted stainless steel. Corrosion Science 33, 1992, 5 815
- [18] Jagielski J., Kopcewicz M., Thomé L.: Mössbauer study of the amorphization process induced in  $\alpha$ -Fe by boron implantation. Journal of Applied Physics 73, 10, 1993, 4820
- [19] Jagielski J., Thomé L., Kopcewicz M.: Amorphization of NiZr bilayers by ion-beam-mixing. Proceedings of Materials Research Society Symposium 311, 1993, 203
- [20] Jagielski J., Moncoffre N., Marest G., Thomé L., Barcz J., Gawlik G., W.Rosiński: Radiation-induced segregation of nitrogen implanted into iron. Journal of Applied Physics 75, 1, 1994, 153

## **SUMMARY**

### **ION IMPLANTATION FOR MODIFICATION OF METAL SURFACE LAYER PROPERTIES**

Results of investigations of the ion implantation effects upon metals surface properties are presented. A wear resistance and corrosion improvement by the implantation of selected elements and their combinations on three steel species were investigated. Upon the base of these results the most suitable elements or their combination are advised for application.

The influence of implanted elements into pure iron on the phase conversion and its temperature dependence are also defined. The future development directions are indicated.

## **СОДЕРЖАНИЕ**

### **ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ИОННОЙ ИМПЛАНТАЦИИ ДЛЯ ИЗМЕНЕНИЯ СВОЙСТВ ПОВЕРХНОСТНОГО СЛОЯ МЕТАЛЛОВ**

В работе представлены результаты исследований влияния ионной имплантации на свойства поверхностного слоя металлов. Исследовано влияние ряда примесей и их комбинаций на износостойкость и антикоррозионные свойства трёх стандартных марок стали.

На основе полученных результатов выбраны наиболее эффективные примеси, их сочетания, а также технология их имплантирования. Исследованы фазовые превращения железа в процессе имплантации примесей.