

31131

INSTYTUT TECHNOLOGII MATERIAŁÓW ELEKTRONICZNYCH

mgr inż. Anna Piątkowska



**WŁASNOŚCI MIKROSTRUKTURALNE I TRIBOLOGICZNE
CIENKICH WARSTW MODYFIKOWANYCH WIĄZKAMI JONÓW**

Rozprawa doktorska

Promotor:

doc. dr hab. inż. Jacek Jagielski

Warszawa 2002

<http://rcin.org.pl>

Spis treści

1. Wstęp.....	1
2. Implantacja jonów i mieszanie jonowe.....	5
2.1. Oddziaływanie jonu z ciałem stałym.....	5
2.1.1. Straty energii jonu.....	5
2.1.2. Zasięg implantowanych jonów.....	7
2.1.3. Defektowanie radiacyjne.....	9
2.1.4. Oddziaływanie defektów z atomami domieszki.....	16
2.1.5. Rozpylanie jonowe.....	18
2.2. Implantacja jonów.....	21
2.3. Mieszanie jonowe.....	21
2.3.1. Opis procesu mieszania jonowego.....	21
2.3.2. Modele teoretyczne procesu mieszania jonowego.....	24
2.3.3. Wpływ pozakaskadowej migracji domieszki.....	29
2.4. Struktura stopów bombardowanych jonowo.....	32
3. Modyfikacje własności mikromechanicznych metali przy pomocy wiązek jonów.....	36
3.1. Własności tribologiczne warstwy wierzchniej metali.....	36
3.2. Modyfikacja mikrotwardości metali w wyniku oddziaływania wiązek jonów.....	45
3.3. Modyfikacja współczynnika tarcia w wyniku oddziaływania wiązek jonów.....	48
3.4. Modyfikacja odporności na zużycie metali bombardowanych wiązkami jonów.....	54
3.4.1. Odporność na zużycie warstw amorficznych.....	58
3.4.2. Związek pomiędzy twardością a zużyciem.....	60
3.4.3. Zużycie poprzez utlenianie.....	64
3.5. Modyfikacja odporności na mikrozarzysowanie (microscratching) metali bombardowanych wiązkami jonów.....	69
4. Opis metod eksperymentalnych.....	77
4.1. Metody mikroanalizy jądrowej (rozpraszania wstecznego) (Rutherford Backscattering Spectroscopy (RBS)).....	77
4.2. Spectroskopia elektronów Augera (AES).....	79
4.3. Spectroskopia Mossbauerowska elektronów konwersji (CEMS).....	80
4.4. Skanningowa Mikroskopia Elektronowa.....	81
4.5. Mikroskop elektronowy z sondą rentgenowską.....	83
4.6. Metoda Niskokątowej Dyfrakcji Rentgenowskiej (GXR).....	84

4.7. Opis urządzeń i stanowisk pomiarowych wykorzystywanych w badaniach tribologicznych.....	86
4.8. Opis urządzeń i stanowisk pomiarowych wykorzystywanych w pomiarach mikrotwardości.....	88
4.9. Opis urządzeń i stanowisk pomiarowych stosowanych do badań metodą mikrozarzysowania (microscratching).....	91
5. Dobór warunków eksperymentalnych.....	93
5.1. Materiał podłoża.....	93
5.2. Dobór warunków testów tribologicznych.....	93
5.3. Dobór materiału warstwy.....	95
5.4. Dobór parametrów mieszania jonowego.....	98
6. Badania strukturalne.....	103
6.1. Wyniki badań rozkładów atomów domieszki.....	103
6.2. Wyniki badań strukturalnych	107
6.3. Analiza CEMS.....	109
7. Wyniki badań tribologicznych.....	113
7.1. Badania metodą „kula-powierzchnia płaska”.....	113
7.2. Badania mikrozarzysowania (microscratching).....	128
8. Badania składu chemicznego na powierzchni śladów zużycia.....	137
9. Badania nano- i mikrotwardości.....	141
10. Badania właściwości mikrostrukturalnych i tribologicznych superstruktur Fe/W.....	145
10.1. Opis metody wytworzenia i rodzajów próbek.....	145
10.2. Badania strukturalne.....	146
10.3. Badania mikrotwardości.....	150
10.4. Wyniki badań tribologicznych.....	153
10.5. Podsumowanie wyników uzyskanych dla superwarstw Fe/W.....	158
11. Posumowanie i wnioski.....	159
12. Spis literatury.....	165

1. Wstęp

Jedną z zaawansowanych technik inżynierii materiałowej służących do modyfikacji właściwości warstwy powierzchniowej jest implantacja jonów. Jest to proces domieszkowania ciała stałego oparty na kinetycznym wprowadzaniu atomów domieszki w wyniku nabycia przez zjonizowane atomy dostatecznie dużej energii podczas ich ruchu w silnym polu elektrycznym. Dodatkowym zjawiskiem, nieodłącznie związanym z procesem implantacji, jest defektowanie radiacyjne domieszkowanego materiału wynikające z wybijania atomów materiału domieszkowanego przez wysokoenergetyczne jony. Efekt ten jest wykorzystywany jako metoda bezpośredniego dostarczania energii do próbki w celu wywołania przemian fazowych.

Początki techniki implantacji jonów związane są z amerykańskim projektem Manhattan poświęconym budowie bomby atomowej. W trakcie prac nad różnymi metodami separacji izotopów zbudowano wydajne magnetyczne separatory mas. Zaobserwowano wtedy po raz pierwszy, że padająca wiązka jonów może skutecznie modyfikować skład ciała stałego. W wyniku intensywnych prac w latach siedemdziesiątych implantacja jonów stała się standardową techniką domieszkowania półprzewodników, początkowo w technologii MOS, później w technologii bipolarnej. To ostatnie zastosowanie wymaga stosowania dużych dawek jonów i stało się możliwe dzięki opracowaniu konstrukcji wysokoprądowych implantatorów jonów. Pozwoliło to na wytworzenie materiałów o bardzo dużej koncentracji atomowej implantowanych pierwiastków, sięgających kilkudziesięciu procent atomowych. Przy tak dużych koncentracjach pojawia się możliwość tworzenia nowych faz i związków chemicznych. Implantacja jonów stała się więc w ten sposób nową metodą syntezy chemicznej, co znacznie rozszerzyło obszar jej stosowania.

W latach siedemdziesiątych rozpoczęto prace nad implantacyjnym domieszkowaniem metali. Liczne badania właściwości tribologicznych wykazały, iż implantacja jonów azotu pozwala na uzyskanie istotnej poprawy własności zużyciowych stali. Wkrótce potem opracowano wyspecjalizowane implantatory do implantacji jonów azotu do narzędzi i detali maszyn o skomplikowanych kształtach. W takich krajach jak Wielka Brytania, USA, Francja, Japonia i Niemcy powstały firmy świadczące komercyjne usługi w zakresie implantacyjnej obróbki metali.

W chwili obecnej prace rozwojowe nad stosowaniem implantacji jonów i pochodnych metod wykorzystujących wiązki jonów prowadzone są w wielu kierunkach. Jednym z

najintensywniej rozwijanych kierunków prac jest możliwość wytwarzania struktur o wymiarach nanometrycznych. Techniki jonowiązkowe ze względu na wyjątkową precyzję i małe rozrzuty parametrów domieszkowania jak również z powodu dowolnej (w tym także niskiej) temperatury procesu, są szczególnie predystynowane do takich zastosowań. Prowadzone są prace nad wytwarzaniem nanowydzieleń metali w szklach do produkcji materiałów wykorzystywanych w optoelektronice [1] oraz badania nad własnościami magnetycznymi metalicznych stopów nanometrycznych [2]. W ostatnich latach pojawił się zupełnie nowy kierunek prac poświęcony opracowaniu układów mechanicznych o wymiarach nanometrycznych. Układy takie nazywane są systemami MEMS (Micro Electronic and Mechanical Systems) [3]. Podstawowa idea układów MEMS opiera się na sprzężeniu elementów mechanicznych z elementami elektronicznymi lub optycznymi. Zakłada się, że w przyszłości umożliwi ona na opracowanie mikrorobotów, być może nawet zdolnych do samoorganizacji [4, 5].

Konstrukcja elementów mechanicznych działających w skali nanometrycznej poprzez miniaturyzację rozwiązań makroskopowych jest praktycznie niemożliwa. Już przy przejściu do skali centymetrowej okazało się, że niezbędna jest jakościowa zmiana podejścia do konstrukcji elementów mechanicznych. Jednym z przykładów może być konstrukcja urządzeń latających o rozmiarach pojedynczych centymetrów. Przy pierwszych próbach budowy mikroukładów latających okazało się, że stosowane od początków lotnictwa śmigło jest w tej skali dużo mniej wydajnym źródłem napędu niż skrzydło owada [6]. W skali nanometrycznej brak jest jakichkolwiek możliwych do skopiowania wzorców, takich jak np. wspomniane powyżej skrzydła owadów) należy więc opracować całkowicie nowy sposób podejścia do konstrukcji elementów mechanicznych.

Okazuje się że, w skali nano podstawowym ograniczeniem konstrukcyjnym nie jest wytrzymałość mechaniczna materiałów ale procesy zachodzące na powierzchniach wzajemnie przemieszczających się ciał. Zagadnieniem o podstawowym znaczeniu jest więc zrozumienie zjawiska tarcia w układach nanometrycznych i opracowanie metod kształtowania własności powierzchniowych materiałów pod kątem uzyskania powierzchni charakteryzujących się niskim współczynnikiem tarcia. Prezentowana praca jest fragmentem badań poświęconych temu tematowi.

Z problemem redukcji tarcia konstruktorzy borykają się od zarania dziejów. Uniwersalną metodą jest stosowanie smaru wprowadzonego pomiędzy dwie, przemieszczające się wzajemnie powierzchnie. Stosowane są różne rodzaje smarów: od łożu i

wody używanych przy budowie piramid i na kolei w carskiej Rosji, po współczesne smary syntetyczne. W wielu przypadkach, takich jak np. układy mikromechaniczne lub węzły tarcia pracujące w wysokich temperaturach lub środowiskach aktywnych chemicznie, stosowanie smaru jest utrudnione lub wręcz niemożliwe. Większość smarów jest wrażliwa na wzrost temperatury lub czynniki chemiczne. Stosowanie smarów jest w takich przypadkach praktycznie niemożliwe. Stosowanie smarów jest też praktycznie wykluczone wtedy, gdy dany węzeł tarcia pracuje w cieczach. Dla takich przypadków wskazane jest więc opracowanie innej metody zmniejszenia tarcia. Wytworzenie warstw samosmarujących może mieć również duże znaczenie w przypadkach awarii układu smarowania.

Zjawisko tarcia jest bardzo interesującym procesem, którego historię opisano w kilku pracach przeglądowych [7-9]. Badania jego rozpoczęto w XV wieku kiedy to Leonardo da Vinci wyprowadził prawa opisujące ruch prostopadłościennego klocka przesuwanego się po płaskiej powierzchni. W XVII wieku francuski fizyk Guillaume Amontons sformułował klasyczne prawa tarcia: proporcjonalności siły tarcia do siły nacisku i niezależności wielkości siły tarcia od powierzchni styku. Do tych dwóch praw często dodaje się kolejne, autorstwa Coulomba, według którego od chwili wprowadzenia w ruch wielkość siły tarcia (kinetycznej) nie zależy od prędkości ciała. W początkowym okresie uważano, że tarcie związane jest z chropowatością, a więc bezpośrednim kontaktem dwóch przesuwanymi się powierzchni. W rezultacie następuje usuwanie szczytów nierówności na powierzchniach, uważano więc, że tarcie jest wyłącznie efektem zużycia materiałów. Teza ta została definitywnie odrzucona w latach pięćdziesiątych kiedy to zauważono że tarcie może być mniejsze, jeżeli jedna z powierzchni jest bardziej chropowata od drugiej a wygładzanie powierzchni może doprowadzić do wzrostu tarcia aż do zespawania dwóch powierzchni ze sobą. Nowatorska była także sugestia wyodrębnienia dwóch składowych sił tarcia: zależnej od obciążenia i o mniejszej wartości – składowej związanej z adhezją powierzchni [10]. Kolejną teorią tłumaczącą zjawisko tarcia była teoria przylegania molekularnego Tabora i Bowdena [11]. Zaobserwowali oni, że rzeczywista powierzchnia styku rośnie wraz z siłą nacisku i przypisali zjawisko tarcia siłom adhezji dwóch stykających się materiałów. Założyli również, że siły adhezji są tak duże, że może następować wrywanie fragmentów powierzchni przesuwanymi się ciał. Tabor i Bowden uważali więc również, że tarcie jest nierozdzielnie związane ze zużyciem. Pogląd ten został podważony przez doktoranta Tabora, Jacoba Israelachvili, który udowodnił możliwość występowania tarcia, któremu nie towarzyszy zużycie. Wykazał również, iż dla pewnych skojarzeń tribologicznych tarcie zależy przede wszystkim od histerezy adhezyjnej, tj. nieodwracalnego składnika adhezji [12]. Wyjaśnienie

zjawiska tarcia bezzużyciowego pojawiło się dopiero w latach osiemdziesiątych kiedy to McClelland przypisał tarcie procesom fononowym. Według niego ruch atomów jednego ciała przesuwającego się względem drugiego powoduje drgania atomów na powierzchni drugiego ciała. W rezultacie część energii mechanicznej zostaje zamieniona na drgania atomów, a więc tracona w postaci wydzielającego się ciepła. Efekty fononowe obserwuje się przede wszystkim w skali atomowej, w skali makroskopowej za najbardziej użyteczny opis tarcia uważana jest teoria przylegania molekularnego.

Kolejnym impulsem do rozwoju badań właściwości mechanicznych w skali nano było skonstruowanie mikroskopu sił atomowych, umożliwiającego pomiar siły stycznej (LFM – Lateral Force Microscope). Mikroskop ten stanowił doskonałe narzędzie do weryfikacji powstałych hipotez, na poziomie mikro- i nanometrycznym [13-15].

Powyższe odkrycia dały początek nanotribologii, który to termin oznacza badanie tarcia w skali atomowej i został wprowadzony przez Jacqueline Krim. Znaczący wkład w opracowanie podstaw i rozwój badań tribologicznych w bardzo małych skalach wymiarowych wniósł zespół Baharata Bhushana, zajmujący się i realizujący badania mikro-, nano- i pikotribologiczne [16, 17]. Interesujący przegląd obecnych tendencji w badaniach nanotribologii można znaleźć np. w pracy [18, 19].

Podstawowym celem niniejszej pracy jest sprawdzenie hipotezy badawczej, że w wyniku mieszania jonowego możliwe jest wytworzenie na powierzchni stali warstwy amorficznej o niskim współczynniku tarcia. W tym celu przeprowadzono cykl badań poświęconych analizie procesu mieszania jonowego, badaniu struktury warstwy mieszanej oraz jej parametrów mikromechanicznych, takich jak współczynnik tarcia, mikrotwardość i zużycie. Prace skoncentrowano na badaniu układu wolfram/stal, wytypowanym na podstawie wcześniejszych prac nad praktycznym zastosowaniem amorficznych warstw metali.

2. Implantacja jonów i mieszanie jonowe

2.1. Oddziaływanie jonu z ciałem stałym

2.1.1. Straty energii jonu

Implantowany jon o energii E wnikając w ciało stałe porusza się z prędkością, rzędu setek do kilku tysięcy kilometrów na sekundę. Wnikające jony spowalniane są w wyniku elastycznych zderzeń z jądrami atomów tarczy i nieelastycznych oddziaływań z elektronami. W pierwszym etapie, kiedy energia jonu jest wysoka, jony tracą energię na wskutek oddziaływań elektronowych. Kiedy energia jonu zmniejszy się wydłuża się czas oddziaływania i dla mniejszych energii dominują elastyczne oddziaływania z jądrami atomów tarczy. Straty energii jonu na jednostkę pokonywanej przez niego drogi można przedstawić jako [20]:

$$-\left(\frac{dE}{dx}\right) = \left(-\frac{dE}{dx}\right)_n + \left(-\frac{dE}{dx}\right)_e = S_n + S_e \quad 2.1$$

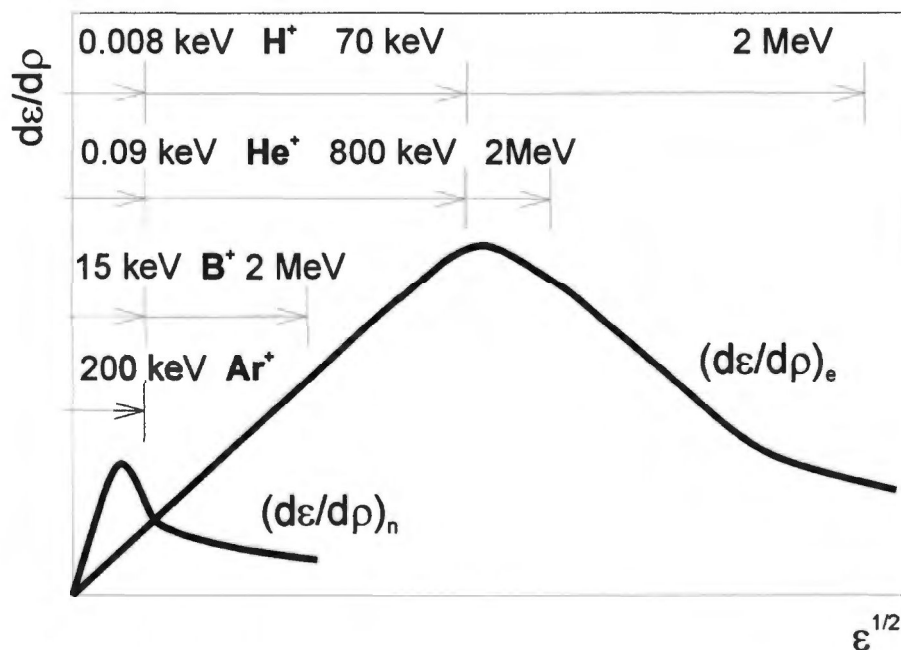
gdzie:

E – energia kinetyczna jonu,

x – droga mierzona wzdłuż toru ruchu jonu,

S_n – straty energii na skutek zderzeń elastycznych,

S_e – straty energii na skutek zderzeń nieelastycznych.



Rys. 2.1. Spowalnianie jądrowe i elektronowe w funkcji prędkości padającego jonu.

Na Rys. 2.1 zaznaczono typowe zakresy energii odpowiadające implantacji jonów o różnych masach. W zakresie energii odpowiadających implantacji jonów istotne znaczenie mają zarówno oddziaływania jądrowe jak i elektronowe. Oddziaływania jądrowe osiągają maksimum dla niewielkich energii jonu, natomiast oddziaływania nieelastyczne charakteryzują się liniową zależnością od pierwiastka z wartości energii (a więc prędkości) jonu. Wzór 2.1 można zatem przepisać w postaci:

$$-\left(\frac{dE}{dx}\right) = \left(-\frac{dE}{dx}\right)_n + (-KE^{1/2}) \quad 2.2$$

$$\text{gdzie: } K = \xi_e \frac{0.0793 Z_1^{1/2} Z_2^{1/2} (M_1 + M_2)^{3/2}}{(Z_1^{3/2} + Z_2^{3/2})^{3/4} M_1^{3/2} A_2^{1/2}} \quad 2.3$$

ξ_e – stała o wartości około $Z_1^{1/6}$,

A_2 – ciężar atomowy atomu tarczy,

Z_1, Z_2 – liczby atomowe odpowiednio jonu i atomu tarczy,

M_1, M_2 – liczby masowe odpowiednio jonu i atomu tarczy.

Straty energii jonu wynikające z oddziaływań nieelastycznych, w odróżnieniu od oddziaływań jądrowych (elastycznych), charakteryzują się niewielkimi rozrzutami statystycznymi. W rezultacie rozkład lekkich jonów, dla których dominują oddziaływania elektronowe, ma małą standardową dewiację. W przypadku ciężkich jonów standardowa dewiacja rozkładu wzrasta i może osiągnąć wartości porównywalne z zasięgiem implantowanych jonów.

2.1.2. Zasięg implantowanych jonów

Całkowity zasięg implantowanych jonów definiuje się jako całkowitą drogę pokonaną przez przemieszczający się jon od powierzchni materiału do położenia, w którym energia jonu jest mniejsza od energii wiązania atomu w ciele stałym (ok. 20 eV).

Zasięg jonu może być wyznaczony ze wzoru [21]:

$$R(E) = \frac{1}{N} \int_0^E \left[\left(\frac{dE}{dx} \right)_n + \left(\frac{dE}{dx} \right)_e \right]^{-1} dx \quad 2.4$$

gdzie:

N – gęstość atomowa tarczy.

Historycznie pierwszą teorią opisującą zasięg implantowanych jonów była teoria Lindharda, Scharffa i Schiotta, tzw. teoria LSS [22]. Teoria ta wprowadza pojęcia zredukowanej energii ε i zredukowanego zasięgu ρ określonych wzorami:

$$\varepsilon = \frac{a}{e^2 Z_1 Z_2} \cdot \frac{M_2}{M_1 + M_2} E \quad 2.5$$

oraz

$$\rho = \pi a^2 N \frac{4M_1 M_2}{(M_1 + M_2)^2} x \quad 2.6$$

gdzie:

a – stała ekranowania $a = 0.885 a_0 (Z_1^{2/3} + Z_2^{2/3})^{1/2}$,

a_0 – pierwszy promień orbity Bohrowskiej (około 0.053 nm),

Z_1, Z_2 – liczby atomowe odpowiednio jonu i atomu tarczy,
 M_1, M_2 – liczby masowe odpowiednio jonu i atomu tarczy,
 E – energia jonu,
 x – droga mierzona wzdłuż toru ruchu jonu.

Parametrem o dużo większym znaczeniu praktycznym od zasięgu całkowitego R jest zasięg (rzutowany) R_p wyznaczany jako rzut zasięgu całkowitego R na kierunek ruchu jonu przed wejściem w ciało stałe.

Zasięg i rozmieszczenie implantowanych jonów jest zależne od rodzaju jonu, materiału tarczy a także orientacji krystalograficznej (w przypadku ciała krystalicznego), kierunku padania i liczby wprowadzanych jonów. Proces spowalniania jonów ma charakter statystyczny, co powoduje rozrzut wartości zasięgu jonów wokół wartości odpowiadającej zasięgowi efektywnemu (rzutowanemu) R_p . Rozkład $N(x)$ atomów implantowanych wzdłuż kierunku rzutowania w ciele stałym ma postać zbliżoną do rozkładu Gaussa z maksimum dla wartości R_p i opisany jest wzorem:

$$N(x) = N_{\max} \exp - \frac{(x - R_p)^2}{2\Delta R_p^2} \quad 2.7$$

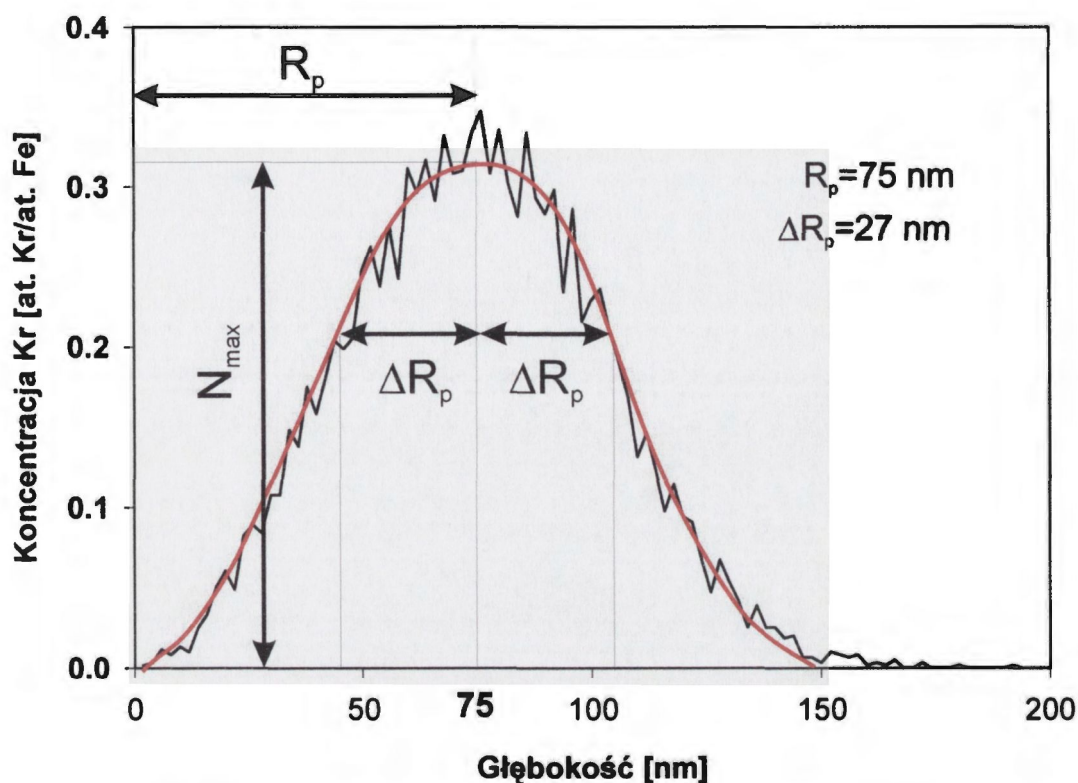
gdzie:

$$N_{\max} = \left(\frac{C_s}{\sqrt{2\pi}\Delta R_p} \right), \quad 2.8$$

C_s – dawka implantowanych jonów.

ΔR_p – standardowa dewiacja rozkładu jonów.

Istnieje wiele programów obliczeniowych umożliwiających wyznaczenie rozkładów implantowanych jonów. Dla przykładu są to Evolve, TRIM [23], Marlowe. Niewątpliwie najbardziej rozpowszechniony jest program TRIM umożliwiający symulację zarówno rozkładu atomów domieszki jak i defektów radiacyjnych wprowadzonych przez implantację. Przykładowy rozkład jonów kryptonu o energii 340 keV implantowanych do żelaza przedstawiony jest na Rys. 2.2. Rozkład wyznaczony został przy pomocy programu TRIM [23].



Rys. 2.2. Rozkład jonów kryptonu o energii 340 keV implantowanych do żelaza, symulacja komputerowa przy użyciu programu TRIM.

2.1.3. Defektowanie radiacyjne

Jak wspomniano uprzednio w rozdziale 2.1.1 implantowany jon traci swoją energię kinetyczną w wyniku oddziaływań elektronowych i jądrowych. Nieelastyczne oddziaływania elektronowe powodują powstawanie stanów zjonizowanych. W przypadku metali duża ruchliwość elektronów w paśmie przewodnictwa powoduje zanik tych stanów w czasie rzędu 10^{-15} sekundy [24]. Przekaz energii jest zbyt mały, aby doprowadzić do trwałego przemieszczenia atomów tarczy. W rezultacie w implantowanych metalach oddziaływania elektronowe powodują tylko wzrost temperatury materiału. Jedynym znanym wyjątkiem są efekty wywoływane bombardowaniem metali wiązkami bardzo ciężkich jonów (np. uran) o energii rzędu GeV. W takich przypadkach obserwuje się zjawisko tzw. gigantycznej deformacji plastycznej [25]. Przypadek ten wykracza jednak poza ramy niniejszej pracy.

Oddziaływania jądrowe prowadzą do zderzeń elastycznych, w wyniku których padające jony przekazują znaczną energię do atomów tarczy. Przekazana energia może być z dobrą dokładnością wyznaczona z klasycznej teorii zderzeń sprężystych [26]. Maksymalna wartość energii przekazywanej w wyniku zderzenia elastycznego wyznaczana jest ze wzoru:

$$T_{\max} = \frac{4M_1M_2}{(M_1 + M_2)^2} E \quad 2.9$$

gdzie:

E – energia padającego jonu.

Wartości przekazanej energii mogą znacznie przekraczać energię progową E_d , (displacement energy) niezbędną do przemieszczenia atomu tarczy z pozycji sieciowej. Energia progowa E_d zależna jest od rodzaju tarczy a także od kierunku padania jonu i kierunku wybicia atomu z pozycji węzłowej. Eksperymentalnie wyznaczone średnie wartości E_d dla kilku metali przedstawione są w Tablicy 2.1 [26].

Tablica 2.1

Średnie wartości energii progowej E_d dla wybranych metali.

Tarcza	Masa atomowa	Gęstość [g/cm ³]	Energia progowa [eV]
Al	26.9	2.7	16
Ti	47.9	4.5	29
Fe	55.8	7.9	24
Ni	58.7	8.9	24
Cu	63.5	8.9	24
Ag	107.9	10.6	28
Au	197.0	19.3	35

Istotnym zagadnieniem defektowania radiacyjnego jest wyznaczenie koncentracji defektów (liczby przemieszczonych atomów) generowanych przez padający jon. Stosowany najczęściej model kaskady liniowej uwzględnia tylko oddziaływania jonu z nieruchomymi atomami sieci. Zderzenia traktowane są jako niezależne, izolowane zdarzenia dwóch

nieodkształcalnych kul. W modelu przedstawionym przez Kinchana i Pease'a [27] całkowita liczba atomów wybitych w kaskadzie (N_d) może być oszacowana z równania:

$$N_d = \frac{0.8}{2E_d}(E - Q) \quad 2.10$$

gdzie:

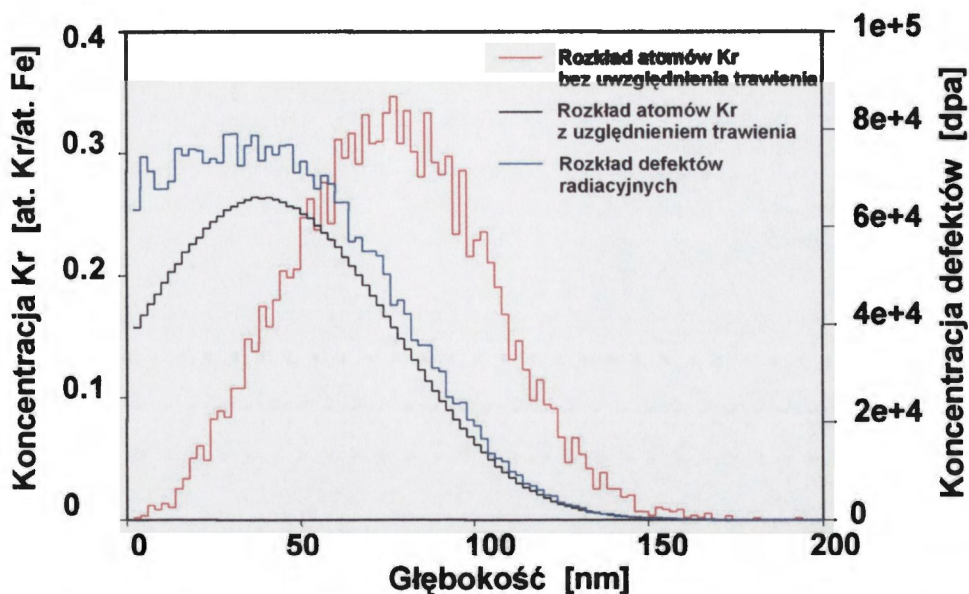
E_d – energia progowa niezbędna do wybicia atomu z pozycji węzłowej

$(E-Q)$ – strata energii w oddziaływaniach elastycznych,

Q – energia zużyta na wzrost temperatury tarczy).

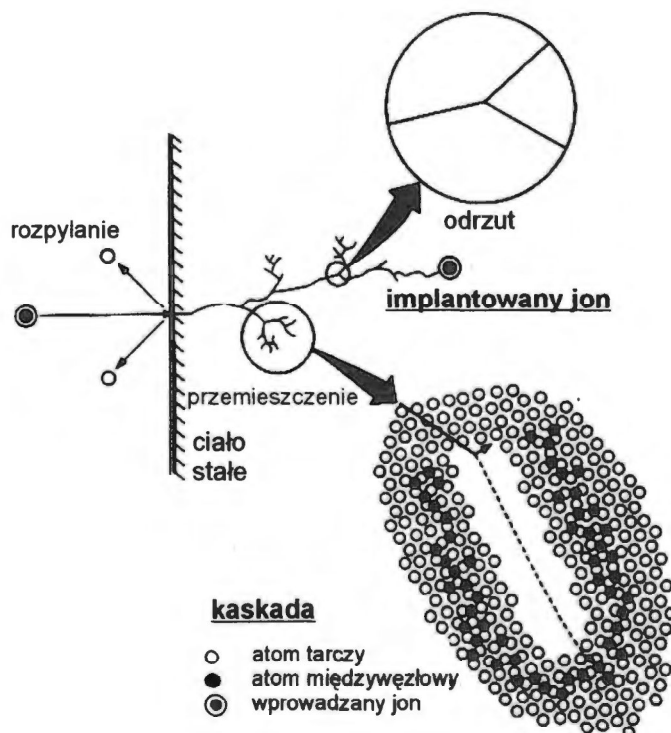
Stopień zdefektowania materiału określany jest parametrem dpa (displacement per atom) informującym o tym, ile razy atom tarczy został wybity z pozycji węzłowej. Należy zwrócić uwagę, że parametr ten określa liczbę wytworzonych a nie trwałych defektów. Jak wynika z symulacji wykonanych metodą dynamiki molekularnej [28], około 90 % defektów wywołanych przez padające jony rekombinuje w czasie rzędu 10^{-11} sekundy.

Przykładowy rozkład implantowanych jonów i defektów radiacyjnych przedstawiony jest na Rys. 2.3. Symulacje przeprowadzono przy użyciu programu TRIM dla tarczy z żelaza implantowanej jonami kryptonu o energii 340 keV do dawki 2×10^{17} at.Kr/cm². Uzyskane wyniki wskazują, że zasięg rzutowany jonów azotu wynosi $R_p=75$ nm standardowa dewiacja rozkładu $\Delta R_p = 27$ nm oraz że jeden jon kryptonu wybija około 3500 atomów żelaza z pozycji węzłowych. W rezultacie dla dawki 2×10^{17} at.Kr/cm² każdy atom tarczy jest wybijany średnio 980 razy (stopień zdefektowania określony parametrem dpa wynosi zatem 980).



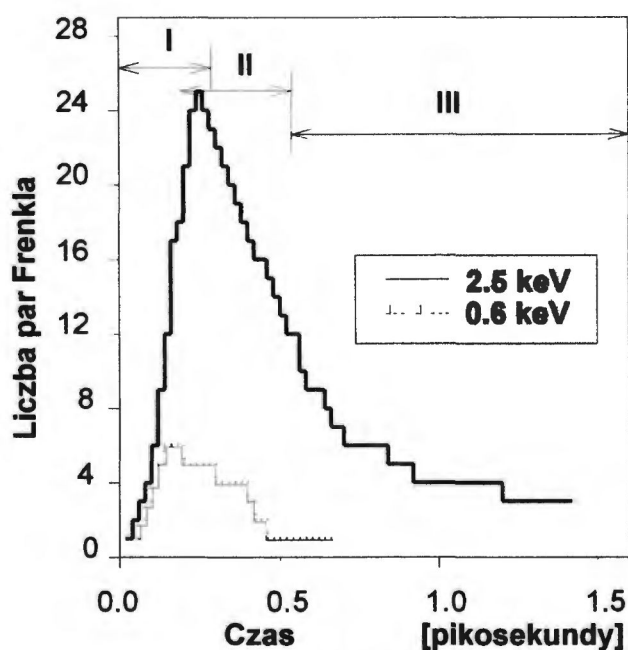
Rys. 2.3. Rozkład koncentracji implantowanych jonów kryptonu i defektów radiacyjnych w żelazie.

Energia atomu tarczy wybitego przez padający jon (tzw. PKA – Primary Knock-on Atom) jest często wystarczająca do wywołania kolejnych przemieszczeń sąsiednich atomów, tj. do wytworzenia lawiny kolejnych zderzeń. Stan ten określa się jako kaskadę wybiciową. Obszar kaskady charakteryzuje się bardzo wysoką koncentracją defektów radiacyjnych: wakansów, kompleksów wakansów oraz atomów międzywęzłowych. W przypadku bardzo gęstych kaskad wybiciowych często stosowany jest opis oparty o założenie, że obszar kaskady może być traktowany jak ciecz o temperaturze przekraczającej temperaturę topnienia materiału. Opis taki znany jest jako model ostrzy termicznych (thermal spike) [29].



Rys. 2.4. Schemat procesów zachodzących podczas oddziaływania jonu z ciałem stałym; rozpylanie jonowe, zderzenia jon-atom i powstawanie kaskady wybić.

Większość defektów generowanych przez padający jon to bliskie pary Frenkla. Są to kompleksy: wakans – atom międzywęzłowy. Pary takie ulegają atermicznej rekombinacji, jeżeli tylko odległość pomiędzy atomem a wakansem jest mniejsza od promienia rekombinacji. W większości metali promień rekombinacji atermicznej jest rzędu jednego nanometra [20]. Rekombinacja ta powoduje, że liczba defektów gwałtownie maleje i po zakończeniu ewolucji kaskady zwykle nie przekracza 10% wytworzonych defektów. Zależność liczby defektów od czasu dla zderzeń wywołanych przez atomy o energii 0.6 i 2.5 eV w wolframie przedstawiona jest na Rys. 2.5 [28].



Rys. 2.5. Zależność liczby defektów w kaskadach wytworzonych wolfranie przez wybite atomy o energii 0.6 i 2.5 eV.

W początkowej fazie ewolucji kaskady (tzw. faza wybiciowa, faza I na Rys. 2.5) wnika atom traci energię w wyniku pojedynczych zderzeń z atomami tarczy i zostaje wyhamowany. Faza ta trwa bardzo krótko, około 10^{-13} sekundy. W tym czasie gwałtownie rośnie liczba defektów punktowych. W drugiej fazie, tzw. fazie relaksacyjnej (faza II), rozpoczyna się rekombinacja bliskich par Frenkla. W rezultacie koncentracja defektów gwałtownie spada. Faza relaksacyjna trwa ok. 5×10^{-13} sekundy od początku ewolucji kaskady. Ostatnim etapem rozwoju kaskady jest faza studzenia (faza III) trwająca do 10^{-11} sekundy. W fazie tej rekombinacja defektów wymaga już dyfuzji atomów. Średnia energia atomów w obszarze kaskady zbliża się do energii termicznej. Jeżeli gęstość defektów jest duża i średnia temperatura kaskady przekracza temperaturę topnienia materiału tarczy stan ten określa się jako ostrze termiczne (thermal spike).

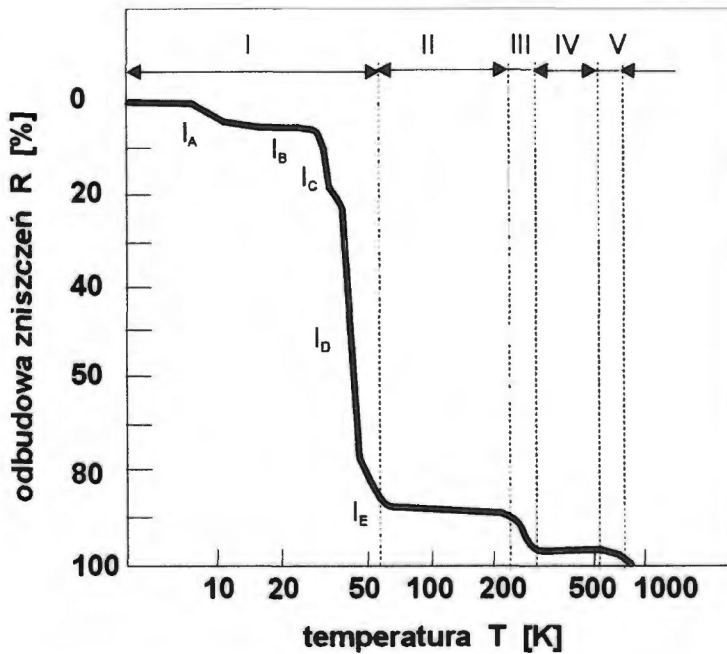
W przypadku wygenerowania dużej liczby defektów prostych zwiększa się prawdopodobieństwo powstawania defektów złożonych. W obszarach o mniejszej liczbie wakansów, połączą się one tworząc klastry natomiast o większej – pętle dyslokacyjne. Stwierdzono [24], iż energia wiązania wakansu E_v , zwiększa się wraz ze wzrostem liczby wakansów w kompleksie.

Na wskutek drgań atomów sieci powstałe w procesie implantacji defekty mogą przemieszczać się. Do zajścia zjawiska migracji konieczne jest aby atom międzywęzłowy lub atomy sieci w sąsiedztwie wakansu miały energię wyższą niż energia progowa – wymagana do procesu dyfuzji atomu lub defektu. Defekty (atomy międzywęzłowe lub wakanse) mogą przemieszczać się aż do chwili gdy nastąpi jeden z poniższych przypadków:

- zanik atomu międzywęzłowego lub wakansu w wyniku rekombinacji,
- połączenie się defektów prostych w większy klaster,
- usunięcie defektu na powierzchni o większej swobodzie przegrupowania (powierzchnia kryształu, granica ziarna, dyslokacja),
- pułapkowanie defektu na atomie domieszki.

W wyniku intensywnych badań przemian defektowych został opracowany model odbudowy sieci krystalicznej metali zdefektowanych na wskutek procesów radiacyjnych [30,31]. Schemat przebiegu odbudowy zniszczeń radiacyjnych przedstawiony jest na Rys. 2.6. Wyróżnia się w nim pięć charakterystycznych etapów odbudowy sieci o różnych procesach transformacji defektów [24]:

- I. rekombinacja prostych i bliskich par Frenkla, migracja atomów międzywęzłowych,
- II. wzrost klastrów atomów międzywęzłowych, prowadzący do tworzenia się pętli dyslokacyjnych,
- III. migracja wakansów,
- IV. wzrost klastrów wakansowych,
- V. rozpadania się klastrów defektowych i odbudowa struktury wyjściowej materiału.



Rys. 2.6. Schemat procesów odbudowy struktury krystalicznej.

Opisany model odbudowy sieci poprawny jest dla przypadków, gdy przeważającym rodzajem defektów są proste pary Frenkla. Sytuacja taka zachodzi szczególnie po defektowaniu elektronami bądź bardzo lekkimi jonami. Liczba i gęstość defektów w kaskadzie wybiciowej po implantacji jonami o większych masach atomowych zdecydowanie rośnie, co wpływa na wzrost prawdopodobieństwa powstawania klastrów defektów.

2.1.4. Oddziaływanie defektów z atomami domieszki

Do opisu oddziaływania atomów domieszki z wakansami zasadniczo stosowane są dwa modele. Pierwszy z nich bazujący na teorii sprężystości (elastyczności), zakłada, że energia wiązania kompleksu związana jest z naprężeniem sieci wywołanym przez wprowadzenie obcego atomu w pozycję węzłową. Obecność wakansu w sąsiedztwie atomu domieszki obniża to naprężenie. Różnica pomiędzy objętościami zajmowanymi przez atom domieszki (Ω_B) i atom sieci (Ω_A) jest czynnikiem niedopasowania atomu domieszki określany przez parametr rozmiaru:

$$\Omega_{SF} = \frac{\bar{\Omega}_B - \Omega_A}{\Omega_A} \quad 2.11$$

gdzie:

Ω_A – objętość zajmowana przez atom sieci,

Ω_B – objętość zajmowana przez atom domieszki.

Alternatywny model oddziaływania domieszki z defektami opiera się na wyznaczeniu zaburzenia regularnego potencjału sieci przez wprowadzenie obcego atomu domieszki [24]. Prawdopodobieństwo utworzenia kompleksu defekt-domieszka określa się przy pomocy promienia wychwyty R_t . Jeżeli atom domieszki i defekt znajdują się w odległości mniejszej od promienia wychwyty może powstać stabilny kompleks. Do jego utworzenia konieczne jest, aby zbliżający się do atomu domieszki defekt posiadał energię co najmniej równą energii drgań termicznych atomów ciała stałego. Sformułowane na tej podstawie kryterium na promień wychwyty wynosi [32]:

$$\Phi_S(\infty) - \Phi_S(R_t) \geq kT \quad 2.12$$

gdzie:

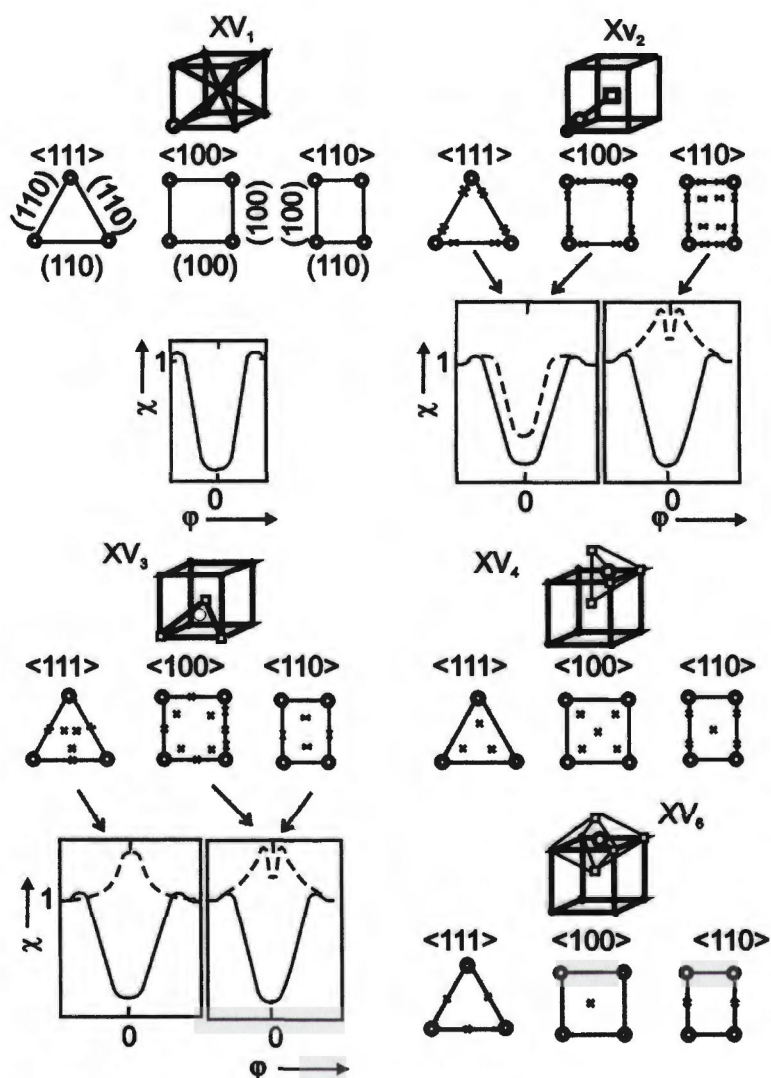
$\Phi_S(R_t)$ – potencjał w punkcie przegięcia w odległości R_t od atomu domieszki,

$\Phi_S(\infty)$ – potencjał maksymalny po ustaleniu oscylacji wokół wartości średniej,

k – stała Plancka,

T – temperatura.

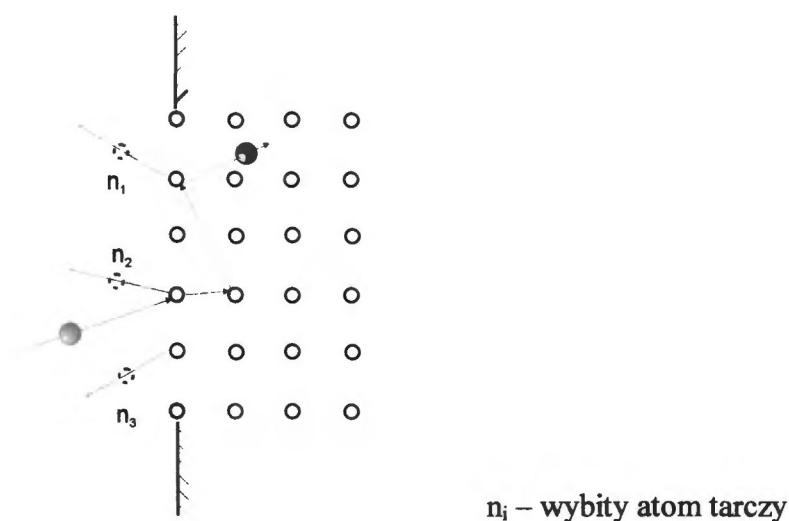
Kompleksy atomów domieszki z wakansami mogą ulegać przemianom zależnym od koncentracji wakansów i temperatury ciała stałego. Średnia liczba wakansów w kompleksie zwiększa się ze wzrostem koncentracji wakansów. Możliwy jest też rozpad kompleksów wielowakansowych do prostszych, a także migracja kompleksów w całości do powierzchni kryształu lub wydzieleń domieszki. Przykłady kompleksów atomów domieszki z wakansami dla metali o strukturze *bcc* przedstawione są na Rys. 2.7 [24].



Rys. 2.7. Przykłady kompleksów atomu domieszki z wakansami występujących w metalach o strukturze bcc.

2.1.5. Rozpylanie jonowe

Jeżeli kaskada wybićowa znajduje się blisko powierzchni próbki część wybitych atomów może opuścić implantowany materiał. Zjawisko to nazywa się rozpylaniem jonowym (trawieniem jonowym) i jest ono podstawową przyczyną ograniczenia maksymalnej koncentracji implantowanej domieszki. Rysunek 2.8 przedstawia schematycznie mechanizm rozpylania jonowego [33].



Rys. 2.8. Schemat procesu rozpylania jonowego.

Wydajność rozpylania określa się przy pomocy parametru S zdefiniowanego jako liczba wybitych atomów tarczy przez jeden padający jon. W typowych warunkach eksperymentalnych wartości wydajności rozpylania S zawarte są w przedziale od 0.3 do 5. Opierając się na teorii LSS wyznaczono [33] zależność wydajności rozpylania S od energii wprowadzanych jonów:

$$S(E) \approx k \frac{M_2 \rho}{\varepsilon U_0} S_n(\varepsilon) \frac{1}{\cos \Theta} \quad 2.13$$

gdzie:

ε - zredukowana energia,

ρ - zredukowany zasięg,

M_2 - masa atomowa tarczy,

S_n - spowalnianie jądrowe,

Θ - kąt padania jonów w stosunku do normalnej do powierzchni,

k - współczynnik zależny od stosunku mas atomowych M_1/M_2 ,

U_0 - energia wybicia atomu z powierzchni ciała stałego (energia ta jest w przybliżeniu równa energii sublimacji atomów).

Wydajność rozpylania S jest duża gdy ciepło sublimacji materiału tarczy jest małe, dla jonów o dużej masie i małej energii oraz dla dużych kątów padania wiązki. Maksymalna

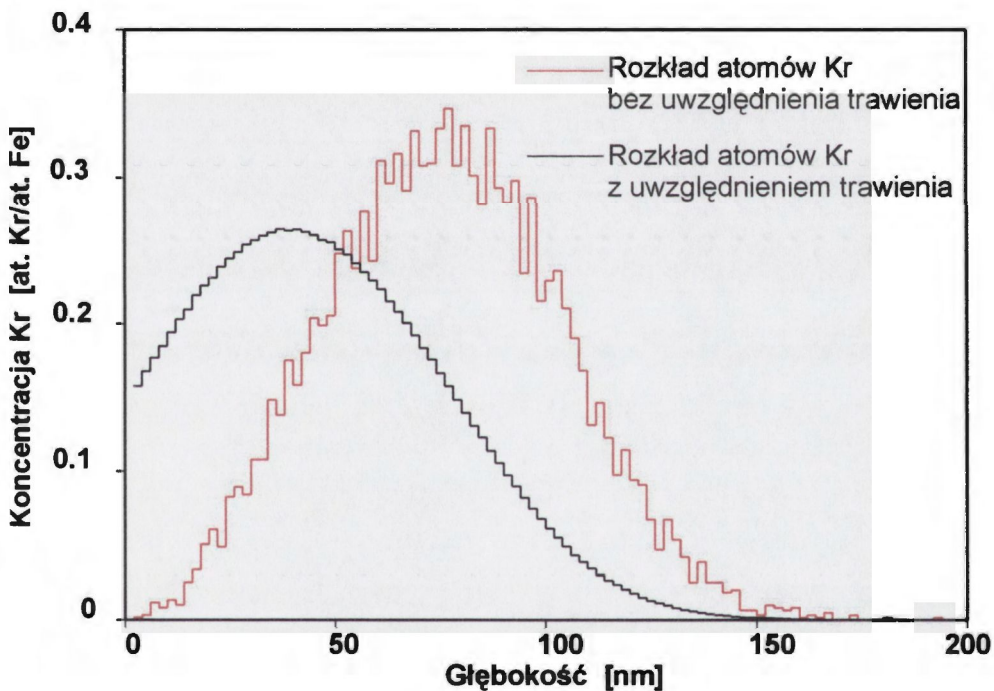
koncentracja wprowadzonej domieszki zależy bezpośrednio od wydajności rozpylania, zależność ta określona jest wzorem [34]:

$$C_{\max} \approx 1/(S+1) \quad 2.14$$

gdzie:

- C_{\max} – maksymalna koncentracja wprowadzanej domieszki,
- S – wydajność rozpylania.

Wpływ procesu rozpylania jonowego na rozkład implantowanej domieszki zademonstrowany jest na Rys. 2.9.



Rys. 2.9. Wpływ procesu rozpylania jonowego na rozkład atomów implantowanej domieszki.

W przypadku materiałów wieloskładnikowych proces rozpylania jonowego ma charakter selektywny. W rezultacie należy liczyć się ze zmianą składu powierzchniowego materiału spowodowaną różnymi współczynnikami trawienia poszczególnych składników.

2.2. Implantacja jonów

W klasycznym procesie implantacji wiązka jonów używana jest jako wektor transportu domieszki. Atomy domieszki są jonizowane w źródle jonów, przyspieszane w układzie akceleracji i bezpośrednio domieszkują próbkę. W porównaniu z innymi metodami domieszkowania opartymi o wykorzystanie wiązek jonów do zalet implantacji należą: bardzo wysoka dokładność i powtarzalność domieszkowania (rzędu kilku procent). Możliwe jest też kontrolowanie rozkładu domieszki poprzez zmianę energii implantacji w trakcie procesu. W praktyce domieszkami mogą prawie wszystkie pierwiastki a także cząsteczki związków chemicznych. Możliwe jest przeprowadzenie kolejnych procesów domieszkowania kilkoma różnymi pierwiastkami. Dużą zaletą implantacji jest fakt, że proces może być prowadzony w dowolnej, niezależnie regulowanej temperaturze.

Pewnymi ograniczeniami procesu implantacji jonów są: ograniczenie maksymalnej wartości koncentracji domieszki wynikające z procesu trawienia jonowego (zwykle na poziomie kilkunastu do kilkudziesięciu procent atomowych) i problemy techniczne w przypadku implantacji pierwiastków o wysokiej temperaturze parowania lub silnie utleniających się. W takich przypadkach wymagane jest stosowanie wysokotemperaturowych źródeł jonów.

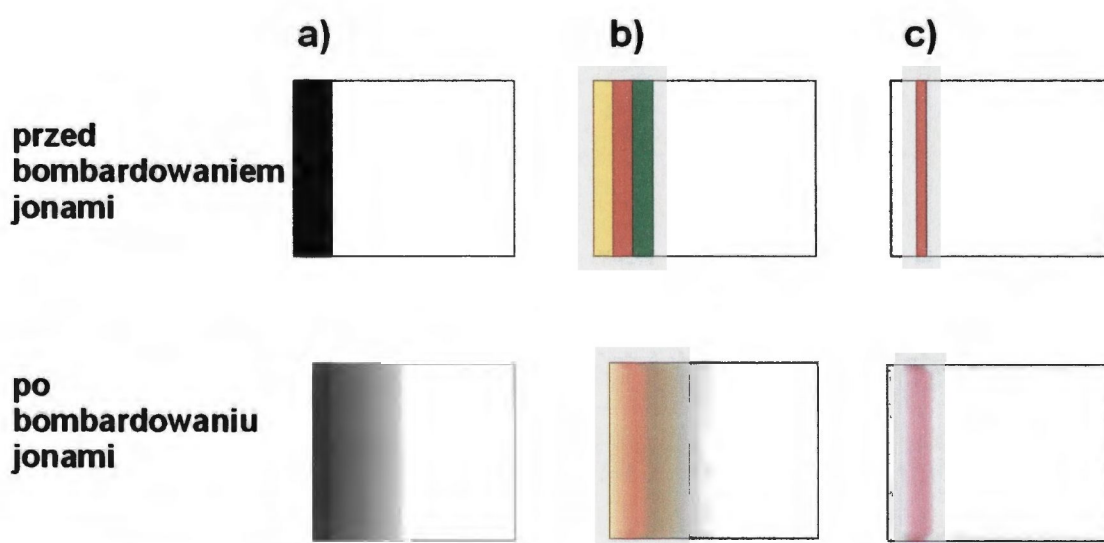
Szczegółowy opis procesu implantacji jonów dostępny jest w wielu pozycjach literaturowych, takich jak np. [20,26].

2.3. Mieszanie jonowe

2.3.1. Opis procesu mieszania jonowego

Mieszanie jonowe jest procesem dwustopniowym. W pierwszym etapie na powierzchnię próbki nakłada się warstwę materiału służącą jako źródło domieszki. W następnym etapie warstwa ta jest bombardowana wiązką jonów, najczęściej gazów szlachetnych o dużej masie atomowej. W wyniku zderzeń jonów z atomami warstwy część energii jonów przekazywana jest do atomów warstwy, które uzyskują w ten sposób znaczną energią kinetyczną. Przyspieszone atomy warstwy wnikają do materiału podłoża, co prowadzi

do powstawania warstwy zmieszanej, domieszkowanej atomami warstwy nałożonej na powierzchnię próbki. Możliwe jest również wytworzenie na podłoże struktury wielowarstwowej składającej się z naprzemiennie nałożonych warstw dwóch lub więcej materiałów. W wyniku bombardowania wysokoenergetycznymi jonami uzyskuje się w tym przypadku warstwę o składzie wynikającym z grubości poszczególnych warstw nałożonych na podłoże. W wielu eksperymentach poświęconych badaniu procesu mieszania stosowano układ zagrzebanej, cienkiej warstwy (markera). Zaletą tego układu jest możliwość dokładnego wyznaczenia wydajności procesu mieszania jonowego. Schematycznie warianty procesu mieszania jonowego przedstawione są na Rys. 2.10.



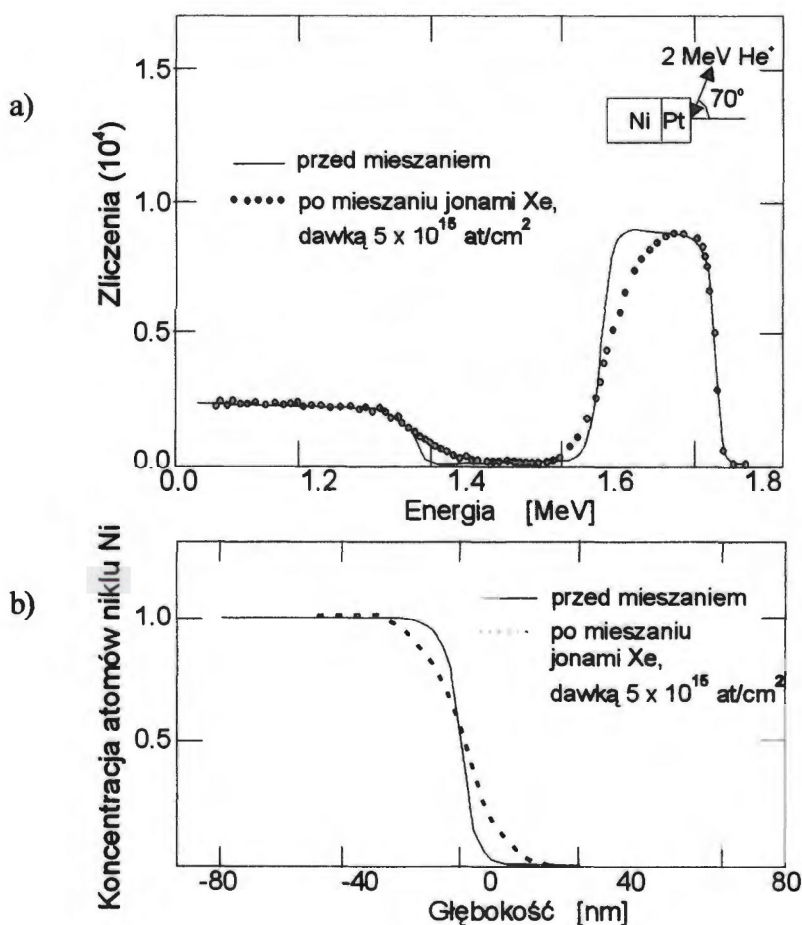
Rys. 2.10. Schematy procesu mieszania jonowego: a) warstwa pojedyncza, b) wielowarstwa, c) warstwa zagrzebana (marker).

W odróżnieniu od implantacji w procesie mieszania wiązka jonów służy jedynie jako nośnik energii a nie nośnik masy. Do zalet procesu mieszania należą: możliwość uzyskania dowolnie dużej koncentracji domieszki i znacznie mniejsze problemy techniczne związane z domieszkowaniem pierwiastkami o wysokiej temperaturze parowania. Wadami procesu mieszania są: ograniczenie domieszkowania do pierwiastków występujących w fazie stałej i mniej dokładna kontrola koncentracji domieszki i profilu jej rozkładu. Wydaje się jednak, że ze względu na znacznie mniejsze koszty technologii mieszania jonowego w stosunku do implantacji proces ten jest interesującą alternatywą implantacji, szczególnie w takich zastosowaniach jak domieszkowanie metali pierwiastkami stopowymi.

Podstawowym parametrem opisującym proces mieszania jonowego jest grubość warstwy zmieszanej (w przypadku warstwy nałożonej na podłoże) lub poszerzenie profilu

domieszki (w przypadku cienkiej warstwy zagrzebanej – markera). Wielkość tą opisuje się zwykle przy pomocy standardowej dewiacji rozkładu domieszki $\Delta\sigma$. Często używanym parametrem jest tzw. wydajność mieszania zdefiniowana jako $(d\sigma^2/d\Phi)$, gdzie Φ jest dawką padających jonów.

Zmiany rozkładów atomów wywołane procesem mieszania jonowego przedstawione są na Rys. 2.11 na przykładzie warstwy platyny nałożonej na nikiel i mieszanej jonami Xe o energii 600 keV dawką 5×10^{13} at/cm² [35].



Rys. 2.11. Widma RBS (a) i wyznaczone rozkłady koncentracji atomów Ni (b) zmierzone metodą RBS przed i po mieszanii jonowym jonami Xe.

Ze względu na to, że głębokościowa zdolność rozdzielczą metody RBS wynosi około 10–15 nm, a zatem jest porównywalna z poszerzeniem profilu domieszki, za miarę mieszania jonowego przyjmuje się zwykle różnicę kwadratów standardowej dewiacji rozkładu domieszki przed i po procesie mieszania jonowego:

$$\Delta\sigma_{mix}^2 = \sigma_{irr}^2 - \sigma_0^2 \quad 2.15$$

gdzie:

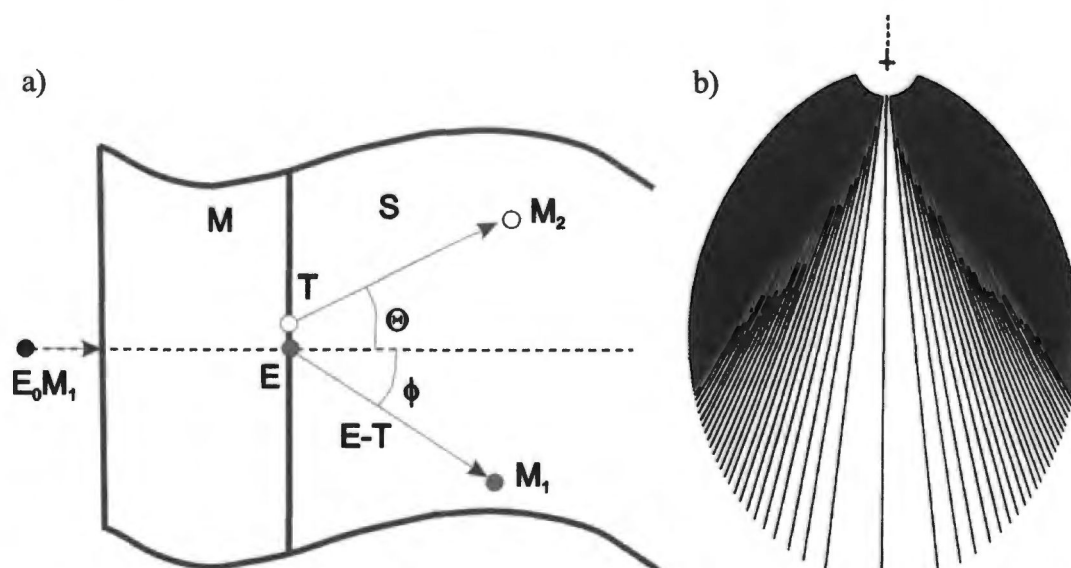
σ_0 - standardowa dewiacja rozkładu domieszki przed procesem mieszania jonowego,

σ_{irr} - standardowa dewiacja rozkładu domieszki po procesie mieszania jonowego.

2.3.2. Modele teoretyczne procesu mieszania jonowego

Model balistyczny

Jedną z pierwszych teorii opracowanych do opisu procesów zachodzących na wskutek bombardowania cienkiej warstwy na podłożu jonami atomów jest teoria balistyczna. Wykorzystuje ona założenia klasycznego modelu zderzeń sprężystych dwóch ciał. Na rysunku Rys. 2.11 przedstawiony został schemat zderzenia jonu i atomu warstwy nałożonej na podłoże [36].



Rys. 2.12. Schemat sprężystego zderzenia dwóch ciał: a) zderzenie zachodzące na granicy faz, b) graficzne przedstawienie rozkładu kierunków wybitych atomów w funkcji kąta Θ ; gdzie: E_0 – energia jonu padającego, M_1 – masa jonu, M_2 – masa atomu warstwy, E – energia jonu na granicy fazy warstwa/podłoże, T – energia przekazana na wskutek zderzenia, Θ – kąt odbicia atomu warstwy, ϕ – kąt odbicia padającego jonu.

Jon o masie M_1 o energii początkowej E_0 wnika w warstwę M i zderza się z jej atomami o masie M_2 . Strata energii jonu na pokonanie drogi granicy warstwa/podłoże wynosi $\Delta E = E_0 - E$. Podczas zderzenia sprężystego jon przekazuje atomowi warstwy część swojej energii T , wybijając go w kierunku nachylonym pod kątem Θ , do pierwotnego kierunku ruchu jonu M_1 , który także ulega odbiciu i przemieszcza się w kierunku nachylonym pod kątem φ w stosunku do pierwotnego. Energia przekazana przez jon do atomu tarczy opisana jest wzorem 2.9 [36]. Maksymalne wartości przekazywanej energii mają miejsce wtedy gdy $\Theta=0$, tj. dla zderzeń czołowych. W zależności od wielkości przekazanej energii (T) atom warstwy wnika na różne głębokości w materiał podłoża. Rysunek 2.12 b przedstawia zależność wielkości przekazanej energii T (długość linii) od kąta odchylenia Θ . Diagram ten wynika bezpośrednio ze wzoru [2.9]. Ze względu na statystyczny charakter procesów zderzeń, określa się prawdopodobieństwo wybicia w pewnym zakresie przekazanych energii ($T \div T+dT$):

$$d\sigma = \frac{\pi^2 Z_1 Z_2 e^2 a}{4T_{\max}^{1/2}} \frac{M_1}{(M_1 + M_2)} T^{-2/3} dT \quad 2.16$$

gdzie:

$$T = (0, T_{\max}),$$

Z_1 – liczba atomowa jonu,

Z_2 – liczba atomowa atomu warstwy,

a – stała ekranowania.

Wychodząc z założeń modelu balistycznego Sigmund i Gras-Marti [37] wyprowadzili następującą zależność na efektywną wydajność mieszania jonowego ($d\sigma^2/d\Phi$):

$$\left[\frac{d\sigma^2}{d\Phi} \right]_{bal} = \frac{\Gamma}{3} \xi \frac{R_d^2}{\rho E_d} \varepsilon \quad 2.17$$

gdzie:

Γ – parametr bezwymiarowy o wartości 0.608,

ξ – masowy współczynnik kinematyczny zdefiniowany jako:

$$\xi = \left[\frac{4M_1 M_2}{(M_1 + M_2)^2} \right]^{1/2}, \quad \text{gdzie: } M_1, M_2 \text{ – masy atomowe odpowiednio jonu i atomu tarczy,}$$

Φ – dawka jonów,

R_d - średni zasięg wybitych atomów tarczy,

ρ – gęstość atomowa tarczy,

E_d – minimalna energia potrzebna do wybicia atomu tarczy.

W klasycznym podejściu Sigmunda i Gras-Marti'ego za średni zasięg wybitych atomów przyjmuje się promień rekombinacji atermicznej pary Frenkla [37], który dla większości metali wynosi ok. 1 nm. Wynika to z założenia, że większość procesów wybicia atomów zachodzi w zderzeniach wtórnych pomiędzy atomami tarczy, co oznacza, że średnia energia wybitego atomu jest bardzo mała. Z drugiej strony, jeśli zasięg wybitego atomu jest mniejszy od promienia rekombinacji atermicznej atom ten zrekombinuje z własnym wakansem co oznacza, że powróci do swojego położenia wyjściowego. Trwałe przemieszczenia atomów wymagają więc wybicia atomu na co najmniej odległość równą promieniowi rekombinacji atermicznej.

Model balistyczny został zmodyfikowany przez wstawienie do wzoru 2.17 średniego zasięgu wybitych atomów wyznaczonego z symulacji Monte-Carlo [38]. Modyfikacja ta pozwoliła na uzyskanie dobrej zgodności z wynikami eksperymentalnymi dla układu Ni/Zr [38]. Generalnie jednak, wyniki obliczeń wykonane według modelu balistycznego prowadzą do wartości wydajności mieszania znacznie mniejszych, od wyników eksperymentalnych.

Model ostrzy termicznych (thermal spike)

Innym podejściem do opisywania zjawisk powstających podczas mieszania jonowego jest rozpatrywanie zachodzących procesów jako efektów lokalnego wzrostu temperatury. Kaskada wybiciowa powstająca w wyniku oddziaływania jonu z atomami tarczy (ciała stałego) może być opisana jako obszar o temperaturze przekraczającej temperaturę topnienia materiału [36]. Dyfuzja atomów w fazie ciekłej jest o kilka rzędów wielkości większa niż w fazie stałej. W modelu ostrzy termicznych efekty mieszania jonowego przypisuje się więc szybkiej dyfuzji atomów w obszarach kaskad wybiciowych traktowanych jako faza ciekła.

Według istniejących teorii temperatura wewnątrz kaskady może być wyznaczona ze wzorów [39]:

$$T(t) \cong \frac{F_D}{4\pi\kappa t} + T_0 \quad \text{dla} \quad r \leq \left(\frac{4\kappa t}{C_V} \right)^{1/2} \quad 2.18$$

i

$$T(t) \cong T_0 \quad \text{dla} \quad r \geq \left(\frac{4\kappa t}{C_V} \right)^{1/2}, \quad 2.19$$

gdzie:

t – czas,

r – odległość od środka kaskady,

C_v – pojemność cieplna materiału,

κ – przewodność cieplna materiału,

T_0 – średnia temperatura ciała,

F_D – straty energii jonu w oddziaływaniach jądrowych.

Istotnym argumentem za modelem ostrzy termicznych są wyniki badań, które wykazały ścisły związek pomiędzy wydajnością mieszania a ciepłem mieszania danego układu [40]. W pracy [41] ciepło mieszania (heat of mixing), określające zmianę entalpii w wyniku wprowadzenia atomów A do struktury B, zdefiniowano jako:

$$\Delta H_{mix} = X_A X_B \Omega_H, \quad 2.20$$

gdzie:

X_i – koncentracja molowa pierwiastka A lub B

Ω_H – wielkość określona jako:

$$\Omega_H \cong Z_c N_a [H_{AB} - 0.5(H_{AA} + H_{BB})] \quad 2.21$$

gdzie:

Z_c – liczba koordynacyjna, dla struktury b.c.c równa 8, dla struktury f.c.c równa 12,

N_a – liczba Avogadro,

H_{ij} – średni potencjał oddziaływania pomiędzy atomami.

W układzie składającym się z dwóch rodzajów atomów A i B energia swobodna pary A-B może być mniejsza niż pary A-A czy B-B. W takim przypadku entalpia mieszania ΔH_{mix} jest ujemna. Generalnie oznacza to tworzenie stabilnej fazy zawierającej atomy A i B. W układach warstwa/podłoże o ujemnej wartości ciepła mieszania ΔH_{mix} tworzenie nowej fazy może prowadzić do przyspieszenia migracji atomów, a więc do zwiększonej wydajności mieszania. Jeśli ciepło mieszania jest dodatnie tworzenie faz równowagowych jest niemożliwe, a bombardowanie jonami może prowadzić do powstawania warstwy zmieszanej tylko wtedy, gdy temperatura materiału jest dostatecznie niska. W wyniku wzrostu temperatury może dojść w takim przypadku do segregacji składników (tzw. de-mixing) [42].

Gdyby w modelach ostrzy termicznych uwzględniać tylko wpływ ciepła mieszania w układach dla których ciepło mieszania $\Delta H_{\text{mix}} = 0$ wydajność mieszania zależałaby tylko od parametrów procesów balistycznych. Wartości wydajności mieszania wyznaczone eksperymentalnie dla podobnych pod względem masy układów o zerowym cieple mieszania mogą być jednak różne. Szczególnie widoczne jest to w przypadku układów Pt-Pd i Au-Ag. Rozbieżności te dobrze korelują z różnicami w wartościach energii kohezji ΔH_{coh} [36]. Dane doświadczalne wskazują więc, że wydajność mieszania ($d\sigma^2/d\Phi$) zależy również od energii kohezji [43].

Rozwinięta przez Johnsona i współpracowników [35] teoria zależności wydajności mieszania jonowego od ciepła mieszania ΔH_{mix} i energii kohezji ΔH_{coh} została oparta o założenie, że kaskady wybiciowe tworzone przez wybite atomy tarczy znajdują się na tyle blisko, że zachodzi ich częściowe nakładanie się. W rezultacie powstaje długi obszar stopiony pokrywający się z torem ruchu jonu. Jest to tzw. model cylindrycznej kaskady wybiciowej. W takim przypadku zależność wydajności mieszania została przedstawiona w postaci wzoru [35]:

$$\frac{d\sigma^2}{d\Phi} = \frac{1}{2} \left[\frac{k_1}{\rho^{5/3} \Delta H_{\text{coh}}^2} \right] \left(1 + k_2 \frac{\Delta H_{\text{mix}}}{\Delta H_{\text{coh}}} \right) \varepsilon^2 \quad 2.22$$

gdzie:

k_1, k_2 – parametry dopasowujące równe odpowiednio 0.034 Å i 27.

Założenie, że kaskady wybiciowe przekrywają się tworząc cylindryczny obszar stopiony nie musi być zawsze prawdziwe. Według Borgesena [44] łączenie się kaskad wywołanych przez kolejne wybite atomy może mieć miejsce tylko dla ekstremalnie gęstych kaskad wybiciowych, tj. wywołanych przez bardzo ciężkie jony. W pozostałych przypadkach kaskady pozostają izolowane i ich kształt jest bardziej zbliżony do sfery niż do cylindra. Przypadek sferycznego przybliżenia kształtu kaskady wybiciowej został opracowany przez Borgesena, Lilienfelda i Johnsona [44]. Przy założeniu, że kaskady nie pokrywają się otrzymali oni zależność:

$$\left[\frac{d\sigma^2}{d\Phi} \right] = k_s \psi \left[1 + \frac{5}{6} k_2 \frac{\Delta H_{\text{mix}}}{\Delta H_{\text{coh}}} \right] \varepsilon \quad 2.23$$

gdzie:

$$\psi = Z^{2/3} / (\rho^{4/3} \Delta H_{coh}^{5/3})$$

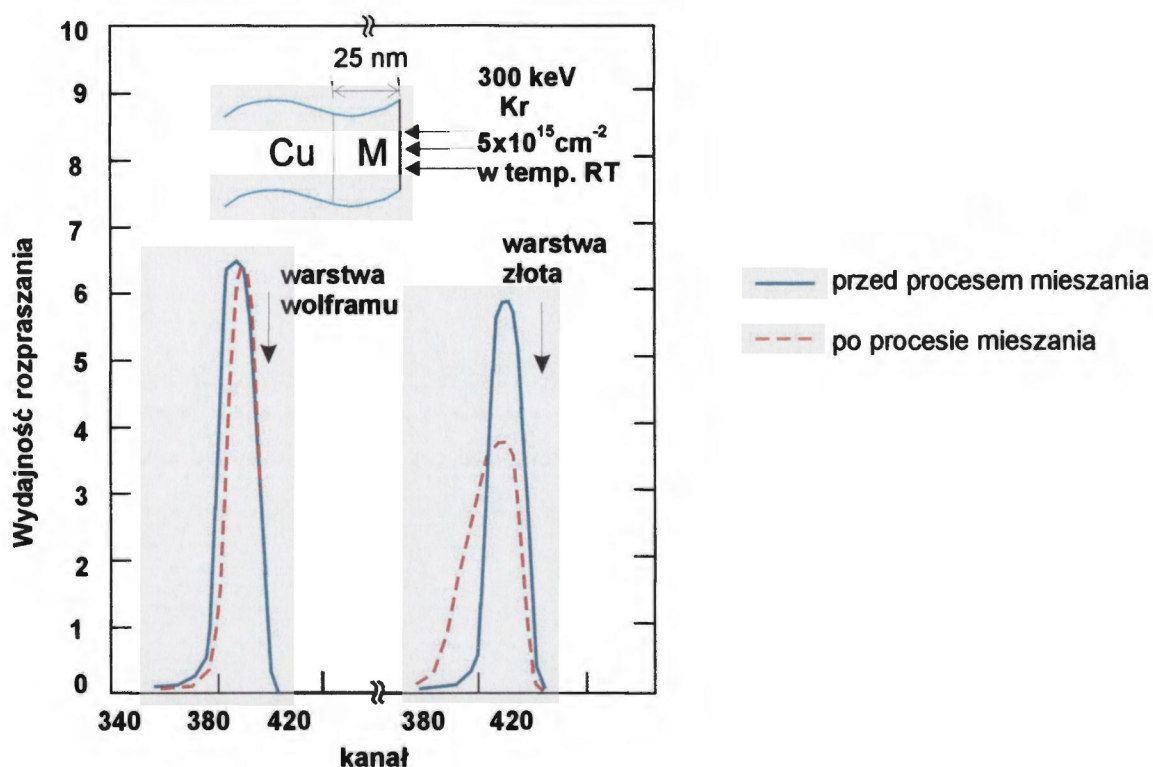
k_s - jest parametrem równym $0.00347 \text{ nm eV}^{2/3}$.

Model dynamiki molekularnej

Najnowszym podejściem do zagadnienia teoretycznego opisu procesu mieszania jonowego jest podejście oparte o metodę dynamiki molekularnej [45,46]. Metoda polega na rozwiązaniu równań ruchu dla wszystkich atomów znajdujących się w obszarze kaskady. Ze względu na znaczne rozmiary kaskady (rzędu setek angstromów) oznacza to wykonanie obliczeń dla co najmniej kilkuset tysięcy atomów. Tak wielka liczba atomów i wymagany niewielki krok iteracji czasowej (ułamki pikosekundy) pociągają za sobą konieczność stosowania wyjątkowo szybkich komputerów zdolnych do obliczeń równoległych. Dodatkową komplikacją jest czułość metody na dokładność wyznaczenia potencjału oddziaływań jądrowych stosowanego do obliczeń. Wszystkie te względy powodują, że metoda dynamiki molekularnej nie jest szeroko stosowana do obliczeń wydajności mieszania. Jednym z niewielu przypadków użycia tej metody do wyznaczania wydajności mieszania jest symulacja mieszania jonowego własnych atomów miedzi wykonana przez de la Rubię [45].

2.3.3. Wpływ pozakaskadowej migracji domieszki

Generalnie żaden z powyżej opisanych modeli nie opisuje w sposób zadowalający procesu mieszania jonowego. Przeprowadzone liczne eksperymenty często wykazywały rozbieżności pomiędzy wartościami eksperymentalnymi i wyznaczonymi na podstawie modeli teoretycznych. Przykładowo, wyniki pomiarów rozkładów atomów metodą RBS po dwóch podobnych procesach mieszania jonowego (warstwy wolframu lub złota o grubości 25 nm, każda na identycznym podłożu (miedzi) bombardowane jonami kryptonu dawką $5 \times 10^{15} \text{ Kr at/cm}^2$, 300 keV) dały zupełnie różne profile koncentracji domieszkowanych pierwiastków. Przykład ten przedstawiony jest na Rys. 2.13.



Rys. 2.13. Rozkłady atomów wolframu i złota przed i po procesie mieszania jonowego jonami Kr o energii 300 keV, dawką 5×10^{15} at/cm².

Niezgodność wyników teoretycznych z eksperymentalnymi sugerują istnienie innej, często przeważającej, składowej mechanizmu transportu domieszki w procesie mieszania. Należy zwrócić uwagę, że wszystkie modele mieszania, zarówno balistyczne, ostrzy termicznych jak i dynamika molekularna, opierają się na obliczaniu przemieszczeń atomów wyłącznie w obszarze kaskady wybiciowej. Istnieją jednak procesy transportu atomów które nie są związane z kaskadą wybiciową. Procesy te mogą być wystarczająco wydajne, aby doprowadzić do znaczącego przemieszczania atomów również poza obszarem kaskady. W trakcie procesu mieszania warstwa wierzchnia jest przesycona defektami radiacyjnymi. W takim przypadku mogą występować procesy dyfuzji wzmożonej [47] i segregacji radiacyjnej [48], które są bardzo wydajnymi mechanizmami transportu atomów domieszki. W ogólnym przypadku równanie transportu atomów w ciele stałym w obecności defektów radiacyjnych można zapisać jako [47,48]:

$$J_{dom} = -D^* \nabla n_{dom} + \sigma_{def-dom} n_{dom} J_{def} \quad 2.24$$

gdzie:

J_{dom} – strumień atomów domieszki,

D^* - współczynnik dyfuzji domieszki, zmodyfikowany z powodu obecności defektów radiacyjnych,

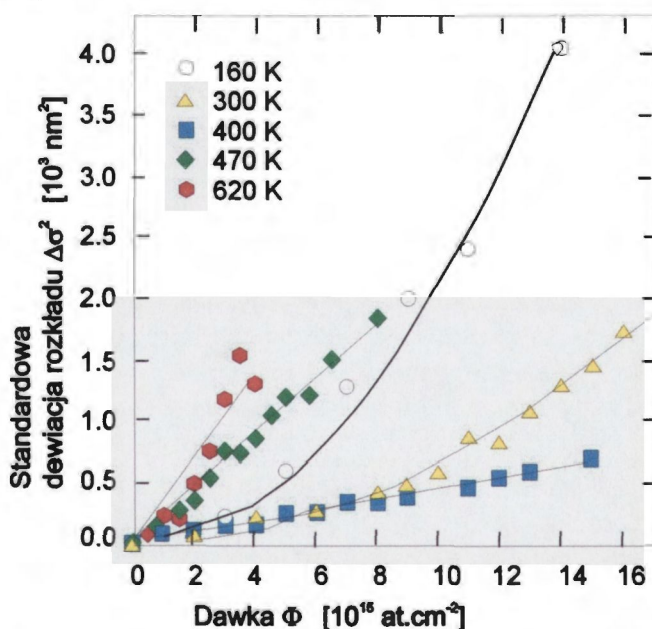
$\sigma_{\text{def-dom}}$ – stała sprzężenia defekt-domieszka,

n_{dom} – koncentracja atomów domieszki,

J_{def} - strumień defektów.

Pierwszy człon równania 2.24 opisuje dyfuzję wzmożoną a drugi segregację radiacyjną.

W trakcie prac nad badaniem procesu mieszania jonowego stwierdzono możliwość występowania jednego z dwóch typów zależności standardowej dewiacji rozkładu atomów domieszki od dawki padających jonów. W pracy [49] wykazano, że zależność kwadratu standardowej dewiacji rozkładu domieszki od dawki padających jonów może być liniowa lub paraboliczna (Rys. 2.14).



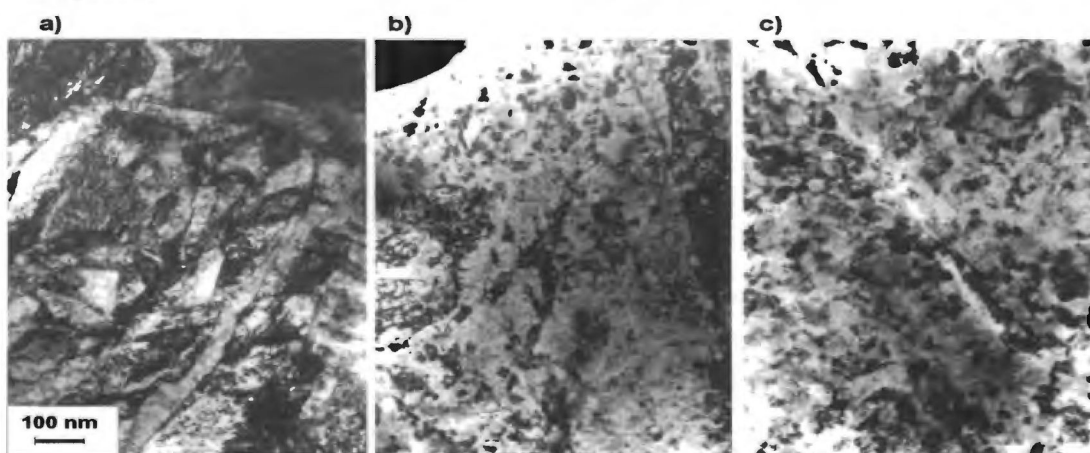
Rys. 2.14. Zależność kwadratu standardowej dewiacji rozkładu ($\Delta\sigma^2$) od dawki (Φ) dla układu Ag/SiO_2 .

Dwie przedstawione powyżej zależności odzwierciedlają dwa podstawowe typy migracji domieszki przedstawione w równaniu 2.24. Po pierwsze należy zwrócić uwagę, że dawka jonów jest proporcjonalna do czasu trwania procesu, co oznacza, że liniowa zależność od dawki pociąga za sobą liniową zależność od czasu. Liniowa zależność $\Delta\sigma^2$ od dawki (czyli czasu procesu) jest charakterystyczna dla mechanizmów migracji typu dyfuzyjnego (random

walk), kiedy to atomy poruszają się w przypadkowych kierunkach, a wypadkowy transport masy związany jest z gradientem koncentracji domieszki. Jeżeli zależność $\Delta\sigma^2$ od dawki jest paraboliczna, świadczy to o anizotropowym ruchu atomów, a zatem o występowaniu pewnego wyróżnionego kierunku, w którym przemieszczają się atomy. Takim wyróżnionym kierunkiem może być np. kierunek dyfuzji defektów radiacyjnych (drugi człon równania) lub kierunek wzrostu nowej fazy. Wykresy zależności standardowej dewiacji rozkładu od dawki umożliwiają zatem określenie dominującego mechanizmu transportu domieszki.

2.4. Struktura stopów bombardowanych jonowo

Bardzo wysoka koncentracja domieszki, niska temperatura procesu i obecność defektów radiacyjnych, charakterystyczne dla struktur poddanych obróbce jonowej, są warunkami szczególnie korzystnymi dla wytwarzania struktur metastabilnych. Dla stopów implantowanych charakterystyczne są: bardzo rozdrobniona struktura [50,52], wysoki poziom naprężeń w warstwie [51,52] i znaczne odstępstwa od stechiometrii związków chemicznych [52]. Na Rys. 2.15 przedstawiono zdjęcia z mikroskopu transmisyjnego przedstawiające strukturę stali szybko tnącej przed i po implantacji azotem. Wyraźnie widoczna jest drobnoziarnista struktura stali implantowanej. Charakterystyczne jest również pojawianie się bardzo drobnych wydzielań np. węglików [50]. Rozmiary tych wydzielań zależą od temperatury procesu.

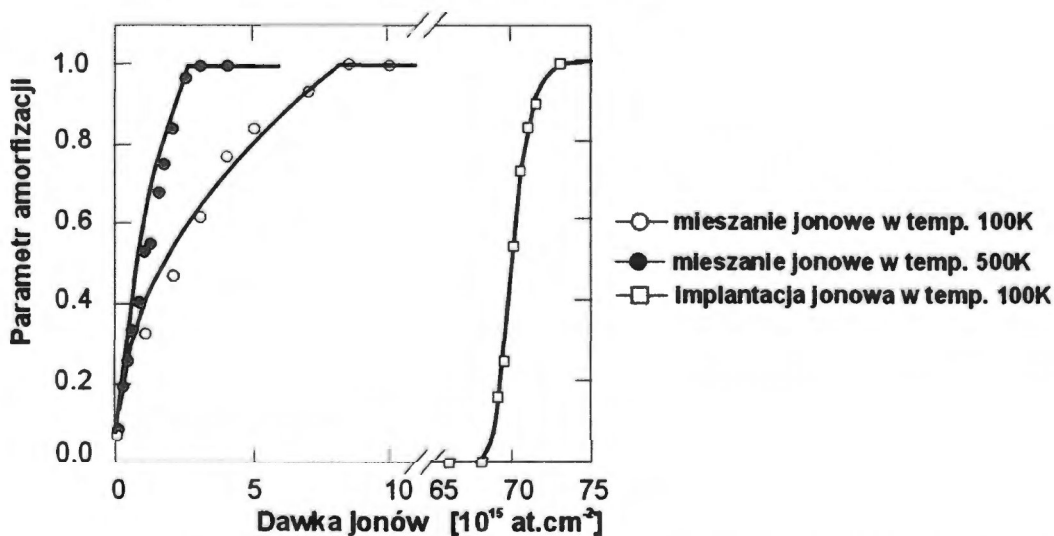


Rys. 2.15. Zdjęcia z transmisyjnego mikroskopu elektronowego przedstawiające strukturę stali szybko tnącej przed (a) i po implantacji jonami azotu dawką $1 \times 10^{17} \text{ N/cm}^2$ (b) lub dawką $2 \times 10^{17} \text{ N/cm}^2$ (c).

Metody oparte o wykorzystanie wiązek jonów są znakomicie predystynowane do wytwarzania faz amorficznych. Związane jest to z wysoką koncentracją defektów radiacyjnych, możliwością wprowadzenia do struktury materiału atomów domieszek stabilizujących nieporządek sieciowy i niskiej temperatury procesu (a więc możliwości uniknięcia wygrzewania defektów).

W półprzewodnikach warunkiem wystarczającym do amorfizacji struktury jest wytworzenie odpowiednio wysokiej koncentracji defektów. W przypadku metali stosunkowo duży promień rekombinacji atermicznej pociąga za sobą przewagę procesów odtwarzania struktury krystalicznej [36] nad procesem defektowania. Mechanizmy amorfizacji metali w wyniku oddziaływania wiązek jonów zostały szczegółowo opisane w cyklu prac poświęconych bombardowaniu jonowemu, implantacji jonów i mieszania jonowego [53]. Reasumując można stwierdzić, że uzyskanie fazy amorficznej metali wymaga wytworzenia i ustabilizowania nieporządku sieciowego. Stabilizacja nieporządku następuje na drodze wprowadzenia wystarczająco wysokiej koncentracji odpowiedniej domieszki [54]. Sformułowano wiele warunków, które muszą spełniać układy metal-domieszka aby mogła w nich powstać stabilna faza amorficzna. Należą do nich: różny rozmiar atomów obu składników, różna struktura krystaliczna i tworzenie stabilnej fazy chemicznej [53,55]. Kryteria te mają jednak tylko charakter empiryczny, ostateczne potwierdzenie możliwości wytworzenia fazy amorficznej i zakres jej stabilności mogą być wykonane tylko na drodze eksperymentalnej.

Porównanie przebiegu amorfizacji w wyniku implantacji jonów i mieszania jonowego układu nikiel-cyrkon przedstawiono w pracy [38] (Rys. 2.16).



Rys. 2.16. Porównanie przebiegu amorfizacji układu nikiel-cyrkon w wyniku implantacji jonów i mieszania jonowego.

W przypadku implantacji jonów profil domieszki jest gaussowski, faza amorficzna powstaje dopiero po osiągnięciu odpowiednio wysokiej koncentracji domieszki stabilizującej nieporządek. Udział fazy amorficznej opisany jest funkcją sigmoidalną, dobrze zgodną z modelem teoretycznym procesu, opracowanym przez Thomé i Benyagouba [54]. W procesie mieszania profil domieszki opisany jest komplementarną funkcją błędu (erfc) [36], odpowiednio wysoka koncentracja domieszki występuje więc już od samego początku procesu mieszania. Wyraźnie jest to widoczne na Rys. 2.16, jako że faza amorficzna pojawia się w tym przypadku dla bardzo małych dawek jonów [56]. Zależność udziału fazy amorficznej od dawki jonów jest znacznie bardziej skomplikowana i opisana wzorem [38]:

$$f_d = A_m + (1 - A_m) \{ f_{unnir} + d_s [1 - \exp(-\sigma_d \Phi)] \} \quad 2.25$$

gdzie:

$$A_m = \begin{cases} \xi_{am} [v_{dom} (\Phi - \Phi_c)]^{1/2} / x_0 & \text{dla } x_{am} < x_0 \\ 1 & \text{dla } x_{am} \geq x_0 \end{cases}$$

f_{unnir} – poziom rozpraszania wstecznego zmierzony dla wyjściowej próbki krystalicznej

d_s – poziom rozpraszania wstecznego charakterystyczny dla zdefektowanej radiacyjnie próbki wyjściowej (bez zmian składu chemicznego).

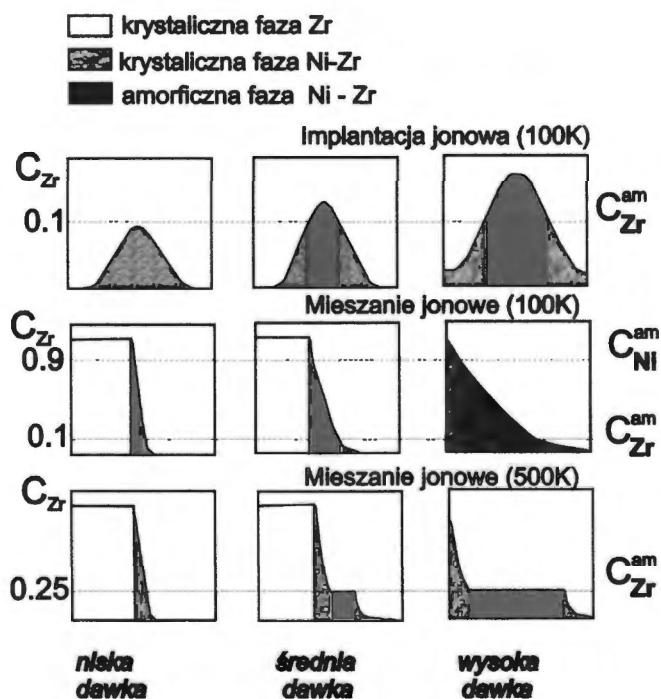
σ_d – przekrój czynny na tworzenie defektów radiacyjnych

Φ – dawka padających jonów

v_{dom} – liczba atomów domieszki wbijanych do podłoża przez jeden padający jon

Φ_c – dawka jonów powodująca utworzenie warstwy mieszanej o grubości odpowiadającej długości korelacji w danym materiale (ok. 1 nm)

Schematy amorfizacji warstwy wierzchniej w procesach implantacji jonów i mieszania jonowego przedstawione są na Rys. 2.17 [56].



Rys. 2.17. Porównanie przebiegu amorfizacji warstwy wierzchniej w procesach implantacji jonów i mieszania jonowego.

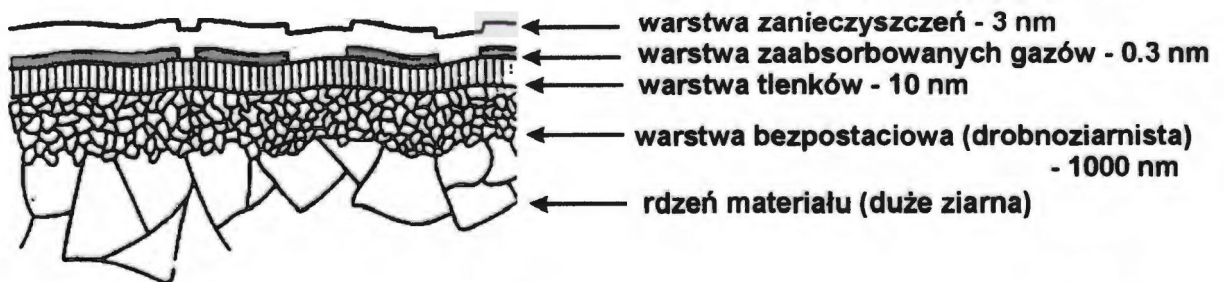
Zarówno w przypadku implantacji jonów jak i mieszania jonowego amorfizacja w układzie metal/metal (np. Ni/Zr lub W/Fe) kontrolowana jest przez koncentrację wprowadzonej domieszki. Różnice w przebiegu procesu amorfizacji związane są więc tylko z odmiennym przebiegiem domieszkowania podłoża w obu procesach. W przypadku implantacji jonów niezbędne jest osiągnięcie pewnej krytycznej koncentracji domieszki, co powoduje, że warstwa wierzchnia ulega amorfizacji dopiero po przekroczeniu pewnej dawki jonów. W przypadku mieszania jonowego mamy do czynienia z ciągłym rozkładem domieszki, a więc krytyczna koncentracja niezbędna do amorfizacji warstwy przekroczona jest od samego początku procesu mieszania, a w miarę wzrostu dawki padających jonów ulega zwiększeniu grubość warstwy amorficznej. Grubość warstwy, w której koncentracja domieszki przekracza wartość krytyczną może ulec dalszemu zwiększeniu w wyniku procesów dyfuzji w podwyższonej temperaturze. W takim przypadku (Rys. 2.15) pojawia się wyjątkowy efekt, jakim jest wzrost wydajności amorfizacji podłoża wraz ze wzrostem temperatury procesu. Wyjątkowość tego przypadku polega na tym, że zwykle amorfizacja zachodzi tym wydajniej, im niższa jest temperatura procesu.

3. Modyfikacje własności mikromechanicznych metali przy pomocy wiązek jonów

3.1. Własności tribologiczne warstwy wierzchniej metali

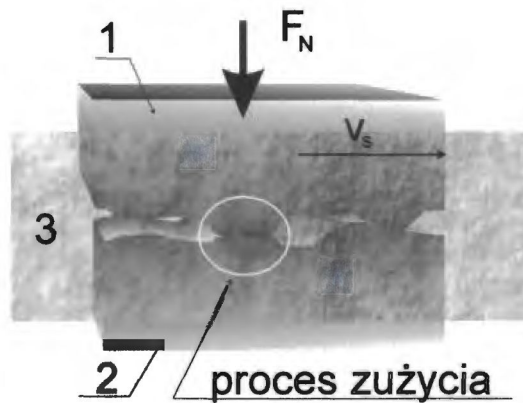
Bombardowanie powierzchni ciała stałego jonami pierwiastków prowadzi do modyfikacji własności materiałów do głębokości zwykle nie przekraczającej jednego mikrometra. Badanie efektów wywołanych oddziaływaniem wiązek jonów na ciało stałe wymaga zatem szczegółowej analizy stanu warstwy wierzchniej wyjściowej i po obróbce implantacyjnej oraz zjawisk zachodzących w tej warstwie podczas procesu tarcia.

Istnieje kilka modeli warstwy wierzchniej różniących się liczbą i rodzajem stref stosowanych do opisu warstwy wierzchniej [52,57]. Do najbardziej znanych należy model 5-strefowy, schematycznie przedstawiony na Rys. 3.1 [58]. Pominięto w nim strefy odkształceń plastycznych, sprężystych i ewentualną teksturę materiału, które uwzględnia się w bardziej skomplikowanych modelach.



Rys. 3.1 Schemat modelu 5-cio strefowego budowy warstwy wierzchniej metali.

Na kolejnym rysunku 3.2 przedstawiono schemat typowego procesu tribologicznego. Na procesy zachodzące w obszarze pary trącej mają wpływ wszystkie elementy systemu: obydwa wzajemnie przesuwające się ciała (1 i 2) oraz środowisko (3), w którym ma miejsce kontakt obu powierzchni. Podstawowymi parametrami opisującymi kontakt obu powierzchni są siła nacisku i wzajemna prędkość ruchu (poślizgu).



Rys. 3.2. Schematyczne przedstawienie systemu tribologicznego; 1 i 2 – przesuwające się ciała, 3 – ośrodek znajdujący się pomiędzy poruszającymi się ciałami, F_N - obciążenie, v_s - prędkość poślizgu.

Do opisu procesów tribologicznych należy określić następujące parametry:

- wartość siły normalnej,
- rodzaj ruchu (toczny, ślizgowy, wiertny),
- względną prędkość przemieszczenia,
- wartość temperatury, jeśli to możliwe w miejscu styku dwóch ciał,
- rodzaj styku (suchy, smarowany),
- środowisko, w którym zachodzi ruch (powietrze, gaz neutralny lub aktywny chemicznie, próżnia, ciecz, itp.),
- stan dwóch powierzchni trących (skład chemiczny, struktura, stan makro i mikrogeometrii powierzchni, właściwości mechaniczne).

Istotnym jest nie tylko znajomość warunków początkowych, ale także ich kontrola w czasie trwania procesu zużycia.

Badanie procesu tribologicznego określonego układu sprowadza się zwykle do określenia:

- siły tarcia (i wielkości pochodnych takich jak współczynnik tarcia, moment tarcia)
- stopnia zużycia (uszkodzenia) powierzchni
- określenia dominującego charakteru procesów towarzyszących tarcia.

Dla wyznaczenia wartości współczynnika tarcia stosowany jest powszechnie wzór Amontonsa [59], w którym współczynnik tarcia μ jest zdefiniowany jako stosunek siły tarcia F_t do siły normalnej F_n .

$$\mu = \frac{F_t}{F_n} \quad 3.1$$

Według teorii tarcia wyprowadzonej przez Tabora i Bowdena współczynnik tarcia może być opisany zależnością [52,60,61]:

$$\mu = \mu_a + \mu_s \quad 3.2$$

gdzie: μ_a – składowa adhezyjna współczynnika tarcia wynikająca z adhezji ciał,
 μ_s – składowa wynikająca z procesu brudowania (zarysowania).

Teoria Tabora i Bowdena (wzór 3.2) wyróżnia dwie główne przyczyny oporów ruchu, a tym samym dwie podstawowe składowe siły tarcia: składową adhezyjną i składową mechaniczną – brudowania (zarysowania). Bardzo istotnym czynnikiem wpływającym na wielkość obu składowych siły tarcia jest geometria styku, a zwłaszcza mikrogeometria powierzchni trących. Wpływa ona pośrednio na proces tarcia, zmieniając składową adhezyjną (np. z powodu zwiększonej adhezji dwóch doskonale wypolerowanych powierzchni) bądź składową brudującą (zarysowanie wysokimi i ostrymi wierzchołkami chropowatości).

W większości przypadków dla niesmarowanych par trących istotniejszą rolę odgrywa składowa adhezyjna całkowitej siły tarcia. Można więc zaniedbać wartość siły oporów ruchu wynikającą z brudowania materiału, a sumaryczną siłę zrywania wszystkich połączeń adhezyjnych, tożsamą z siłą tarcia opisać wzorem [61]:

$$F_t = A \times s \quad 3.3$$

gdzie:

A – rzeczywista powierzchnia styku dwóch ciał trących,

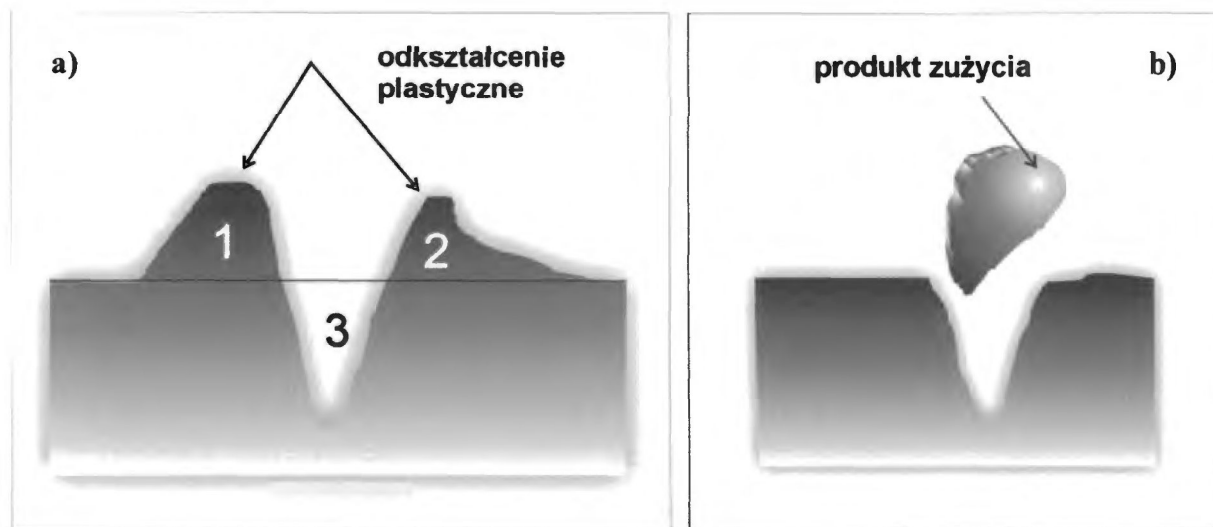
S – siła potrzebna do ścięcia jednostkowej powierzchni adhezyjnych połączeń międzymetalicznych.

W przeciwieństwie do zagadnień związanych z tarcie, tj. przede wszystkim z określeniem współczynnika tarcia, nie istnieje łączna teoria zużycia materiałów. Procesy zużycia są bardzo złożone i powiązane czynnikami wzajemnie na siebie wpływającymi, tak iż dla praktycznie każdej pary trącej (układ, materiał, warunki tarcia) można tylko przypisywać pewne cząstkowe równania z reguły odnoszące się do pewnej grupy mechanizmów zużycia. Jednym z przykładów może być model Archarda [62], który zaproponował wzór opisujący zużycie adhezyjne, przedstawiony w dalszej części pracy.

Kierując się kryterium sposobu uszkodzenia powierzchni materiału wyróżnia się kilka różnych mechanizmów zużycia. Do najważniejszych z nich można zaliczyć [60]:

- zużycie bruzdujące,
- zużycie adhezyjne,
- zużycie tribo-chemiczne,
- zużycie zmęczeniowe,
- delaminacja warstwy wierzchniej,
- zużycie kawitacyjne,

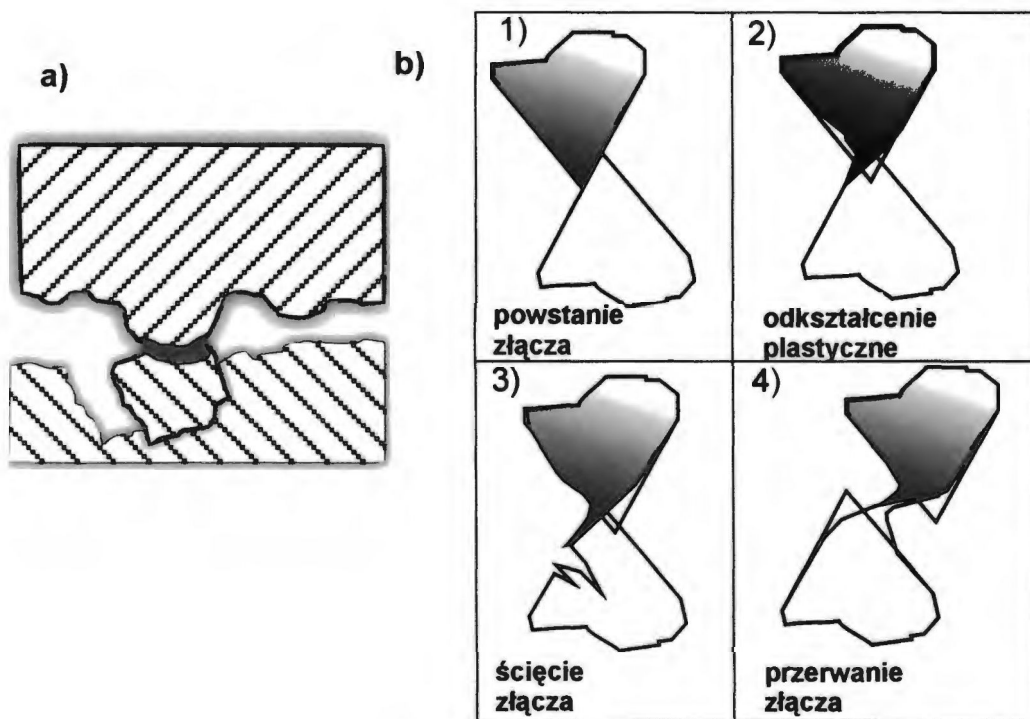
Zużycie ściernie jest najczęściej spotykanym rodzajem zużycia, jego udział może sięgać nawet 80-90 % [52]. Proces zużycia bruzdującego polega na mikroskrawaniu materiału, bruzdowaniu i usuwaniu fragmentów warstwy wierzchniej. Schematycznie proces ten przedstawiony jest na Rys. 3.3. W przypadku zobrazowanym na Rys. 3.3a rysa powstaje na skutek deformacji plastycznej materiału. Na brzegach i z przodu rysy powstaje spiętrzenie materiału. W modelowym przypadku nie następuje usunięcie materiału. Rys. 3.3b przedstawia drugą formę zużycia ściernego, w której dochodzi do wyrywania fragmentów materiału. Powstające produkty zużycia przemieszczają się w obszarze tarcia i uczestniczą w procesie zużycia.



Rys. 3.3. Schemat zużycia mechanicznego (bruzdowania), a) deformacja plastyczna; 1,2,3 symbolicznie opisują pola powierzchni mierzone względem poziomej linii odniesienia, suma pól 1 i 2 nad linią jest równa polu 3 odpowiadającemu zagłębieniu śladu zużycia, b) mikroskrawanie.

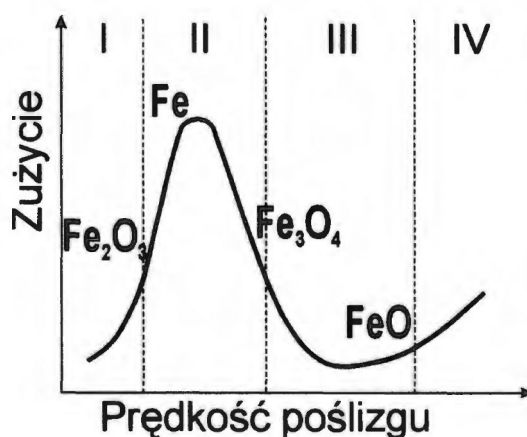
Zużycie adhezyjne wynika z występowania sił przylegania dwóch materiałów (np. siły Van der Waalsa). Pod wpływem siły nacisku wierzchołki chropowatości powierzchni trących stykają się i, zwłaszcza przy dużych naciskach a małych prędkościach względnych, może wystąpić ich adhezyjne połączenie. Zjawisko to zachodzi przede wszystkim dla powierzchni metalowych i jest tym intensywniejsze im powierzchnie są czystsze (nieutlenione) oraz im mają większe powinowactwo chemiczne. W zależności od wytrzymałości połączenia adhezyjnego w porównaniu z wytrzymałością materiałów trących, przeważa jeden z następujących mechanizmów [60]:

- 1) W przypadku silnego połączenia adhezyjnego następuje wrywanie fragmentów materiału, co prowadzi do znacznych uszkodzeń obu powierzchni. Obserwuje się istotny wzrost szorstkości obu powierzchni (Rys. 3.4a) W przypadku bardzo silnej adhezji proces przenoszenia materiału z jednego ciała na drugie może doprowadzić do powstania ciągłej warstwy i w efekcie do tarcia jednakowych materiałów.
- 2) W przypadku mniejszej wytrzymałości złącza adhezyjnego jego ścinanie zachodzi w obszarze połączenia i prowadzi do znacznie mniejszych uszkodzeń powierzchni (Rys. 3.4b).



Rys. 3.4. Schematy mechanizmu zużycia adhezyjnego; a) połączenie adhezyjne o dużej wytrzymałości, b) połączenie adhezyjne o małej wytrzymałości.

Zużycie tribochemiczne polega na przemianach chemicznych wywołanych przez proces tarcia. Możliwe są zarówno przemiany fazowe materiału spowodowanych wydzielaniem energii w obszarze styku jak też reakcje materiału podłoża z atmosferą lub smarem znajdującym się pomiędzy przesuwanymi się powierzchniami. Powstające związki chemiczne są następnie odrywane lub złuszczone ułatwionego poprzez z reguły ich bardzo słabą przyczepność do podłoża. Typowym przykładem zużycia tribochemicznego jest zużycie przez utlenianie. Intensywność procesów utleniania oraz rodzaj powstających tlenków silnie zależą od temperatury oraz od prędkości poślizgu. W przypadku stali zależność zużycia a także rodzaj powstających tlenków żelaza w zależności od prędkości poślizgu zostały zbadane przez Mizutani'ego [63] i Dearnaley'a [64]. Zależności te przedstawione są na Rys. 3.5.



Rys. 3.5. Względna szybkość zużycia w powietrzu w funkcji prędkości poślizgu dla stali. Zakresy I i III odpowiadają zużyciu przez utlenianie, zakres II odpowiada zużyciu przez brzdowanie, zakres IV odpowiada zużyciu adhezyjnemu.

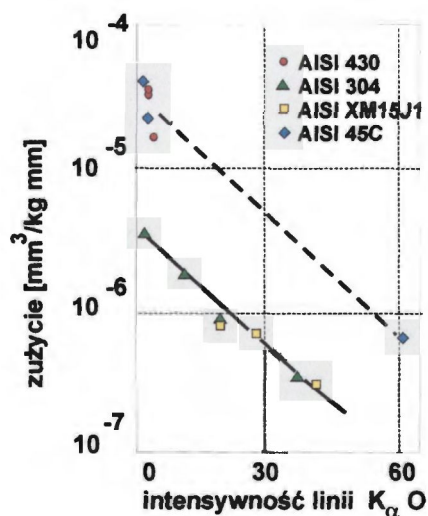
Rodzaje tlenków powstających na powierzchni żelaza wynikają bezpośrednio z temperatury powierzchni próbki. Zakresy temperatur, w który powstają różne tlenki żelaza przedstawia Tablica 3.1 [65].

Tablica 3.1.

Rodzaju tlenku żelaza utworzonego na powierzchni stali w zależności od temperatury próbki.

Temperatura	$T < 450^{\circ}\text{C}$	$450^{\circ}\text{C} < T < 600^{\circ}\text{C}$	$T > 600^{\circ}\text{C}$
Dominujący rodzaj tlenków	$\alpha - \text{Fe}_2\text{O}_3$	Fe_3O_4	FeO

Rodzaj powstających tlenków odgrywa bardzo istotną rolę zarówno w procesie zużycia jak i ma wpływ na wartość współczynnika tarcia. Utworzenie Fe_3O_4 lub FeO na powierzchniach stalowych, powoduje często zmniejszenie współczynnika tarcia do $\mu < 0.3$ [65], podczas gdy przeważająca obecność tlenku Fe_2O_3 nieznacznie go zwiększa ($\mu \approx 0.8$). Pomimo to tlenek ten przyczynia się do znacznego zmniejszenia intensywności zużycia (Rys. 3.5), w stopniu wprost proporcjonalnym do jego koncentracji na powierzchni (Rys. 3.6) [65].



Rys. 3.6. Zależność pomiędzy stopniem zużycia a ilością utworzonego tlenku $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ na powierzchni stali, intensywność linii $K_{\alpha}O$ jest proporcjonalne do ilości utworzonego tlenku.

Zużycie zmęczeniowe spowodowane jest cyklicznym obciążeniem powierzchni co prowadzi do powstawania mikropęknięć w warstwie przypowierzchniowej materiału. Kumulacja mikropęknięć powoduje oddzielanie się fragmentów podłoża i usuwanie ich ze zużywanego materiału. Nagromadzenie mikropęknięć może występować w warstwie wierzchniej materiału (mikrozużycie zmęczeniowe) lub, w przypadku znacznych nacisków powierzchniowych, na pewnej głębokości (makrozużycie zmęczeniowe). W tym ostatnim przypadku objawem zużycia zmęczeniowego jest delaminacja warstwy wierzchniej materiału. Charakterystyczną cechą zużycia zmęczeniowego jest okres inkubacji co powoduje że może ono nie być obserwowane w krótko trwających procesach tarcia. Zużycia zmęczeniowego nie obserwuje się również wtedy, gdy procesy bruzdzące i adhezyjne są na tyle wydajne, że warstwa wierzchnia materiału jest usuwana szybciej niż następuje akumulacja mikropęknięć zmęczeniowych. Typowym przypadkiem występowania zużycia zmęczeniowego jest sytuacja, w której powierzchnia materiału jest bardzo gładka (niskie zużycie ściernie), a adhezja obu ciał jest niewielka.

W rzeczywistych warunkach użytkowych, a także w typowych procesach tarciovych, kilka z wymienionych rodzajów zużycia występuje jednocześnie. Ponadto różne mechanizmy zużycia wzajemnie na siebie wpływają, np. utlenianie powoduje powstawanie twardych

tlenków powiększających zużycie bruzdujące, silna adhezja wywołuje odsłanianie materiału rdzenia, co z kolei wzmaga procesy utleniania itp.

W makroskopowym ujęciu procesu tarcia istotną rolę odgrywają wytwarzane naprężenia, które nakładając się na naprężenia własne materiału mogą być przyczyną różnego rodzaju uszkodzeń (odkształcenie plastyczne, zgniot, złuszczenie). Często stosowaną metodą opisu pola naprężeń jest określanie ich wartości ze wzorów Hertza [66].

W 1881 roku H. Hertz wyznaczył rozkłady naprężeń w miejscu styku dla dwóch gładkich i jednorodnych ciał, dociskanych siłą P . Maksymalna wartość tych naprężeń dociskowych na środku pola styku dla układu geometrycznego „kula – powierzchnia płaska” wynosi [67]:

$$\sigma_{dH} = 0.57843 \sqrt{\frac{F_n}{\psi r}} \quad 3.4$$

gdzie:

F_n – siła docisku,

r – promień dociskanej kuli,

$$\psi = \frac{1 - \nu_1}{E_1} + \frac{1 - \nu_2}{E_2}$$

ν_1, ν_2 - liczby Poissona dla materiałów kulki (1) i powierzchni płaskiej (2),

E_1, E_2 – moduł sprężystości wzdłużnej dla materiału kulki (1)
i powierzchni płaskiej (2).

Dotyczą one naprężeń występujących w miejscu styku dwóch gładkich i jednorodnych ciał nieruchomych. Pomimo, że względny ruch dwóch ciał wpływa niewątpliwie na rozkład naprężeń, wzory Hertza pozwalają na wyznaczenie naprężeń z dobrym przybliżeniem również w układach tribologicznych [68].

Szczegółowy opis zjawisk zachodzących w przypadku gdy jedna lub obie powierzchnie pary trącej zostały poddane procesom obróbki jonowej (implantacja, mieszanie jonowe lub naświetlanie jonami) jest zamieszczony w następnych rozdziałach pracy.

3.2. Modyfikacja mikrotwardości metali w wyniku oddziaływania wiązek jonów

Jednym z podstawowych parametrów mikromechanicznych jest twardość materiału. Ze względu na niewielką grubość modyfikowanej jonowo warstwy (poniżej 1 mikrometra) badania zmian twardości warstw implantowanych lub mieszanych jonowo prowadzone są przy pomocy ultramikrotwardościomierzy lub nanotwardościomierzy. W obu przypadkach wynikiem pomiaru jest wykres zależności wgłębienia penetratora od obciążającej go siły. Podczas pomiaru, obciążenie jest zwiększane sposób ciągły od zera do wartości maksymalnej (zwykle rzędu kilku gramów). Jego maksymalna wartość dobierana jest tak, aby wgłębienie penetratora było porównywalne z grubością modyfikowanej warstwy materiału. Widok ogólny ultramikrotwardościomierza firmy Shimadzu 201 przedstawiony jest na Rys. 3.7 [69].

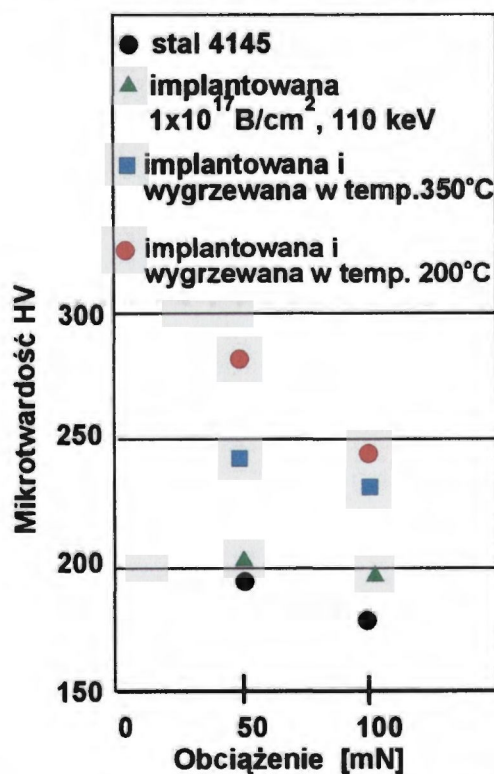


Rys. 3.7. Ultramikrotwardościomierz Shimadzu 201.

Wzrost twardości warstwy powierzchniowej stopów żelaza o strukturze ferrytycznej poddanej implantacji jonowej obserwuje się zwłaszcza po implantacji lekkimi jonami takimi jak: N^+ , C^+ , B^+ [70, 71]. W przypadku metali nieżelaznych i ich stopów stwierdzono wzrost twardości po implantacji takimi pierwiastkami jak: P, Co, Zr, Cr, Ti [52].

Analiza dostępnych danych literaturowych wskazuje na kilka możliwych mechanizmów zmian twardości warstwy wierzchniej metali poddanych obróbce jonowej. W najbardziej typowym przypadku, jakim jest implantacja azotu do stali o strukturze ferrytycznej, obserwowany jest wzrost twardości, zwykle co najmniej dwukrotnie [70,71]. Efekt ten jest przypisywany kilku mechanizmom, takim jak: dekorowanie dyslokacji implantowanymi atomami azotu, prowadzącymi do powstania tzw. atmosfery Cottrella [72], powstawaniu wydzielań azotków żelaza (czy też mieszanych azotków żelazo-składnik

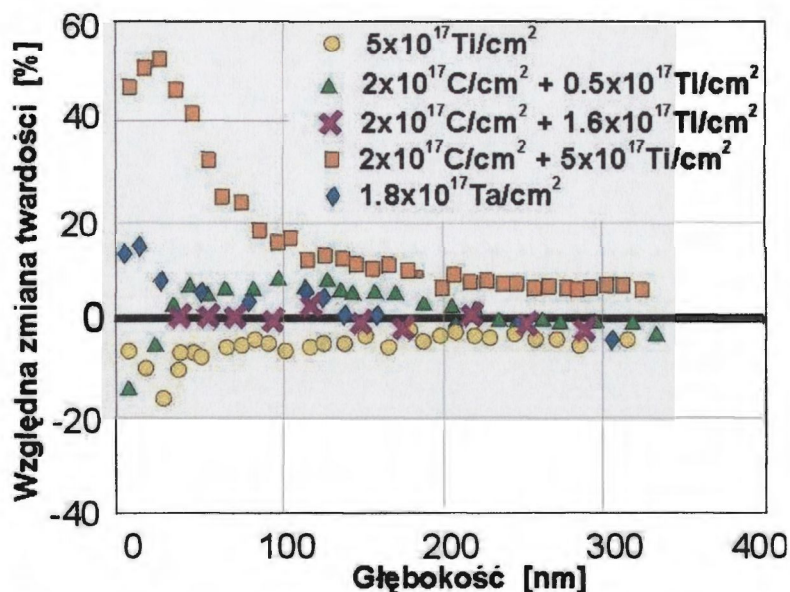
stopowy stali) lub utwardzenie w wyniku naprężeń ściskających wywołanych wprowadzeniem obcych atomów do warstwy wierzchniej metalu [71,73]. Mechanizm naprężeniowy uznany jest za dominujący w stalach niskostopowych, natomiast w stalach o dużej zawartości chromu istotne staje się tworzenie twardych wydzielań azotków składników stopowych (głównie azotków chromu) [74]. Uzyskanie znaczącego wzrostu twardości stali wymaga stosowania dużych dawek jonów (np. dla implantacji jonami azotu większych od około 10^{17} N^+/cm^2 [75,76]). Oba mechanizmy (naprężeniowy i wydzieleniowy) mogą występować jednocześnie, co ilustruje przypadek stali AISI4145 implantowanej jonami boru (Rys. 3.8). W wyniku wygrzewania poimplantacyjnego w $200^\circ C$ w stali tej tworzą się wydzielenia borków, co powoduje wzrost twardości wywołany zarówno przez twarde wydzielenia borków jak też wzrost naprężeń. Dalszy wzrost temperatury wygrzewania do $350^\circ C$ powoduje relaksację naprężeń, z czym wiąże się zmniejszenie twardości w stosunku do wartości otrzymanych po wygrzewaniu w temperaturze niższej.



Rys. 3.8. Wpływ temperatury wygrzewania na twardość stali AISI 4145 implantowanej jonami boru.

Szczególnym przypadkiem są stale łożyskowe. Pomimo niskiej zawartości chromu (poniżej 2%) bardzo wysoki poziom naprężeń wywołanych obróbką cieplną powoduje, że implantacja jonów azotu nie prowadzi do znaczącego wzrostu twardości takich stali [77]. W

stalach tego rodzaju korzystny wpływ na twardość ma implantacja tytanu i węgla (Rys. 3.9) w wyniku której powstają twarde wydzielenia węglików żelazowo-tytanowych (Fe, Ti)C.

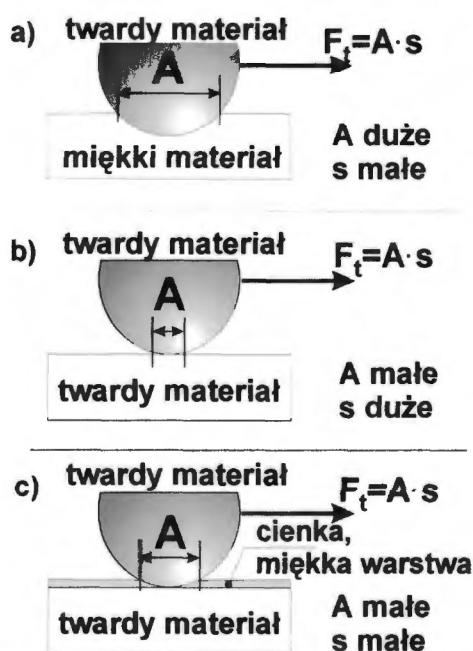


Rys. 3.9. Rozkład mikrotwardości stali łożyskowej (AISI 52100) implantowanej różnymi rodzajami jonów.

Reasumując, zmiany mikrotwardości wywołane procesem implantacji jonów lub mieszania jonowego ograniczone są zwykle do cienkiej warstwy wierzchniej. Wzrost twardości przypisuje się głównie powstawaniu naprężeń ściskających wywołanych wprowadzeniem atomów domieszki do warstwy wierzchniej materiału i/lub wytworzeniem twardych wydzieleni związków chemicznych. W przypadku amorfizacji warstwy wierzchniej lub wysokiej koncentracji defektów radiacyjnych obserwuje się spadek mikrotwardości.

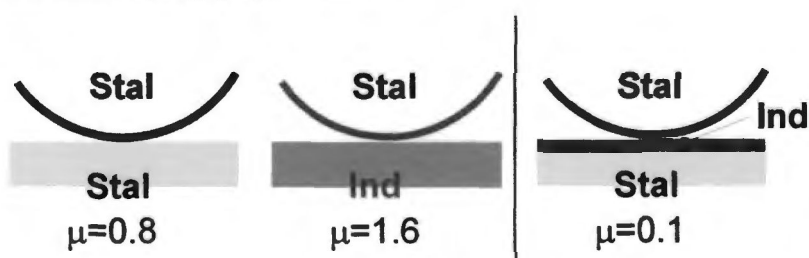
3.3. Modyfikacja współczynnika tarcia w wyniku oddziaływania wiązek jonów

Analizując wpływ implantacji i mieszania jonowego na właściwości tribologiczne powierzchni metali należy brać pod uwagę, że współczynnik tarcia μ (wzór 3.2), wg teorii Tabora i Bowdena zawiera dwie składowe: adhezyjną oraz bruzdowania. Zmiany współczynnika tarcia są więc możliwe zarówno w wyniku modyfikacji adhezji dwóch przesuujących się elementów jak też poprzez zmiany wytrzymałości mechanicznej warstwy wierzchniej materiału. Trudność interpretacji wyników wiąże się z tym, że zwykle zwiększeniu składowej adhezyjnej współczynnika tarcia towarzyszy zmniejszenie jego składowej bruzdowania (i odwrotnie). W modelu Tabora i Bowdena [61] zanalizowany został wpływ twardości obu ciał trących na wielkość wartości siły trącej opisywanej wzorem [3.3]. W przypadku dwóch ciał pary trącej, z których jedno lub oba mają małą twardość, ich rzeczywista powierzchnia styku A jest większa niż dla materiałów twardszych. Z drugiej strony dla materiałów miękkich wartość siły potrzebnej do ścięcia połączeń adhezyjnych na jednostkowej powierzchni s jest mała. Natomiast w przypadku ciał twardych powierzchnia A ma małą wartość ale rośnie siła ścinająca s (wynika to z właściwości wytrzymałościowych na odkształcenie plastyczne i na ścinanie, dla materiałów twardszych są to wartości większe niż dla miękkich). Wartość siły tarcia jest proporcjonalna do iloczynu powierzchni styku i siły adhezji, a więc w obu przypadkach siła tarcia będzie miała porównywalną wartość (Rys. 3.10). Aby zmniejszyć skutecznie siłę tarcia (współczynnik tarcia) autorzy [61] zaproponowali następujący układ pary trącej (Rys. 3.10c).



Rys. 3.10. Schematyczne przedstawienie teorii tarcia Tabora i Bowdena dla par trących w zależności od twardości obu elementów pary. a) układ twardy-miękki, b) układ twardy-twardy, c) układ twardych elementów, z których jeden ma cienką miękką warstwę na powierzchni.

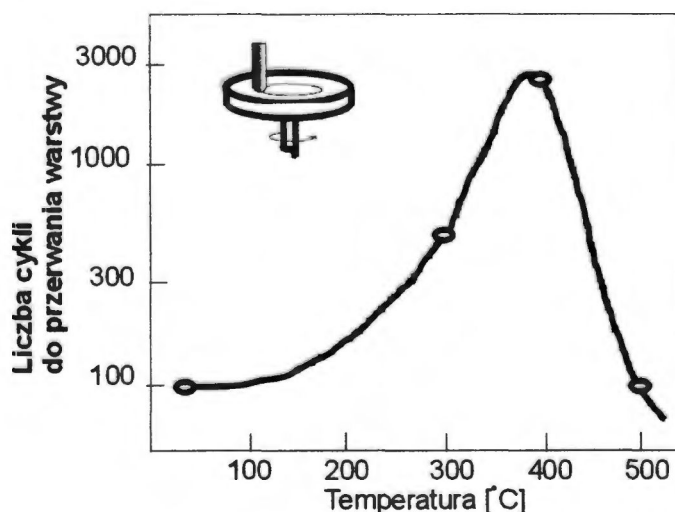
Na twarde podłoże naniesiona została cienka warstwa miękkiego materiału. Siła normalna (obciążająca) jest przenoszona przez twarde podłoże a odkształcenie następuje głównie w obrębie bardzo cienkiej, miękkiej warstwy, a więc pole rzeczywistego styku A będzie małe. Także ze względu iż połączenia adhezyjne zachodzą pomiędzy miękkim materiałem warstwy i twardym lub miękkim materiałem drugiego ciała trącego – wartość s jest mała, co w konsekwencji wywołuje małą siłę tarcia, która to wartość utrzymuje się aż do znacznego uszkodzenia lub usunięcia miękkiej warstwy na powierzchni materiału. Przykład, przedstawiony na Rys. 3.11 [61] dwóch materiałów: stali i indu oraz cienkiej warstwy indu na stali potwierdza słuszność przyjętego modelu.



Rys. 3.11. Ilustracja zmniejszenia współczynnika tarcia poprzez nałożenie cienkiej miękkiej warstwy.

Wielokrotnie stwierdzano, że nawet znaczny wzrost twardości materiału trącego nie wywołuje istotnego zmniejszenia współczynnika tarcia. Wyniki takie uzyskano dla wielu przypadków np.: dla stali implantowanych jonami azotu [75,78], a także dla aluminium implantowanego jonami N^+ , B^+ , Si^+ , Sn^+ , Pb^+ [79].

W przypadku, w którym w procesach tarcia dominuje mechanizm zużycia na skutek brzdowania wzrost twardości warstwy może znacząco wpłynąć na wartość współczynnika tarcia. Stwierdzono, że w takiej sytuacji mechanizmem odpowiedzialnym za zmianę własności powierzchni są przekształcenia stanu chemicznego w warstwie powierzchniowej implantowanego materiału [80]. Przykładowo, stop tytanu Ti6Al4V implantowany dużymi dawkami jonów azotu (powyżej $5 \times 10^{17} N^+/cm^2$) wykazuje znacznie zmniejszenie współczynnika tarcia: od $\mu = 0.8$ dla próbki wyjściowej do $\mu = 0.2$ po procesie implantacji [81]. Autorzy przypisują to utworzeniu się w warstwie wierzchniej wydzieleni TiN. Spadek współczynnika tarcia w implantowanych stopach tytanu obserwuje się również po implantacji węgla [82]. W takim przypadku w warstwie wierzchniej materiału powstają wydzielenia węglików tytanu. Wygrzewanie poimplantacyjne próbek przyczynia się do wzrostu trwałości warstwy (określonego jako liczba cykli, po których następuje zanik efektu obniżenia współczynnika tarcia). Efekt ten przypisywany jest zwiększeniu liczby lub wzrostowi wydzieleni węglików tytanu. Zależność trwałości warstwy od temperatury wygrzewania przedstawiona jest na Rys. 3.12.



Rys. 3.12. Wpływ temperatury wygrzewania próbki z Ti6Al4V implantowanej jonami C^+ ($2 \times 10^{17} at./cm^2$, 75 keV i $3 \times 10^{17} at./cm^2$, 175 keV) na trwałość efektu obniżenia współczynnika tarcia.

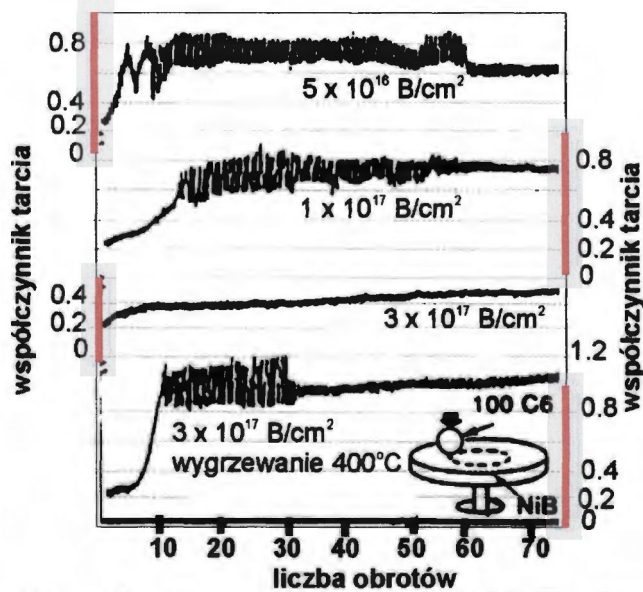
Wielokrotnie były obserwowane istotne zmiany wartości współczynnika tarcia w przypadkach, w których następowała amorfizacja powierzchni metalu. Jednym z przykładów związku pomiędzy obniżeniem wartości współczynnika tarcia a amorfizacją są wyniki opublikowane w pracy S. Fayeulle i D. Treheux [78]. W pracy tej badano własności stali nierdzewnej implantowanej jonami krzemu. W wyniku procesu implantacji dużymi dawkami jonów krzemu następuje amorfizacja warstwy wierzchniej stali (Rys. 3.13).



Rys. 3.13. Zdjęcia z transmisyjnego mikroskopu elektronowego powierzchni stali nierdzewnej implantowanej jonami krzemu z różnymi dawkami; a) 5×10^{16} at./cm², b) 1×10^{17} at./cm², c) 2×10^{17} at./cm².

W warstwie wierzchniej stali obserwuje się wyłącznie fazę amorficzną o teksturze globularnej, o rozmiarach zmieniających się od 5 nm (dawka 1×10^{17} at./cm²) do ok. 100 nm (po implantacji do dawki 2×10^{17} at./cm²). Powstawanie fazy amorficznej koreluje ze spadkiem współczynnika tarcia o ok. 25 %.

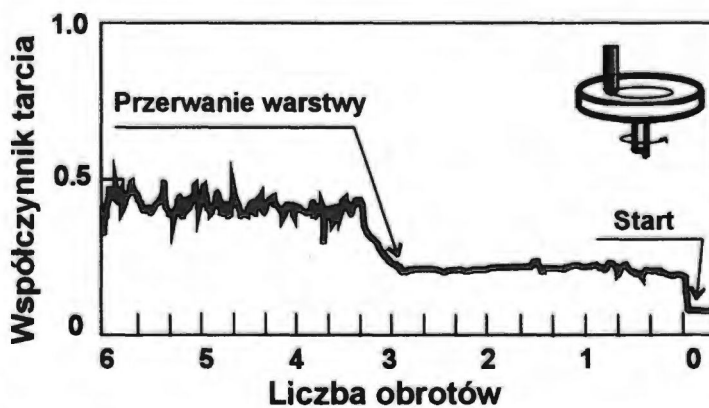
Podobny związek pomiędzy strukturą warstwy wierzchniej a zmniejszeniem współczynnika tarcia zaobserwowano w przypadku niklu implantowanego jonami fosforu lub boru [83,84]. Również w tym przypadku warstwa wierzchnia ulega amorfizacji. Zmniejszeniu współczynnika tarcia towarzyszą mniejsze rozrzuty jego wartości w charakterystyce przebiegu tarcia w funkcji czasu. Zaobserwowano, iż efekt zmniejszenia współczynnika tarcia trwa tak długo, dopóki istnieje ciągła warstwa amorficzna. Przykładowe przebiegi współczynnika tarcia w zależności od dawki implantowanych jonów boru przedstawia Rys. 3.14 [83].



Rys. 3.14. Zmiany współczynnika tarcia w funkcji liczby cykli dla różnych dawek implantacji jonów boru do niklu..

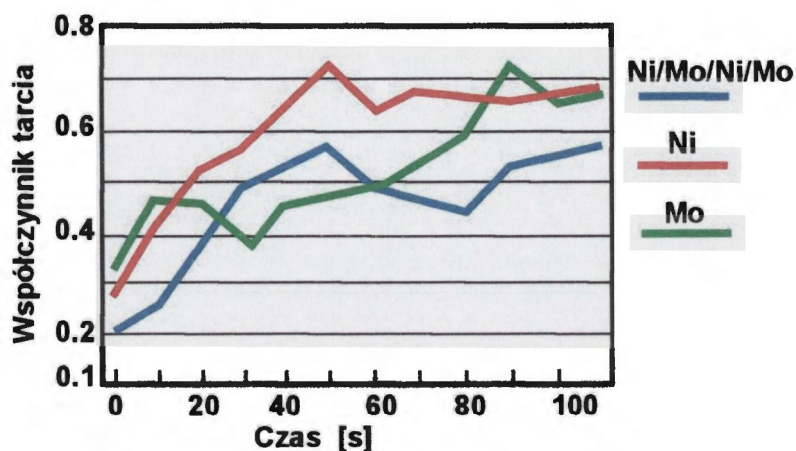
Wzrost współczynnika tarcia po wygrzewaniu w temperaturze 400°C wyraźnie wskazuje, że obniżenie współczynnika tarcia związane jest z wytworzeniem na powierzchni próbki fazy amorficznej. Po wygrzewaniu w temperaturze 400°C następuje rekrystalizacja warstwy i w konsekwencji wzrost współczynnika tarcia.

Zmiany współczynnika tarcia w materiałach poddanych obróbce jonowej obserwowane są zwykle do chwili, zmodyfikowana kiedy warstwa ulega starciu. Z chwilą jej przerwania następuje szybki wzrost sił tarcia, czasem nawet do wartości znacznie przewyższających wartości mierzone dla materiału wyjściowego. Przypadek taki przedstawia Rys. 3.15 [64].



Rys. 3.15. Zmiany współczynnika tarcia w funkcji liczby obrotów. Test typu „trzępiępowierzchnia płaska”, próbka tytanowa implantowana jonami azotu $3.8 \times 10^{17} \text{ at./cm}^2$, 220 keV ; $F_n = 2.7 \text{ N}$, $V_s = 0.056 \text{ mm/s}$).

Niewielkie zmniejszenie współczynnika tarcia otrzymano także w przypadku warstw metali mieszanych jonowo. Badanym przypadkiem był wielowarstwowy układ nikiel/molibden mieszany jonami neonu. Rysunek 3.16 przedstawia zmiany współczynnika tarcia zmierzonego w układzie „kulka-powierzchnia płaska”, pod obciążeniem 1 N [85].



Rys. 3.16 Zmiany współczynnika tarcia w funkcji czasu dla wielowarstwów Ni/Mo mieszanych jonami Ne^+ , dawką $5 \times 10^{16} \text{ at./cm}^2$; $F_n = 1 \text{ N}$, $v_s = 0.167 \text{ cm/s}$, długość śladu 4.5 mm, średnica kulki 3 mm.

Podsumowując badania wpływu modyfikacji technikami implantacyjnymi na własności tarciove materiałów, można stwierdzić iż możliwe jest zarówno zwiększenie jak i zmniejszenie współczynnika tarcia metali. Dane doświadczalne dotyczące tego zagadnienia są jednak niekompletne i wymagają dalszych badań.

3.4. Modyfikacja odporności na zużycie metali bombardowanych wiązkami jonów

Pomimo niewielkiej grubości warstw modyfikowanych w procesie implantacji lub mieszania jonowego odporność na ich zużycie może ulegać bardzo znaczącym zmianom. W typowych zastosowaniach jakimi jest implantacja jonów azotu do precyzyjnych narzędzi skrawających wzrost trwałości eksploatacyjnej wynosi 2 do 4 razy, a w pewnych szczególnych przypadkach jak np. stemple tabletek, ślimaki wtryskarek lub precyzyjne prowadnice wzrost trwałości powiększa się nawet 20 razy [86]. Z tego względu odporność zużyciowa metali implantowanych jonowo była przedmiotem intensywnych badań w ciągu ostatnich 25 lat [87].

W procesie współpracy tarciowej można wyróżnić występujące w różnym nasileniu, jeden lub kilka głównych mechanizmów zużycia. Rodzaj dominującego mechanizmu jest zależny przede wszystkim od rodzaju materiałów trących, ale także od warunków w jakich zostały przeprowadzone badania. W 1957 roku Burwell wyróżnił cztery rodzaje zużycia; ściernie, abrazyjne, korozyjne i "pęknięcia powierzchni" (tj. lokalnej delaminacji warstwy powierzchniowej [87]. Zużycie adhezyjne występuje wtedy, gdy ciśnienie w obszarze styku jest na tyle duże, że powoduje uplastycznienie i spajanie wierzchołków nierówności. Zjawisko to nasila się zwłaszcza wtedy gdy obie powierzchnie są gładkie i czyste (szczególnie w próżni) a także, gdy materiały, z których wykonane są oba ciała charakteryzują się dużym podobieństwem, chemicznym i strukturalnym. W opracowanym przez Archarda modelu [62] zużycie adhezyjne określone jako objętość usuniętego materiału jest proporcjonalne do rzeczywistej powierzchni kontaktu, zwiększającej się wraz ze wzrostem wartości obciążenia. Stała k określająca ten związek jest zdefiniowana jako prawdopodobieństwo wyrwania fragmentu powierzchni materiału (tj. utworzenia produktów zużycia). W rezultacie objętość zużycia V jest proporcjonalna do:

$$V \approx k(F_n \times l) / H \quad 3.5$$

gdzie:

F_n – obciążenie,

l – droga tarcia,

H – twardość materiału.

Wielu autorów dyskutując zagadnienie zużycia adhezyjnego podkreśla rolę utwardzania podłoża w trakcie procesu zużycia [88] oraz wpływ struktur dyslokacyjnych powstających w silnie naprężonej warstwie wierzchniej [89].

Zużycie ściernie jest stosunkowo najlepiej poznanym mechanizmem zużycia. Zgodnie z podejściem Rabinowicza [58] podstawowym mechanizmem jest w tym przypadku zarysowanie bardziej miękkiego materiału przez wierzchołek chropowatości materiału twardszego. Usunięta objętość materiału jest proporcjonalna do głębokości zarysowania (a więc odwrotnie proporcjonalna do twardości, H) i wprost proporcjonalna do obciążenia F_n . Dane doświadczalne zebrane przez różnych autorów [90] potwierdzają, że opis ten dobrze zgadza się z wynikami eksperymentalnymi. Granicą stosowalności tego modelu jest zrównanie wartości twardości obu trących materiałów [91].

W przypadku metali typowym przypadkiem zużycia korozyjnego jest utlenianie powierzchni metalu w trakcie ścierania i usuwanie utlenionych produktów zużycia [92]. Przy dużym obciążeniu i prędkości poślizgu, szybkość zużycia gwałtownie wzrasta, nawet o dwa rzędy wielkości. Wiąże się to z sytuacją, w której następuje albo odpadanie warstwy tlenku (dla rosnącego obciążenia) albo utlenianie jest zbyt wolne, aby zapewnić odtwarzanie ciągłej warstwy tlenku na powierzchni metalu (w przypadku wzrostu prędkości poślizgu) [93].

Opracowany przez Hils'a i Ashelby'ego [94] wzór liczbowy wiążący siłę nacisku i własności wytrzymałościowe materiału implantowanego z wartością współczynnika tarcia, pozwala na przybliżone wyznaczenie siły (obciążenia) krytycznej, definiowanej jako wartość obciążenia przy którym następuje katastroficzne zużycie trących powierzchni.

Wzór ten dla $\mu < 0.8$ ma postać:

$$F_{n \max} \approx (1 - \mu)^3 \quad 3.6$$

i

$$(P/Y)_{\max} \approx 2.3(1 - \mu) \quad 3.7$$

gdzie:

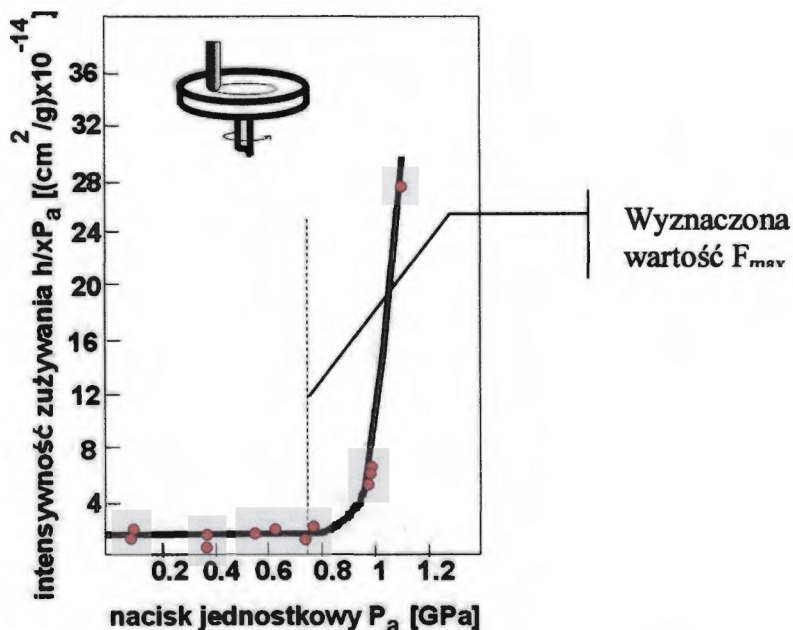
$F_{n \max}$ – krytyczna siła normalna,

μ - współczynnik tarcia,

P – naprężenia wg Hertza,

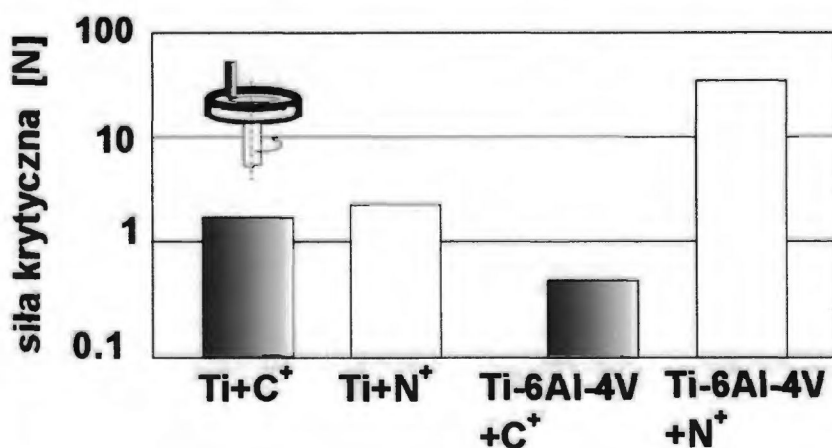
Y – dopuszczalne naprężenie sprężyste.

W zakresie wartości współczynnika tarcia $0.3 < \mu < 0.8$, powyższy wzór znajduje potwierdzenie w badaniach eksperymentalnych, których przykładowe wyniki przedstawia Rys. 3.17.



Rys. 3.17. Intensywność zużycia $h/(xP_a)$ w zależności od nacisków jednostkowych P_a ;
 h – zużycie liniowe igły, x – droga tarcia.

W przedstawionym poniżej przykładzie (Rys. 3.18) zbadano cztery różne próbki. Pomimo iż wartości współczynnika tarcia były bardzo zbliżone otrzymano różne wartości sił krytycznych, po których przekroczeniu następowało przerwanie implantowanej warstwy [75]. Uwidaczniał się tu wpływ różnej odporności mechanicznej implantowanych powierzchni.

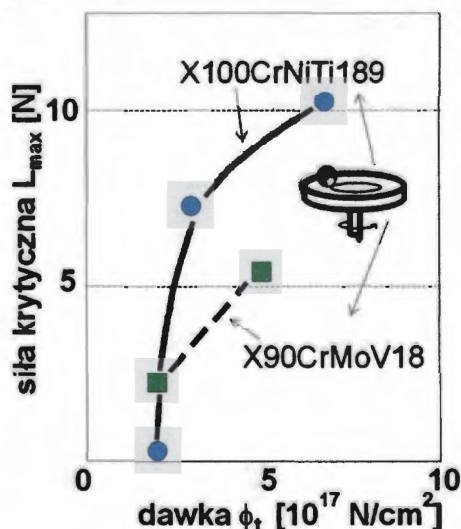


Rys. 3.18. Siła krytyczna odpowiadająca przerwaniu warstwy implantowanej po 50 obrotach tarcia na sucho w parze trzpień-tarcza.

Różnice wartości siły krytycznej wyników badań przedstawionych na Rys. 3.18, mogą wiązać się także z różnymi mikrotwardościami badanych warstw. Porównanie wartości siły krytycznej dla próbek ze stopu tytanu i samego tytanu implantowanych węglem, wykazuje zmniejszenie wartości siły krytycznej dla Ti6Al4V pomimo większych, dla tego materiału, dopuszczalnych naprężeń sprężystych. Najprawdopodobniej wynika to z mniejszej mikrotwardości warstwy wierzchniej stopu tytanu. Sugeruje to też, że zniszczenia zostają zapoczątkowane w warstwie implantowanej, a nie w podłożu.

Istotnym czynnikiem wpływającym na wielkość zużycia jest także prędkość poślizgu trących materiałów. Przy obciążeniu siłami bliskimi sił krytycznych i z prędkościami większymi od 25 mm/s [64], w przypadkach tarcia suchego może nastąpić lokalne rozgrzanie materiałów wystarczające do modyfikacji właściwości strukturalnych zarówno warstwy implantowanej jak i podłoża.

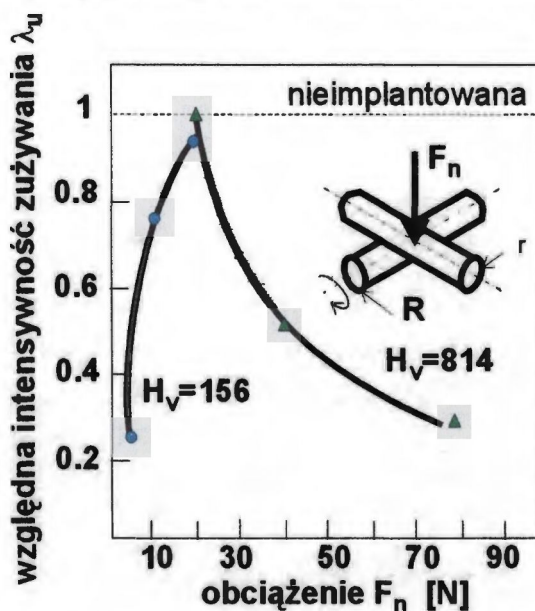
Wpływ implantacji jonów na wartość siły krytycznej może istotnie zależeć od składu materiału. Dwa rodzaje stali nierdzewnej implantowane jonami azotu badane w układzie trącym „kulka-tarcza” wykazały znaczne różnice w wielkości siły krytycznej (Rys. 3.19.). Proces implantacji miał w tym przypadku tylko niewielki wpływ na wartość współczynnika tarcia, obserwowane efekty należy więc przypisać zmianom w odporności zużyciowej obu stali wywołanych przez proces implantacji.



Rys. 3.19. Zależność siły krytycznej od dawki jonów azotu w zużyciu na sucho stali nierdzewnej. Wzrost tarcia kula-powierzchnia, przeciwpółka stalowa.

Interesujący jest wpływ implantacji N^+ na zmiany odporności zużyciowej stali w zależności od jej twardości. W porównaniu z materiałem nieimplantowanym dla

implantowanych azotem stali miękkich (Rys. 3.20) wraz ze wzrostem obciążenia względna intensywność zużycia rośnie, natomiast dla stali twardych tendencja jest przeciwna [95].

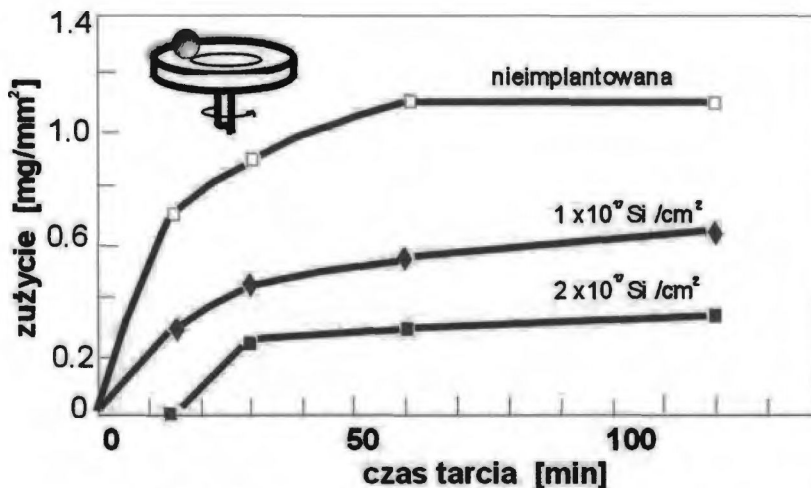


Rys. 3.20. Względna intensywność zużycia wałka ze stali implantowanego jonami azotu w stosunku do materiału nieimplantowanego w funkcji obciążenia F_n (tarcie w oleju) H – twardość stali.

W przypadku gdy w wyniku modyfikacji własności powierzchniowych współczynnik tarcia zmniejsza się do wartości poniżej 0.3, maksymalne naprężenia tnące znajdują się poniżej powierzchni styku. W takim przypadku największe uszkodzenia obserwowane są na pewnej głębokości poniżej powierzchni styku. W przypadku implantacji które nie zmieniają (lub zmieniają bardzo mało) współczynnik tarcia, zawierający się w granicach $0.4 < \mu < 0.8$, uszkodzenia powstają na samej powierzchni styku [64].

3.4.1. Odporność na zużycie warstw amorficznych

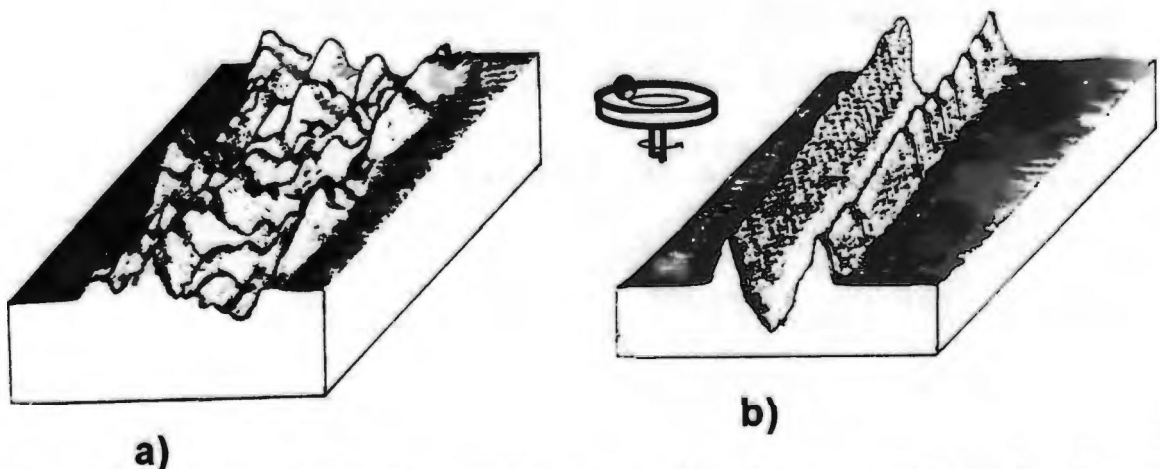
Ukonstytuowanie warstwy amorficznej na powierzchni materiału implantowanego wydatnie zwiększa jego odporność na zużycie. Na Rys. 3.21 przedstawiono wyniki intensywności zużycia w zależności od stopnia amorfizacji powierzchni stali nierdzewnej implantowanej jonami krzemu [96]. Wyraźnie widoczna jest tendencja do zmniejszenia zużycia wraz ze wzrostem udziału fazy amorficznej (udział tej fazy jest proporcjonalny do dawki implantowanych jonów krzemu).



Rys. 3.21. Intensywność zużycia stali nierdzewnej implantowanej jonami krzemu w funkcji czasu procesu tarcia.

Główną cechą powierzchni amorficznej jest jej duża plastyczność, która wywołuje:

- lepsze dopasowanie geometryczne dwóch powierzchni trących-na skutek odkształcenia się plastycznego warstwy. W rezultacie ślady zużycia są gładkie oraz o lepiej zdefiniowanym kształcie (Rys. 3.22) [64, 84]

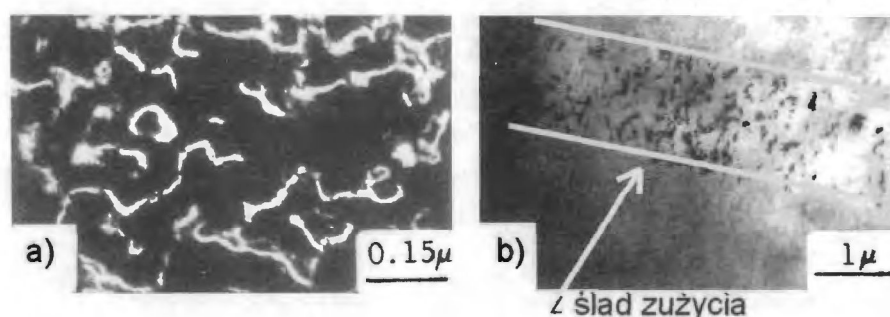


Rys. 3.22. Topografia śladów zużycia a) powierzchni niklu, b) powierzchni niklu implantowanej jonami P^+ , $F_n = 5 \text{ N}$, $v_s = 2.5 \text{ mm/s}$.

- następuje redukcja uszkodzeń kruchych (pęknięcia) powierzchni trących, a także zmniejszenie zjawiska delaminacji – złuszczenia warstwy przez pęknięcie,

- dzięki ciągłości warstwy amorficznej utworzone zagłębienia śladów zużycia mają powierzchnię gładką, jednorodną, bez przebiegów, zarysowań i perforacji warstwy amorficznej.

Niektórzy autorzy wskazują na możliwość powstawania wydzieleni krystalicznych w trakcie ścierania warstw amorficznych. Procesy wydzielenia Fe_3Si na powierzchni śladu zużycia aż do całkowitej krystalizacji powierzchni na wskutek długotrwałego tarcia przedstawia Rys. 3.23 [97].

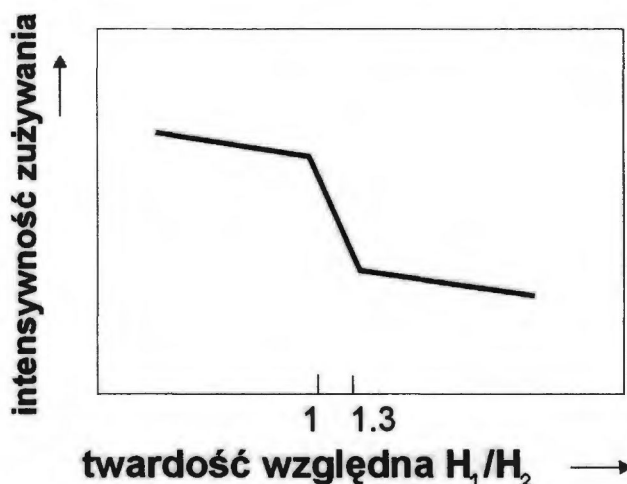


Rys. 3.23. Zdjęcia SEM śladów zużycia na powierzchni ze stali nierdzewnej implantowanej jonami Si^+ ; tworzenie wydzieleni krystalicznych Fe_3Si w warstwie amorficznej; a) częściowa krystalizacja, b) całkowita krystalizacja śladu.

Potwierdzone są także przemiany fazy amorficznej w krystaliczną pod wpływem tarcia, nawet przy stosunkowo małych prędkościach poślizgu rzędu $v_s = 0.02$ mm/s [98].

3.4.2. Związek pomiędzy twardością a zużyciem

Najczęściej dużej twardości powierzchni towarzyszy znaczna odporność na zużycie. Przybliżenie to jest słuszne w przypadku, gdy dominującym mechanizmem jest zużycie ściernie. Ogólnie dla czystych materiałów metalicznych można wyróżnić dwa przedziały względnej twardości, Rys. 3.24.



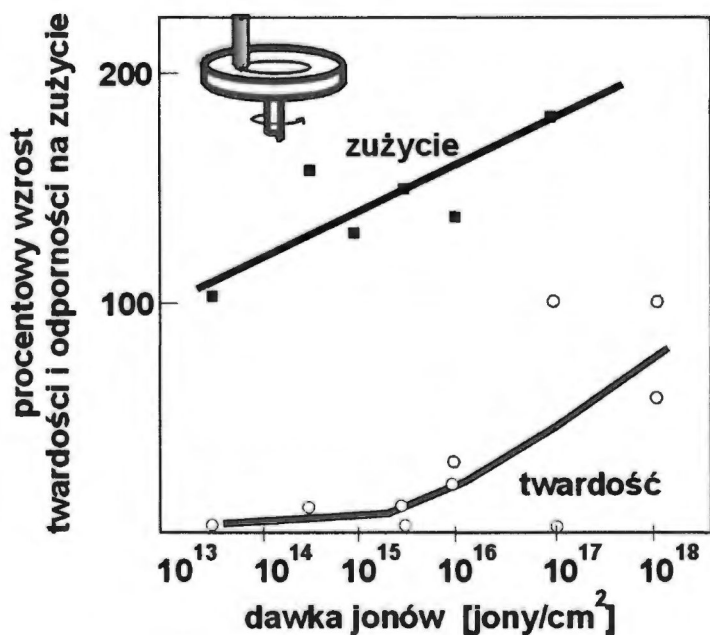
Rys. 3.2.4 Schematyczne przedstawienie intensywności zużycia w zależności od stosunku twardości materiałów trących; H_1 – materiał ścierany, H_2 – materiał ścierający.

Dla stosunku $H_1/H_2 > 1.3$ (gdy materiał ścierany jest twardszy) następuje słabe zużycie materiału H_1 , a wzrost jego twardości praktycznie nie wpływa na jego odporność zużyciową. Jeżeli stosunek $H_1/H_2 < 1$ zużycie jest bardzo znaczne, odwrotnie proporcjonalne do twardości materiału.

Dla stali nierdzewnej AISI 304 implantowanej jonami azotu, względna odporność na zużycie po implantacji azotu (w stosunku do stali nieimplantowanej) zmniejsza się do 50% [99], podczas gdy zmierzona twardość zwiększa się o ok. 50%. Singer et al [99] zaproponowali wyjaśnienie wzrostu odporności zużyciowej stali austenitycznych w oparciu założenie, że podczas mikrobrzdowania austenit przekształca się częściowo w bardziej twardy martenzyt. Odporność zużyciowa martenzytu jest porównywalna jest do tej, którą posiadają stale ferrytyczne o takiej samej twardości.

Innym przykładem utwardzenia powierzchni podczas ścierania są wyniki badań Dearnaley'a [100]. Mikrotwardości dwóch różnych stali: twardej stali narzędziowej o składzie (1C, 0.5Cr, 1.2Mn, 0.5W) – i stali miękkiej (0.4C, 0.8Mn) implantowanych jonami azotu ($7 \times 10^{17} \text{N}^+/\text{cm}^2$, 50 keV) były większe aniżeli dla materiałów nieimplantowanych. Interesujące jest, że efekt ten utrzymywał się nawet po usunięciu warstwy modyfikowanej azotem. Wzrost twardości był znacznie silniejszy dla miękkiej stali. Podjęte próby jego wyjaśnienia opierały się na zjawiskach umocnienia powierzchni materiałów podczas wstępnej fazy docierania.

Złożoność korelacji pomiędzy twardością a intensywnością zużycia przedstawia Rys. 3.25 [101], opracowany w oparciu o badania stali narzędziowej implantowanej jonami boru.



Rys. 3.25 Odporność na zużycie i twardość tarczy ze stali narzędziowej implantowanej jonami boru w zależności od dawki implantacji.

Można zaobserwować, iż obie wielkości: twardość i odporność na zużycie, zwiększają się wraz z dawką implantowanych jonów boru. Poprawa odporności na zużycie występuje od najmniejszych dawek boru, podczas gdy istotny wzrost mikrotwardości zachodzi dopiero po pewnym okresie inkubacji. Efekt ten wskazuje, że proces zużycia nie jest prostą funkcją twardości powierzchniowej. Dodatkowo zaobserwowano, że implantacja tarczy wpłynęła także na zmniejszenie zużycia przeciwpróbki tj. trzpienia.

Podsumowanie wpływu twardości na intensywność zużycia przedstawia Tablica 3.2 [64].

Tablica 3.2.

Porównanie wartości współczynnika tarcia, twardości i intensywności zużycia dla metali stopów implantowanych jonami azotu.

materiał implant- owany	współczynnik tarcia		względna zmiana twardości	intensywność zużycia po 1000 przejściach [10 ¹⁵ m ³ /m]					
	przed implan- tacją	po		Fn=2N			Fn=5N		
				przed	po	względna	przed	po	względna
TA6V stop tytanu	0.45	0.15	2	1650	5	0.003			
Cr	0.17	0.17	1.3				78	3.2	0.041
Fe czyste	0.20	0.26	1.8	10	9.5	0.95			
AISI 304 stal nierdzew	0.17	0.15	1.25	200	7.5	0.038	630	20	0.031
stal 12T	0.18	0.17	1.2				10	3.5	0.35
stal 52100	0.19	0.19	1				6	10	1.67

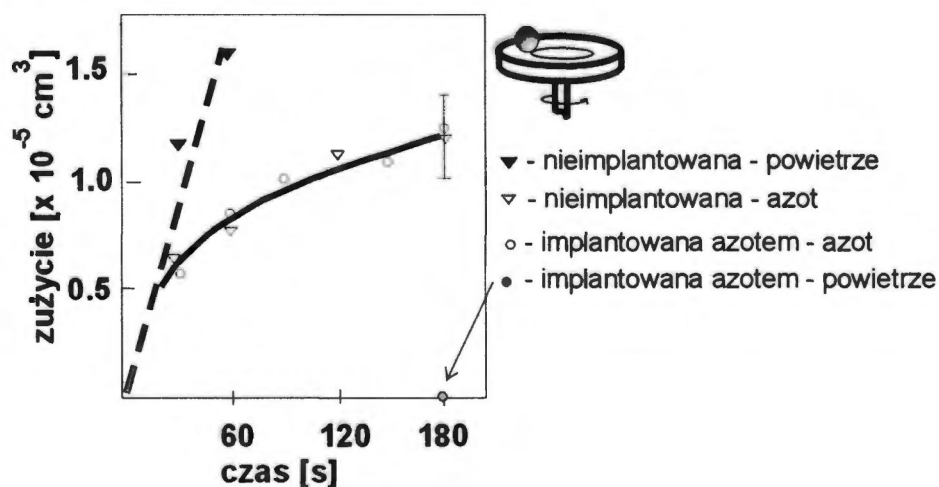
Dane przedstawione w Tablicy 3.2 wskazują, że trudno jest sformułować ogólny związek pomiędzy twardością a zużyciem prawdziwy dla wszystkich materiałów metalicznych implantowanych jonowo. W większości przypadków wzrost twardości koreluje ze wzrostem odporności zużyciowej, istnieją jednak wyjątki od tej reguły jak np. żelazo implantowane azotem. Pomimo relatywnie dużego wzrostu twardości (180%) redukcja zużycia jest niewielka, tylko ok. 5 %.

W większości typowych badań zużyciowych zwłaszcza w układzie trzpień-tarcza bruzdowanie jest często zaniedbywalne w porównaniu z innymi mechanizmami zużycia [64,102]. Stwierdzono także że jeśli modyfikacji ulegnie skład chemiczny powierzchni, efekt wzrostu twardości zostaje zniesiony lub znacznie zmniejszony.

3.4.3. Zużycie poprzez utlenianie

Najczęściej obserwowanym procesem zużycia tribochemicznego, jest zużycie przez utlenianie. Występuje ono zwłaszcza przy tarcii suchym w powietrzu i w wielu przypadkach, zwłaszcza dla stali, występowanie tego mechanizmu zużycia wyjaśnia względnie małe zużycie (uszkodzenia i ubytki materiału) ciał trących.

Badania składu chemicznego produktów zużycia stali narzędziowej implantowanej jonami azotu, wykazały iż na powierzchni implantowanej występują tylko tlenki żelaza, podczas gdy na powierzchniach wyjściowych wykrywano zarówno tlenki jak i czyste żelazo [76,98,99]. Badania stali implantowanej jonami azotu w różnych atmosferach wykazały wpływ utleniania powierzchni w czasie procesów tarcia. Wyniki badań przedstawione na Rys. 3.26 [102] wykazują prawie zerowe zużycie powierzchni ze stali nierdzewnej implantowanej jonami azotu (7×10^{17} at./cm², 100 keV), ścieranej kulką ze stali pod obciążeniem 2.2 N pod warunkiem, że proces ścierania przeprowadzony jest w obecności tlenu z powietrza

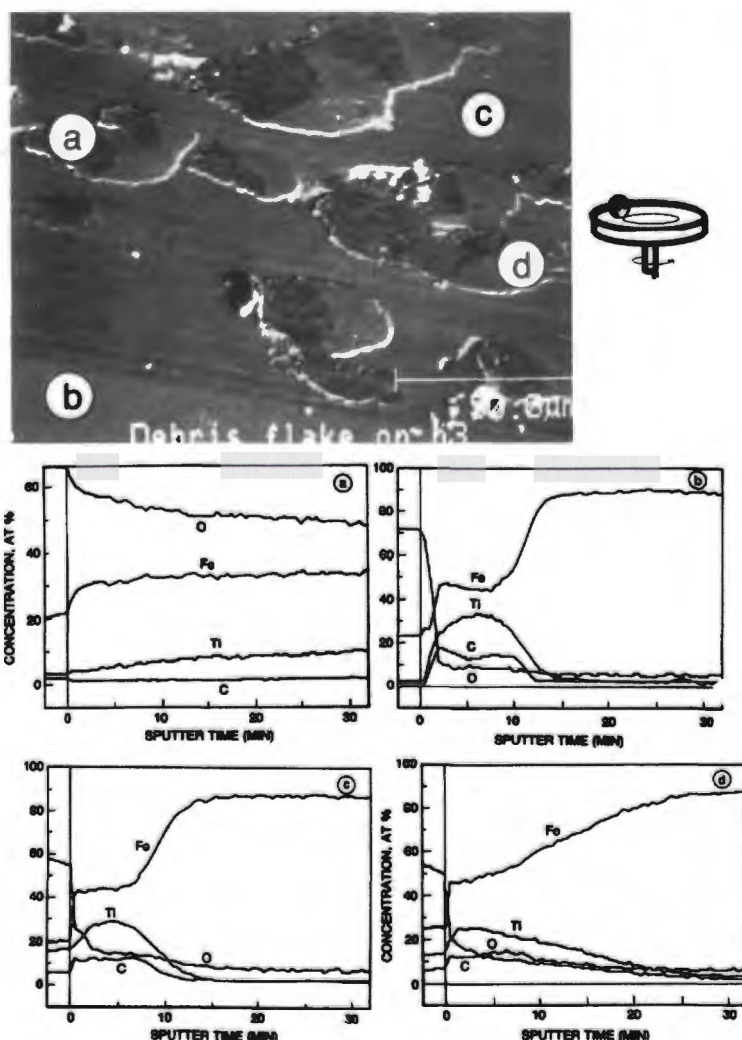


Rys. 3.26. Wpływ rodzaju atmosfery na intensywność zużywania stali nierdzewnej implantowanej jonami azotu.

Podobne badania wykonane w atmosferze suchego tlenu nie wykazały takiego zmniejszenia intensywności zużywania jak w powietrzu. Sugeruje to znaczący wpływ na zjawiska tribochemiczne pary wodnej, a nie tylko obecności tlenu. Pomiarzy profili koncentracji atomów tlenu na śladach zużycia [102] wskazują, że implantacja azotu powoduje przyspieszenie utleniania. Im dłuższa była droga zużycia tym większa koncentracja tlenu na śladzie zużycia. Dla powierzchni nieimplantowanej w trakcie testu nie obserwowano

praktyczne żądanych zmian koncentracji tlenu na powierzchni śladu, w funkcji długości drogi tarcia.

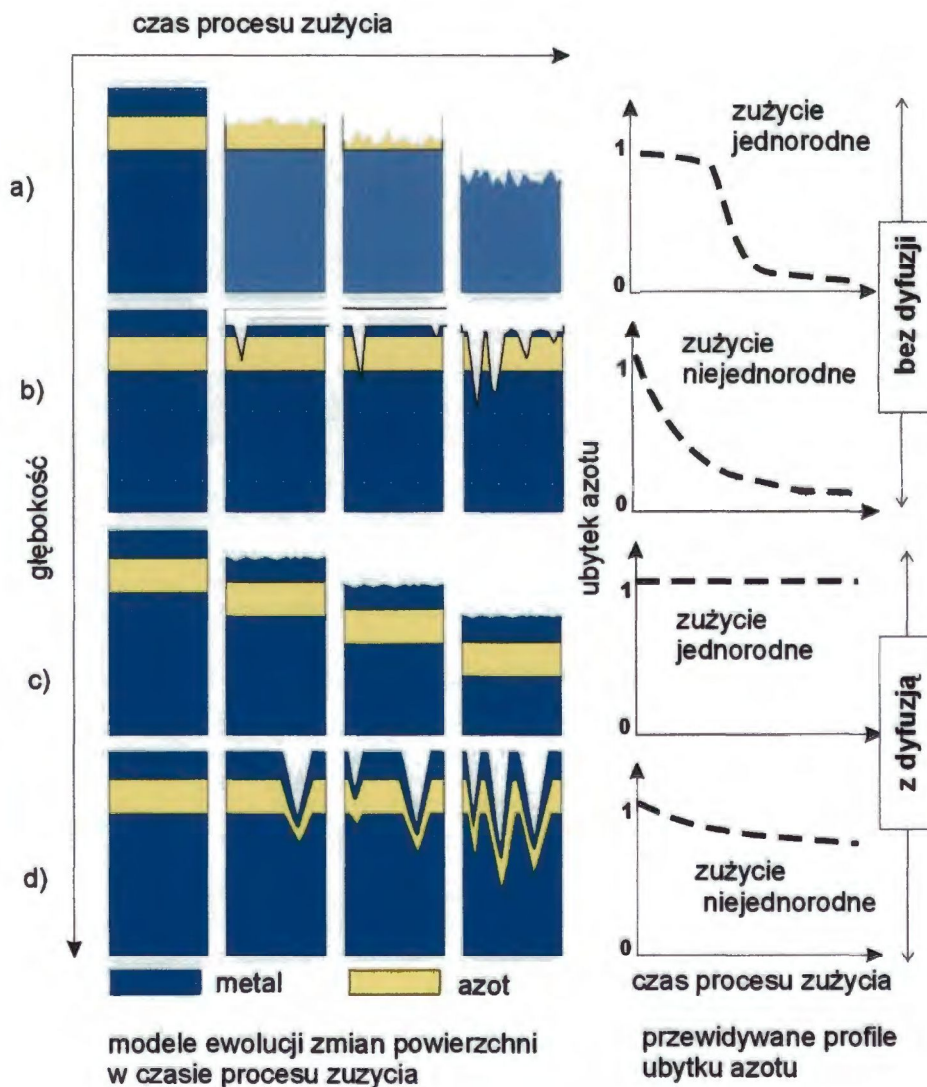
Konstytuowanie się warstwy tlenków na powierzchni materiału trącego nie zawsze, tak jak to ma miejsce po implantacji jonami azotu, zmniejsza składową adhezyjną zużycia. Tarcza ze stali łożyskowej (AISI-52100) implantowana jonami tytanu (5×10^{17} at./cm², 190 keV) i wygrzewana w atmosferze tlenu w temperaturze 300°C przez 1h, badana była w układzie trącym „kula-tarcza”, pod obciążeniem 9.8 N [92]. Zaobserwowano zużycie (przez utlenianie) większe aniżeli dla materiału wyjściowego. Na powierzchni śladu zużycia (Rys. 3.27) zaobserwowano duże cząsteczki produktów zużycia: tlenków Fe₂O₃ oraz Ti₂O₃. Ze względu na znaczną adhezję trących powierzchni, pomiędzy kulką a tarczą następowało intensywne przenoszenie materiału (produktów zużycia), co wywoływało duże uszkodzenia powierzchni i zwiększało współczynnik tarcia w porównaniu z materiałem wyjściowym.



Rys. 3.27. Profile koncentracji wybranych pierwiastków w różnych miejscach śladu zużycia stali łożyskowej AISI 52100 implantowanej tytanem.

Szczególnym efektem obserwowanym w stalach ferrytycznych implantowanych jonami azotu jest długotrwałość odporności na zużycie, występująca nawet po starciu warstwy na grubość znacznie przekraczającej grubość warstwy implantowanej. Wielu badaczy przyjmuje jako wytłumaczenie tego zjawiska migrację azotu w głąb materiału w czasie procesów tarcowych (tribodyfuzja) [103].

Kilka możliwych mechanizmów zużycia, w tym uwzględniające migrację domieszki w trakcie procesu ścierania, zostały zaproponowane przez Sommer'a [104]. Przedstawia je Rys. 3.28.



Rys. 3.28. Modele zużycia powierzchni implantowanej jonami azotu.

Na rysunku przedstawione są różne modele zużycia:

- zużycie jednorodne powierzchni, produkty zużycia są całkowicie usuwane,
- zużycie niejednorodne powierzchni, następuje głębokie bruzdowanie, zawartość azotu zmniejsza się aż do całkowitego usunięcia warstwy modyfikowanej,
- zużycie jednorodne z dyfuzją atomów azotu,
- zużycie niejednorodne, gdy zachodzi bruzdowanie i dyfuzja atomów azotu, warstwa modyfikowana jest usuwana bardzo powoli.

Ponieważ poprawa właściwości tribologicznych jest wyjątkowo długotrwała dla powierzchni stalowych implantowanych azotem wysunięto hipotezę, iż bombardowanie jonami azotu wywołuje zmianę dominującego mechanizmu zużycia w procesach tarcia. Problem ten badany był przez zespół Halle'a [105]. Porównując zużycie dla stali niedomieszkowanej i implantowanej jonami azotu (5×10^{17} at./cm², 180 keV) oraz utlenianej w temperaturze 315°C, wykazali, że utlenianie jest mechanizmem dominującym w redukcji zużycia. Była ona obserwowana zarówno po implantacji jonów jak i po utlenianiu. Tablica 3.3 przedstawia zużycie próbek po ścieraniu na maszynie tarcia „Falex-Faville” [64].

Tablica 3.3.

Porównanie intensywności zużycia dla materiałów ze stali poddanych różnym modyfikacjom powierzchni

	stal konstrukcyjna	implantowana 5×10^{17} at./cm ² , 180 keV	wygrzewana i utleniana, temp. 315°C
Intensywność zużywania [$\mu\text{g/s}$]	0.90±0.3	0.06±0.03	0.07±0.035

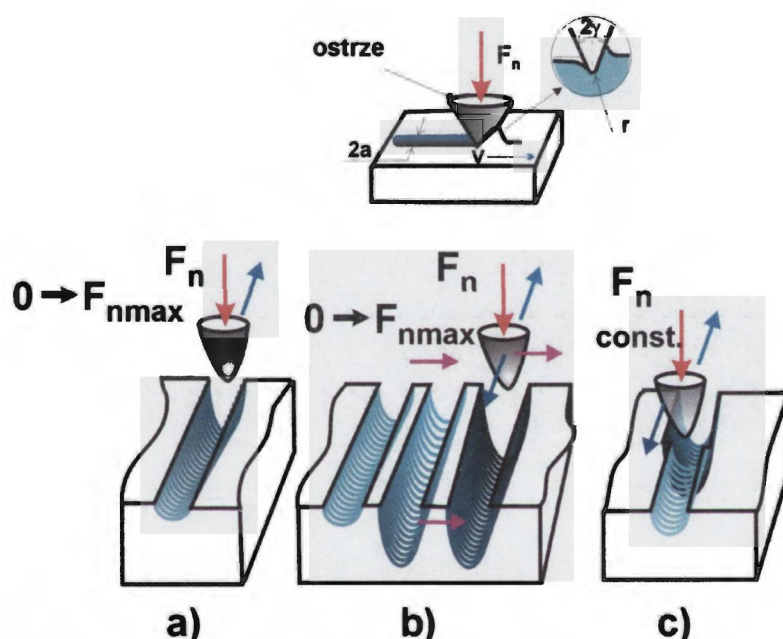
Przy analizie wyników testów zużyciowych należy pamiętać o tym, że zasadniczym problemem występującym szczególnie w badaniach materiałów implantowanych jonowo jest właściwy dobór warunków pomiarowych. Zwykle warunki testu optymalizowane są tak, aby wyraźnie różnicowały wyniki badań. O niektórych aspektach doboru siły nacisku, prędkości poślizgu i temperatury wspomniano wyżej. Cechy geometryczne oraz materiałowe przeciwpróbki (materiału trącego) wpływają niewątpliwie na otrzymywane wyniki [101,104,105]. Zaobserwowano, że w przypadku wyznaczenia intensywności zużywania materiałów implantowanych jonowo układ trący jest niesymetryczny. Ze względu na polepszenie właściwości tribologicznych pary trącej korzystniej jest modyfikować

(implantować) tę powierzchnię, która jest większa w sumarycznej powierzchni styku – czyli np. dla układu „kula - powierzchnia płaska” skuteczniejsza jest modyfikacja cech powierzchniowych elementu płaskiego.

Zagadnienie zużycia w metalach implantowanych jonowo było analizowane w licznych publikacjach dostępnych w literaturze światowej. Danych dotyczących własności zużyciowych metali mieszanych jonowo [85] jest bardzo niewiele i zagadnienie odporności zużyciowej dla cienkich warstw modyfikowanych technikami jonowymi nie zostało praktycznie w ogóle przeanalizowane. Podstawowym celem tej pracy jest zbadanie własności mikromechanicznych warstw metali mieszanych jonowo.

3.5. Modyfikacja odporności na mikrozarzysowania (microscratching) metali bombardowanych wiązkami jonów

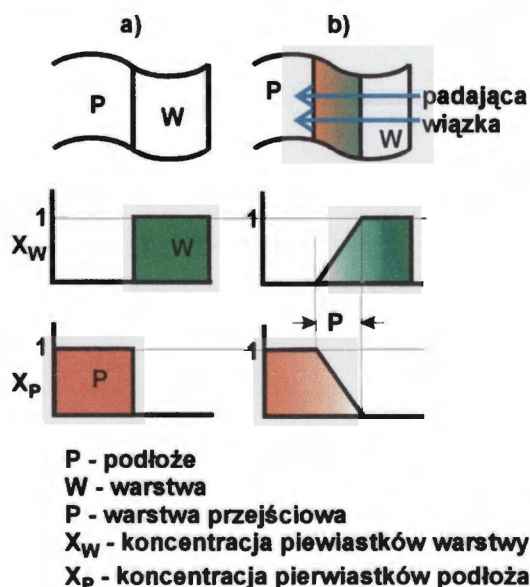
Badanie metodą zarysowania (scratching) polega na przeciągnięciu po badanej powierzchni ostrza (najczęściej diamentowego) zakończonego powierzchnią kulistą o bardzo małym promieniu. Do zarysowanej powierzchni ostrze to dociskane jest siłą o wartości stałej lub zmiennej, zwiększającej się w czasie trwania testu. Schemat pomiaru przedstawia Rys. 3.29.



Rys. 3.29. Schemat pomiaru metodą zarysowania; a) pojedyncze przejście z wzrastającą siłą dociskającą, b) wielokrotne przejścia ostrza po sąsiadujących lub nakładających się śladach ze wzrastającą siłą, c) wielokrotne przejście ostrza po tej samej drodze ze stałą siłą dociskającą, F_n – siła dociskająca ostrze.

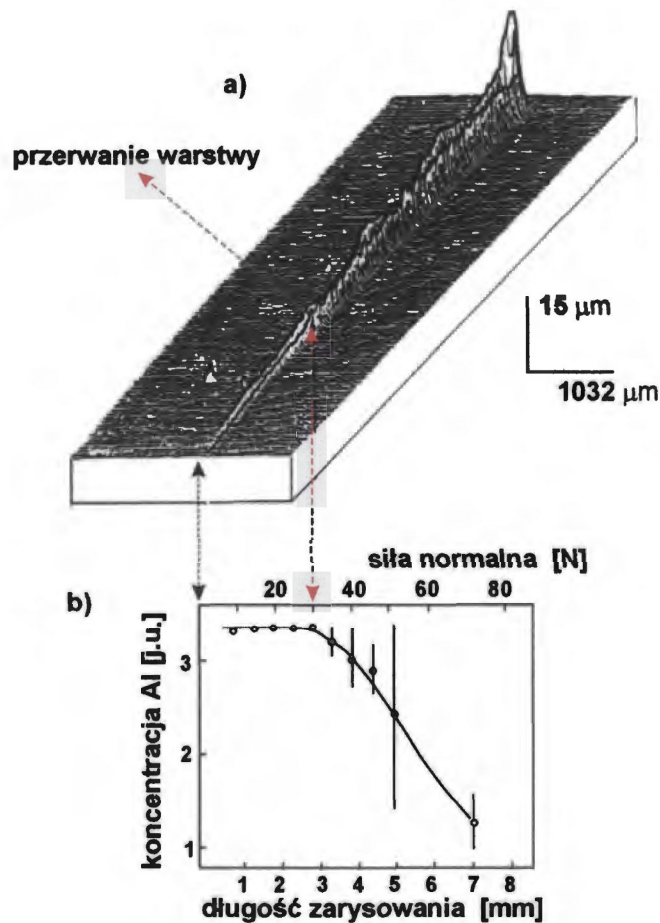
Badania metodą zarysowania służą przede wszystkim do oceny adhezji powłok do podłoża. Narastająca siła normalna wprowadza coraz większe naprężenia wywołujące odkształcenia sprężyste i plastyczne aż do uszkodzenia warstwy i podłoża. Wartość obciążenia przy którym następuje katastroficzne zniszczenie powierzchni (w typowym przypadku oderwanie warstwy od podłoża) nazywana jest siłą krytyczną i jest miarą adhezji warstwy do podłoża. Specyfika metody powoduje że jest ona szczególnie predystynowana do oceny właściwości mechanicznych warstw mieszanych jonowo będących zasadniczym przedmiotem badań niniejszej pracy.

Mieszanie jonowe cienkich warstw nałożonych na podłoże powoduje wytwarzanie warstwy przejściowej pomiędzy powłoką a podłożem, co schematycznie przedstawiono na Rys. 3.30. Proces ten na ogół powoduje lepsze zespolenie warstwy z podłożem [36].



Rys. 3.30. Schemat procesu mieszania jonowego; rozkłady atomów przed i po procesie mieszania jonowego. a) warstwa wyjściowa, b) warstwa mieszana jonowo.

Typowy wynik pomiaru metodą zarysowania warstwy mieszanej jonowo przedstawiony jest na Rys. 3.31. Warstwa o składzie $Fe_{60}Al_{40}$, na podłożu ze stali bombardowana jonami argonu o energii 150 keV do dawki 1×10^{16} at./ cm^2 zarysowywana była z rosnącą siłą od zera do 80 N. Uszkodzenia powierzchni powstały natychmiast po rozpoczęciu badania, przy czym w chwili przerwania warstwy głębokość rowka wynosiła 7 μm , podczas gdy grubość warstwy $Fe_{60}Al_{40}$ wynosiła tylko 1 μm [64].

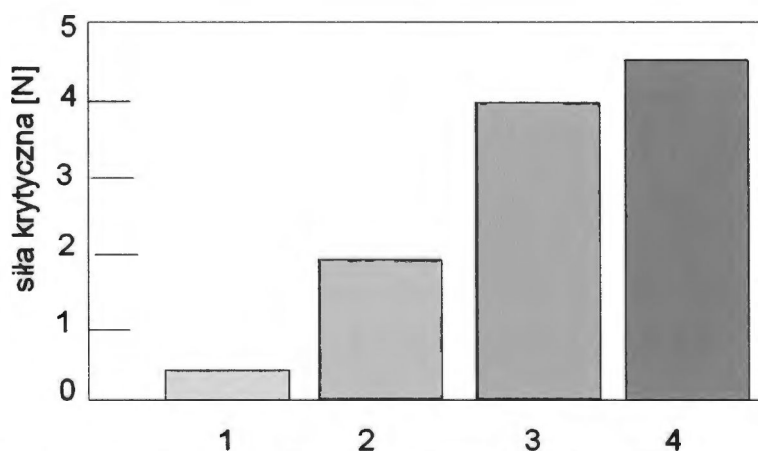


Rys. 3.32. Zarysowanie z siłą wzrastającą $0 < F_n < 80\text{N}$, próbki ze stali pokrytej warstwą $\text{Fe}_{60}\text{Al}_{40}$, o grubości $1\mu\text{m}$, mieszanej jonami argonu ($1 \times 10^{16} \text{Ar}^+/\text{cm}^2$, 150keV), a) topografia 3D z wzniesionymi brzegami, b) koncentracja aluminium na powierzchni śladu zarysowania w funkcji długości śladu i siły nacisku.

Prace opisujące własności warstw mieszanych jonowo wskazują na znaczny wzrost adhezji warstw do podłoża. Nałożona na stal AISI 52100 stechiometryczna warstwa azotku tytanu TiN o grubości 200 nm poddana procesowi bombardowania jonami azotu wykazała 20-krotnie większą odporność na uszkodzenia [108] w stosunku do warstwy nie mieszanej jonowo. Przy obciążeniu ok. 50 N pojawiały się pierwsze niewielkie odklejenia, a całkowita grubość warstwy i fazy przejściowej wynosiła około $4\mu\text{m}$. Zwiększeniu przyczepności warstwy poprzez mieszanie jonowe towarzyszy często wzrost plastyczności warstwy i materiału podłoża.

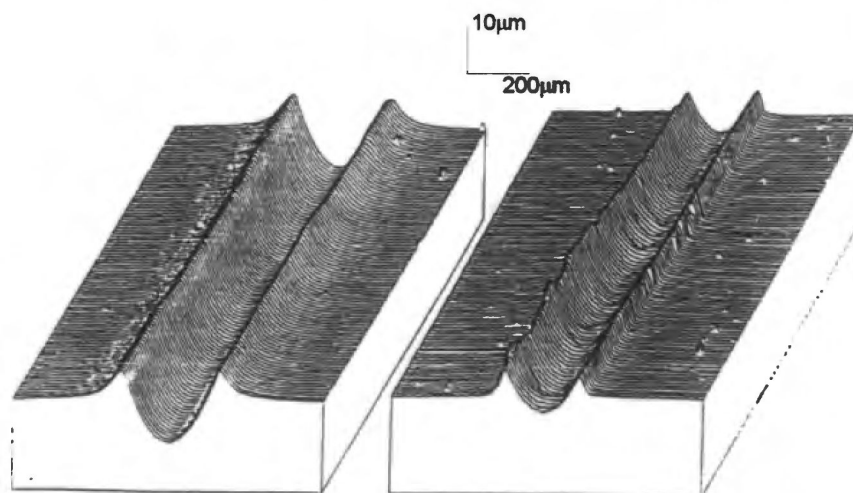
Istotnym czynnikiem wpływającym na wartość siły krytycznej jest wielkość dawki padających jonów. W pracach opisujących wpływ parametrów mieszania jonowego na

adhezję warstwy do podłoża stwierdzono, że adhezja warstwy do podłoża rośnie proporcjonalnie do dawki jonów (Rys. 3.32, [80]).



Rys. 3.32. Adhezja warstwy boru o grubości 80 nm na stali, zmierzona metodą zarysowania, 1) nasycona warstwa, 2) warstwa bombardowania jonami argonu dawką $1 \times 10^{16} \text{ Ar}^+/\text{cm}^2$, 120 keV, 3) warstwa bombardowana jonami argonu dawką $1 \times 10^{17} \text{ Ar}^+/\text{cm}^2$, 120 keV, 4) warstwa naparowana z jednoczesnym bombardowaniem jonami argonu o energii 6 keV (metoda IBAD).

Wyniki pomiarów metodą zarysowania zależą nie tylko od własności warstwy ale również od charakterystyki podłoża, na które warstwa została nałożona. Wpływ twardości podłoża na stopień uszkodzeń plastycznych warstwy przedstawiony został w pracy Darbeida [109]. Identyczne warstwy o składzie odpowiadającym stali nierdzewnej zostały naparowane na podłoża ze stali nierdzewnej 316L (podłoże miękkie) i stali 35CD4 (podłoże twarde). Rysunek 3.33 przedstawia topografie śladów zarysowań po 170 przejściach kulką o promieniu 0.78 mm z węgla wolframu ze stałą siłą normalną $F_n = 30 \text{ N}$.



Rys. 3.34. Topografia 3D śladów zarysowania kulką z węgla wolframu o promieniu $r = 0.78 \text{ mm}$, $F_n = 30 \text{ N}$, liczba przejeżdż 170, a) warstwa na podłożu miękkim, b) warstwa na podłożu twardym.

Pomiary objętości rowków (V_-) i objętości wzniesień brzegowych (V^+) dla przedstawionych dwóch rodzajów materiałów podłoża wykazały, iż dla podłoża twardszego są one praktycznie identyczne ($V_- 297 \mu\text{m}^3/\mu\text{m} \approx V^+ 385 \mu\text{m}^3/\mu\text{m}$), natomiast objętość usunięta (V_-) jest większa dla podłoża miękkiego ($V_- 1070 \mu\text{m}^3/\mu\text{m} > V^+ 750 \mu\text{m}^3/\mu\text{m}$). Jednocześnie dla podłoża miękkiego nie następuje pękanie warstwy, podczas gdy w drugim przypadku gęstość szczelinowania (t.j. liczba powstałych pęknięć na jednostkę długości śladu) wynosi 10 mm^{-1} .

Większość prac badawczych z zakresu badania odporności materiałów na zarysowanie, zwłaszcza w odniesieniu do metali bombardowanych jonowo, wykorzystuje wyniki badań, w których głębokość zarysowania przekracza grubość zmodyfikowanej warstwy. W takich badaniach siły nacisku są bardzo znaczne rzędu kilku do kilkudziesięciu niutonów, a wymiary geometryczne ostrzy są rzędu ok. 1 mm. Według zasady Buckle'a [110], która może być także stosowana w badaniach zarysowania ze stałą siłą normalną, wynik pomiaru metodą zarysowania (lub pomiaru twardości) nie zależy od własności podłoża jeżeli spełniony jest warunek, że stosunek zagłębienia ostrza do grubości warstwy jest mniejszy od 0.1.

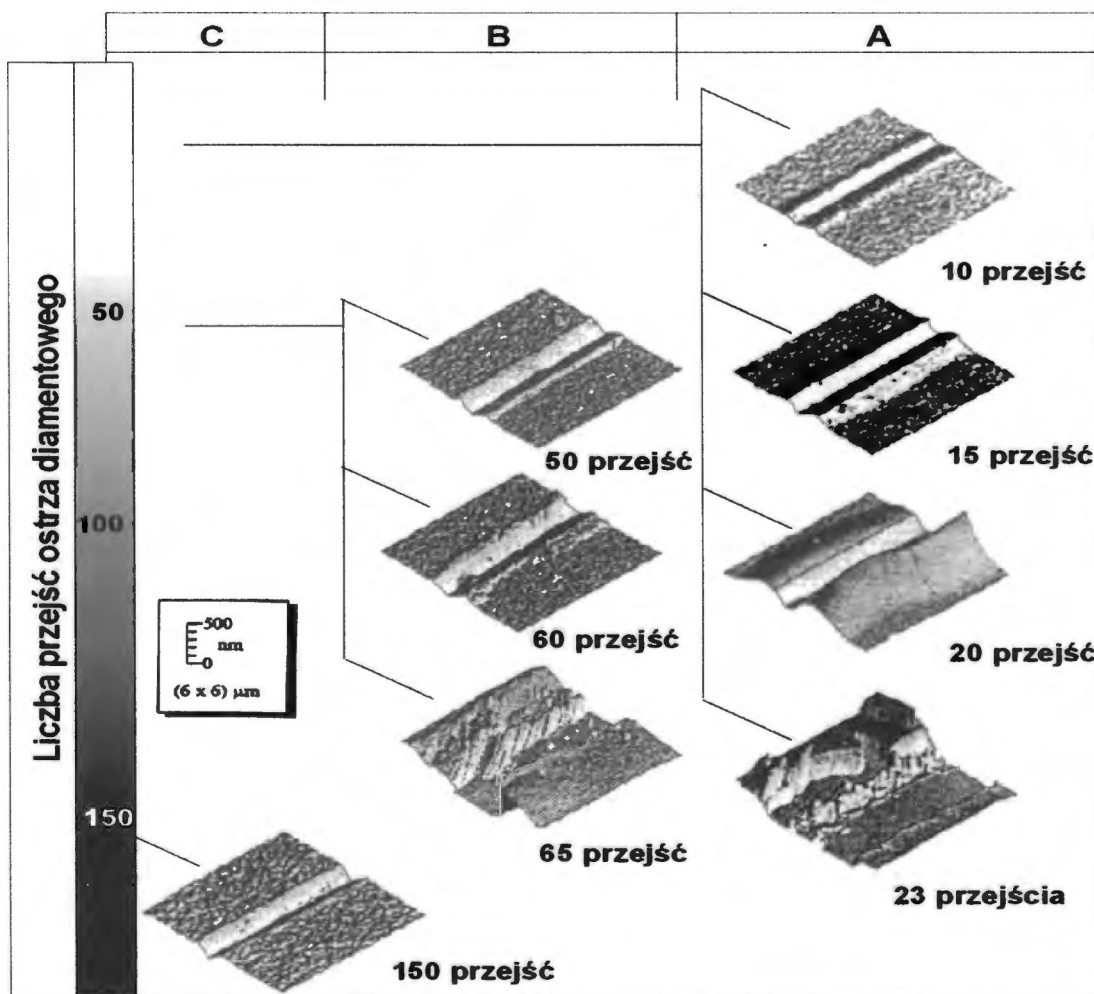
Aby zminimalizować wpływ podłoża na wyniki badań warstwy głębokość uszkodzeń plastycznych powinna być znacznie mniejsza od grubości warstwy. W takich przypadkach dla bardzo cienkich warstw (o grubości rzędu kilkudziesięciu nanometrów) do zarysowania

należy stosować bardzo małe ostrza (tj. o bardzo małym promieniu zaokrąglenia) i małe siły nacisku (rzędu mili- lub nawet mikroniutonów). Urządzeniem dającym takie możliwości techniczne jest mikroskop sił atomowych AFM. Bardzo nieliczne badania warstw metalicznych bombardowanych jonami gazów obojętnych (Ne^+ , Ar^+ , Kr^+) wykonane przy pomocy AFM-u wykazują wzrost adhezji warstwy do podłoża oraz znacznie zwiększoną odporność na zarysowanie [97, 110, 111]. Rysunek 3.34 przedstawia wyniki badań metodą mikrozarysowania z użyciem mikroskopu sił atomowych AFM. W pracy [110] badano odporność na zarysowanie warstwy wolframu na podłożu Al_2O_3 , modyfikowanej poprzez implantację jonową. Poniższa Tablica 3.4. przedstawia opis badanych próbek.

Tablica 3.4.

Opis próbek z warstwą wolframu na podłożu Al_2O_3 .

Parametry procesu modyfikacji warstwy	A	B	C
bombardowanie stowarzyszone z nanoszeniem warstwy (IBAD)	---	---	Ar^+ 120 keV
bombardowanie po nałożeniu warstwy	Ne^+ 50keV	Ar^+ 200 keV	---
grubość warstwy modyfikowanej	8nm	10 nm	20 nm
wpływ modyfikacji	implantowane jony pozostają wewnątrz warstwy i praktycznie nie wpływają na stan interfejsu pomiędzy warstwą a podłożem	zasięg jonów przekracza grubość warstwy, co prowadzi do częściowego wymieszania obszaru interfejsu	mieszanie jonowe nastąpiło w całej objętości warstwy



Rys. 3.34. Obrazy z mikroskopu sił atomowych AFM uszkodzeń powierzchni próbek z warstwą wolframu; opis próbek A, B, C zamieszczony jest w Tablicy 3.4.

Wyraźnie widoczny jest wpływ poszczególnych modyfikacji (Rys. 3.34). Dla próbki modyfikowanej metodą IBAAD gładki ślad zarysowania powstał dopiero po 150 przejściach ostrza diamentowego o promieniu zaokrąglenia 2 μm. Bombardowanie lekkimi jonami neonu o małej energii praktycznie nie spowodowało powstania warstwy zmieszanej. Próbka ta charakteryzuje się niską odpornością na uszkodzenia. Delaminacja warstwy od podłoża pojawiła się po zaledwie 23 przejściach ostrza diamentowego.

W badaniach zarysowania współczynnik tarcia jest mierzony bardzo rzadko [60, 85, 112, 113,]. Często ze względu na ograniczenia aparaturowe ale także wypływa to z poglądów wielu badaczy, iż w przypadku zarysowania mierzona „siła tarcia” wynika z wytrzymałości materiału na skrawanie, które zachodzi podczas dociskania i przesuwania ostrza. Siła ta ma inne pochodzenie niż dla przypadku typowego tarcia ślizgowego, a wyznaczone wartości

maksymalnych docisków Hertza są wielokrotnie (10-20 razy) większe niż naprężenia dopuszczalne.

Zmiany wartości współczynnika tarcia przypisuje się zużyciu bruzdującemu, pękaniu, szczelinowaniu lub złuszczeniu warstwy. Procesy te są silnie zależne od twardości warstwy powierzchniowej.

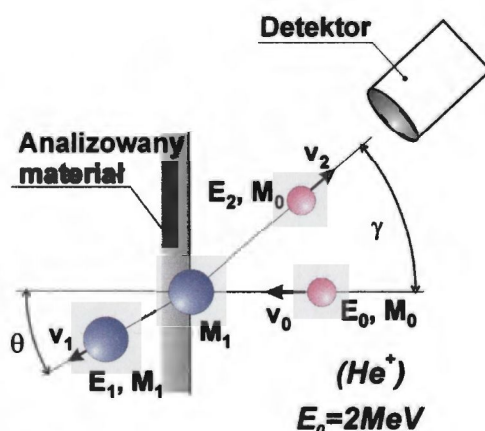
Dotychczasowe nieliczne prace z zakresu badania odporności na zużycie materiałów modyfikowanych wiązkami jonów koncentrują się na opisie i analizie samych wyników zarysowania bez odwoływania się do badań tribologicznych innymi metodami a także rzadko uwzględniają własności mechaniczne (np. twardość warstwy modyfikowanej, twardość podłoża) lub strukturalne.

W niniejszej pracy zostaną przedstawione wyniki badań mikrozarzysowania i porównane z wynikami badań tribologicznych wykonanych metodą „kula – powierzchnia płaska” oraz z mikrotwardością i strukturą warstwy wierzchniej.

4. Opis metod eksperymentalnych

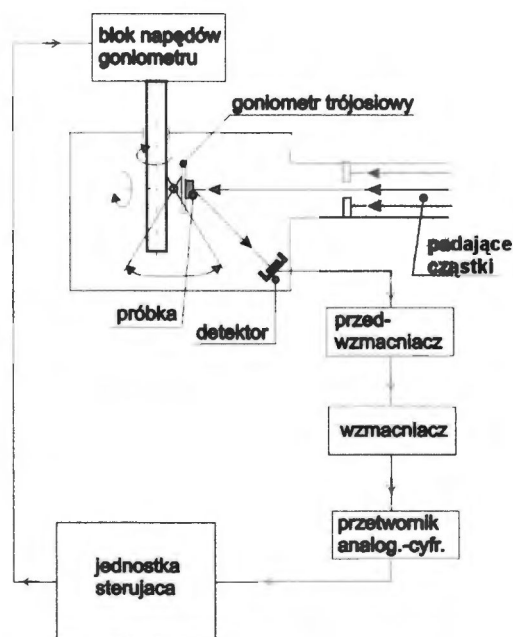
4.1. Metoda mikroanalizy jądrowej (Rutherford Backscattering Spectroscopy (RBS))

Metoda RBS polega na detekcji wysokoenergetycznych jonów, najczęściej jonów helu o energii rzędu 2 MeV, rozproszonych na atomach badanej tarczy (Rys. 4.1).



Rys. 4.1. Zasada pomiaru RBS.

Padające jony zderzają się sprężysto z jądrami atomów tarczy. Jeżeli parametr zderzenia jest dostatecznie mały jony mogą ulec rozproszeniu pod bardzo dużym kątem (większym od 90°) i w rezultacie opuszczają badaną próbkę. Energia rozproszonych wstecznie jonów zależy od masy jądra i głębokości na której nastąpiło rozproszenie. Analiza widm energetycznych rozproszonych jonów umożliwia wyznaczenie masy i rozkładów głębokościowych pierwiastków znajdujących się w analizowanej tarczy. Metoda opisana jest w licznych pracach przeglądowych, jedną z częściej cytowanych prac jest [106]. Schemat blokowy typowej aparatury do pomiarów metodą rozpraszania wstecznego (RBS) przedstawiony jest na rysunku 4.2.



Rys. 4.2. Schemat blokowy aparatury do pomiarów metodą RBS.

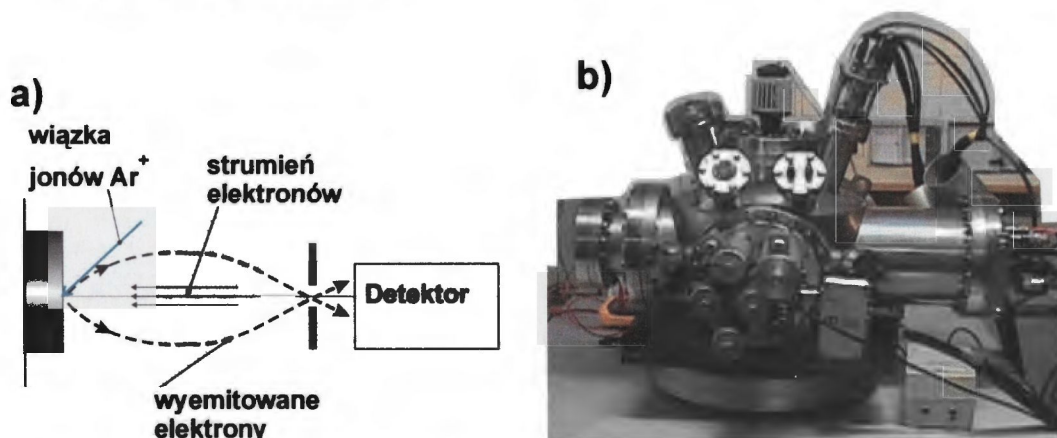
W typowym eksperymencie RBS monoenergetyczna i skolimowana wiązka lekkich jonów pada na powierzchnie badanego materiału (tarczę). W typowych warunkach pomiarowych stosowana jest wiązka jonów ${}^4\text{He}^+$ o energii około 2 MeV. Po rozproszeniu na atomach tarczy pewna niewielka liczba cząstek (ok. 10^{-4}) trafia w okno detektora, powodując powstawanie sygnału rejestrowanego przez układ analizujący. Wynikiem pomiaru jest widmo energetyczne cząstek rozpraszonych wstecz. Czułość metody zależy od masy analizowanego pierwiastka i pozwala na wykrycie pierwiastków o koncentracji od 0.1 at. % (dla ciężkich pierwiastków) do około 1 at.% (dla pierwiastków lekkich). Istotną zaletą metody jest to, że jest to metoda nieniszcząca.

Pomiary RBS wykorzystane w pracy wykonane zostały w IPJ Warszawa i FZR Rossendorf.

4.2. Spektroskopia elektronów Augera (AES)

Metoda AES polega na wzbudzeniu atomów powierzchni strumieniem elektronów, które wywołuje emisję „elektronów Auger’a”, charakterystyczną dla określonego pierwiastka. Natężenie strumienia elektronów Auger’a odpowiada koncentracji atomowej danego pierwiastka w analizowanej próbce. Spektrometry AES wyposażone są zwykle w działo jonowe umożliwiające trawienie badanej próbki. Trawienie jonowe umożliwia badanie składu

próbki na różnych głębokościach, a więc wyznaczenie rozkładu koncentracji pierwiastków. Czułość metody wynosi około 1 at%. Schemat urządzenia do analizy składu powierzchni metodą Auger'a przedstawia Rys.4.3.



Rys. 4.3 Spektroskopia elektronów Auger'a; a) schemat budowy aparatury, b) spektroskop Auger'a SAM PHI model 545A, firmy Physical Electronics Inc.

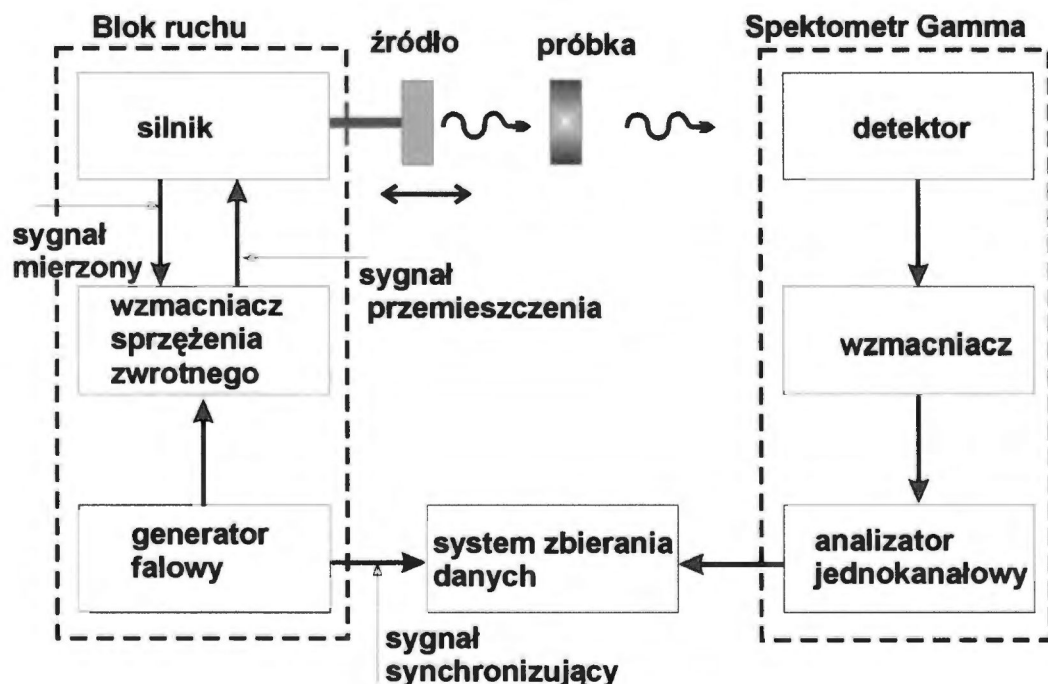
Do otrzymania głębokościowego rozkładu pierwiastków stosuje się trawienie powierzchni wiązką jonów argonu o energii 1 keV. W urządzeniu stosowanym do pomiarów rozkładów atomów w próbkach mieszanych jonowo stosowane były dwa źródła jonów umieszczone naprzeciwko siebie. Taka konfiguracja zapewnia płaską powierzchnię obszaru trawienia, co jest podstawowym problemem w uzyskaniu dobrej głębokościowej zdolności rozdzielczej pomiarów AES. Pole wytrawienia wynosi 5x5mm, a głębokość zależy od czasu działania wiązki argonu (Rys.4.3.a). Następnie dokonuje się analizy powierzchni strumieniem elektronów o energii 3 keV i o średnicy wiązki ok. 3 μm . W przeprowadzanych w pracy badaniach wykonywano 30 etapów trawienia i pomiarów spektroskopowych, dokonując analizy do głębokości ok.100 nm od powierzchni próbek. Pomiary metodą AES wykonywane były w ISEO Ljubljana, Słowenia.

4.3 Spektroskopia Mössbauerska elektronów konwersji (CEMS)

Zjawisko Mössbauera polega na bezdrzutowej emisji kwantów gamma emitowanych z jądra atomu żelaza (izotopu ^{57}Fe). Otrzymane widma emisyjne (lub absorpcyjne) mają szerokość rzędu 10^{-8} eV, a dokładność rejestracji względnych zmian energii promieniowania sięga rzędu 10^{-13} . W układzie emiter-absorbent doprowadza się do częściowego nakładania

się linii widmowych emisji i absorpcji, uzyskując efekt rezonansowy, poprzez względny ruch źródła i badanej powierzchni materiału (absorbenta). Analiza kształtu i szerokości widm intensywności promieniowania w funkcji prędkości względnego ruchu źródła i próbki informuje o strukturze krystalicznej badanego materiału. Emisja kwantu gamma jest przejściem silnie skonwertowanym, na każdy kwant gamma przypada ok. 10 elektronów konwersji. Odmiana spektroskopii mössbauerowskiej, w której detekcji podlegają nie kwanty gamma lecz elektrony konwersji nazywana jest spektroskopią mössbauerowską elektronów konwersji (CEMS, Conversion Electron Mössbauer Spectroscopy). Zaletą tej metody jest to, że ze względu na niewielki zasięg elektronów konwersji o energii 14.4 keV czułość metody ograniczona jest do warstwy wierzchniej materiału o grubości około 100 nm, co odpowiada typowej grubości warstw modyfikowanych w procesach implantacji lub mieszania jonowego [107].

W pracy zostały wykorzystane wyniki badań metodą CEMS wykonane w ITME, w pracowni profesora Kopcewicz (Z-11.1) na stanowisku pomiarowym, którego schemat przedstawiony jest na Rys. 4.4.

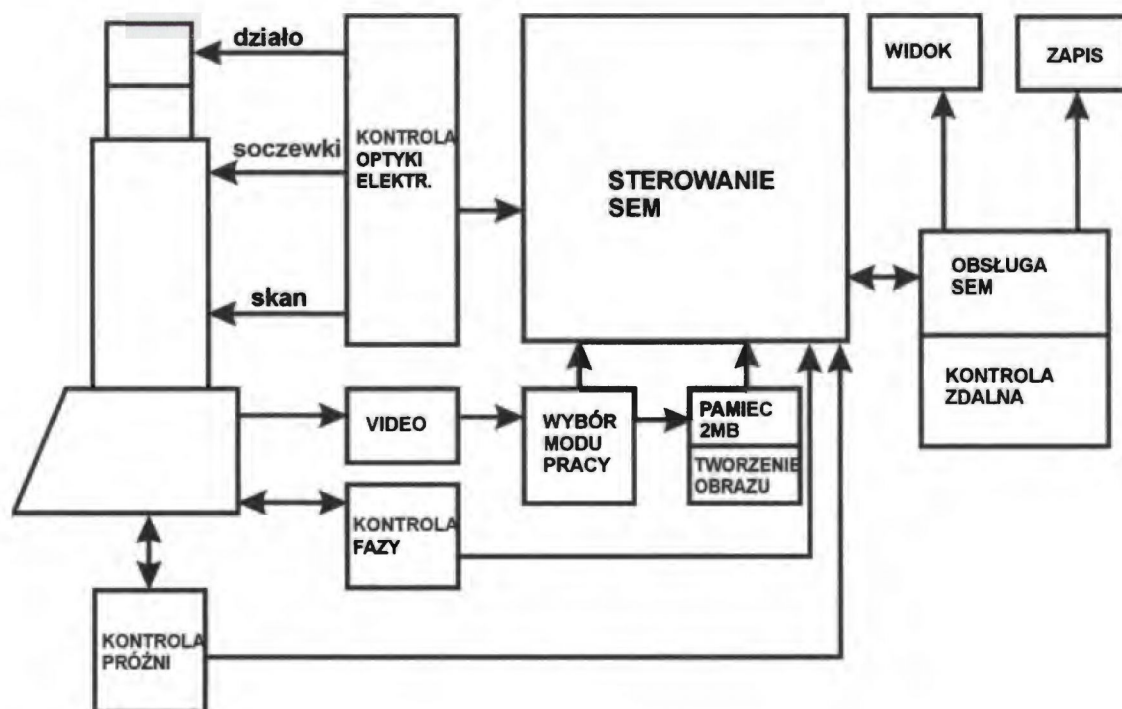


Rys. 4.4. Schemat blokowy stanowiska do pomiaru struktury badanych materiałów metodą spektroskopii Mössbauerowskiej

Jako mechanizm wymuszający ruch stosuje się zwykle dwie cewki zamocowane do pręta związanego ze sprężynami zwrotnymi. Do układu tego zamocowane jest źródło. Zależność prędkości źródła od czasu jest na ogół liniowa, w wyjątkowych przypadkach sinusoidalna. [108].

4.4 Skaningowa Mikroskopia Elektronowa

Jako podstawowe narzędzie do oceny stanu powierzchni badanych próbek a także do obserwacji topografii śladów zużycia stosowany był mikroskop elektronowy (SEM) znajdujący się w Zakładzie Z-2. Schemat blokowy mikroskopu elektronowego przedstawia Rys. 4.5.



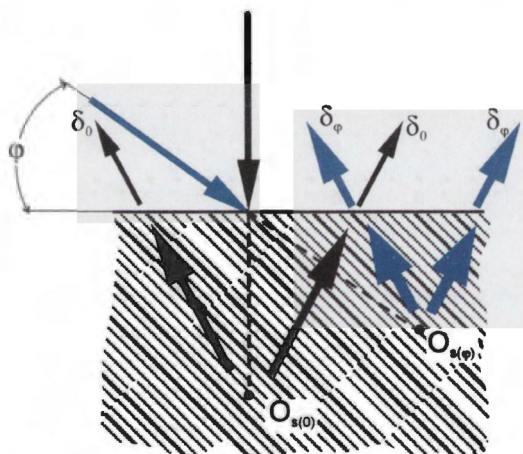
Rys. 4.5. Schemat blokowy mikroskopu elektronowego.

Zdjęcia SEM wykonywane były w dwóch rodzajach pracy mikroskopu:

SE – tryb elektronów wtórnych (secondary electrons), umożliwiającą obserwacje powierzchni (topografię) próbki,

BSE – tryb elektronów odbitych (backscattered electrons), realizujący obrazy topografii powierzchni oraz rozróżniający zmiany składu chemicznego do głębokości około $1\ \mu\text{m}$.

Elektrony emitowane przez ciało stałe na wskutek bombardowania strumieniem elektronów pierwotnych charakteryzują się relatywnie niską energią w porównaniu z energią elektronów pierwotnych, a także w porównaniu z energią elektronów rozproszonych. W zależności od kąta padania elektronów pierwotnych otrzymuje się zmianę głębokości wnikania ich w materiał badany i na wskutek pochłaniania energii różne natężenia strumienia elektronów wtórnych (Rys. 4.6) [109].



Rys. 4.6. Emisja elektronów wtórnych w zależności od kąta padania elektronów pierwotnych.

W analizie otrzymywanych obrazów badanych powierzchni należy uwzględnić iż emisja elektronów wtórnych SE jest zależna od:

1. energii padającej wiązki elektronów pierwotnych,
2. topografii badanej próbki,
3. gęstości badanego materiału,
4. składu chemicznego i stanu krystalograficznego badanego materiału,
5. akumulacji ładunku elektrycznego na powierzchni materiału badanego.

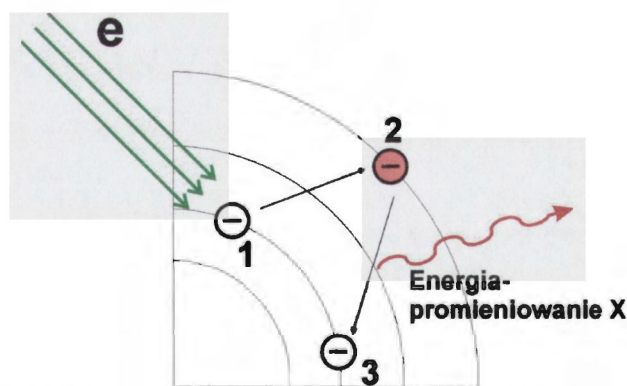
Natężenie strumienia elektronów rozproszonych BSE emitowanych z powierzchni ciała badanego jest zależne od parametrów identycznych jak w przypadku strumienia elektronów

wtórnych, a ponadto jest proporcjonalne do liczby atomowej Z pierwiastków znajdujących się na badanej powierzchni.

W pracy wykonane zostały zdjęcia SEM w obu trybach pracy, dla uwypuklenia topografii powierzchni w trybie SE lub z mniejszą wyrazistością morfologii powierzchni na korzyść obserwacji różnic w składzie chemicznym w trybie BSE.

4.5. Mikroskop elektronowy z sondą rentgenowską

Do określenia topografii śladów zużycia oraz zmian składu chemicznego na wybranych fragmentach śladów zużycia i profili rozkładów w poprzek śladów zużycia wykonane zostały pomiary z zastosowaniem mikroskopu elektronowego z sondą rentgenowską. Zasada pomiaru przedstawiona jest na Rys.4.6.



Rys. 4.6. Zasada pomiaru składu chemicznego badanych powierzchni mikroskopu z sondą rentgenowską.

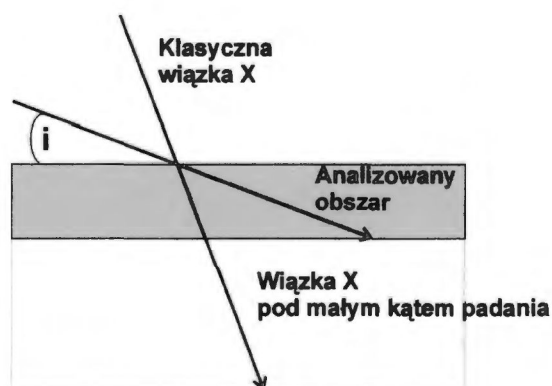
Mikroanalizator promieniowania rentgenowskiego z dyspersją energii (EDX) służy do identyfikacji poszczególnych pierwiastków znajdujących się we wzbudzonym mikroobszarze próbki (analiza jakościowa) albo do wyznaczania ich masowego bądź atomowego stężenia (analiza ilościowa). Wiązka pierwotna elektronów oprócz emisji elektronów wtórnych i wstecznie rozproszonych powoduje emisję promieniowania rentgenowskiego. W przypadku charakterystycznego promieniowania rentgenowskiego długość fali emitowanego kwantu

energii jest funkcją liczby atomowej pierwiastka. Zasada ta jest podstawą jakościowej mikroanalizy rentgenowskiej składu pierwiastkowego. Natomiast analiza ilościowa opiera się na stwierdzeniu, że natężenie charakterystycznego promieniowania X danego pierwiastka jest wprost proporcjonalne do stężenia tego pierwiastka.

Do badań wykorzystano mikroanalizator rentgenowski ISIS 300, firmy OXFORD Microanalysis Group – Anglia. Mikroanalizator jest integralną częścią mikroskopu elektronowego LEO 435 Vpi. Stosowane urządzenie znajduje się w Wojskowym Instytucie Techniki Pancernej i Samochodowej w Sulejówku.

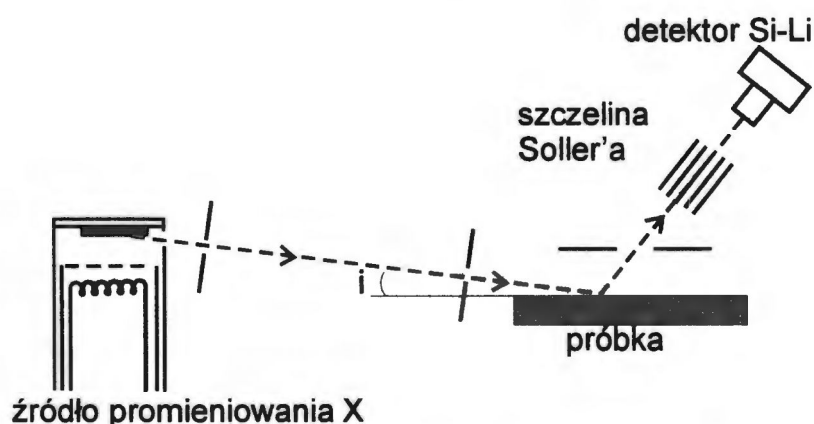
4.6 Metoda Niskokątowej Dyfrakcji Rentgenowskiej (GXRD)

Zasada pomiaru opiera się na naświetlaniu badanej powierzchni wiązką promieniowania X, które jest pochłaniane przez materiał. Przy zmniejszaniu kąta padania wiązki X jej głębokość wnikania w materiał badany zmniejsza się, co powoduje ograniczenie grubości warstwy, z której pochodzi analizowany sygnał (Rys. 4.7) [110]. W typowym eksperymencie GXRD kąt padania wiązki jest równy ok. 1° , co odpowiada grubości analizowanej warstwy rzędu 100 nm.



Rys. 4.7. Schemat geometrii pomiaru GXRD.

Schemat stanowiska pomiarowego przedstawia Rys. 4.8.



Rys. 4.8. Schemat stanowiska pomiarowego do badań metodą dyfrakcji promieniowania X.

Promieniowanie jest emitowane przez klasyczne źródło promieniowania X z miedzianą antykatołą. Odpowiada to promieniowaniu K_{α} miedzi ($\lambda = 0.15405$ nm). Następnie wiązka jest ogniskowana, w celu zmniejszenia jej rozproszenia horyzontalnego. System Soller zmniejsza rozproszenie strumienia wyjściowego, polepszając rozdzielczość pomiaru. Wielkość wyemitowanej energii jest określona detektorem Si-Li. Typowe kąty padania wiązki są w przedziale od 0.3 do 3° .

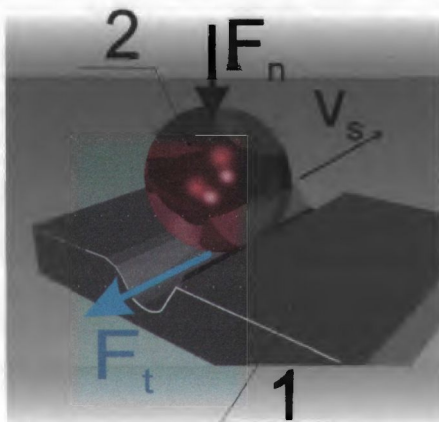
Metoda GXRD jest doskonale predystynowana do badań bardzo cienkich warstw, o grubości nawet rzędu kilku warstw atomowych. Nadaje się więc doskonale do badania cienkich warstw mieszanych jonowo. Wykorzystywane w pracy badania zostały wykonane w FZR Rossendorf.

4.7. Opis urządzeń i stanowisk pomiarowych wykorzystywanych w badaniach tribologicznych

Do oceny własności tribologicznych powierzchni badanych materiałów posłużyły następujące parametry tribologiczne:

- współczynnik tarcia μ ,
- szybkość i wielkość zużycia.

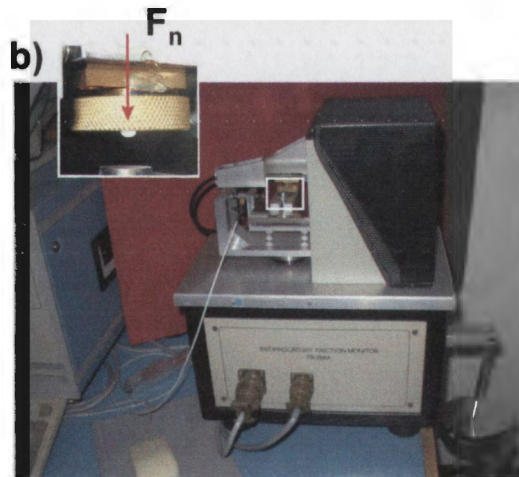
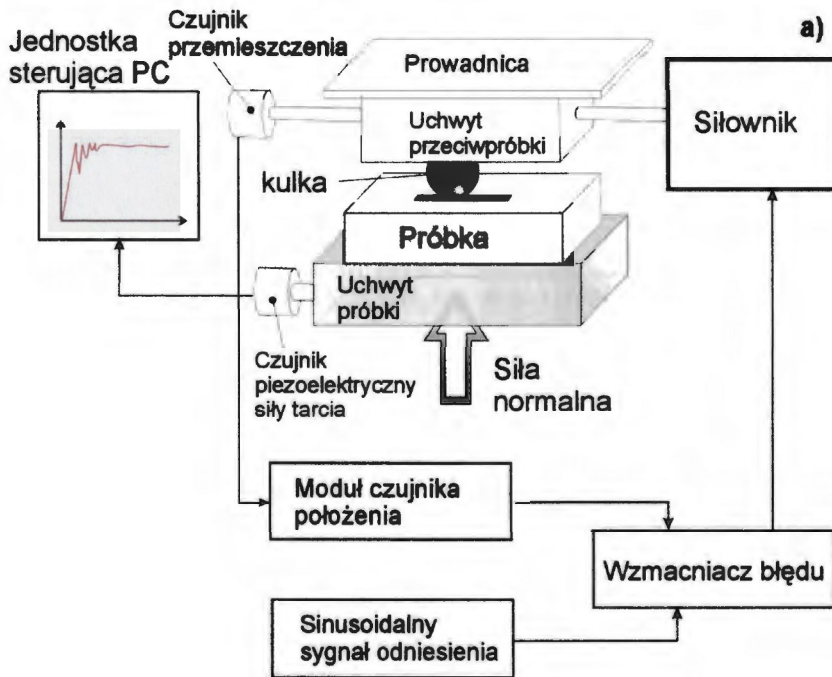
Badania tribologiczne zostały przeprowadzone za pomocą tribotestera z węzłem tarcia typu „kulka-powierzchnia”, w którym po powierzchni płaskiej (próbki) (1) przemieszczała się ruchem postępowo zwrotnym przeciwpróbka (2) (Rys 4.9), obciążona siłą normalną F_n .



Rys. 4.9. Schemat węzła tarcia przyjętego do badań tribologicznych.

Jako elementy ścierające (przeciwpróbki) użyto kulek (2), o różnych wymiarach. Kulki wykonane były z różnych materiałów: stali łożyskowej i tlenku aluminium Al_2O_3 . Testy przeprowadzono w powietrzu, w temperaturze otoczenia przy średniej wilgotności 50-60%. Powstające w czasie badań produkty zużycia nie były usuwane (np. przez wydmuchanie powietrzem) w sposób wymuszony. Ślizgająca się kulka przemieszczała się po tym samym śladzie aż do wykonania zaprogramowanej liczby pełnych cykli. Jeden cykl stanowiła następująca sekwencja: start, przemieszczenie na drodze o określonej długości l , zatrzymanie, przemieszczenie w przeciwnym kierunku do punktu startu. Czas postoju (zatrzymania) wynikał tylko z konstrukcji urządzenia (bezwładność poruszających się elementów).

Badania tribologiczne zostały wykonane na tribotesterze TR-20M firmy DUCOM, którego schemat przedstawiony jest na Rys. 4.10.



Rys. 4.10. Tribotester TR-20M, a) schemat konstrukcyjny, b) widok ogólny tribotestera.

Zamocowana na płytkach pośrednich badana próbka (1), dociskana jest do kulki (2) siłą normalną za pośrednictwem mechanizmu dźwigni jednoramiennej. Odpowiednie obciążenie otrzymuje się poprzez nałożenie odważników o określonej masie. Ułożyskowanie dźwigni na łożysku nożowym zapewnia bardzo małe opory ruchu, co daje możliwość dokładnego wyznaczenia rzeczywistej wartości siły nacisku. W przedstawionym rozwiązaniu konstrukcyjnym unieruchomiona w uchwycie przeciwpółki – kulka przemieszcza się

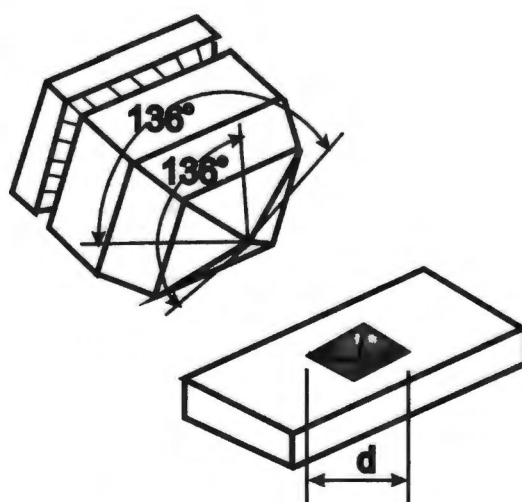
ruchem postępowo-zwrotnym generowanym przez siłownik elektrodynamiczny. Pozycja kulki mierzona jest w sposób ciągły czujnikiem przemieszczenia. Wartość siły stycznej wyznaczana jest czujnikiem piezoelektrycznym. Mierzone wartości siły stycznej i pozycji kulki są przesyłane do jednostki sterującej i gromadzące dane eksperymentalne (komputer IBM PC) i mogą zostać przedstawione w postaci graficznej (wykres siły stycznej w funkcji czasu) lub danych liczbowych.

Zużycie badanych powierzchni zostało określone jako objętość usuniętego materiału po długotrwałym procesie tarcia lub jako maksymalna głębokość śladu zużycia. Pomiary zużycia i zależność współczynnika tarcia od czasu realizowane były w tym samym teście.

Do wyznaczenia profili poprzecznych śladów zużycia użyty został profilometr igłowy Alpha step, wyposażony w diamentowe ostrze o średnicy 12 μm . Do pomiarów objętości materiału usuniętego stosowano skanujący profilometr firmy Taylor-Hobson (WITPiS Sulejówek).

4.8. Opis urządzeń i stanowisk pomiarowych wykorzystywanych w pomiarach mikrotwardości

Badania mikrotwardości zostały wykonane w Forschungszentrum Rossendorf (Niemcy). Do pomiarów użyto mikrotwardościomierza z wgłębniakiem (indenterem) Vickersa, którego geometria jest przedstawiona na Rys. 4.11.

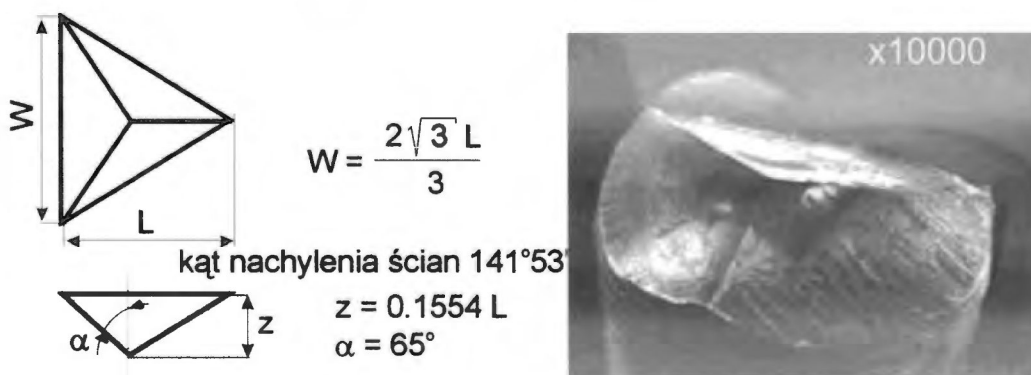


Rys. 4.11. Geometria wgłębniaka Vickersa.

Ostrze o znanej geometrii wnika z zadaną prędkością w powierzchnię badanego materiału, pod narastającym obciążeniem. W czasie pomiaru mierzona jest aktualna głębokość wniknięcia wgłębnika (położenie wgłębnika względem powierzchni próbki) i określana rzeczywista siła nacisku. Na podstawie tych danych oraz parametrów korekcyjnych, związanych z właściwościami (głównie sprężystymi) materiału, wyznaczana jest wartość mikrotwardości na różnych głębokościach od powierzchni próbki. Badania mikrotwardości charakteryzują się bardzo małymi wartościami zadawanych obciążeń maksymalnych (rzędu do kilkudziesięciu mN). A stosowane zagłębienia rzędu dziesiątych części mikrometra.

Grubość warstwy jest krytycznym parametrem, narzucającym parametry pomiarów mikrotwardości (twardości). W celu eliminacji wpływu podłoża na otrzymywane wyniki przyjmuje się że maksymalne zagłębienie wgłębnika powinno być rzędu 1/10 grubości mierzonej warstwy. Odstępstwa od idealnej geometrii ostrza wgłębnika mogą mieć znaczący wpływ na wynik pomiaru nanotwardości zwłaszcza dla małych wartości siły obciążającej.

Ze względu na bardzo małą grubość modyfikowanej warstwy wykonano badania z zastosowaniem nanotwardościomierza „Triboscope” firmy Hysitron (w laboratorium firmy Hysitron Inc., Minneapolis USA). Urządzenie wyposażone było we wgłębnik diamentowy Berkovitcha i promieniu zaokrąglenia ok.80nm (Rys. 4.12).



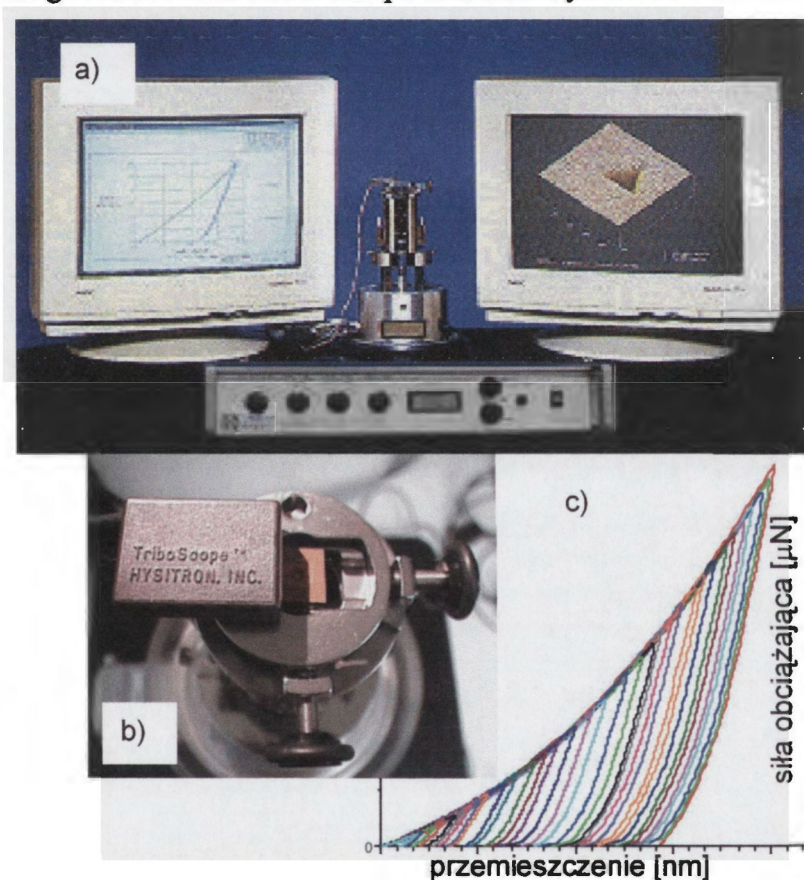
Rys. 4.12. Wgłębnik Berkovitcha; a) geometria wgłębnika, b) SEM ostrza nanotwardościomierza.

Procedura badań nanotwardości była następująca:

- 1) pomiar lokalnej topografii próbki, celem określenia jej płaskości i ewentualnych uszkodzeń powierzchni,
- 2) doprowadzenie do kontaktu wgłębnika z powierzchnią próbki z siłą obciążającą $2\mu\text{N}$,

- 3) seria wgłębień pod narastającymi obciążeniami odpowiednio: 100 μN , 150 μN , 250 μN , 500 μN , 700 μN , 1000 μN , 2000 μN ;
o następującym cyklu pojedynczego wgłębienia:
- obciążanie w czasie 10s,
 - utrzymanie obciążenia – 3s,
 - odciążanie – 10s,
- 4) pomiar głębokości śladu, wyznaczenie pola powierzchni odcisku i wartości nanotwardości.

Zdjęcie stosowanego nanotwardościomierza przedstawia Rys. 4.13.

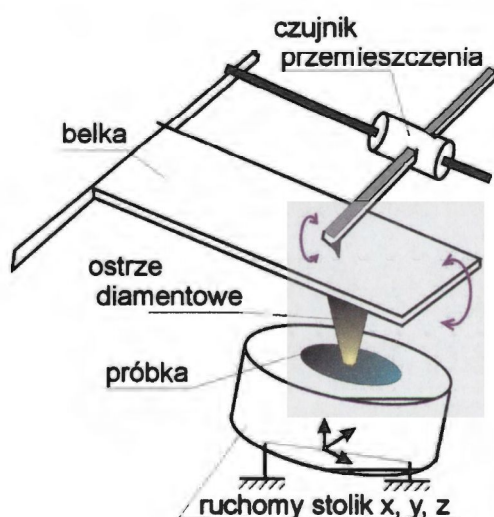


Rys. 4.13. Nanotwardościomierz „Triboscope” firmy Hysitron; a) stanowisko pomiarowe, b) głowica pomiarowa nanotwardościomierza, c) przykładowe przebiegi sił nacisku.

4.9. Opis urządzeń i stanowisk pomiarowych stosowanych do badań metodą mikrozarzysowania (microscratching)

Badania mikrozarzysowania wykonane zostały przy zastosowaniu aparatury umożliwiającej realizację zarzysowania (rysa) lub zarzysowania powierzchniowego (ostrze wykonuje ruch skanujący).

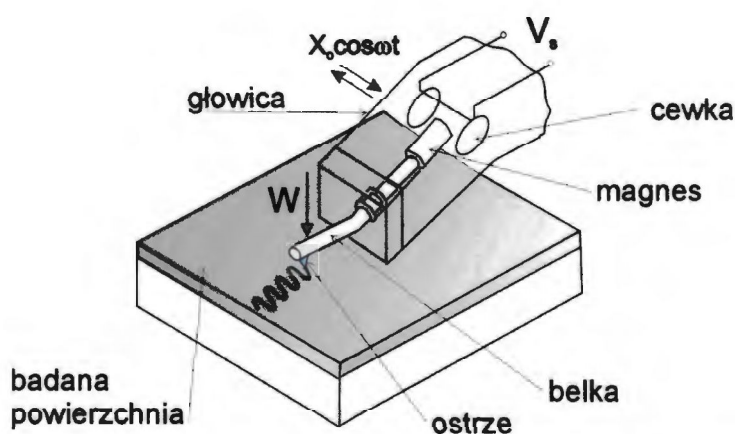
Badania odporności warstwy wierzchniej próbki na mikrozarzysowanie poprzez zarzysowanie powierzchni wykonane zostały przy użyciu urządzenia (scratchtestera), którego schemat przedstawiono na Rys. 4.14.



Rys. 4.14. Schemat budowy urządzenia do mikrozarzysowania powierzchni.

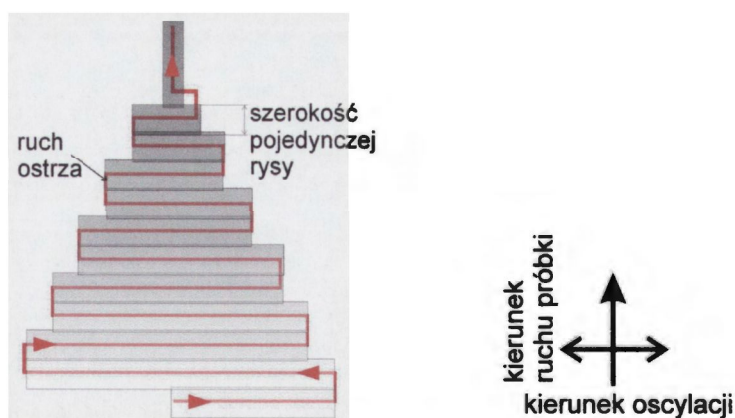
Próbka umieszczona była na ruchomym stoliku X-Y-Z. Dzięki pochyleniu stolika możliwe było wykonanie zarzysowania ze stałą lub z narastającą siłą docisku ostrza do powierzchni próbki. Zmianę zakresu wartości siły obciążającej uzyskano przez dobór belki o odpowiedniej sztywności. Wartość siły nacisku wyznaczana była w sposób ciągły jako iloczyn sztywności belki i wartości pionowego przemieszczenia ostrza, mierzonej czujnikiem przemieszczenia. Umieszczona pod ostrzem diamentowym próbka przesuwana była w kierunku osi x ruchem postępowo-zwrotnym.

Zasada działania skanującego urządzenia do mikrozarzysowania przedstawiona jest na Rys. 4.15.



Rys. 4.15. Schemat urządzenia do mikrozarzysowania powierzchniowego (skanującego).

Ostrze diamentowe zamocowane było na belce wykonującej ruch oscylacyjny w płaszczyźnie poziomej. Belka z ostrzem przemieszczała się także pionowo (w głąb badanej warstwy wierzchniej), z zadaną prędkością, realizując wzrastające obciążenie siłą normalną. Aby otrzymać zarzysowanie powierzchniowe, próbka przesuwana była w kierunku prostopadłym do oscylacji ostrza z tak dobraną prędkością, aby kolejne rysy nakładały się na siebie. Podczas ruchu oscylującego (półokres oscylacji belki) ostrze było przeciągane po badanej powierzchni. Po osiągnięciu punktu zwrotnego ostrze zatrzymywało się aż do chwili gdy siła powrotna przyłożona do głowicy przekroczyła wartość siły tarcia ostrza o badaną powierzchnię. W tym samym czasie otrzymywany był wyjściowy sygnał napięciowy V_s – proporcjonalny do siły tarcia. Schemat powstawania śladu zarzysowania przedstawia Rys. 4.16.



Rys. 4.16. Schemat powstawania śladu zarzysowania.

Ze względu na zwiększające się obciążenie, następuje także wzrost oporów ruchu (siły tarcia), co wywołuje zmniejszenie amplitudy ruchu ostrza zarzysowującego, dając efekt „trójkątnego” śladu.

5. Dobór warunków eksperymentalnych

5.1. Materiał podłoża

Jako materiał podłoża została wybrana stal szybko tnąca oznaczona symbolem SW7M. Jej skład chemiczny wg PN-86/H-85022 jest następujący: 0.82-0.92% C, 3.5-4.5% Cr, 6.0-7.0% W, 4.5-4.5% Mo, 1.7-2.1% V, 0.030% max P, 0.030% max S, 0.4% max Mn, 0.5% max Si. Stal ta jest materiałem szeroko stosowanym do wyrobu narzędzi do obróbki materiałów o dużej wytrzymałości (wiertła, rozwiertaki, frezy, narzędzia do obróbki kół zębatach). Ze względu na obecność w stosunkowo miękkiej osnowie twardych węglików molibdenu, wolframu i żelaza, charakteryzuje się wysoką odpornością na ścieranie przy jednocześnie znacznej ciągliwości materiału.

Próbki wyjściowe (o grubości ok. 2.5 mm), były cięte z pręta o średnicy ϕ 14 mm a następnie hartowane w temperaturze 1200°C i dwukrotnie odpuszczone w temperaturze 560°C. Twardość stali po obróbkach cieplnych wynosiła 64 HRC. Powierzchnie płaskie próbek były szlifowane oraz polerowane do chropowatości $R_a=10$ nm. Wysoka gładkość powierzchni podłoża była wymagana ze względu na małą grubość warstw modyfikowanych w procesie mieszania jonowego.

5.2. Dobór warunków testów tribologicznych

Badania tribologiczne zostały wykonane w układzie pary trącej typu „kulka-powierzchnia płaska”, w którym kulka (przeciwpróbka) przemieszczała się względem próbki ruchem posuwisto zwrotnym. Kulka ślizgała się po próbce na drodze o zadanej długości, pod obciążeniem regulowaną siłą normalną. Taki układ geometryczny pary trącej jest typowy, opisany w wielu publikacjach, co umożliwia porównywanie otrzymanych wyników z danymi literaturowymi. Dodatkową korzyścią ze stosowania takiego układu jest to, że na małej powierzchni można wykonać wiele testów przy zachowaniu identycznych warunków eksperymentalnych.

Warunki testów tribologicznych, zostały dobrane następująco:

- a) długość śladu tarcia – 5 mm, długość wystarczająca do otrzymania stabilnych warunków testu, ze względu na bezwładność elementów ruchomych urządzenia, a jednocześnie umożliwiającą wykonanie kilkunastu testów na jednej próbce,
- b) prędkość poślizgu v_s – 3.34 mm/s, jest to standardowa prędkość przesuwu próbki dla stosowanego urządzenia. Prędkość ta umożliwia uzyskanie stabilnych parametrów testu. Wykonane próbne badania z dwukrotnie większą prędkością wykazały na znaczny wpływ bezwładności uchwytu przeciwpróbki, co prowadziło do dużych rozrzutów wyników pomiaru współczynnika tarcia,
- c) siła normalna F_n – 20 N, została wybrana po badaniach próbnym z obciążeniem 20 N, 40 N i 70 N. Wyznaczone z wzoru Hertza [3.4] wartości maksymalnych nacisków dla kulki wykonanej ze stali łożyskowej o średnicy 6.5mm wynoszą odpowiednio:

$$F_n=20N \quad \sigma_{dH20}= 1700 \text{ MPa,}$$

$$F_n=40N \quad \sigma_{dH40}= 2150 \text{ MPa,}$$

$$F_n=70N \quad \sigma_{dH70}= 2600 \text{ MPa,}$$

Dopuszczalne naciski Hertza dla stali narzędziowej o zbliżonym składzie chemicznym i własnościach wytrzymałościowych wynoszą $k_{dH}=1500 \text{ MPa}$ [117].

Przy stosowaniu jako przeciwpróbki kulki o średnicy 6.5mm aby nie następowało katastrofalne zużywanie powierzchni próbki siła nacisku nie powinna być większa niż $F_n=20 \text{ N}$. W przyjętych warunkach testu wartości dopuszczalne nacisków powierzchniowych zostają nieznacznie przekroczone (o ok. 13%), co jest dopuszczalne w przyspieszonych testach tribologicznych.

- d) średnica kulki – przeciwpróbki $\phi 6.5\text{mm}$. Wartość ta została przyjęta ze względu na określenie optymalnej wartości nacisków powierzchniowych. W celu zmniejszenia maksymalnych nacisków poniżej wartości k_{dH} zastosowano także kulkę o średnicy $\phi 14.3\text{mm}$, dla której przy obciążeniu siłą normalną $F_n=20 \text{ N}$ maksymalny nacisk dociskowy wynosi $\sigma_{dH20}=1000 \text{ Mpa}$.
- e) materiał kulki – przeciwpróbki. Badania wstępne zostały wykonane z użyciem kulki ze stali łożyskowej (stal łożyskowa ŁH15, PN-74/H-84041). Dla oceny wpływu własności wytrzymałościowych, tribochemicznych oraz wpływu zużywania się przeciwpróbki w czasie badań na wyniki testów tribologicznych zostały także przeprowadzone testy z kulkami szafirowymi (Al_2O_3) o takiej samej średnicy ($\phi 6.5\text{mm}$) jak średnica kulek stalowych. W takim przypadku obliczeniowa wartość maksymalnych nacisków Hertza

zwiększyła się do $\sigma_{dHsz} = 2100$ MPa ze względu na mniejszą odkształcalność szafiru niż stali.

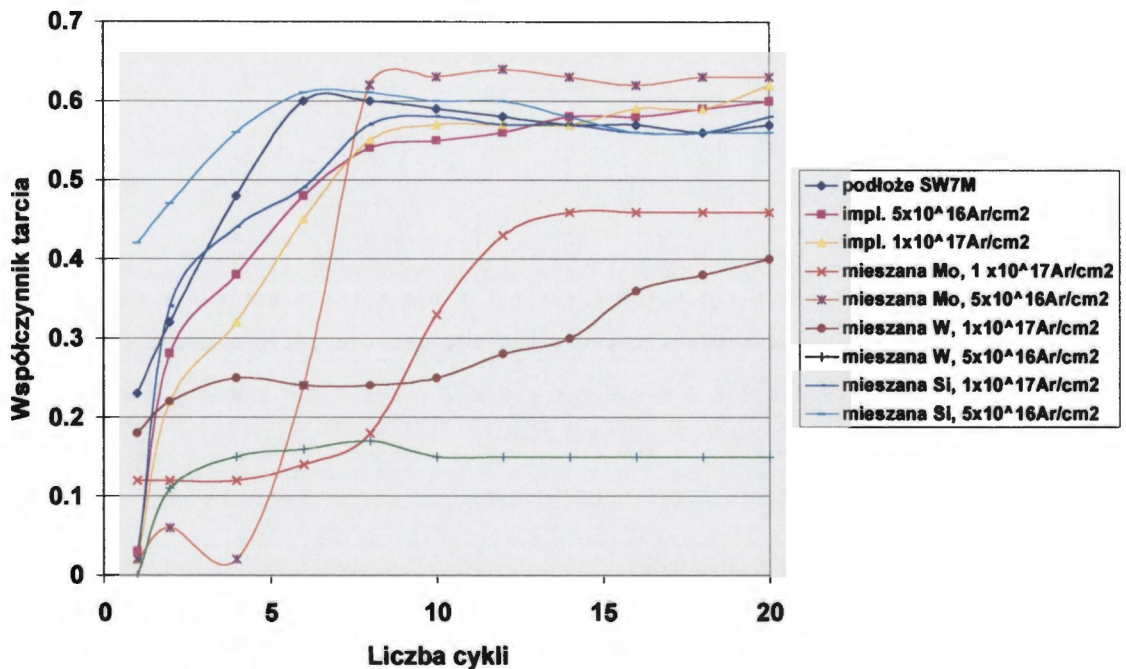
Ostateczny dobór warunków testu podyktowany był dążeniem do uzyskania maksymalnego zróżnicowania wyników dla próbek wyjściowej i modyfikowanych.

5.3. Dobór materiału warstwy

Przy doborze materiału warstw kierowano się następującymi przesłankami:

1. możliwość stabilizacji fazy amorficznej w układzie domieszka/żelazo,
2. możliwość wytworzenia jednorodnej warstwy o dobrej adhezji do podłoża,
3. chęć uzyskania warstw o niskim współczynniku tarcia i odpornych na zużycie.

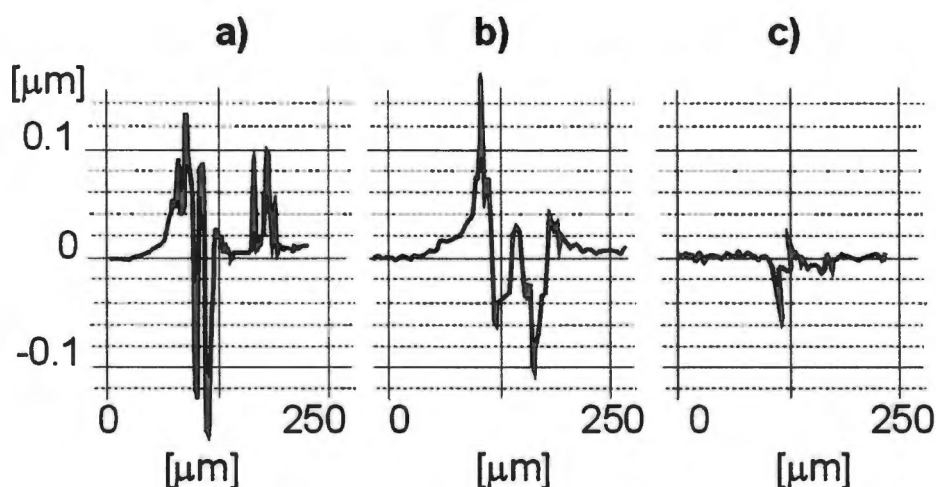
Do badań wytypowano wstępnie trzy rodzaje warstw z: molibdenu, wolframu i krzemu. Warstwy zostały nałożone metodą rozpylania katodowego na podłoża ze stali SW7M. Bezpośrednio przed nakładaniem warstw próbki były starannie umyte w płuczce ultradźwiękowej w gorącym acetonie. Grubość naniesionej warstwy wynosiła ok. 50 nm. Następnie próbki poddano procesowi mieszania jonami argonu Ar^+ , dwiema różnymi dawkami: 5×10^{16} jonów/cm² oraz 1×10^{17} jonów/cm². Stosowano dwie energie jonów: 100 keV dla Si i 150 keV dla W i Mo. Energia jonów została dobrana tak, aby zasięg jonów zbliżony był do grubości warstwy. W takim przypadku maksimum energii traconej w oddziaływaniach elastycznych przypada na okolice interfejsu warstwa/podłoże, co zapewnia najwyższą skuteczność procesu mieszania jonowego. Próbki: podłoże, próbki z warstwami, próbki implantowane jonami argonu i mieszane jonowo zostały poddane testom tribologicznym, w których określono współczynnik tarcia i topografię śladów zużycia po 20 cyklach ruchu kulki. Średnie wartości współczynnika tarcia z 10 pomiarów, przedstawia Rys. 5.1.



Rys. 5.1. Zmiany współczynnika tarcia μ w funkcji liczby cykli. Parametry testu: siła normalna $F_n = 20\text{ N}$, prędkość poślizgu $v_s = 3.34\text{ mm/s}$, przeciwpróbka: kulka stalowa $\phi 6.5\text{ mm}$.

Uzyskane wyniki wskazują, że wytworzenie na powierzchni próbek warstwy domieszkowanej krzemem lub molibdenem ma tylko niewielki wpływ na wartość współczynnika tarcia. Zarówno dla próbek wyjściowych jak i próbek z warstwami Mo lub Si zmiany współczynnika tarcia mają podobny przebieg, a wartość μ stabilizuje się po 10-14 cyklach na zbliżonym poziomie ($\mu = 0.6$). W obu przypadkach domieszkowania powierzchni stali SW7M wolframem w wyniku mieszania jonowego różnymi dawkami jonów argonu stwierdzono znaczne zmniejszenie współczynnika tarcia μ . Implantacja jonów argonu do próbki wykonanej ze stali nie wywołała istotnych zmian współczynnika tarcia.

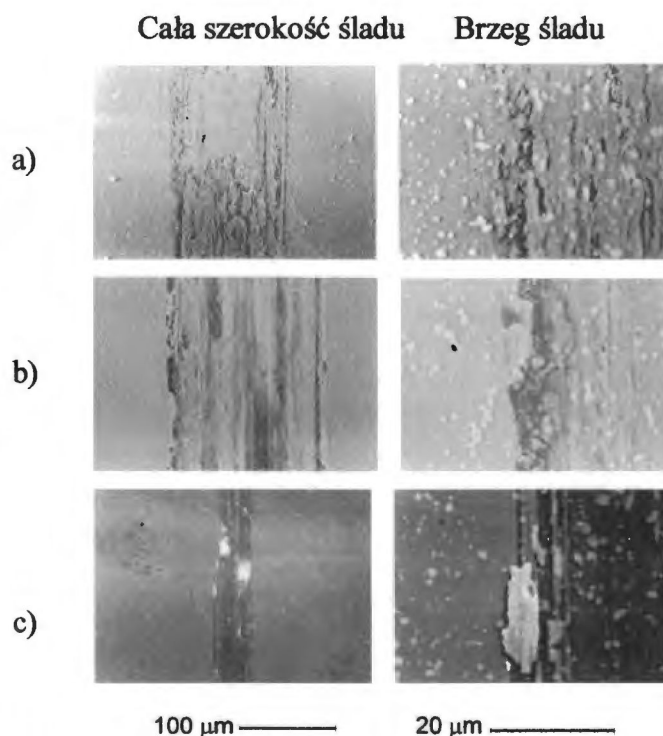
Głębokości śladów zużycia po 20 cyklach tarcia mierzone profilometrem stykowym miały wartości porównywalne dla materiału podłoża oraz dla próbek z mieszanymi jonowo warstwami molibdenu lub krzemu, a także próbek poddanych jedynie implantacji jonami argonu. Najmniejsze wartości maksymalnych głębokości śladów zużycia zaobserwowano dla próbki z warstwą wolframu mieszaną jonami argonu dawką $5 \times 10^{16}\text{ at/cm}^2$. Przykładowe przekroje poprzeczne śladów zużycia przedstawia Rys. 5.2.



Rys. 5.2. Przekroje poprzeczne śladów zużycia po 20 cyklach tarcia. Warunki testu: siła normalna $F_n = 20\text{ N}$, prędkość poślizgu $v_s = 3.34\text{ mm/s}$, przeciwpróbka: kulka stalowa $\phi 6.5\text{ mm}$. Przekroje śladów zużycia zmierzone dla: a) stali SW7M implantowanej jonami argonu dawką $5 \times 10^{16}\text{ jonów/cm}^2$, b) próbki z mieszaną jonowo warstwą molibdenu, c) próbki z mieszaną jonowo warstwą wolframu.

Obserwacje topografii śladów zużycia, zarówno mikroskopem optycznym jak i skaningowym mikroskopem elektronowym, wskazują, że podstawowym mechanizmem zużycia dla badanych próbek jest odrywanie się warstwy wierzchniej materiału. Na Rys. 5.3 przedstawione są zdjęcia SEM śladów zużycia na różnych badanych próbkach.

Zużycie powierzchni próbek oceniane było: stanem powierzchni śladu (gładkość, obecność wbudowanych produktów zużycia, pęknięcia, wyrwania) oraz poprzez pomiar szerokości śladów zużycia. Stwierdzono, że implantacja jonami argonu nie zmienia stopnia uszkodzenia powierzchni w stosunku do materiału wyjściowego stali SW7M. Największe ślady zużycia zaobserwowano dla próbki z mieszaną jonowo warstwą wolframu dla obu dawek argonu (Rys. 5.3c). W trakcie testu warstwa wolframu prawie całkowicie uległa zerwaniu, a produkty zużycia przemieszczone zostały na brzeg śladu. W podobny sposób uszkodzone zostały próbki z mieszanymi jonowo warstwami molibdenu lub krzemu. W obu tych przypadkach szerokości śladów zużycia były znacznie większe niż w przypadku warstwy wolframu (Rys. 5.3b).



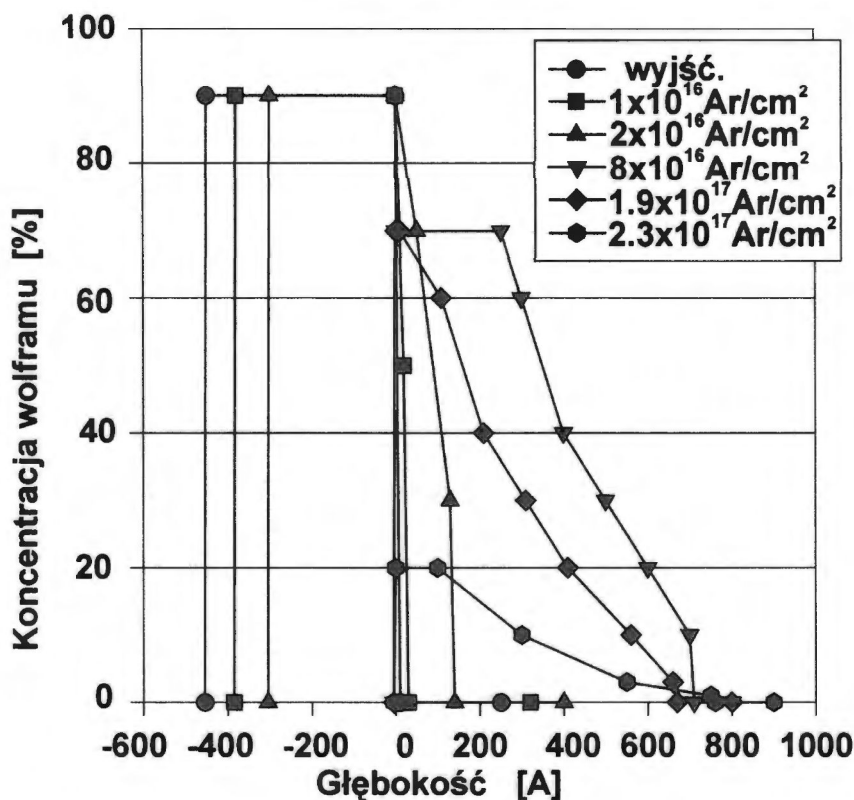
Rys. 5.3. Zdjęcia SEM śladów zużycia po 20 cyklach tarcia. Warunki testu: siła normalna $F_n = 20\text{ N}$, prędkość poślizgu $v_s = 3.34\text{ mm/s}$, przeciwpróbka: kulka stalowa $\phi 6.5\text{ mm}$. Zdjęcia wykonano dla: a) próbki wyjściowej ze stali SW7M, b) próbki z warstwą krzemu mieszaną jonami argonu dawką $1 \times 10^{17}\text{ Ar}^+/\text{cm}^2$, c) próbki z warstwą wolframu mieszaną jonami argonu dawką $1 \times 10^{17}\text{ Ar}^+/\text{cm}^2$.

Na podstawie uzyskane wyniki wstępnych pomiarów własności mikromechanicznych do dalszych badań wybrano warstwy wolframu, jako rokujące największe nadzieje na osiągnięcie zamierzonego celu, czyli wytworzenie odpornych na ścieranie warstw o niskim współczynniku tarcia.

5.4. Dobór parametrów procesu mieszania jonowego

Podstawowym parametrem określającym wydajność procesu mieszania jonowego jest grubość warstwy zmieszanej, a więc standardowa dewiacja rozkładu atomów domieszki. Rozkłady atomów wprowadzonych do podłoża w wyniku procesu mieszania jonowego mierzone były metodą rozpraszania wstecznego jonów helu (Rutherford Backscattering,

RBS). Rozkłady koncentracji atomów wolframu wyznaczone z widm RBS zmierzonych dla próbek mieszanych rosnącymi dawkami jonów argonu przedstawiono na Rys. 5.4.

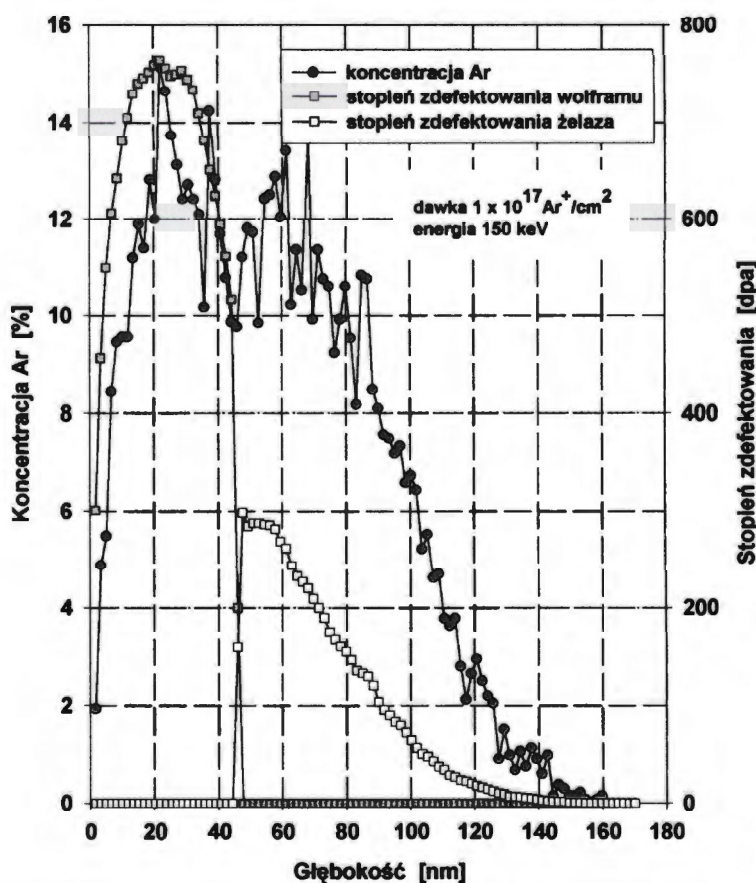


Rys. 5.4. Rozkłady koncentracji atomów wolframu w żelazie po procesie mieszania rosnącymi dawkami argonu.

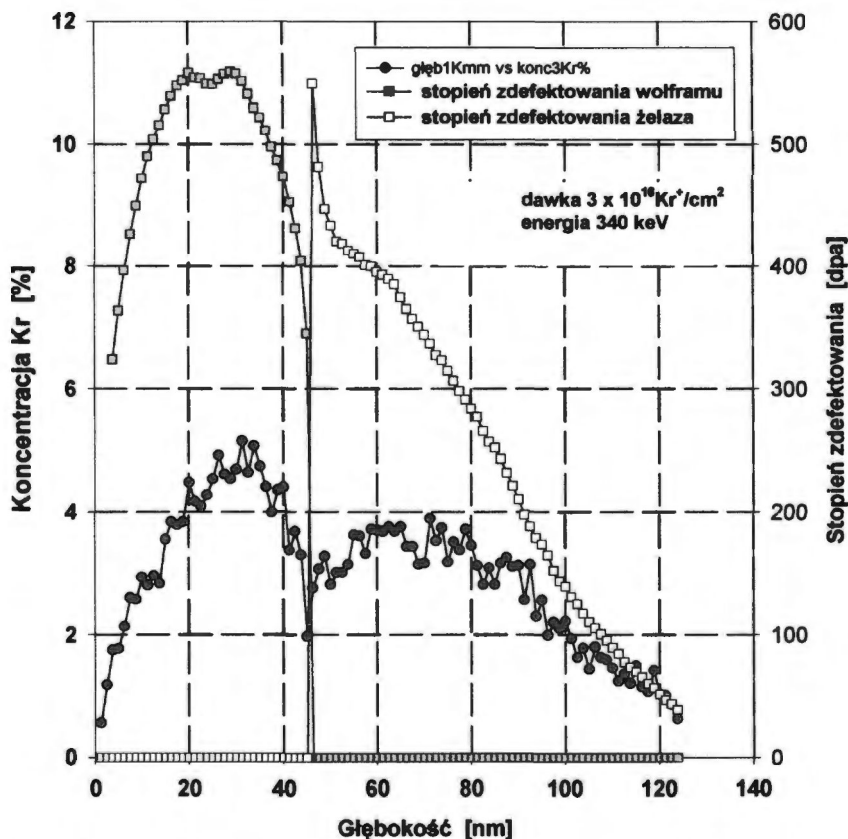
W miarę zwiększania dawki padających jonów następuje poszerzenie się rozkładu wolframu z jednoczesnym zmniejszaniem się grubości jego warstwy na powierzchni materiału podłoża. Warstwa zmieszana o największej grubości została wytworzona po procesie mieszania jonami argonu do dawki 8×10^{16} at/cm². Dalsze zwiększanie dawki powoduje usunięcie z powierzchni próbki warstwy wolframu i zmniejszenie grubości warstwy domieszkowanej w wyniku mieszania jonowego. Efekt ten wynika bezpośrednio z trawienia warstwy wierzchniej materiału padającą wiązką jonów. Przy dawkach jonów na poziomie 1×10^{17} at/cm² koncentracja implantowanych atomów domieszki wynosi około 12 % at. Przy tak wysokiej koncentracji domieszki atomy gazów szlachetnych tworzą zwykle wydzielenia. Tworzenie takich wydzieleni, zwłaszcza w pobliżu granicy warstwa/podłoże, jest niekorzystne z punktu widzenia własności mikromechanicznych materiału. Najprawdopodobniej właśnie tworzenie wydzieleni argonu jest odpowiedzialne za odrywanie się warstwy powierzchniowej obserwowane w testach tribologicznych.

Uzyskane wyniki wskazują, że użycie do mieszania jonowego wiązki jonów argonu nie jest optymalnym wyborem. Maksymalną grubość warstwy zmieszanej otrzymano bowiem przy zbyt wysokich dawkach jonów, co prowadzi do powstawania wydzielań argonu w warstwie wierzchniej. Z tego względu do dalszych procesów mieszania jonowego wybrano wiązkę jonów kryptonu. Wydajność mieszania jonami kryptonu jest ok. 3-krotnie wyższa niż argonu [118], a więc taki sam poziom zmieszania warstwy można uzyskać dla trzykrotnie niższej dawki jonów. Stosowanie wiązki jonów kryptonu pociąga za sobą konieczność zwiększenia energii jonów tak, aby zasięg padających jonów nadal odpowiadał grubości warstwy wolframu. Ostatecznie więc, parametry procesu mieszania jonowego wytypowane do dalszego ciągu badań to: jony kryptonu, energia: 340 keV, dawka: 3×10^{16} at/cm².

Poniższe rysunki przedstawiają wyniki symulacji komputerowej bombardowania jonami argonu (Rys. 5.5) i kryptonu (Rys. 5.6) próbek stali z warstwą wolframu otrzymane przy użyciu programu SRIM. Rysunki przedstawiają profile koncentracji implantowanych jonów oraz rozkłady stopnia zdefektowania materiału próbki.



Rys. 5.5. Rozkład głębokościowy implantowanego argonu i rozkład koncentracji defektów radiacyjnych wywołanych procesem mieszania jonowego. Symulacja komputerowa przy pomocy programu SRIM.



Rys. 5.6. Rozkład głębokościowy implantowanego kryptonu i rozkład koncentracji defektów radiacyjnych wywołanych procesem mieszania jonowego. Symulacja komputerowa przy pomocy programu SRIM.

Porównanie rozkładów koncentracji argonu i kryptonu dla dawek odpowiednio $1 \times 10^{17} \text{at}/\text{cm}^2$ i $3 \times 10^{16} \text{at}/\text{cm}^2$, wskazuje na znacznie mniejszą koncentrację kryptonu (4.8 % at.) w porównaniu z argonem (15 % at.). Stosowanie wiązki jonów kryptonu powinno więc w znaczny stopniu wyeliminować niekorzystny proces tworzenia wydzieleń gazowych. Z drugiej strony koncentracja defektów radiacyjnych na granicy warstwa/podłoże wynosi dla zarówno dla argonu jak i kryptonu ok. 360 dpa, co zapewnia zbliżony stopień mieszania jonowego.

Kolejnym parametrem procesu mieszania jonowego jest temperatura procesu. W miarę wzrostu temperatury procesu mieszania jonowego wzrasta prawdopodobieństwo rekrytalizacji warstwy. Według danych literaturowych [119] w zakresie temperatur 250-450°C, w czasie procesu wygrzewania nie ulega zmianom struktura, zarówno materiału podłoża (SW7M) jak i wolframu. Natomiast w przypadku mieszania jonowego podwyższenie temperatury procesu może wywołać wzmożoną dyfuzję wybitych atomów, spowodować

segregację pierwiastków czyli przyspieszyć procesy tworzenia faz oraz zwiększyć ruchliwość atomów w pozycjach sieciowych, co także ułatwi ich przemieszczenia i powstawanie nowych faz. Ponadto przypuszcza się iż zarówno podwyższenie temperatury procesu mieszania jak i wygrzewanie następujące po bombardowaniu w temperaturze 20°C mogą wywołać pewną relaksację naprężeń własnych materiału oraz naprężeń wprowadzonych na wskutek nałożenia warstwy i jej modyfikacji.

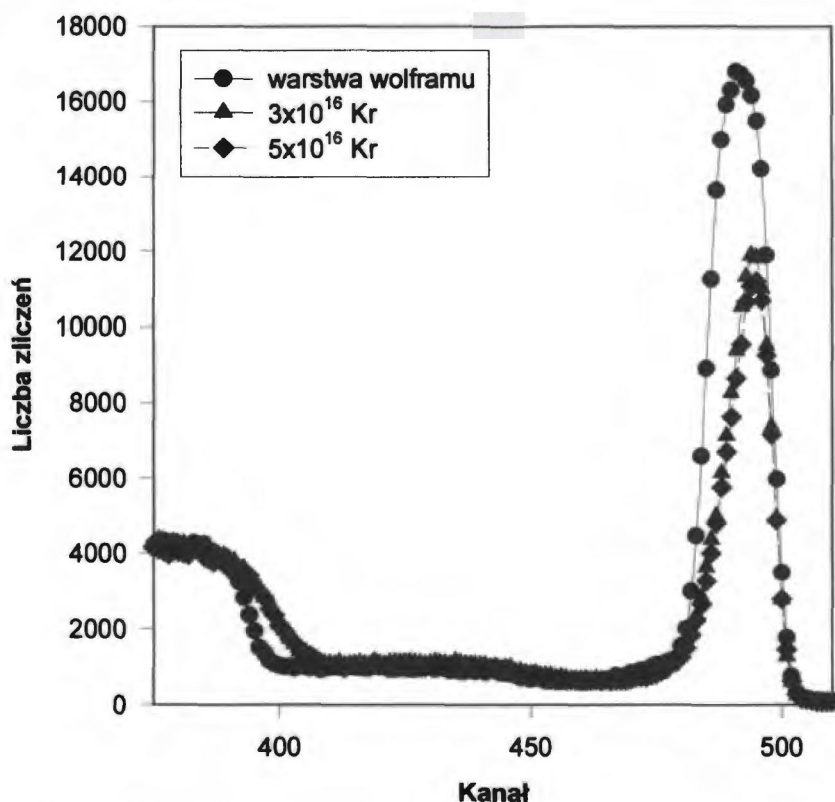
W celu zbadania wpływu temperatury na proces mieszania jonowego oraz na właściwości tribologiczne modyfikowanej powierzchni materiału próbek proces bombardowania jonami kryptonu został przeprowadzony w temperaturach: 250°C, 350°C i 450°C. Część próbek mieszanych w temperaturze pokojowej została wygrzana w tych samych temperaturach, w których były przeprowadzone procesy mieszania jonowego.

6. Badania strukturalne

W rozdziale przedstawione są wyniki badań pozwalających na określenie rodzajów pierwiastków na badanych powierzchniach próbek, wyznaczenie ich rozkładów koncentracji (RBS, AES) a także określenie własności strukturalnych warstwy wierzchniej (GXR, CEMS).

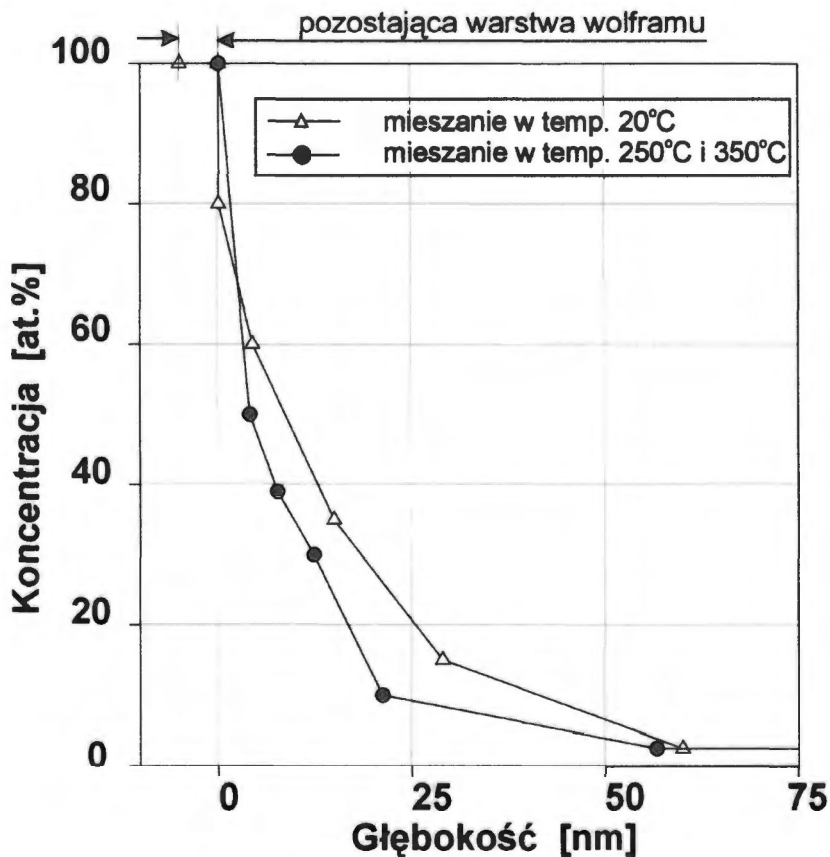
6.1. Wyniki badań rozkładów atomów domieszki

Doświadczalne wyznaczenie profili koncentracji wybranych pierwiastków na powierzchni badanych próbek wykonane zostało przy użyciu metody rozpraszania wstecznego (RBS) wykorzystującej wiązkę jonów helu o energii 2 MeV. Typowe widma energetyczne rozproszonych wstecznie jonów zarejestrowane dla próbki z warstwą wolframu o grubości 45 nm przedstawia Rys. 6.1.



Rys. 6.1. Widma RBS dla próbki z warstwą wolframu o grubości 45 nm przed i po bombardowaniu jonami kryptonu.

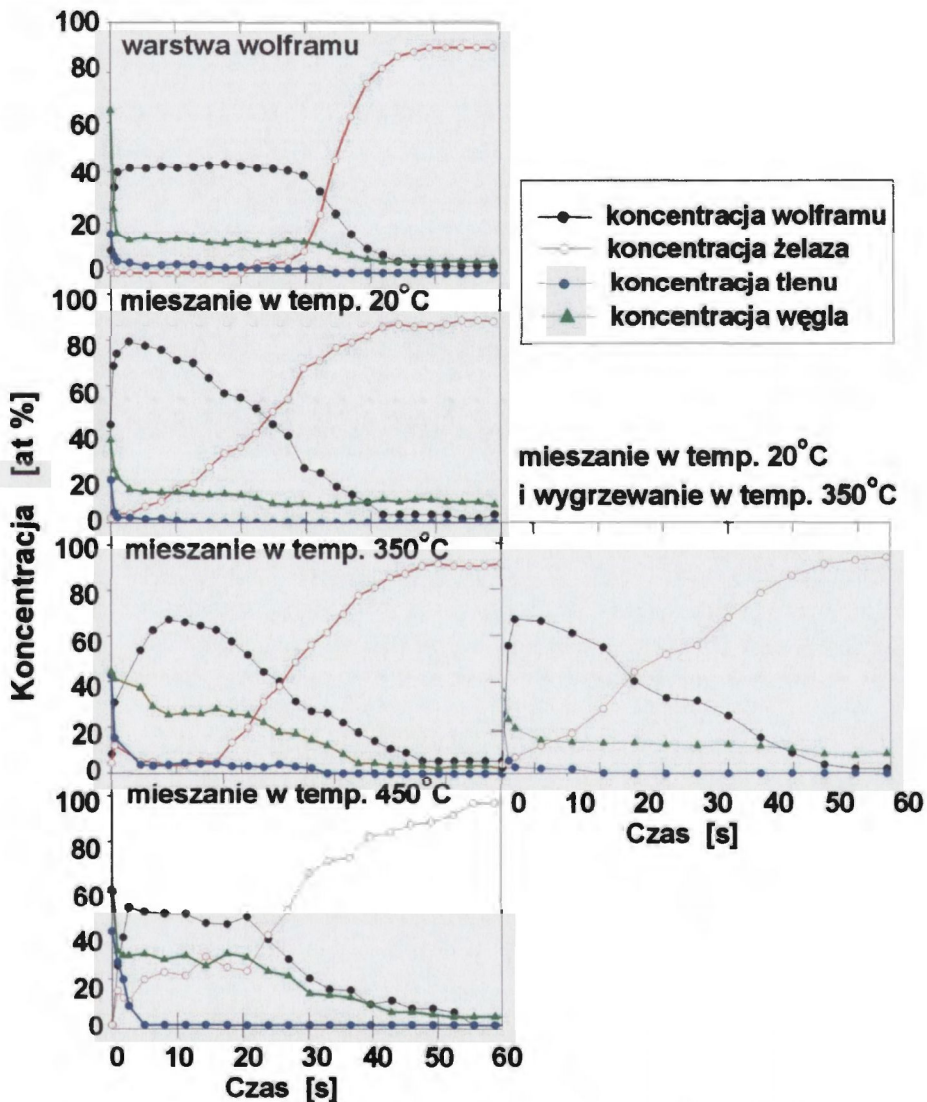
Fragment widma poniżej kanału 400 odpowiada rozpraszaniu na atomach żelaza, natomiast pik z maksimum dla kanału 480 związany jest z atomami wolframu. Sygnał w pobliżu kanału 450 pochodzi od cięższych od żelaza składników stopowych stali SW7M. Nachylenie tylnego (niskoenergetycznego) zbocza pików wolframu i frontu żelaza pojawiające się w próbkach poddanych procesowi mieszania jonowego świadczy o przemieszaniu warstwy wolframu i podłoża stalowego. Wyznaczone z widm RBS profile rozkładów głębokościowych wolframu dla próbek przed i po procesie mieszania jonowego przedstawia Rys.6.2. Proces mieszania wykonano jonami Kr o energii 340 keV, dawką 3×10^{16} at.Kr/cm². Temperatura procesu wynosiła 20°C, 250°C lub 350°C.



Rys. 6.2. Profile rozkładu atomów wolframu w próbkach mieszanych w temperaturze 20°C lub 350°C. Wyniki wskazują na częściową segregację wolframu z warstwy mieszanej.

Maksymalna głębokość domieszki wynosi 50–60 nm od granicy wolfram/żelazo odpowiednio dla dawki 3 i 5×10^{16} jonów/cm². Dla mniejszej dawki jonów kryptonu na powierzchni próbki pozostaje warstwa wolframu o grubości kilkunastu nanometrów.

Metoda RBS umożliwia nieniszczący pomiar rozkładów głębokościowych atomów, co jest jej ogromną zaletą w przypadku próbek przewidzianych do dalszych badań. Ma ona jednak kilka ograniczeń do których należą: niewielka głębokościowa zdolność rozdzielcza i mała czułość dla pierwiastków o małej masie. W celu uzyskania bardziej szczegółowych informacji o rozkładach atomów w badanych próbkach wykonano serię pomiarów rozkładów metodą AES. W pomiarach tych następuje zniszczenie próbki (wynikające z trawienia jonowego warstwy badanej). Wyznaczone metodą AES profile koncentracji wolframu, żelaza, tlenu i węgla przedstawia Rys.6.3.



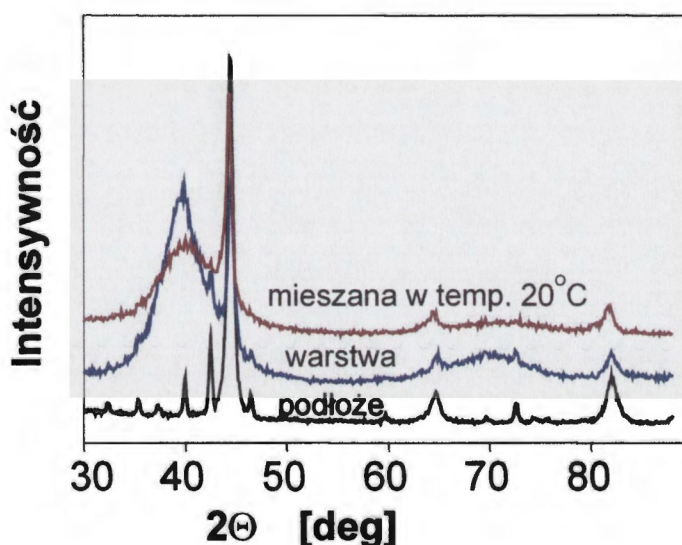
Rys. 6.3. Profile koncentracji atomów wolframu, żelaza, węgla i tlenu na powierzchni próbek: z warstwą wolframu grubości ok. 45 nm, mieszanych w temperaturze 20°C, 250 i 350°C oraz mieszanej w temperaturze pokojowej a następnie wygrzewanej w temperaturze 350°C.

Dla próbki z napyłoną warstwą wolframu do głębokości 45 nm detektowane są tylko atomy wolframu (ponad 80% koncentracji), pozostałe 20% liczby atomów to tlen i węgiel. Na głębokości ponad 45 nm od powierzchni próbki obserwowane są przede wszystkim atomy żelaza, ich koncentracja przekracza 90%. Obecność wolframu na dużych głębokościach wynika z faktu, że pierwiastek ten jest jednym ze składników stopowych stali SW7M. Na skutek mieszania jonami kryptonu profil koncentracji wolframu zmienia kształt; obniża się maksymalna koncentracja i powiększa szerokość interfejsu pomiędzy warstwą a podłożem. Już dla próbki mieszanej w temperaturze 20°C następuje całkowite wymieszanie warstwy wolframu z podłożem na co wskazuje obecność atomów żelaza na powierzchni próbki. Podwyższenie temperatury mieszania do 250°C powoduje wzrost koncentracji węgla i tlenu na powierzchni próbki. Po mieszanii jonowym przeprowadzonym w temperaturze 450°C następuje jakościowa zmiana kształtu rozkładów atomów. Obserwuje się prawie płaskie rozkłady wolframu i węgla, co sugeruje powstawanie związku chemicznego, najprawdopodobniej węglika wolframu. Skład warstwy (ok. 55 % W i 30 % Fe) odpowiada proporcji wolframu do węgla równej 2:1, co sugeruje fazę W_2C . Zwiększenie temperatury mieszania jonowego nie wpływa znacząco na grubość warstwy mieszanej. Wygrzewanie próbki mieszanej w temperaturze 20°C w 350°C i 450°C nie powoduje znaczących zmian rozkładów atomów W, Fe, C i O w stosunku do próbki mieszanej jonowo w temperaturze pokojowej.

Interesującym efektem obserwowanym w wynikach AES jest zaskakujący wzrost koncentracji węgla w warstwach wolframu. Obecność węgla w warstwach implantowanych lub mieszanych zwykle przypisuje się zanieczyszczeniom próżni (ściślej rozkładowi par oleju na powierzchni bombardowanej jonowo próbki). Koncentracja węgla w warstwach wolframu nałożonych na stal SW7M jest jednak wielokrotnie wyższa, niż typowy poziom zanieczyszczenia węglem w implantatorze Balzers. Dla przykładu zawartość węgla w wielowarstwach Fe/W nałożonych na płytki krzemowe i mieszanych jonowo wysokimi dawkami argonu wynosi zwykle 2-5 %. Wydaje się zatem, że obecność węgla w warstwach wolframu należy wytłumaczyć raczej migracją węgla z podłoża (stali SW7M zawierającej ok. 0.9 % C). Siłą napędową tej migracji może być obniżenie energii swobodnej układu wynikające z tworzenia węglika wolframu. Wydyfundowanie węgla z warstwy wierzchniej stali ferrytycznej do warstwy nałożonej na powierzchnię stali jest znanym efektem, badanym szczególnie w przypadkach łączenia dwóch różnych materiałów, np. stali ze stopami Cr-Mo lub spoiwami zawierającym wolfram [120-122].

6.2. Wyniki badań strukturalnych

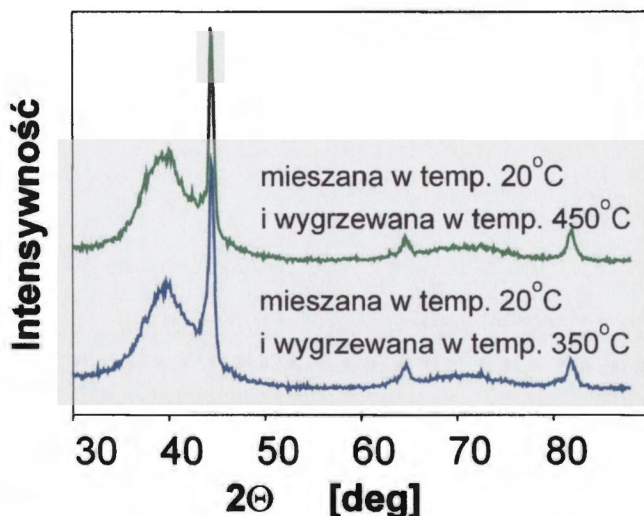
Właściwości strukturalne warstw mieszanych analizowane były przy użyciu metody GXRD (Grazing incidence X-Ray Diffraction). Do pomiarów stosowano dyfraktometr firmy Siemens D5000, wykorzystujący promieniowanie Cu-K α padające pod kątem 1° co odpowiada grubości warstwy analizowanej ok. 100 nm. Wyniki pomiarów metodą GXRD dla materiału podłoża, z warstwą 45 nm wolframu na podłożu oraz z warstwą bombardowaną jonami kryptonu w temperaturze 20°C przedstawia Rys. 6.4.



Rys. 6.4. Widma GXRD dla materiału podłoża, z warstwą 45 nm wolframu na podłożu SW7M oraz z warstwą bombardowaną jonami kryptonu w temperaturze 20°C.

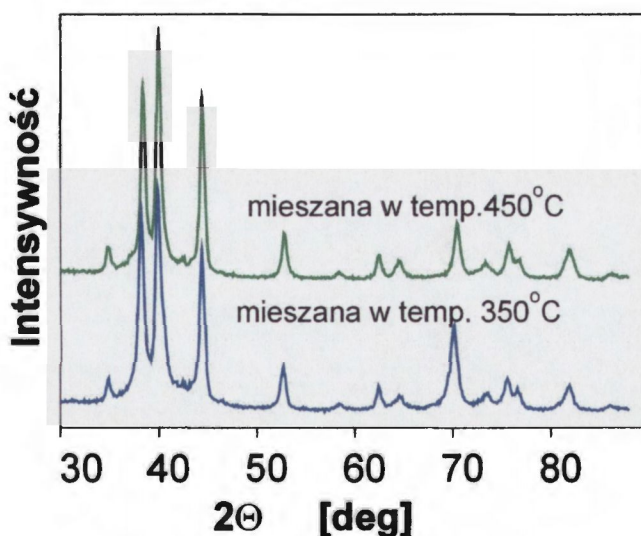
W podłożu (stali SW7M) można wyodrębnić obecność krystalicznego żelaza *bcc* i węglika Fe₃Mo₃C. Nałożenie warstwy wolframu powoduje powstanie szerokiego piku, przypisywanego utworzeniu amorficznej fazy wolframu. Zaobserwowane także uprzednio piki podłoża po nałożeniu warstwy wolframu są mniej intensywne. Bombardowanie jonami kryptonu warstwy wolframu nie wywołuje istotnych zmian w obserwowanym spektrum. Obniża się jedynie intensywność piku związanego z strukturą amorficzną. Jest to prawdopodobnie związane ze zmniejszeniem się grubości warstwy wolframu na powierzchni próbki. Znacznemu osłabieniu ulegają też piki charakterystyczne dla węglika Fe₃Mo₃C.

Rysunek 6.5 przedstawia widma GXRD próbek z warstwą wolframu, mieszanych jonami kryptonu a następnie wygrzewanych w temperaturze 350°C lub 450°C.



Rys. 6.5. Widma GXRD próbek z warstwą wolframu, mieszanych jonami kryptonu i wygrzewanych w temperaturze 350°C i 450°C.

Wygrzewanie warstw mieszanych w temperaturze 20°C nie wnosi żadnych istotnych zmian w strukturze materiału próbek w porównaniu do struktury próbki mieszanej w temperaturze pokojowej. Całkowicie odmienną strukturę otrzymano wtedy, gdy proces mieszania jonowego przeprowadzono w wyższych temperaturach, 350°C lub 450°C. Wyniki analiz metodą GXRD przedstawia Rys. 6.6.

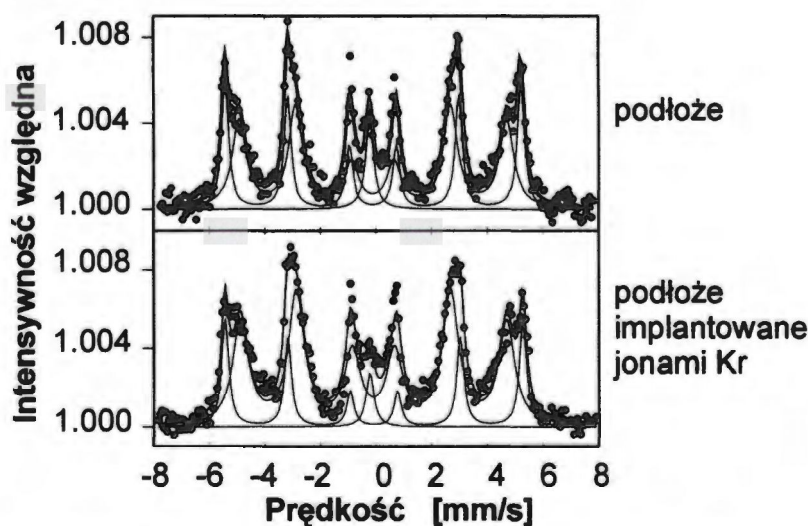


Rys. 6.6. Widma GXRD zmierzone dla próbek z warstwą wolframu, mieszanych w temperaturze 350°C i 450°C.

W obrazach widm (Rys.6.6) zmierzonych dla próbek mieszanych w podwyższonych temperaturach w miejsce szerokiego pojedynczego piku pojawiają się wąskie piki dyfrakcyjne, wskazujące na utworzenie nowej fazy krystalicznej. Parametry tej fazy odpowiadają węglikowi wolframu W_2C nie można też wykluczyć fazy międzymetalicznej Fe_7W_6 . Prezentowane wcześniej wyniki badań metodą AES sugerują że ze względu na koncentracje pierwiastków wolframu i węgla w warstwie mieszanej, najbardziej prawdopodobnym wyjaśnieniem otrzymanych wyników jest powstawanie węglika wolframu W_2C .

6.3. Analiza CEMS

Widma otrzymane metodą CEMS dla kolejnych próbek: podłoża (stali SW7M), podłoża bombardowanego jonami kryptonu, próbek z warstwą mieszaną w różnych temperaturach i wygrzewanych są przedstawione na Rys.6.7 i Rys.6.8.



Rys. 6.7. Widma CEMS zarejestrowane dla materiału podłoża i podłoża bombardowanego jonami kryptonu o energii 340 keV, dawką $3 \times 10^{16} \text{ at. Kr/cm}^2$.

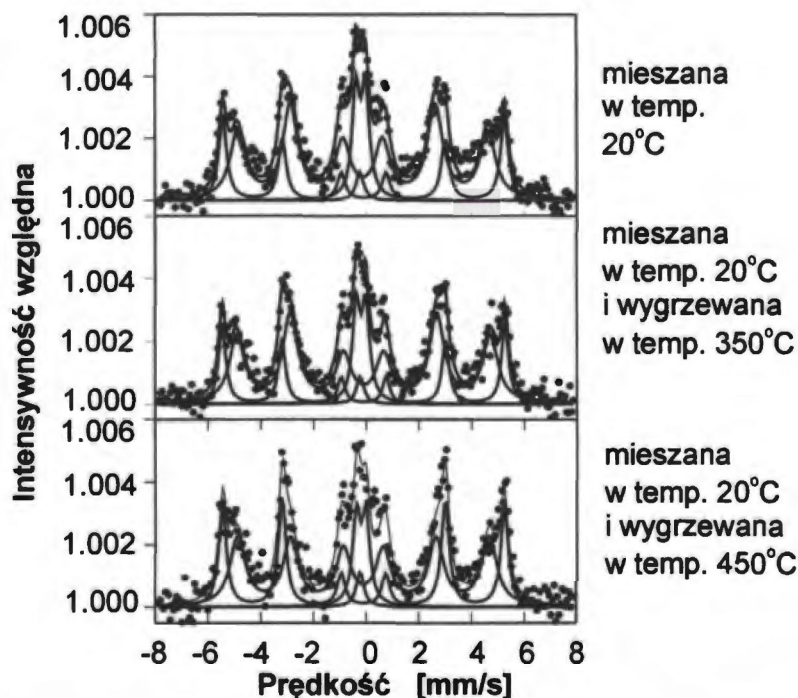
W widmie podłoża wyodrębnia się trzy podstawowe linie spektralne:

- sekstet Zeemana, charakterystyczny dla fazy α -Fe,
- sekstet Zeemana z obniżonym polem nadsubtelnym i poszerzonymi liniami,
- pojedyncza linia charakterystyczna dla faz paramagnetycznych.

Druga i trzecia składowa widm CEMS najprawdopodobniej związane są z fazami stopowymi występującymi w stali np. $\text{Fe}_3\text{Mo}_3\text{C}$ i węglkiem żelaza.

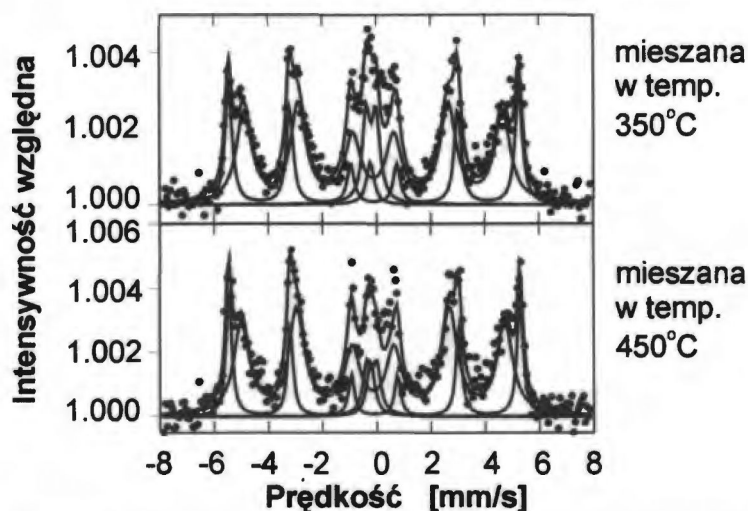
W celu określenia wpływu bombardowania jonami kryptonu na zmiany strukturalne zachodzące w materiale podłoża i odróżnienia ich od efektów wywołanych mieszaniem jonowym, zbadano także wyjściową próbkę stalową bombardowaną jonami kryptonu o energii i dawce identycznej jak w przypadku warstw mieszanych, tj. $3 \times 10^{16} \text{at.Kr/cm}^2$, 340 keV. W wyniku bombardowania niewielkiej zmianie uległy proporcje względnej intensywności składowych magnetycznej o szerokich liniach i paramagnetycznej. Zmniejszenie intensywności, a więc udziału, fazy paramagnetycznej można przypisać rozmyciu granicy ziaren na skutek bombardowania jonami. W rezultacie pewna część atomów żelaza ulega przemieszczeniu z ubogich w żelazo wydzieleni (faza paramagnetyczna) do faz bogatszych w żelazo (faza magnetyczna).

Mieszanie jonowe jonami kryptonu warstwy wolframu powoduje powstanie nowej fazy paramagnetycznej, widocznej na Rys.6.8 jako dublet kwadrupolowy. Wygrzewanie w temperaturach 350°C i 450°C próbek mieszanych w temperaturze pokojowej nie powoduje istotnych zmian w widmach CEMS.



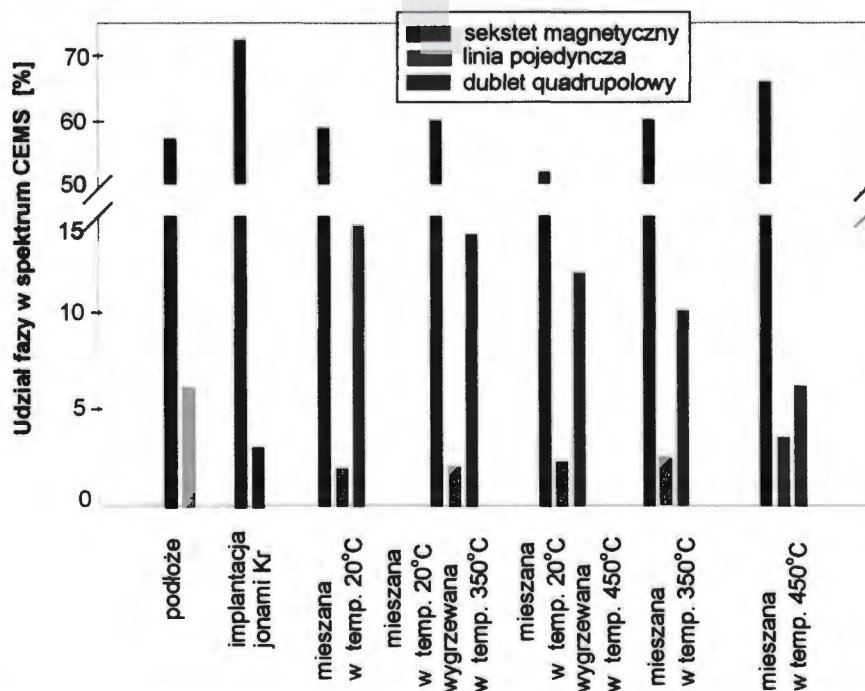
Rys. 6.8. Widma CEMS dla próbek z warstwą wolframu mieszaną w temperaturze 20°C oraz próbek mieszanych jonowo w temperaturze pokojowej i wygrzewanych w temperaturach 350°C i 450°C .

Istotniejsze zmiany obserwuje się w widmach CEMS próbek mieszanych jonowo w podwyższonych temperaturach: 350°C i 450°C (Rys. 6.9). Najwyraźniejszym efektem jest znaczne obniżenie intensywności składowej widma związanej z nową fazą paramagnetyczną.



Rys.6.9. Widma CEMS dla próbek z warstwą wolframu mieszana jonowo w temperaturach: 350°C i 450°C.

Zestawienie procentowego udziału poszczególnych faz w zależności od rodzaju próbki i parametrów procesu mieszania przedstawia Rys.6.10.



Rys. 6.10. Procentowy udział poszczególnych faz materiału podłoża, podłoża implantowanego jonami kryptonu, mieszanej warstwy wolframu w temperaturze 20°C, wygrzewanych i mieszanych w temperaturach 350°C i 450°C.

Metody badań strukturalnych stosowane w niniejszej pracy charakteryzują się różnymi rozmiarami obszarów, z których zbierana jest informacja o strukturze. Metoda GXRД zbiera informację z relatywnie dużej objętości materiału, natomiast metoda CEMS jest czuła na najbliższe sąsiedztwo atomów żelaza. Kombinacja obu metod pozwala zatem na uzyskanie dodatkowej informacji o powstającej fazie.

Pomiary metodą CEMS wskazują, że w próbkach z warstwą wolframu mieszaną jonowo w temperaturze 20°C powstaje nowa faza odpowiadająca dubletowi kwadrupolowemu. Ponieważ dublet ten nie występuje w widmach CEMS zmierzonych dla materiału wyjściowego, nie pojawia się również po bombardowaniu próbki jonami kryptonu, należy niewątpliwie przypisać go do fazy powstającej w wyniku mieszania jonowego. Dublet kwadrupolowy charakterystyczny jest dla niesymetrycznego otoczenia atomów żelaza, a więc struktury często obserwowanej w fazach amorficznych [123]. Efekt powstawania amorficznej warstwy w tworzonych mechanicznie stopach Fe/W a następnie rekrytalizacji nowych faz był obserwowanych również metodą XRD [124]. Najważniejszym argumentem, świadczącym o amorficznej strukturze warstwy mieszanej jonowo w niskich temperaturach jest jednak brak nowych refleksów w widmach GXRД; świadczy to jednoznacznie o brak dalekiego uporządkowania w nowej fazie Fe-W, a więc o jej strukturze amorficznej.

Podwyższenie temperatury mieszania jonowego powoduje, że w widmach GXRД pojawiają się wąskie piki, które mogą być przypisane do fazy W_2C [125]. W widmach CEMS natomiast nadal obserwuje się dublet kwadrupolowy, przypisany uprzednio amorficznej fazie żelazo-wolfram. Dane te pozwalają z dużym prawdopodobieństwem opisać strukturę warstw mieszanych jonowo w podwyższonych temperaturach. I tak, warstwy mieszane w wyższych temperaturach zawierają dwie główne składowe:

- krystaliczną fazę węgliku wolframu W_2C ,
- fazę amorficzną Fe-W.

Wzrost temperatury mieszania jonowego zwiększa udział procentowy fazy krystalicznej. Faza amorficzna Fe-W jest bardzo odporna na wygrzewanie; wyniki pomiarów wskazują, że faza ta jest stabilna do temperatury wygrzewania co najmniej 450°C.

Przedstawione w rozdziale 6 wyniki badań strukturalnych opublikowane zostały w pracach I, VI.

7. Wyniki badań tribologicznych

7.1 Badania metodą „kula-powierzchnia-płaska”

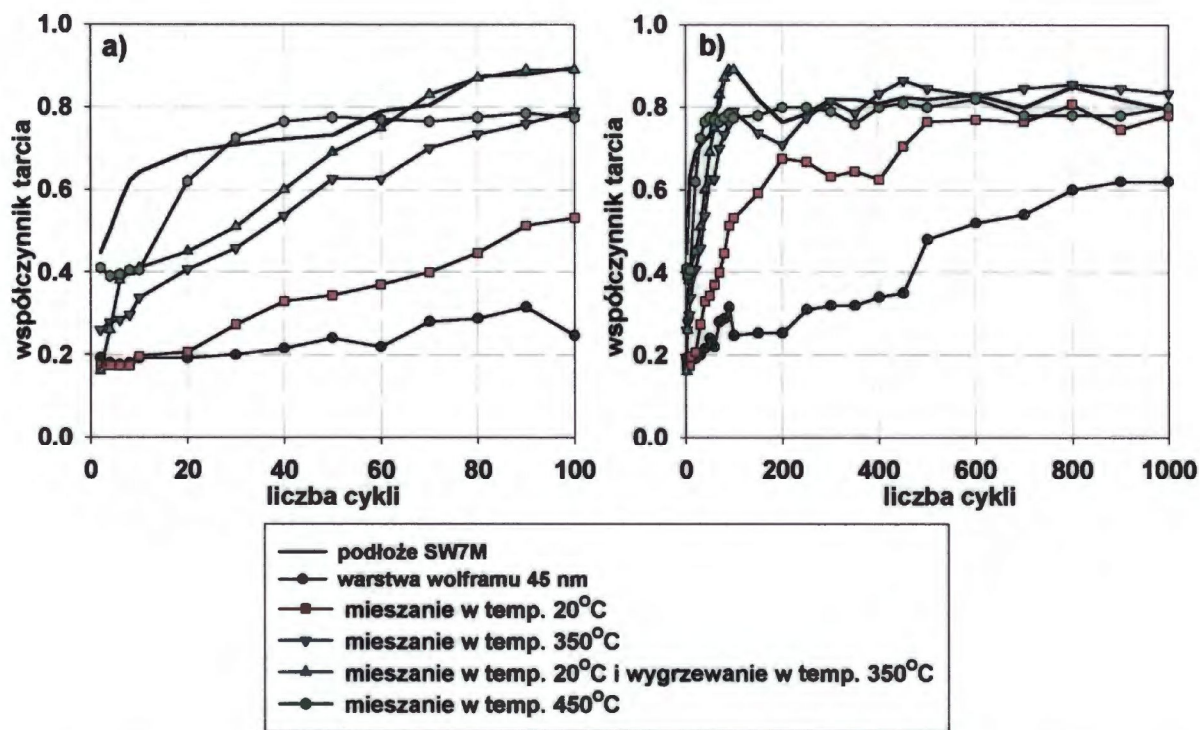
Pomiary własności tribologicznych zostały przeprowadzone przy użyciu tribotestera opisanego w rozdziale 4.4.

Współczynnik tarcia materiałów badanych w układzie trącym „kula-powierzchnia płaska”

W pierwszym etapie badań wykonane zostały testy o małej liczbie cykli – 20, tj 40 przejść kulką stalową po próbce, których wyniki współczynników tarcia oraz profile poprzeczne śladów zużycia przedstawiono w rozdziale 5.3. Zużycie próbek było bardzo małe i zaobserwowano jedynie bardzo drobne mikrozarysowania na powierzchni śladów zużycia. Wybrane do dalszych badań próbki z warstwą wolframu zostały poddane testom tribologicznym trwającym 100, 500 i 1000 cykli. Średnie wartości współczynnika tarcia wyznaczone z 10 pomiarów przeprowadzonych dla każdej próbki przedstawia Rys.7.1.

Odniesieniem do otrzymanych wyników dla warstw mieszanych jest materiał podłoża stal SW7M. Po około 100 cyklach tarcia (Rys.7.1a) wartość współczynnika tarcia kulki stalowej po stali SW7M ustaliła się na poziomie $\mu \approx 0.85$ i pozostała niezmienna do końca testu (Rys.7.1b). Wzrost współczynnika tarcia zachodził także dla pozostałych próbek, przy czym najmniejsze wartości otrzymane były dla próbki z warstwą wolframu ($\mu \approx 0.3$) i mieszanej w temperaturze 20°C (powolny wzrost współczynnika tarcia od 0.2 do 0.55). Mieszanie jonowe warstwy wolframu w wyższych temperaturach (350°C i 450°C) a także wygrzewanie nie wywołały znaczącego obniżenia współczynnika tarcia w stosunku do wartości uzyskanych dla stali SW7M. Jego wzrost nie był tak szybki, ale końcowe wartości współczynnika tarcia były zbliżone do otrzymanych dla stali; dla próbki mieszanej w temperaturze 350°C - $\mu \approx 0.78$, dla próbki mieszanej w temperaturze 450°C - $\mu \approx 0.75$, wygrzewanej w 350°C - $\mu \approx 0.85$.

W czasie długotrwałego tarcia (Rys.7.1b) współczynnik tarcia dla wszystkich próbek wzrastał do wartości zbliżonej do wartości otrzymanej dla materiału podłoża (dla próbki z warstwą wolframu zachodziło to po ponad 1000 cyklach testu).

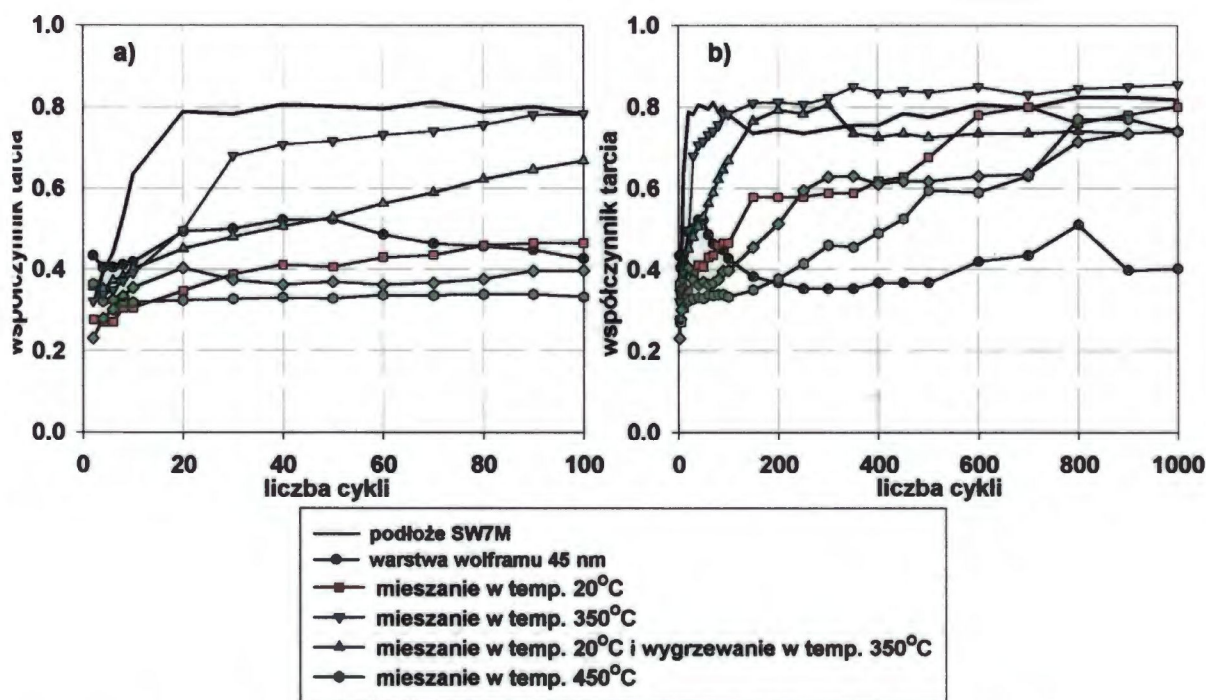


Rys. 7.1. Zmiany średnich wartości współczynnika tarcia w funkcji liczby cykli wyznaczone dla próbek z warstwa wolframu mieszanych jonami kryptonu, w układzie trącym z kulką stalową ϕ 6.5mm, a) w zakresie do 100 cykli procesu tarcia, b) w zakresie do 1000 cykli procesu tarcia.

Analogiczne testy tarciove przeprowadzone zostały z użyciem kulki ceramicznej Al_2O_3 o średnicy jednakowej jak stosowanej uprzednio kulki stalowej ($\phi=6.5\text{mm}$). Zmiany średnich współczynników tarcia (z 10 pomiarów) w funkcji liczby cykli dla materiału podłoża z warstwą i modyfikowanych jonowo przedstawia Rys.7.2.

W porównaniu z bardzo szybkim wzrostem wartości współczynnika tarcia zaobserwowanym dla próbki ze stali dla pozostałych próbek w zakresie 100 cykli tarcia nastąpiło ustalenie wartości współczynnika tarcia na zdecydowanie niższym poziomie ($\mu \approx 0.3-0.4$). Pewnym odstępstwem od tej reguły jest przebieg zmian dla próbki wygrzewanej w 350°C (Rys.7.2a) gdzie obserwuje się powolny wzrost współczynnika tarcia do wartości 0.65. Znaczne zróżnicowanie wykresów współczynnika tarcia i jego ustalonych wartości nastąpiło w dalszej fazie tarcia kulką ceramiczną (Rys.7.2b). Wzrost współczynnika tarcia dla próbek: mieszanej w temperaturze 20°C i 450°C oraz wygrzewanych następował aż do końca testu. W efekcie końcowe wartości μ dla tych próbek są porównywalne z wynikami uzyskanymi dla próbki ze stali SW7M. Dwa rodzaje próbek: z warstwą wolframu i mieszana w temperaturze 350°C

zachowały ponad dwa razy niższą wartość μ (w stosunku do stali SW7M) aż do 1000 cykli tarcia.



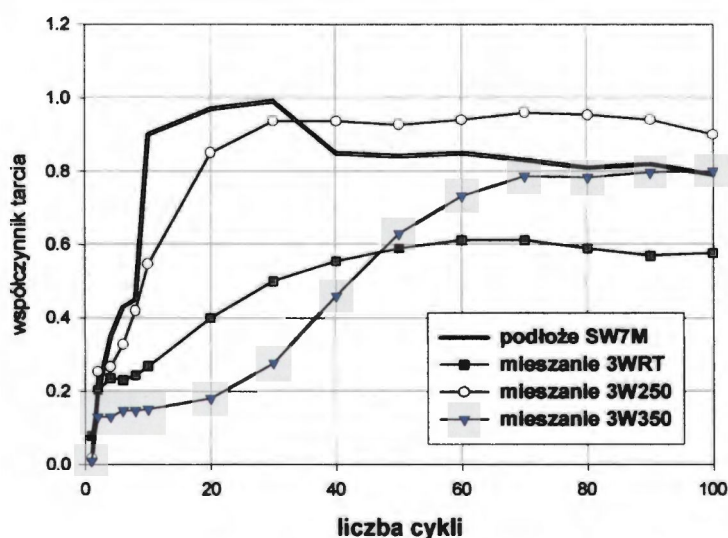
Rys. 7.2. Zmiany średnich wartości współczynnika tarcia w funkcji liczby cykli wyznaczone dla próbek z warstwą wolframu mieszanych jonami kryptonu, w układzie trącym z kulką stalową ceramiczną Al_2O_3 ϕ 6.5mm. a) w zakresie do 100 cykli procesu tarcia, b) w zakresie do 1000 cykli procesu tarcia.

Porównując odpowiednie zmiany współczynnika tarcia otrzymane w wyniku tarcia z użyciem kulki stalowej i szafirowej o jednakowych wymiarach i przy identycznym obciążeniu F_n można stwierdzić, iż w zakresie do 100 cykli testy z kulką stalową jako przeciwpróbką lepiej różnicują otrzymane wyniki. Natomiast w długotrwałych testach (ponad 200 cykli tarcia) lepsze rozróżnienie wyników otrzymywane było przy użyciu kulki ceramicznej. Dla obu przypadków ustalona wartość współczynnika tarcia dla próbki odniesienia (stal SW7M) jest prawie jednakowa i wynosi $\mu \approx 0.85$.

Zasadnicze zmiany współczynnika tarcia obserwuje się dla próbek mieszanych w wyższych temperaturach. Współczynnik tarcia w parze trącej z kulką stalową jest porównywalny lub nieznacznie większy od współczynnika tarcia dla stali. Przy użyciu kulek szafirowych te same próbki wykazują dwukrotnie mniejsze wartości współczynnika tarcia zwłaszcza w zakresie do 100 cykli tarcia. Różnice w uszeregowaniu wyników

współczynników tarcia w zależności od stosowanego materiału przeciwpróbki (kulki) są wynikiem różnych procesów tarciovych dominujących w parach trących metal-metal i ceramika-metal [126-128].

W przypadku, gdy przeciwpróbką w parze trącej była kulka o średnicy 6.5 mm nastąpiło przekroczenie dopuszczalnych nacisków hertzowskich o około 13% (Rozdz. 5.2) [117]. Aby ocenić zachowania par trących w warunkach, gdy wartości nacisków są poniżej wartości dopuszczalnych naprężeń dociskowych, wykonano badania z użyciem kulki stalowej o średnicy 14.3 mm. Rysunek 7.3 przedstawia zmiany współczynnika tarcia w funkcji liczby cykli przy użyciu jako przeciwpróbki kulki stalowej o średnicy 14.3 mm.

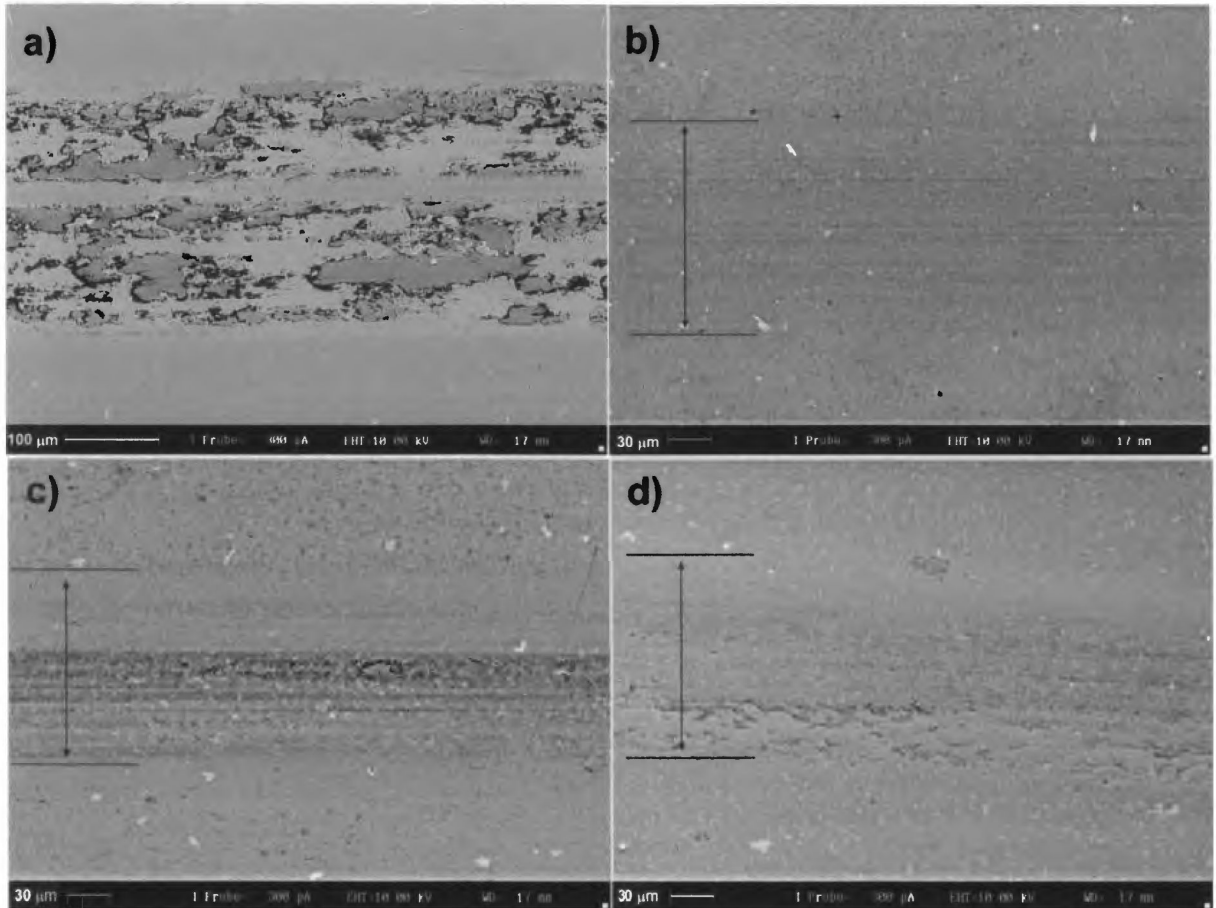


Rys. 7.3. Zmiany średnich wartości współczynników tarcia w funkcji liczby cykli przy użyciu jako przeciwpróbki kulki stalowej o średnicy 14.3 mm, przy obciążeniu siłą $F_n=20N$.

Pomimo, że obliczeniowe naprężenia Hertza są mniejsze o około 30% w stosunku do naprężeń dopuszczalnych otrzymane wartości współczynnika tarcia są większe od odpowiadających im wyników uzyskanych dla kulki ϕ 6.5 mm. Jednocześnie ich zróżnicowanie nie jest tak wyraźne jak w przypadku stosowania kulki o mniejszej średnicy. Ponieważ jedynym zmienionym parametrem testu była średnica przeciwpróbki wynik ten wskazuje na duży wpływ powierzchni pola styku na właściwości tribologiczne badanej pary trącej, a więc na dominację adhezyjnego mechanizmu tarcia.

Zużycie materiałów badanych w układzie trącym „kula-powierzchnia płaska”

Zaobserwowano bardzo istotne zmiany topografii śladów zużycia w zależności od rodzaju próbki jak i materiału przeciwpróbki. Rysunek 7.4 przedstawia obrazy uzyskane ze skaningowego mikroskopu elektronowego (SEM). Są to ślady zużycia wykonane kulką stalową.

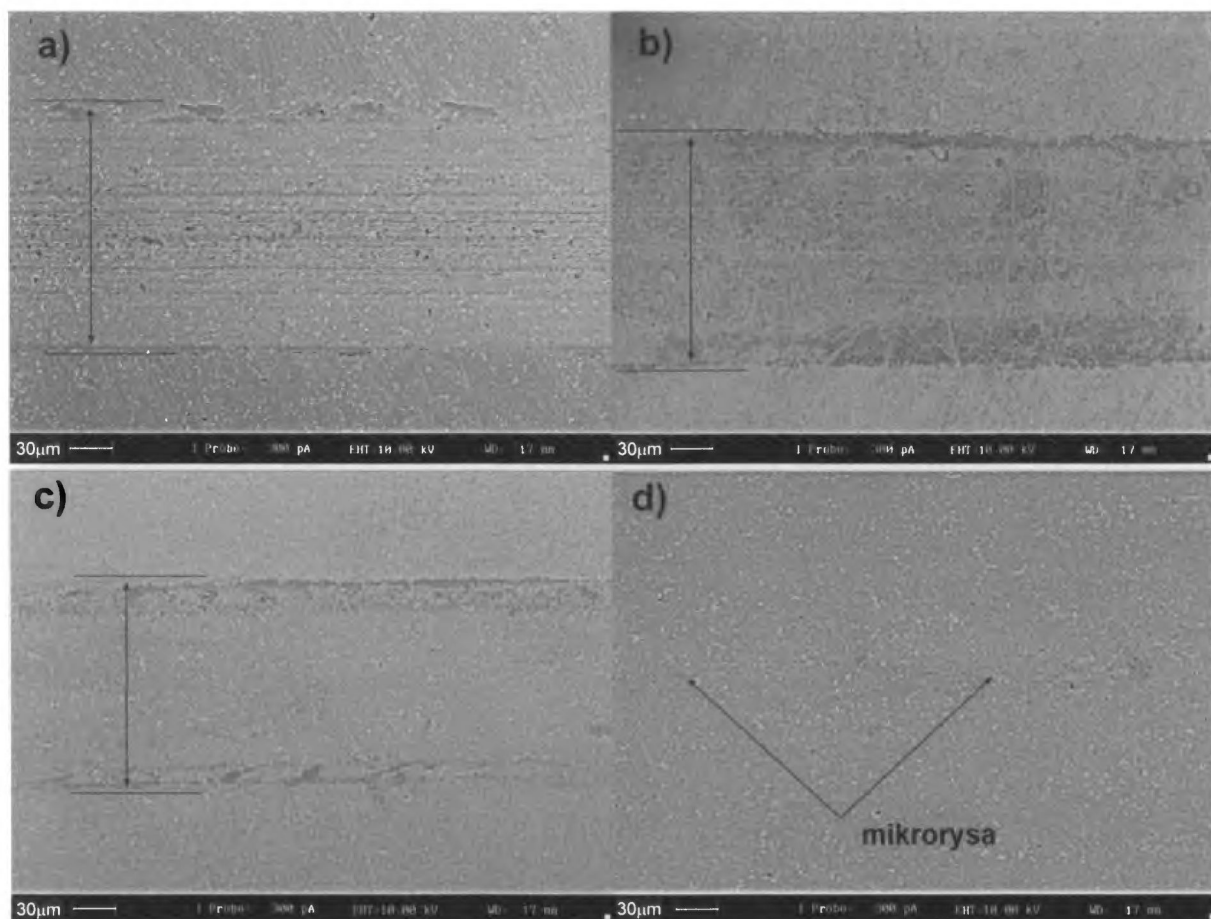


Rys. 7.4. Obrazy SEM śladów zużycia wykonanych kulką stalową po 100 cyklach tarcia na próbce: a) podłoże (SW7M), b) z warstwą 45 nm wolframu, c) mieszana w temperaturze 20°C, d) mieszana w temperaturze 350°C.

Na zdjęciach strzałkami zaznaczono prawie niewidoczne ślady zużycia na próbkach z warstwą wolframu oraz próbkach mieszanych jonowo. Uszkodzenie powierzchni próbki podłoża jest bardzo znaczne, a nieregularne wbudowane produkty zużycia pokrywają dużą część powierzchni śladu. Pomiędzy nimi obserwowane są głębokie wyrwania. Obrazy te wyraźnie wskazują na wrywanie fragmentów powierzchni próbki powodowanego znaczną adhezją materiału próbki do przeciwpróbki. Szerokości śladów zużycia na podłożu wynoszą około 250 µm. Natomiast warstwa wolframu (Rys.7.4b) jest tylko nieznacznie zarysowana.

Na całej szerokości śladu uwidaczniają się mikrorysy, równoległe do kierunku przesuwu kulki. Niewiele większe uszkodzenia zwłaszcza w postaci wbudowania produktów zużycia na brzegach śladów, są obserwowane dla próbek mieszanych jonowo w temperaturze 20°C (Rys.7.4c) i 350°C (Rys.7.4d). Szerokości śladów zużycia wynoszą około 80 μm .

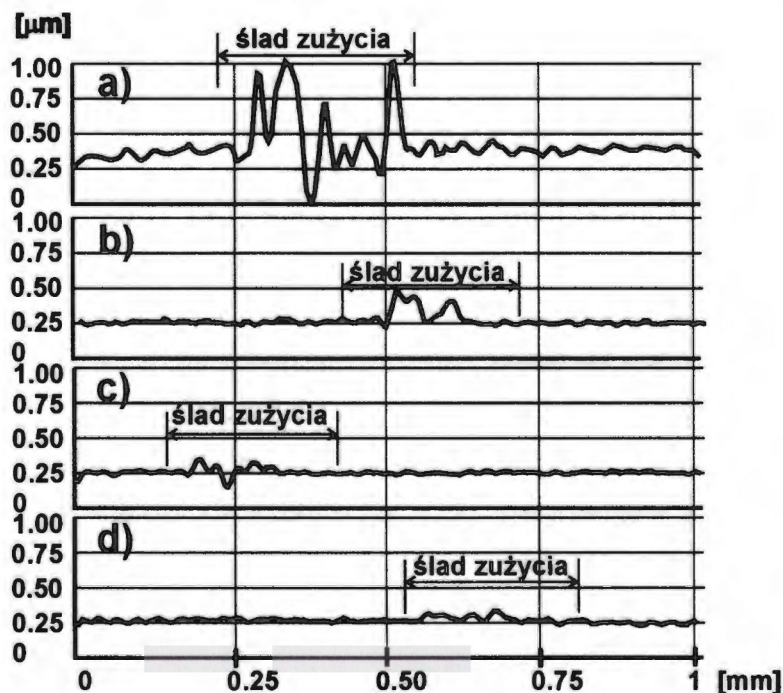
Znacznie mniejszy stopień uszkodzeń zaobserwowano na śladach zużycia wykonanych kulką szafirową (Rys. 7.5).



Rys. 7.5. Obrazy SEM śladów zużycia wykonanych kulką szafirową po 100 cyklach tarcia na próbce: a) podłoże (SW7M), b) z warstwą 45 nm wolframu, c) mieszana w temperaturze 20°C, d) mieszana w temperaturze 350°C.

Najwyraźniejsze zużycie zaobserwowano dla próbki z niemieszaną warstwą wolframu. Na znacznej części śladu zużycia nastąpiło usunięcie warstwy wolframu. Na próbkach z warstwą mieszaną uszkodzenia powstały przede wszystkim na brzegach śladów zużycia. Są to niewielkie aglomeraty produktów zużycia. Szerokości śladów zużycia na wszystkich próbkach są porównywalne i wynoszą około 80 μm .

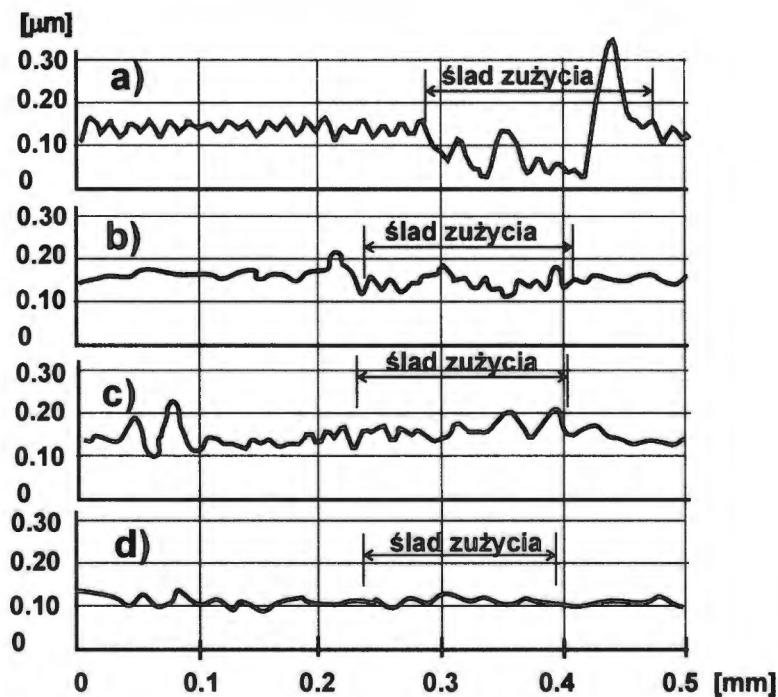
Istotnym parametrem zużycia, zwłaszcza w przypadku małych uszkodzeń powierzchni, jest maksymalna głębokość śladu zużycia. Zmierzone profilometrem igłowym przekroje poprzeczne śladów zużycia wykazują znaczne różnice maksymalnych głębokości zużycia w zależności od materiału badanego i sposobu modyfikacji oraz materiału kulki (przeciwpółki). Rysunek 7.6 przedstawia przykładowe przekroje poprzeczne śladów zużycia.



Rys. 7.6. Przekroje poprzeczne śladów tarcia na próbce, a) podłoże SW7M, b) z warstwą wolframu, c) mieszana w temperaturze 20°C, d) mieszana w temperaturze 350°C, po 100 cyklach tarcia kulka stalową ϕ 6.5mm.

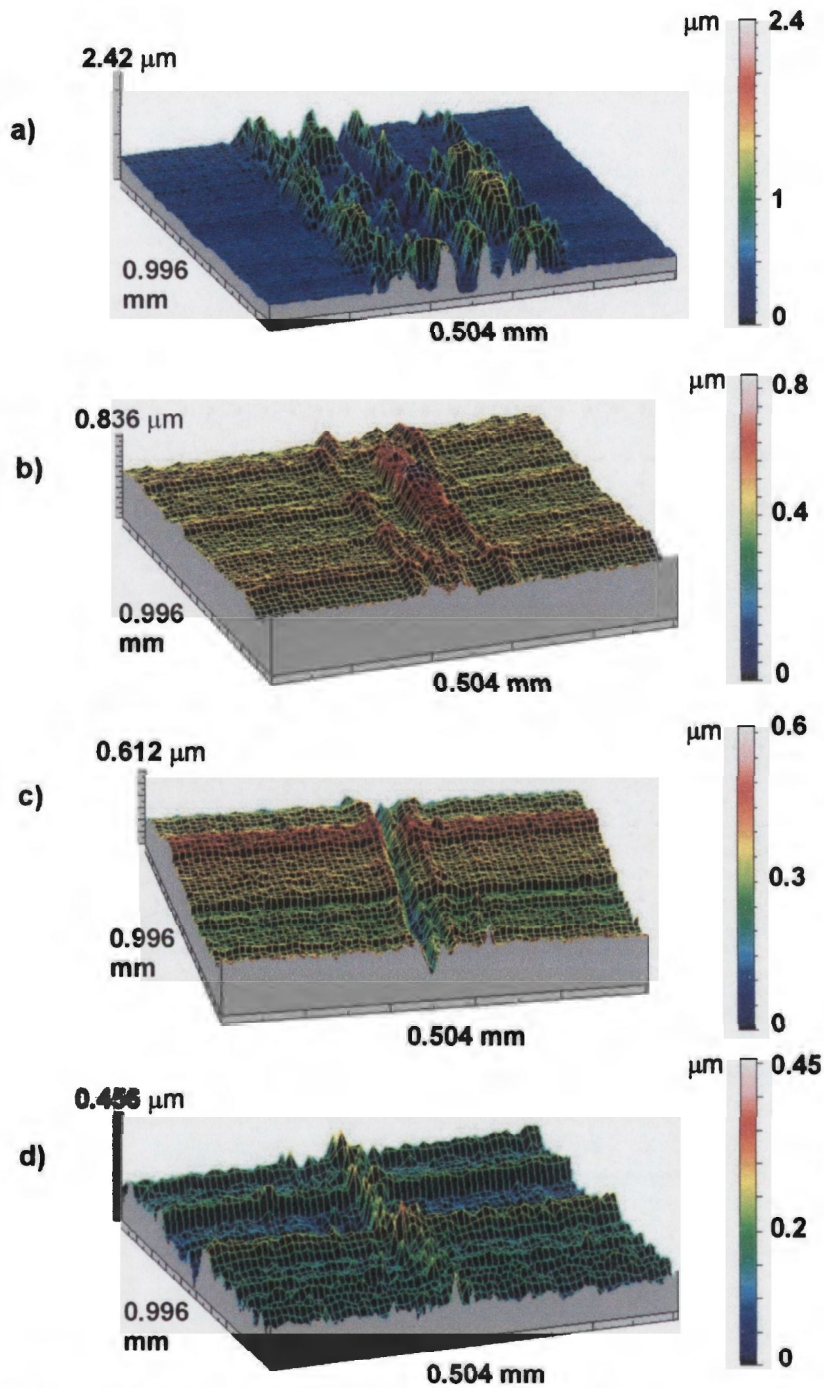
Po 100 cyklach tarcia uszkodzenia powierzchni objawiają się przede wszystkim jako nadbudownia materiału oraz wzdłużne mikrozarzysowania. Największe zużycie obserwowane jest na powierzchni wyjściowej, stali SW7M, gdzie maksymalne głębokości śladów zużycia są rzędu 300 nm. Dla próbek mieszanych jonowo największe głębokości zużycia są rzędu kilkunastu nanometrów i nie przekraczają grubości warstwy mieszanej.

W przypadkach stosowania jako przeciwpółki kulki szafirowej, głębokości śladów zużycia po 100 cyklach są znacznie mniejsze. Profile poprzeczne śladów tarcia wykonanych kulką szafirową przedstawia Rysunek 7.7.



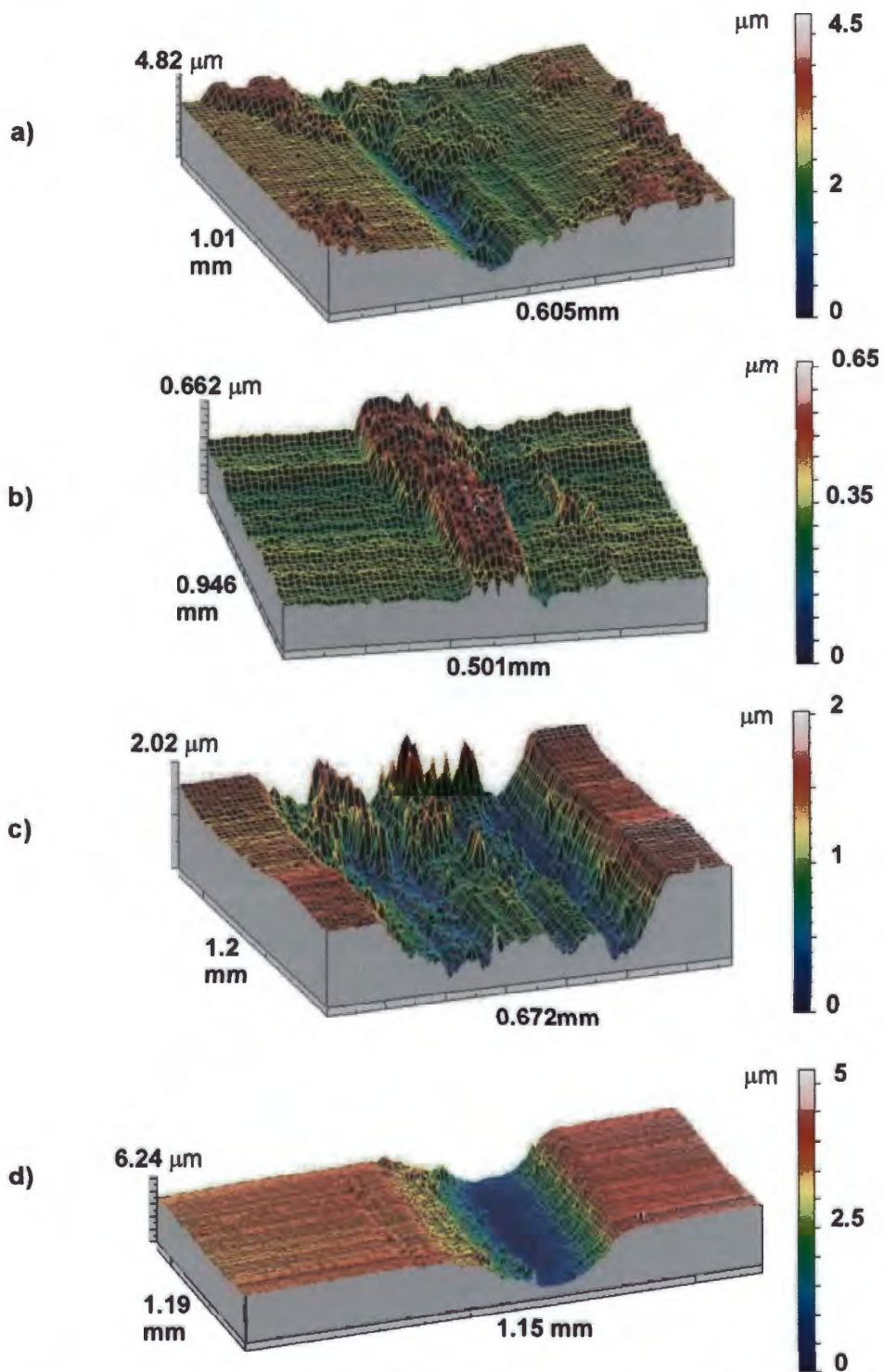
Rys. 7.7. Przekroje poprzeczne śladów zużycia na próbce, a) podłoże SW7M, b) z warstwą wolframu, c) mieszana w temperaturze 20°C, d) mieszana w temperaturze 350°C, po 100 cyklach tarcia kulką szafirową ϕ 6.5mm.

Znacznie pełniejsze przedstawienie geometrii śladu zużycia można uzyskać stosując profilometr o 3 stopniach pomiarowych. Przykładem takiego urządzenia jest profilometr Taylor-Hobson. Uzyskane z jego pomocą trójwymiarowe obrazy śladów zużycia przedstawion są na Rys. 7.8 i 7.9. Rozdzielczość pomiaru w osi x i y wynosiła 1 μ m. Rysunki 7.8 i 7.9 przedstawiają środkowe fragmenty śladów zużycia po 100 i 1000 cyklach tarcia kulką stalową ϕ 6.5mm.



Rys. 7.8. Topografie środkowych części śladów zużycia tarcia po 100 cyklach tarcia kulką stalową ϕ 6.5mm na próbce: a) podłoże SW7M, b) z warstwą wolframu, c) mieszana w temperaturze 20°C, d) mieszana w temperaturze 350°C.

W obrazie uszkodzeń na próbce stalowej (Rys.7.7a) przeważają wysokie nadbudowania. Nastąpiło również znaczne przemieszczenie materiału ze środka śladu w kierunku jego brzegów. Uszkodzenia na pozostałych próbkach są bardzo małe, zwłaszcza na próbkach mieszanych jonowo są to pojedyncze mikrozarysowania.

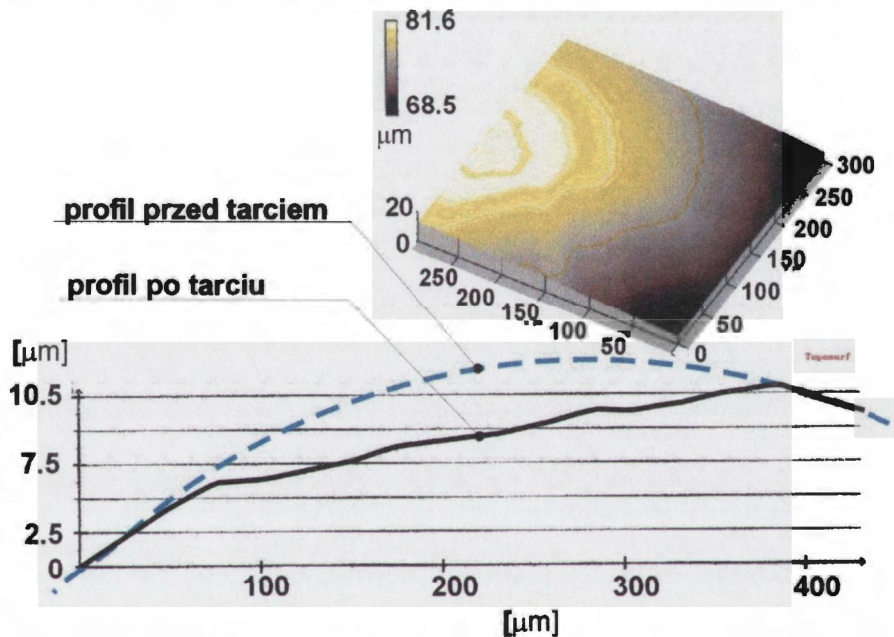


Rys. 7.9. Topografie środkowych części śladów zużycia po 1000 cyklach tarcia kulką stalową ϕ 6.5mm na próbce: a) podłoże SW7M, b) z warstwą wolframu, c) mieszana w temperaturze 20°C, d) mieszana w temperaturze 350°C.

Po 1000 cyklach tarcia topografie śladów tarcia są także znacznie zróżnicowane w zależności od rodzaju próbki. Najmniejsze uszkodzenia w postaci mikrozarzysowań i nadbudowań powstały na próbce z warstwą wolframu. Ślady na próbkach mieszanych jonowo są także o

różnej topografii. Bardzo chropowata i znacznie uszkodzona jest powierzchnia próbki mieszanej w temperaturze 20°C. Znacznie bardziej gładki i odwzorowujący kształt przeciwpróbki, głęboki ślad tarcia powstał na próbce mieszanej w temperaturze 350°C.

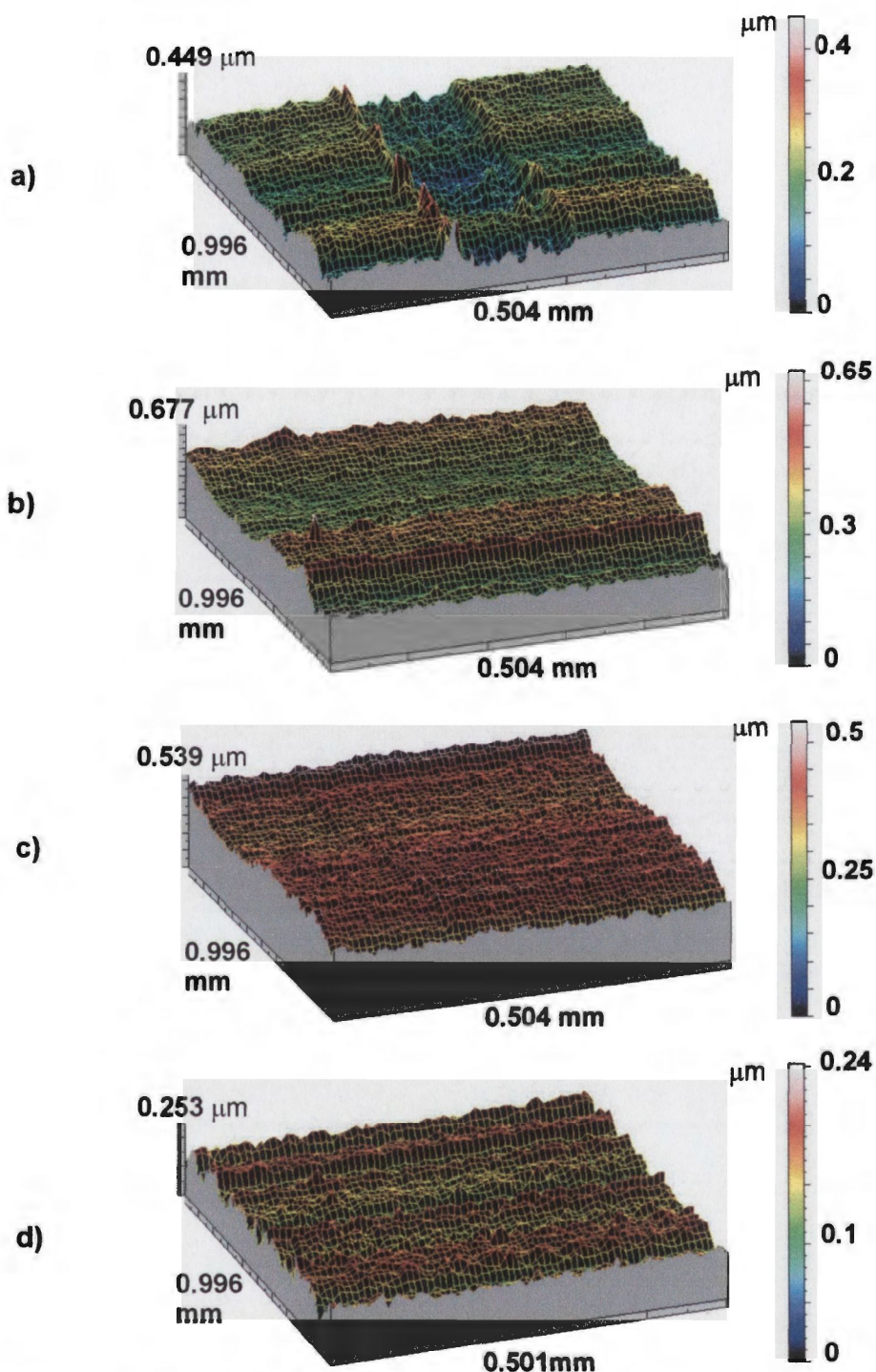
Istotnym czynnikiem wpływającym na właściwości tribologiczne pary trącej jest odporność na zużycie przeciwpróbki, z reguły charakteryzującej się większą twardością niż materiał badany. W przypadkach testów z kulką stalową pierwsze mierzalne uszkodzenia kulki występowały po około 500 cyklach tarcia. Rysunek 7.10 przedstawia topografię i przekrój poprzeczny kulki stalowej po 500 cyklach tarcia po próbce stalowej.



Rys. 7.10. Ślad zużycia na kulce stalowej (przeciwpróbce) po 500 cyklach tarcia po płaskiej próbce stalowej.

Pole rzeczywistego styku kulki (przeciwpróbki) oraz płaskiej powierzchni ścieranej ulega zmianom w trakcie testu tarcia i powiększa się do około 0.07 mm^2 po 1000 cyklach tarcia. Może to prowadzić do pewnych zmian warunków tarcia, głównie zmian nacisków, co może być istotne zwłaszcza przy rozpatrywaniu zachowań tribologicznych rzeczywistych systemów trących w skali mikroskopowej.

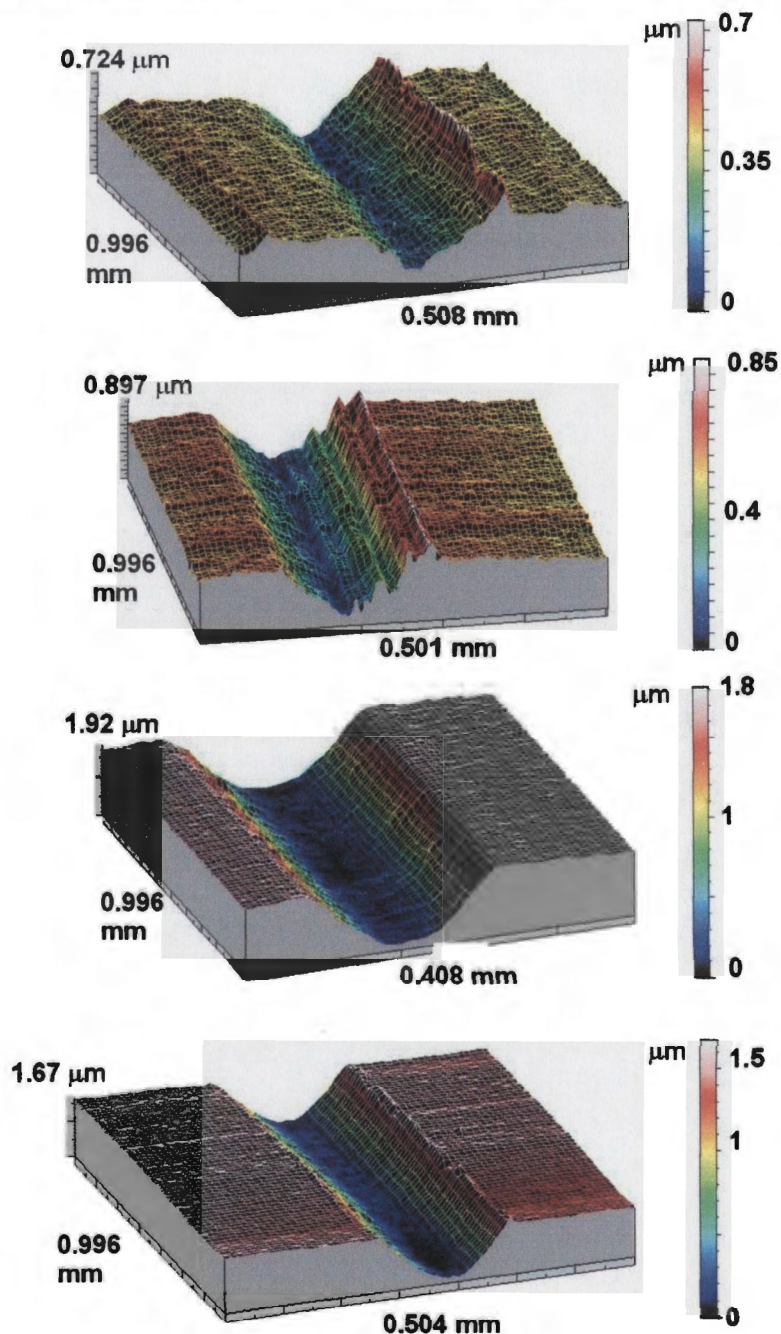
Ze względu na niemierzalnie małe zużycie przeciwpróbki zastosowanie w badaniu tarcia kulki szafirowej uwypukliło zmiany procesów tarcia zachodzących na mieszanych jonowo powierzchniach próbek. Rysunek 7.11 przedstawia topografię śladów tarcia po 100 cyklach tarcia kulką szafirową.



Rys. 7.11. Topografie środkowych części śladów zużycia na próbce: a) podłoże SW7M, b) z warstwą wolframu, c) mieszana w temperaturze 20°C, d) mieszana w temperaturze 350°C, po 100 cyklach tarcia kulką szafirową ϕ 6.5mm.

Wyraźne uszkodzenie powierzchni jest tylko widoczne dla próbki wykonanej ze stali SW7M. Wąski ślad charakteryzuje się niewielkim wyniesieniem materiału na brzegach oraz zwiększoną chropowatością wewnątrz śladu. Wyraźnie nastąpiło usunięcie znacznej objętości

materiału próbki. W porównaniu z próbkami ścieranymi kulką stalową obserwuje się znaczne ograniczenie narastania szczątków zużycia na brzegach śladu zużycia. Dla próbek z warstwą wolframu i mieszanych jonowo ślady tarcia są niemierzalne. Po 1000 cyklach tarcia kulką szafirową powstają głębokie ślady (Rys.7.12), odwzorowujące kształt przeciwpróbki.



Rys. 7.12. Topografie środkowych części śladów zużycia na próbce: a) podłoże SW7M, b) z warstwą wolframu, c) mieszana w temperaturze 20°C, d) mieszana w temperaturze 350°C, po 1000 cyklach tarcia kulką szafirową ϕ 6.5mm

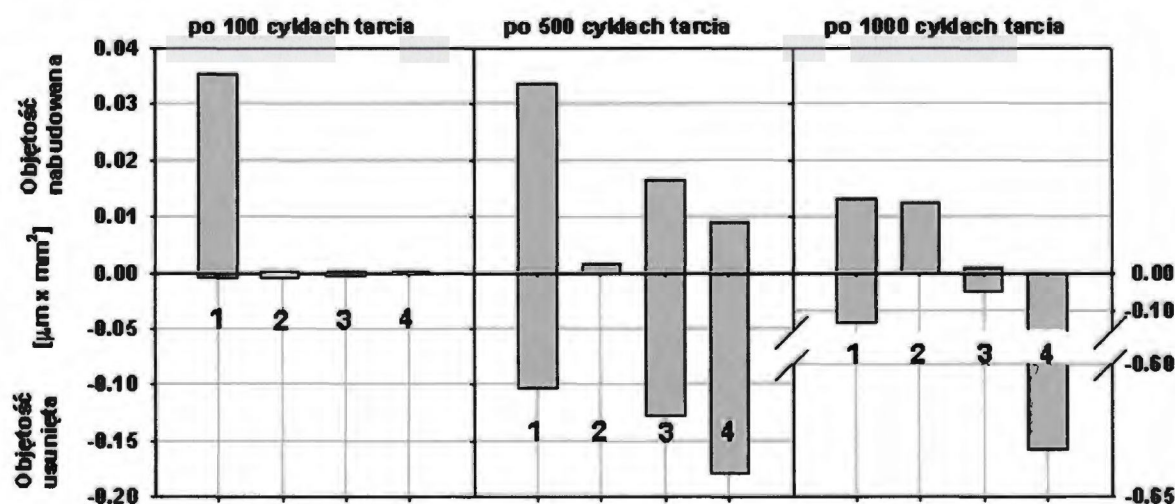
Zaobserwowano bardzo małe uszkodzenie powierzchni próbki mieszanej jonowo w temperaturze 350°C. Pojedyncze mikrozarysowania wewnątrz śladu (zaznaczone strzałką Rys.7.12d) są bardzo nieznaczne. Ślady tarcia na pozostałych próbkach mają głębokość znacznie przekraczającą grubość warstw mieszanych i charakteryzują się dużą gładkością i regularnym kształtem.

Profilometr 3D z cyfrową obróbką danych umożliwia wyznaczenie objętości usuniętego materiału, co jest najdokładniejszą oceną stopnia zużycia powierzchni próbki.

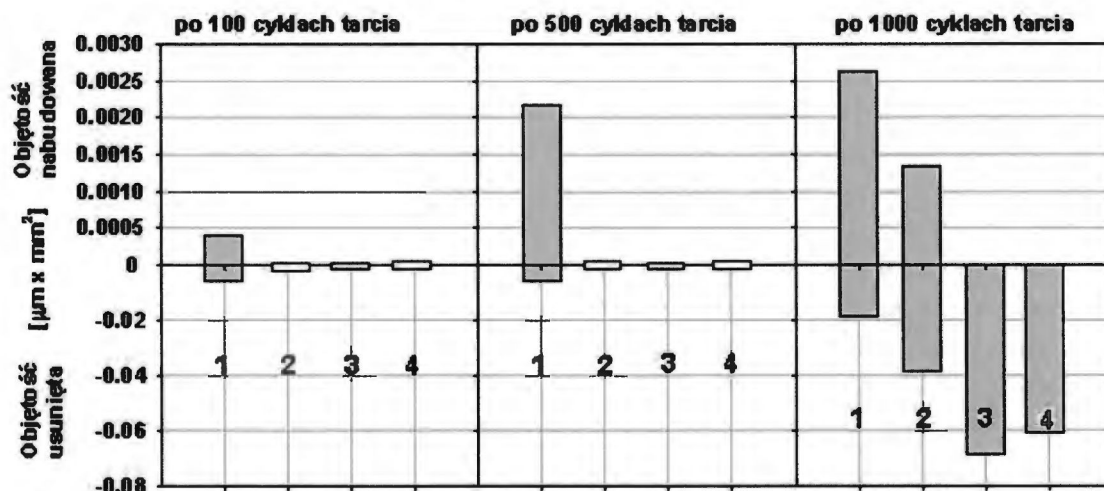
W niniejszej pracy zostały zmierzone:

- objętość usunięta – jest to objętość materiału usuniętego z powierzchni próbki, tj. objętość obszaru znajdującego się poniżej bazowej płaszczyzny pokrywającej się z powierzchnią wyjściową próbki,
- objętość nadbudowana – jest to objętość materiału trwale związanego z powierzchnią badaną, tj. objętość nadbudowań znajdujących się nad bazową płaszczyzną pokrywającą się z powierzchnią wyjściową próbki.

Objętości usunięta i nadbudowana zostały komputerowo wyliczone z danych pomiarów stereometrycznych 3D. Poniższe rysunki przedstawiają średnie wartości objętości nadbudowanych i usuniętych w testach zużyciowych z zastosowaniem kulki stalowej (Rys. 7.13) i szafirowej (Rys. 7.14).



Rys. 7.13. Średnie wartości objętości usuniętych i nadbudowanych po 100, 500 i 1000 cyklach tarcia z użyciem kulki stalowej o średnicy ϕ 6.5mm, 1-podłoże, 2-warstwa wolframu, 3-mieszana w temp.20°C, 4-mieszana w temp.350°C, niewypełnione prostokąty oznaczają wartości niemierzalne.



Rys. 7.14. Średnie wartości objętości usuniętych i nadbudowanych po 100, 500 i 1000 cyklach tarcia z użyciem kulki szafirowej średnicy ϕ 6.5mm; 1-podłoże, 2-warstwa wolframu, 3-mieszana w temp.20°C, 4-mieszana w temp.350°C, niewypełnione prostokąty oznaczają wartości niemierzalne.

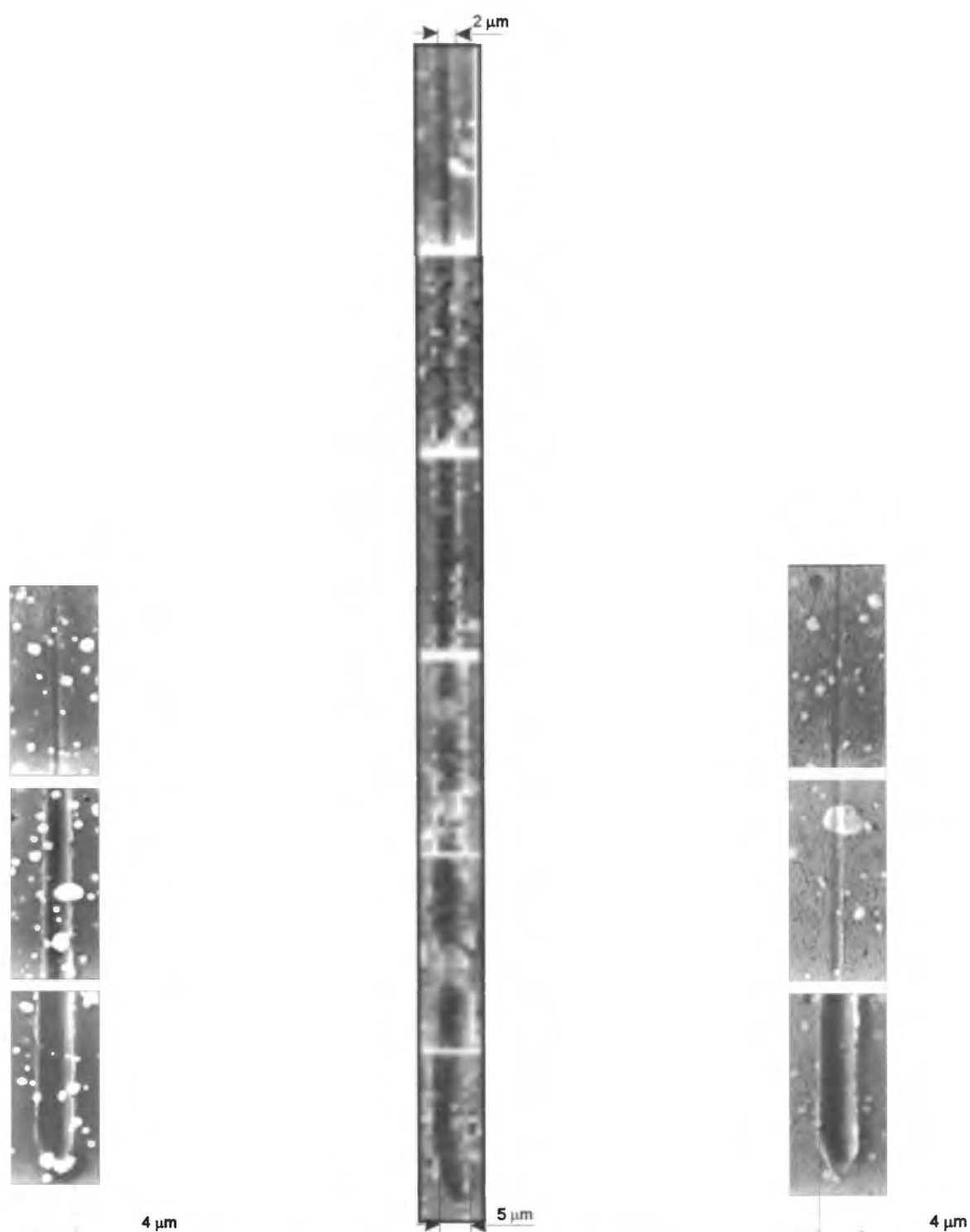
Wyniki przedstawione w tej części pracy pozwalają sformułować następujących wniosków. Próbkę z warstwą wolframu lub z warstwami mieszanymi jonowo charakteryzują się większą odpornością na zużycie w porównaniu z materiałem podłoża, stalą SW7M. W długotrwałych badaniach zużyciowych następuje pogorszenie ich własności antyzużyciowych. Następuje to po około 500 cyklach tarcia w parze z kulką stalową lub po około 1000 cykli w tarcu kulką ceramiczną, w warunkach znacznego przekroczenia wartości nacisków dopuszczalnych. Efekt ten związany jest z całkowitym usunięciem warstwy wierzchniej materiału, która uległa modyfikacji w wyniku procesu mieszania jonowego. W przypadku, gdy przeciwpróbka wykonana była ze stali najwyższą odporność na ścieranie wykazały warstwy mieszane w temperaturze pokojowej, dla kulki szafirowej wyniki uzyskane dla warstw mieszanych w temperaturze pokojowej lub 350°C są zbliżone do siebie.

Wyniki badań opisane w rozprawie wykorzystane zostały w publikacjach I, II, III, V.

7.2. Badania metodą mikrozarysowania (microscratching)

Zasadniczym celem pomiarów metodą mikrozarysowania (microscratching) jest ocena adhezji warstw do podłoża. Badania mikrozarysowania zostały przeprowadzone na następujących próbkach: wyjściowej, z warstwą wolframu i z warstwą wolframu mieszaną jonowo jonami kryptonu w temperaturze 20°C, 350°C i 450°C oraz na próbkach mieszanych w temperaturze pokojowej i następnie wygrzewanych w 350°C lub 450°C. W badaniach wykorzystano urządzenia opisane w rozdziale 4.6 realizujące różne rodzaje mikrozarysowań: pojedynczą ryse z rosnącym naciskiem, wielokrotne zarysowanie ze stałym naciskiem i zarysowanie oscylacyjne z rosnącym naciskiem.

Obrazy mikroskopowe śladów wykonanych metodą pojedynczego zarysowania ze wzrastającą siłą dociskającą od 0 do 40 mN ostrzem diamentowym o promieniu zaokrąglenia $r = 2\mu\text{m}$ przedstawia Rys. 7.15. Badania te wykonano w Ecole des Mines, Nancy, Francja w grupie prof. Stebuta.

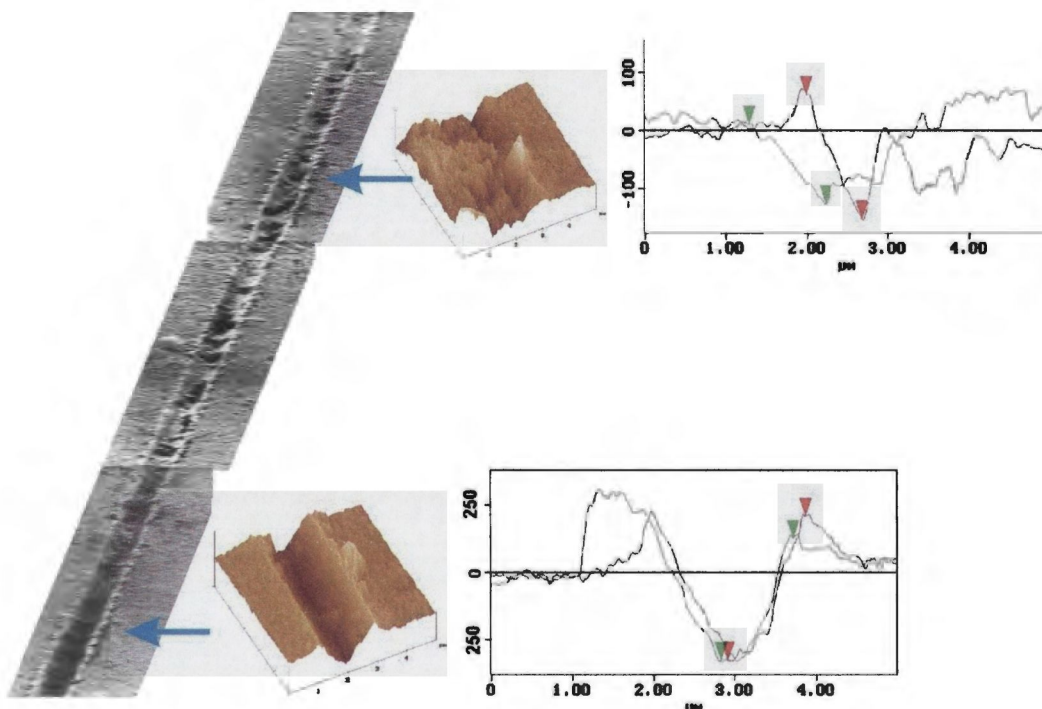


Rys. 7.15. Zdjęcia SEM z mikroskopu elektronowego śladów zarysowań ze wzrastającą siłą nacisku na próbkach: a) podłoża ze stali SW7M, b) z warstwą wolframu, c) mieszana w temperaturze 20°C.

Głębokość rysy na próbce stalowej zwiększa się proporcjonalnie ze wzrostem siły nacisku. Ślad jest gładki i o regularnym kształcie. Porównywalne wymiary i geometrię ma rysa na próbce z warstwą mieszaną. Topografia rysy na próbce z warstwą wolframu jest bardzo

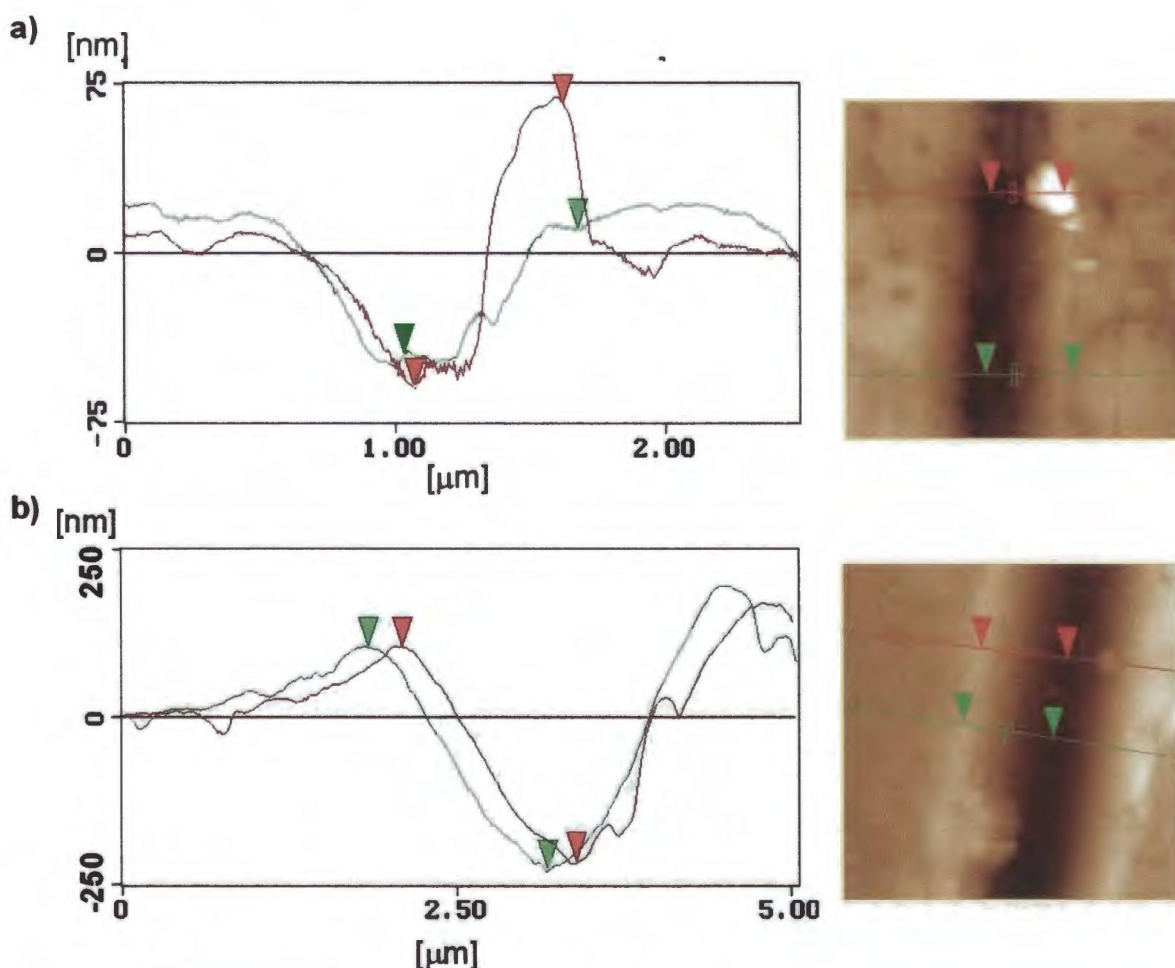
różnorodna. Wyróżnić można obszar, na którym wraz ze wzrostem nacisku nastąpiło pękanie, szczelinowanie a następnie złuszczenie warstwy wolframu. Na tym etapie uszkodzenia brzegi i wewnątrz rysy są nierówne i rozbudowane. W końcowej części rysy, gdy uszkodzany jest materiał podłoża rowek jest gładki i symetryczny.

Rysunek 7.16 przedstawia zdjęcia z mikroskopu elektronowego oraz topografie i przekroje poprzeczne rysy na powierzchni próbki z warstwą wolframu, wykonane przy pomocy mikroskopu sił atomowych (AFM).



Rys. 7.16. Topografia i przekroje poprzeczne zarysowania ze wzrastającą siłą docisku na próbce z warstwą wolframu, a) początek rysy, b) koniec rysy.

Na początku śladu głębokość rysy osiąga wartość ok. 100 nm (Rys.7.16a). W końcowym fragmencie (Rys. 7.16b) głębokość rowka zwiększa się ponad dwukrotnie, a materiał jest w znacznym stopniu rozsunięty i wypchnięty na brzegi rysy. Przekroje poprzeczne wykonane w podobnych odległościach od początku rysy na próbce mieszanej jonami kryptonu są przedstawione na Rys.7.17.

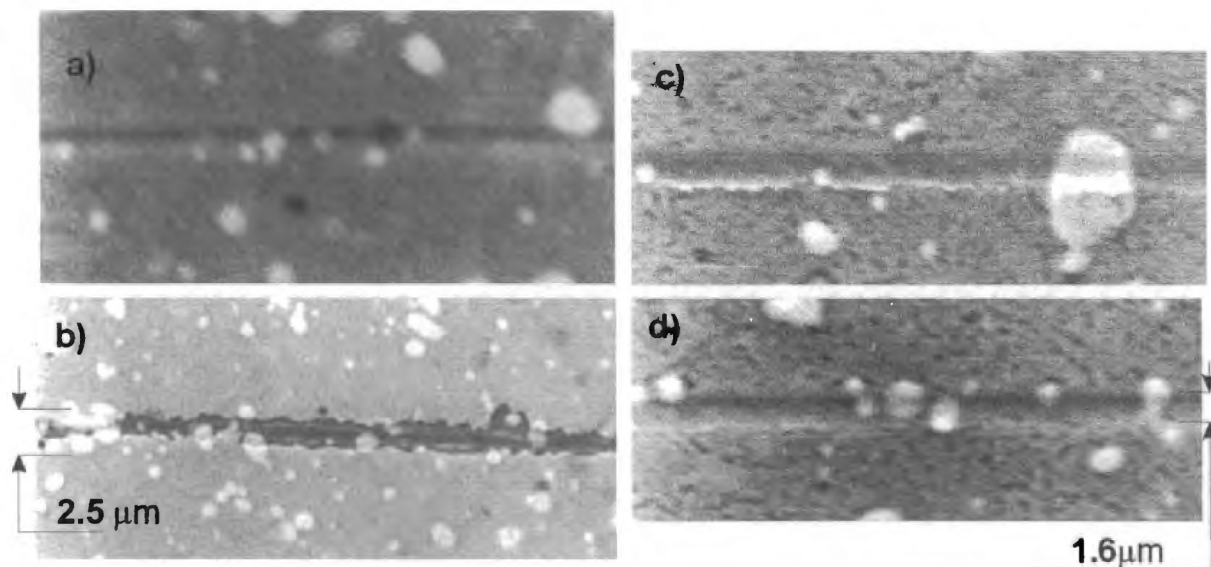


Rys. 7.17. Topografia 2D i przekroje poprzeczne rysy na próbce mieszanej jonami kryptonu, a) początek rysy, b) koniec rysy.

Rysa na próbce z mieszaną jonowo warstwą wolframu już na początku śladu ma zdefiniowany i regularny kształt, bez wypchniętych brzegów ani efektów sugerujących delaminację warstwy. Zwiększenie nacisku (Rys. 7.17b) powiększa proporcjonalnie rozmiary rysy, które zarówno na początku jak i na końcu zarysowania mają wartości podobne jak dla próbki z niemieszaną warstwą wolframu.

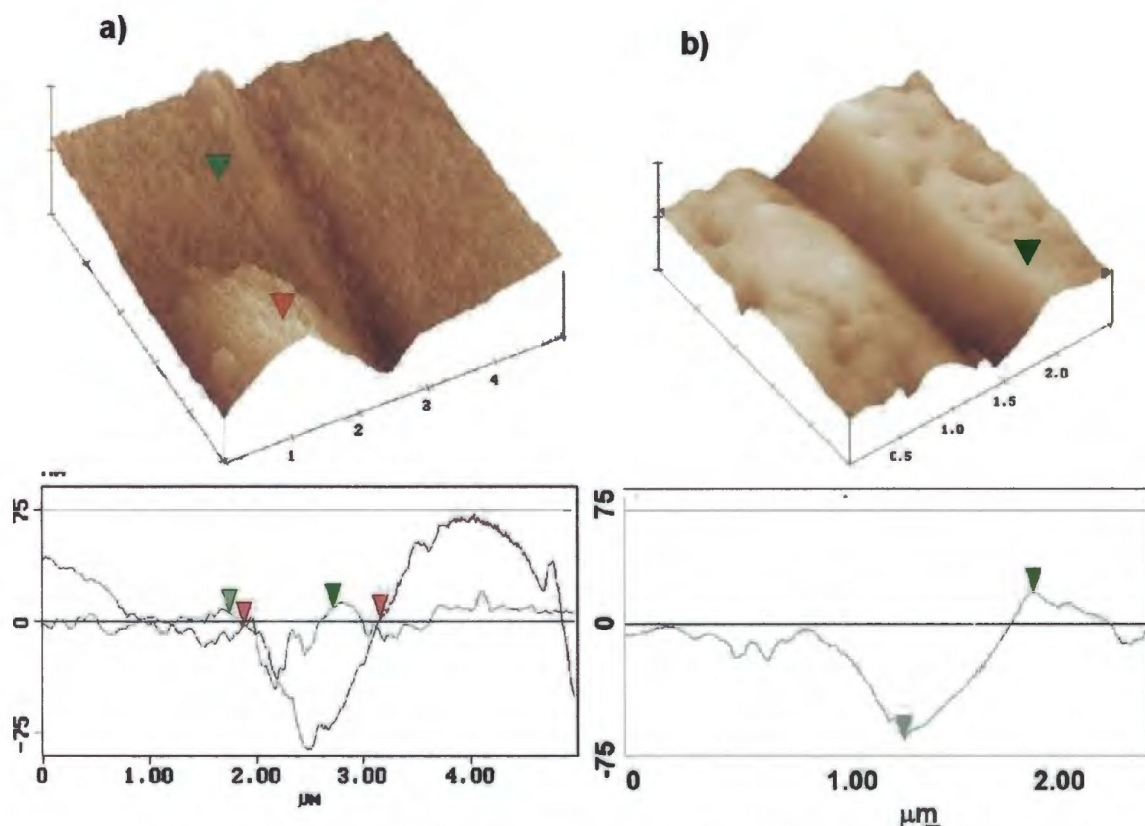
Badania mikrozarysowania przez wielokrotne zarysowanie ze stałym naciskiem zostały wykonane ostrzem diamentowym o promieniu zaokrąglenia $2\ \mu\text{m}$, obciążonym siłą dociskającą $F_n = 30\ \text{mN}$ z prędkością przemieszczenia ostrza $0.05\ \text{mm/s}$. Wartość siły dociskającej została dobrana na podstawie testów wykonanych metodą pojedynczego przejścia z wzrastającym naciskiem. Wartość siły dociskającej została dobrana tak, aby wartość ta była nieco mniejsza niż siła powodująca delaminację warstwy wolframu w teście z pojedynczym przejściem. W testach wielokrotnego zarysowania parametrem zmiennym była

liczba przejść ostrza diamentowego przemieszczającego się po tym samym śladzie na powierzchni próbki. Zdjęcia z mikroskopu elektronowego wybranych fragmentów śladów zarysowań przedstawia Rys. 7.18.



Rys. 7.18. Zdjęcia SEM śladów zarysowań ostrzem diamentowym na próbkach: a) z warstwą wolframu 45 nm po 50 przejściach ostrza, b) z warstwą wolframu 45 nm po 160 przejściach ostrza, c) mieszana w temperaturze 20°C, po 200 przejściach ostrza, d) mieszana w temperaturze 20°C, po 300 przejściach ostrza.

W badaniach zwiększano liczbę przejść ostrza diamentowego (zaczynając od 10 dla próbki z warstwą wolframu do 300 dla próbki z warstwą wolframu bombardowaną jonami kryptonu) aż do widocznego uszkodzenia powierzchni. Topografie i profile poprzeczne śladów zarysowań zmierzone z użyciem mikroskopu sił atomowych AFM przedstawia rysunek 7.19. Po 50 przejściach na próbce z warstwą wolframu powstał widoczny rowek, natomiast po 160 przesunięciach ostrza warstwa uległa całkowitemu zerwaniu (Rys.7.18b) odsłaniając także uszkodzone (zarysowane) podłoże. Próbka z warstwą wolframu bombardowaną jonami kryptonu po 200 przejściach ostrza diamentowego wykazała nieznaczne odkształcenie w postaci rysy o wymiarach porównywalnych z rysą powstałą po 50 przejściach na próbce z niemieszaną warstwą wolframu. Po 300 przesunięciach ostrza na próbce z warstwą mieszaną (Rys.7.18) głębokość rowka powiększa się (Rys.7.19), ale mimo to nie następuje ani złuszczenie ani pęknięcie warstwy mieszanej. Uzyskane wyniki wyraźnie wskazują na znaczny wzrost adhezji warstwy do podłoża wywołany procesem mieszania jonowego.

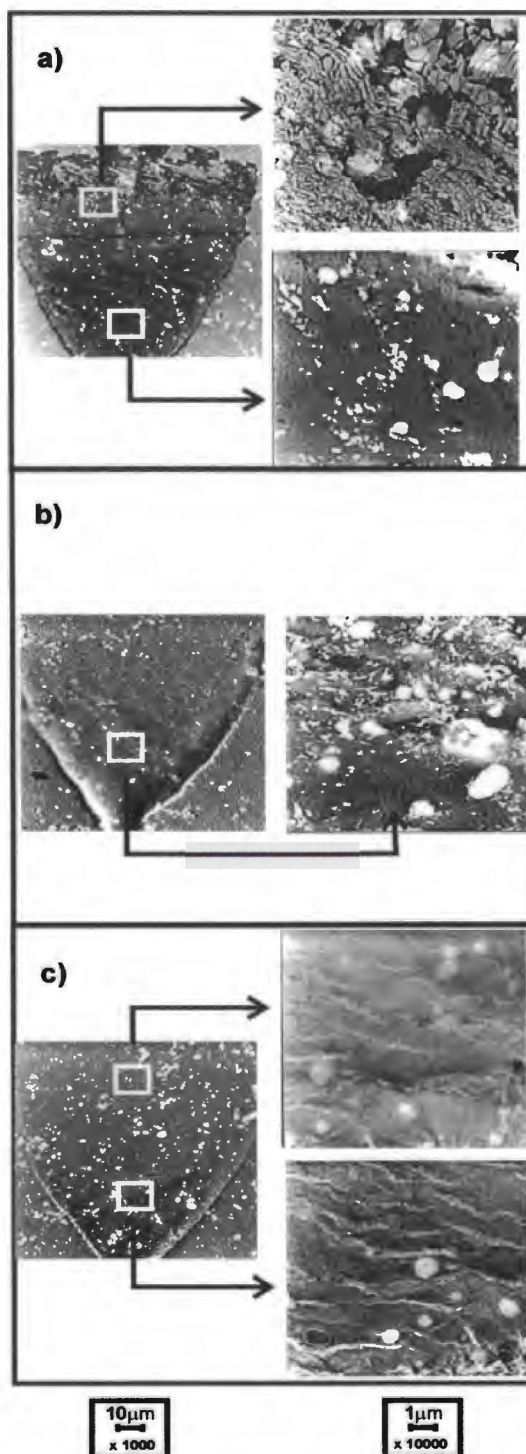


Rys. 7.19. Topografia 3D i przekrój poprzeczny śladów zarysowania: a) warstwa wolframu po 160 przejściach ostrza diamentowego, b) warstwa wolframu bombardowana jonami kryptonu po 300 przejściach ostrza diamentowego, trójkąty oznaczają miejsca przekrojów poprzecznych.

Głębokość rowka zarysowania po takiej samej liczbie przesunięć ostrza diamentowego jest średnio dwukrotnie mniejsza dla próbki z warstwą mieszaną niż dla próbki z samą warstwą wolframu. Istotne różnice występują także w topografii powstałych rys. Na próbkach z warstwą niemieszaną rowek ma nieregularny kształt o bardzo rozwiniętym wnętrzu i zmiennej głębokości (Rys. 7.19a). Rysa na próbce z warstwą mieszaną jest gładka i jednorodna. Jej głębokość po 300 przejściach ostrza wynosi ok. 70 nm i jest bliska grubości warstwy mieszanej. Brak jest śladów świadczących o jakiegokolwiek delaminacji mieszanej warstwy wolframu (Rys. 7.19b).

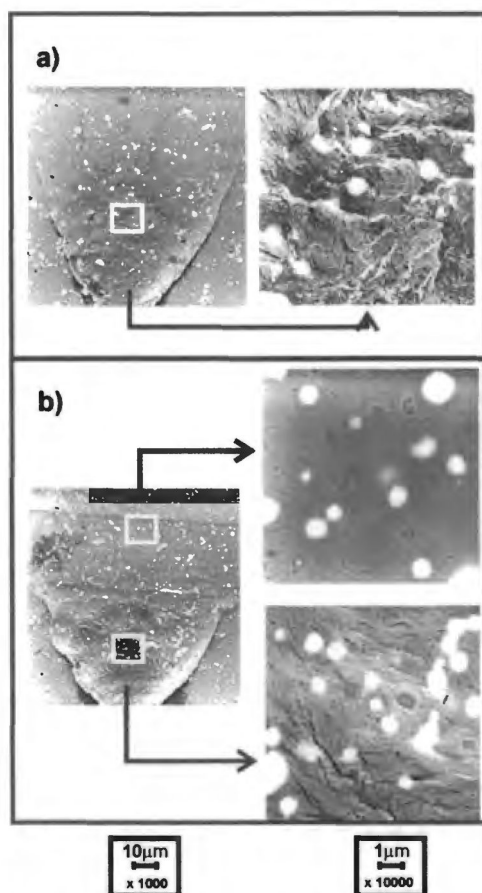
Kolejny pomiar metodą mikrozarysowania wykonano w FZR Rossendorf. Test ten polegał na zarysowaniu powierzchni w taki sposób, że rowki częściowo nakładały się na siebie dając zarysowanie powierzchniowe. Stosowane do badań urządzenie zostało opisane w rozdziale 4.6.

Siła nacisku ostrza diamentowego o promieniu $r = 15 \mu\text{m}$ wzrastała od zera do 500 mN, amplituda wyjściowa oscylacji ostrza wynosiła $50 \mu\text{m}$. Zdjęcia śladów zarysowania wykonane mikroskopem skaningowym przedstawia Rys. 7.20.



Rys. 7.20. Zdjęcia z mikroskopu skaningowego śladów zarysowania na próbkach: a) z warstwą wolframu, b) mieszanej w temperaturze 20°C , c) mieszanej w temperaturze 450°C .

Zdjęcia z lewej strony przedstawiają całe powierzchnie śladów zarysowań. Ich wymiary są bardzo zbliżone dla wszystkich próbek. Istotne różnice obserwowane są w mikrotopografii śladów. Na próbce z warstwą wolframu zerwanie warstwy nastąpiło już po kilku początkowych oscylacjach igły diamentowej przy minimalnej sile nacisku. Oderwana warstwa została usunięta i nastąpiło uszkodzenie materiału podłoża. Powiększenia fragmentów śladów na początku i na końcu zarysowania przedstawiają zdjęcia z prawej strony rysunku 7.20. W porównaniu ze śladem na próbce z niemieszaną warstwą wolframu ślady na próbkach mieszanych, a zwłaszcza dla próbki mieszanej w temperaturze 350°C, są bardzo nieznaczne. W początkowej fazie zarysowania, do około 1/3 długości śladu (co odpowiada sile nacisku ok. 60 mN) na powierzchni nie są obserwowane żadne uszkodzenia: mikrorysy, pęknięcia lub szczeliny. Gdy zarysowywany jest materiał podłoża (dolna, wąska część śladu) powstają charakterystyczne dla wszystkich próbek spękania lub pofałdowania materiału. Maksymalna głębokość powstających śladów jest jednakowa dla wszystkich próbek i wynosi ok. 400 nm. Dla większych obciążeń w dalszych etapach zarysowania nie nastąpiło rozwarstwienie i zrywanie warstwy. Największe uszkodzenia następowały przy zarysowaniu próbki z niemieszaną warstwą wolframu, znacznie mniejsze kolejno na próbkach: mieszanej w temperaturze 20°C, 350°C i 450°C. Próbki z warstwą mieszaną w temperaturze 20°C a następnie wygrzewaną w temperaturze 350°C i 450°C są równie odporne na zarysowanie jak mieszane w podwyższonych temperaturach (Rys. 7.21).



Rys. 7.21. Zdjęcia z mikroskopu skaningowego śladów zarysowania na próbkach mieszanych w temperaturze 20°C i następnie wygrzewanych w temperaturze: a) 350°C , b) 450°C .

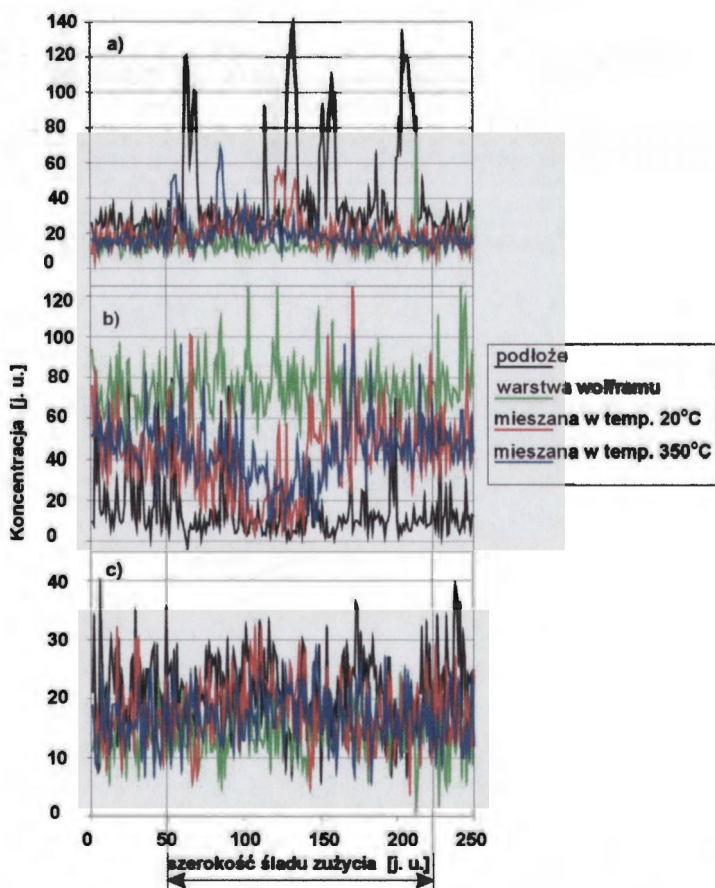
Jasne ziarna widoczne na wszystkich przedstawionych zdjęciach SEM, są wydzieleniami węglików wolframu będące normalnym wydzieleniem w SW7M. Wydzielenia znajdujące się przy powierzchni próbki przyczyniają się do powiększenia lokalnej twardości powierzchni i zwiększając stopień odporności na mikrozarzysowanie.

W obu rodzajach badań mikrozarzysowania otrzymano zbieżne wyniki. Modyfikowane jonowo warstwy wolframu wykazują zdecydowanie lepszą adhezję do podłoża niż warstwa niemieszana. Warstwy mieszane jonowo charakteryzują się również zdecydowanie większą odpornością na mikrozarzysowanie.

8. Badania składu chemicznego na powierzchni śladów zużycia

Badania składu chemicznego warstwy wierzchniej w obrębie śladów zużycia zostały wykonane z zastosowaniem mikroskopu elektronowego z sondą rentgenowską (EDX). Zmierzone zostały rozkłady koncentracji następujących pierwiastków: tlenu, wolframu i żelaza. Pomiary wykonano wzdłuż linii biegnącej w poprzek śladów zużycia.

Pomiar koncentracji tlenu w obrębie śladu zużycia pozwala określić stopień utlenienia materiału w trakcie procesu zużycia. Pomiar taki pomaga ustalić mechanizm zużycia oraz, poprzez powiązanie z topografią śladu, opisać wpływ powstających tlenków na własności tribologiczne. Profil koncentracji atomów wolframu, dla próbek z warstwą i próbek mieszanych jonowo pozwala określić czy nastąpiło starcie warstwy wzbogaconej w wolfram. Zmierzone profile rozkładu pierwiastków na śladach zużycia wykonanych kulką stalową po 100 cyklach tarcia przedstawia Rys. 8.1.

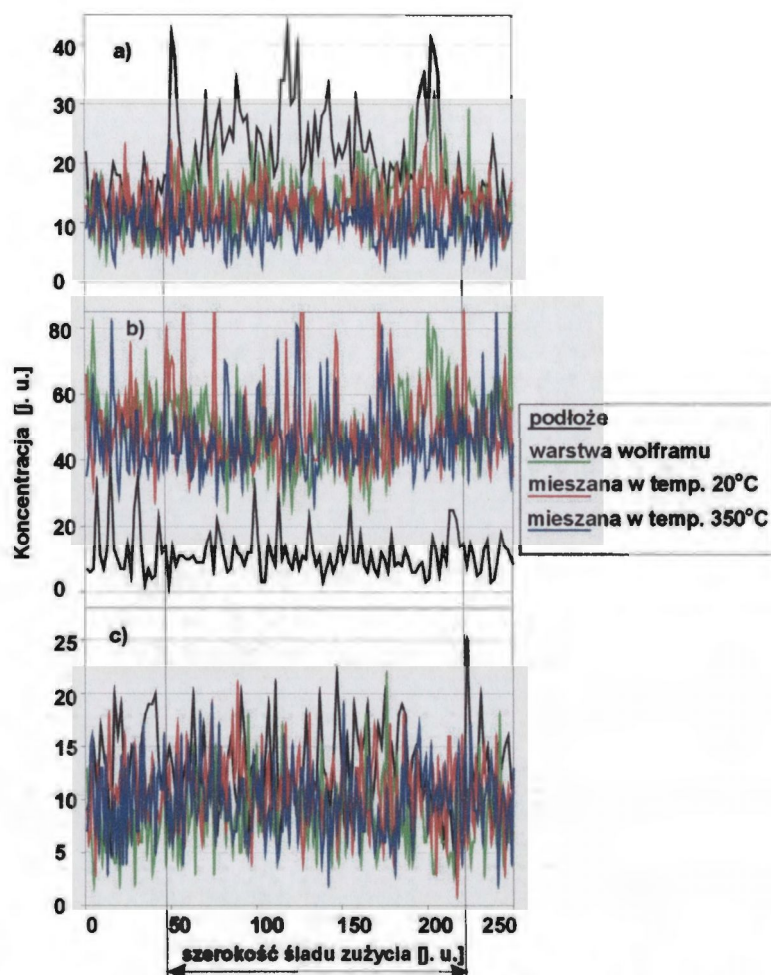


Rys. 8.1 Profile rozkładu atomów: a) tlenu, b) wolframu, c) żelaza, na powierzchni śladów zużycia wykonanych kulką stalową o średnicy ϕ 6.5 mm po 100 cyklach tarcia.

Wyniki uzyskane dla próbki wyjściowej przedstawiają wzrost koncentracji tlenu w obrębie śladów zużycia. Efekt ten wyraźnie wskazuje na dwustopniowy mechanizm zużycia. W pierwszym etapie następuje utlenianie warstwy wierzchniej metalu, w drugim usuwanie tlenkowych szczątków zużycia z powierzchni próbki [92]. Z modelem tym korelują wyniki uzyskane metodą EDX. Obszary, w których obserwuje się wzrost koncentracji tlenu odpowiadają nadbudowaniom widocznym na obrazach topografii powierzchni (Rys. 7.4). Nadbudowania te składają się z wprasowanych w powierzchnię próbki produktów zużycia będących przede wszystkim tlenkami metali. Na powierzchni śladów zużycia wykonanych na próbkach mieszanych jonowo wzrost koncentracji tlenu jest znacznie mniejszy (Rys. 8.1a). Zarówno w przypadku próbki mieszanej jonowo w temperaturze 20°C jak i próbki mieszanej w 350°C koncentracja atomów tlenu w obszarze śladu zużycia jest tylko nieznacznie większa w stosunku do zmierzonej na powierzchni nieuszkodzonej.

Pomiary koncentracji wolframu potwierdziły wysoką zawartość tego pierwiastka w ziarnach (jasne pola na zdjęciach SEM). W porównaniu z próbką wyjściową sygnał pochodzący od wolframu na powierzchni próbek z warstwą jest około 4 - 5 razy większy, co wynika z nałożenia warstwy wolframu o grubości 45 nm. W obszarach śladów zużycia wykonanych na powierzchni próbek wyjściowych poziom koncentracji atomów wolframu jest taki sam jak na powierzchni nieuszkodzonej, bez względu na głębokość śladu tarcia. Świadczy to o braku segregacji wolframu wywołanej ścieraniem próbek stalowych. Dla próbek z warstwą wolframu, zarówno przed jak i po procesie mieszania jonowego, w obszarach śladów zużycia obserwuje się znaczny spadek sygnału pochodzącego od wolframu. Spadek ten niewątpliwie związany jest ze starciem warstwy wierzchniej wzbogaconej w wolfram.

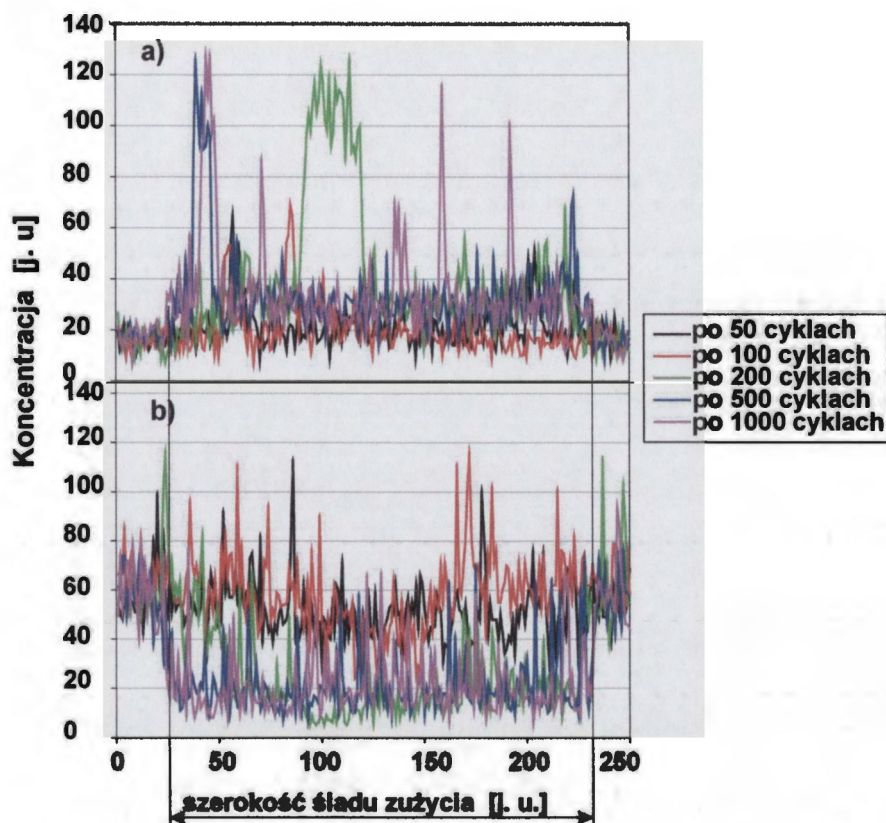
Pomiary zmian koncentracji tlenu, wolframu i żelaza w obszarach śladów zużycia wykonano również dla próbek ścieranych kulką szafirową. Uzyskane wyniki przedstawione są na Rys. 8.2.



Rys. 8.2. Profile rozkładu atomów: a) tlenu, b) wolframu, c) żelaza, na powierzchniach śladów zużycia wykonanych kulką szafirową o średnicy $\phi 6.5$ mm po 100 cyklach tarcia.

Porównanie wyników pomiarów składu chemicznego na powierzchni śladów zużycia wykonanych kulkami stalową i szafirową wykazuje, że zastosowanie kulki szafirowej powoduje kilkukrotne zmniejszenie liczby zliczeń atomów tlenu w obszarze śladu zużycia. Po stu cyklach tarcia znaczące utlenienie powierzchni wystąpiło przede wszystkim na próbce wyjściowej ze stali SW7M oraz na próbce z niemieszaną warstwą wolframu (Rys. 8.2a). Na śladach zużycia na próbkach mieszanych jonowo nie zaobserwowano utlenienia większego niż na ich powierzchniach nieuszkodzonych. Największy ubytek atomów wolframu wystąpił dla próbki z niemieszaną warstwą wolframu. Zaobserwowano brak zmian koncentracji atomów żelaza na śladach zużycia dla wszystkich próbek, co wiąże się z niewielkim stopniem utlenienia wywołanego procesem ścierania.

Dokonano również porównania stopnia utlenienia na powierzchni śladów zużycia dla próbki mieszanej w temperaturze 350°C w funkcji liczby cykli tarcia po 50, 100, 200, 500 i 1000 cyklach tarcia, uzyskane wyniki przedstawione są na Rysunku 8.3.



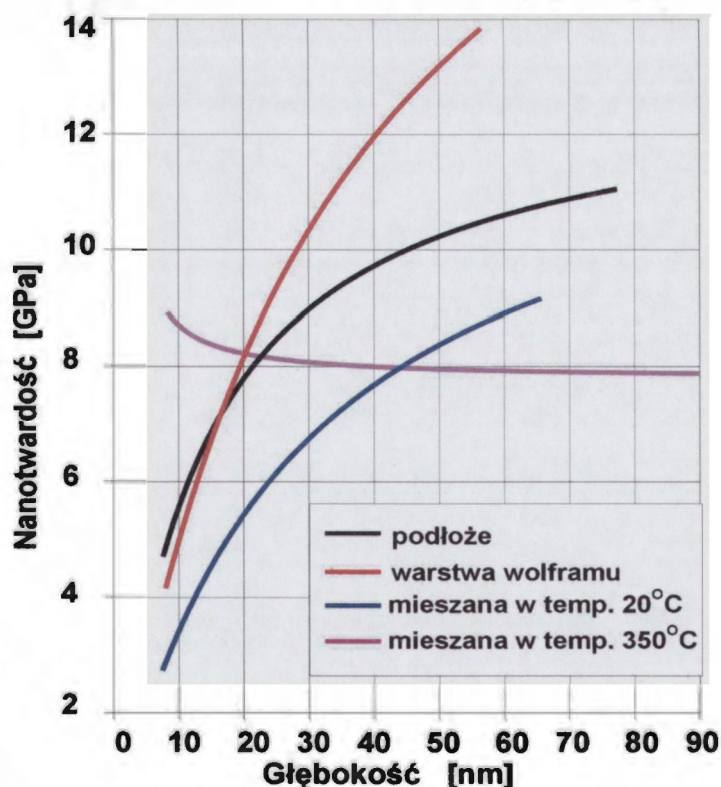
Rys. 8.3. Porównanie rozkładów koncentracji atomów: a) tlenu i b) wolframu na śladach zużycia wykonanych kulką stalową, na próbce z warstwą wolframu mieszaną w temperaturze 350°C po 50, 100, 200, 500 i 1000 cyklach procesu tarcia.

Intensyfikacja procesu utleniania powierzchni śladu zużycia następuje po około 200 cyklach tarcia. Efekt ten koreluje ze zużyciem modyfikowanej warstwy wierzchniej, wzbogaconej w wolfram. Po około 500 cyklach tarcia następuje usunięcie warstwy wzbogaconej w wolfram i rozkład koncentracji wolframu zbliża się do wartości zmierzonych dla materiału podłoża (Rys. 8.3b).

Uzyskane wyniki wyraźnie wskazują, że dominującym mechanizmem zużycia w przypadku tarcia kulką stalową jest utlenianie warstwy wierzchniej i usuwanie tlenkowych produktów zużycia. Powstająca w wyniku mieszania jonowego warstwa domieszkowana wolframem znacznie ogranicza utlenianie, a w konsekwencji zużycie materiału.

9. Badanie nano- i mikrotwardości

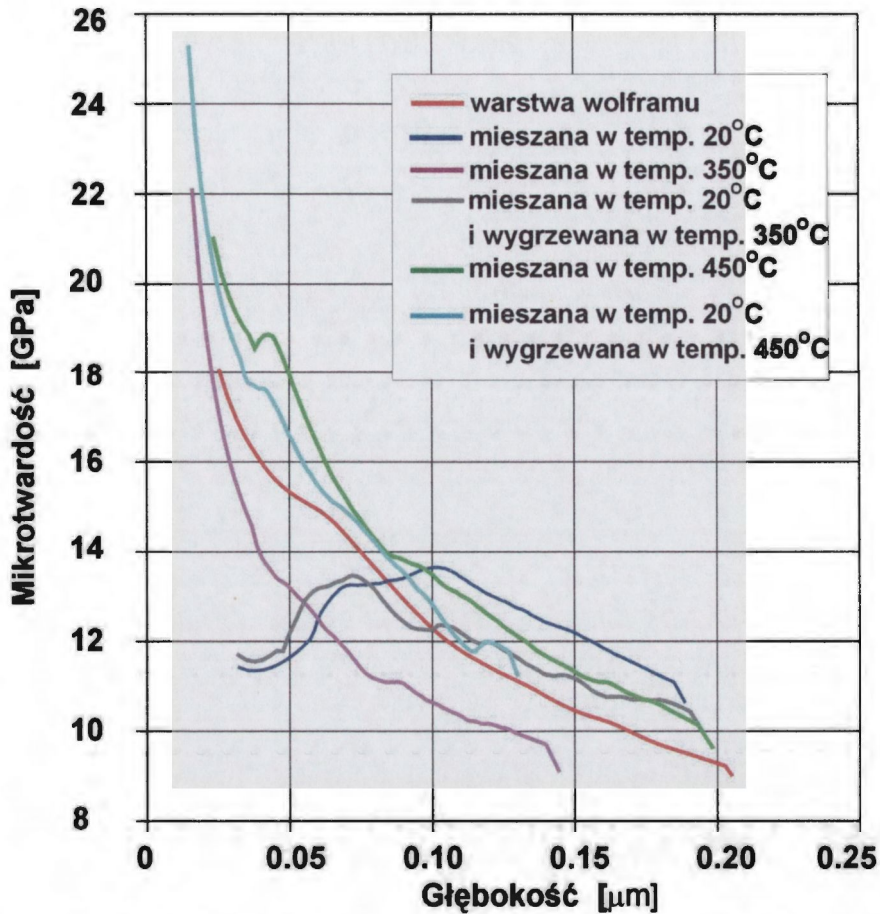
Bardzo mała grubość modyfikowanej warstwy wierzchniej rzędu kilkudziesięciu nanometrów wymusza stosowanie odpowiednich technik badawczych zapewniających prawidłowy pomiar wielkości badanej. W przypadku określania twardości materiałów z powierzchnią implantowaną lub mieszaną jonowo warunkiem podstawowym jest dopasowanie maksymalnej głębokości pomiaru i jego rozdzielczości do grubości warstwy modyfikowanej. Aby uniknąć wpływu twardości materiału podłoża na otrzymany wynik pomiaru twardości modyfikowanej warstwy wierzchniej głębokość wnikania indentera twardościomierza powinna być mniejsza, lub co najwyżej zbliżona do grubości badanej warstwy. Warunek ten w odniesieniu do mieszanych jonowo warstw wolframu będących przedmiotem niniejszej pracy może być zachowany jedynie przy zastosowaniu nanotwardościomierzy lub ultramikrotwardościomierzy. Pomiaru takie wykonano między innymi we współpracy z firmą „Hysitron” USA. Wyniki pomiarów nanotwardości z użyciem nanotwardościomierza „Triboscope” firmy Hysitron przedstawia Rys. 9.1.



Rys. 9.1. Zmiany nanotwardości materiału podłoża, warstwy wolframu na podłożu SW7M i próbek mieszanych z warstwą wolframu w funkcji głębokości wnikania wglębniaka.

Wykresy przedstawiają aproksymacje funkcją typu $y=ax/(b+x)$ punktowych pomiarów, których procedura została opisana w rozdziale 4.8. Zasadnicze znaczenie mają początkowe części wykresów odpowiadające głębokości wnikania indentera od 10 nm do 60 nm. W tym zakresie głębokości nanotwardość warstwy wolframu jest największa. Także w stosunku do nanotwardości materiału podłoża obserwuje się obniżenie twardości modyfikowanej warstwy próbek mieszanych. Zwiększenie temperatury procesu mieszania spowodowało zmianę w przebiegu zależności nanotwardości od głębokości wnikania indentera. W porównaniu z krzywą wyznaczoną dla próbki mieszanej w temperaturze 20°C, dla której podobnie jak dla podłoża i warstwy następuje wzrost twardości w funkcji głębokości wnikania, mieszanie w temperaturze 350°C spowodowało znaczące utwardzenie warstwy wierzchniej do głębokości około 30 nm.

Metoda wyznaczania krzywych nanotwardości w funkcji głębokości wnikania indentera wymaga bardzo dobrej jednorodności materiału. W przedstawionych pomiarach nanotwardości każdy z otrzymanych wyników był osobnym pomiarem (obciążeniem i odciążeniem wgłębnika) wykonanym w innym punkcie powierzchni próbki. Pomiar nanotwardości odznaczały się dużymi rozrzutami otrzymywanych wyników, spowodowanych głównie niejednorodnością materiału podłoża. W zależności od miejsca wykonania pomiaru obserwowano znaczne różnice wartości nanotwardości (nawet do 80% dla próbki ze stali SW7M). Podobny wpływ niejednorodności podłoża był obserwowany dla pozostałych próbek. Efekt ten nie jest zaskakujący, jeśli wziąć pod uwagę strukturę stali SW7M zawierającej twarde wydzielenia węgla wolframu w bardziej miękkiej osnowie ferrytycznej. W przypadku, gdy wgłębnik indentera trafi w wydzielenie węglkowe mierzona twardość znacznie wzrasta w porównaniu z przypadkiem, gdy wgłębnik trafia w osnowę ferrytyczną. Rozrzuty pomiarów zmniejszają się, gdy zastosuje się większe obciążenia maksymalne wgłębnika. W takim przypadku jednak zwiększa się również końcową głębokość zagłębienia, co prowadzi do zagłębień istotnie przekraczających grubość warstwy modyfikowanej. Urządzenia pracujące w takim zakresie nazywa się ultramikrotwardościomierzami. Wyniki pomiarów mikrotwardości, wykonanych przy pomocy ultramikrotwardościomierza firmy Shimadzu wykonane w FZR Rossendorf przedstawia Rys. 9.2.



Rys. 9.2. Zmiany mikrotwardości próbek: wyjściowej ze stali SW7M, z warstwą wolframu i próbek mieszanych w funkcji głębokości wnikania węgelnika.

W pomiarach mikrotwardości wykonanych w FZR węgelnik Vickersa obciążany był siłą 10 mN z prędkością obciążania 0.1 mN/s. Pomiar mikrotwardości dokonywany był dynamicznie w funkcji głębokości wnikania indentera. W zakresie od 0.02 do 0.06 μm głębokości wnikania mikroindentera, a więc w zakresie grubości modyfikowanych warstw, można wyróżnić dwa rodzaje zmian mikrotwardości:

- próbki o zmniejszającej się mikrotwardości,
- próbki o wzrastającej mikrotwardości, w funkcji głębokości wnikania węgelnika.

Próbki mieszana w temperaturze 20°C oraz mieszana w temperaturze 20°C a następnie wygrzewana w temperaturze 350°C wykazują obniżenie twardości w stosunku do próbki z warstwą wolframu. Efekt ten wyraźnie wskazuje na niższą twardość amorficznej warstwy

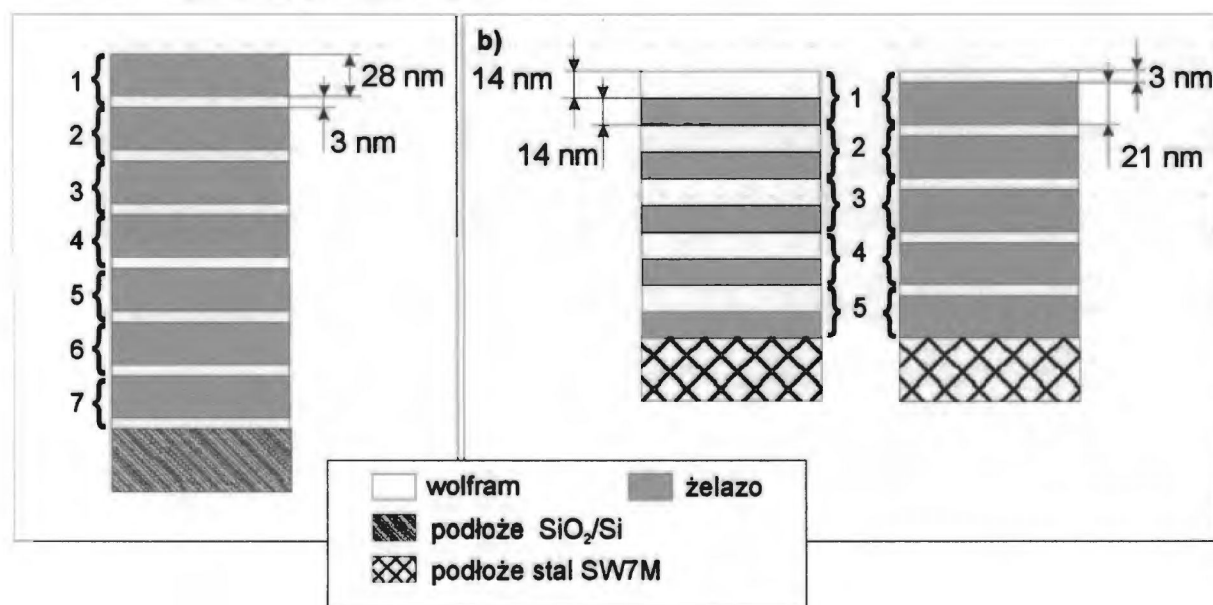
Fe - W wytworzonej w procesie mieszania jonowego. Natomiast twardość próbki mieszanej w temperaturze 450°C uległa zwiększeniu. Mieszanie jonowe w temperaturze 350°C dało efekt pośredni, tj. twardość materiału próbki bliżej jej powierzchni jest większa niż w głębi warstwy modyfikowanej, ale wartości mikrotwardości są mniejsze od otrzymanych w wyniku mieszania lub wygrzewania w temperaturze 450°C. Wyniki te są zgodne z wynikami pomiarów strukturalnych, wskazujących na częściową rekrytalizację warstwy wierzchniej mieszanej jonowo w podwyższonych temperaturach. W obu rodzajach pomiarów rząd wielkości wartości nano- i mikrotwardości jest porównywalny. Po przekroczeniu przez wgłębnik warstwy modyfikowanej (ok. 60 nm od powierzchni próbki) w obu rodzajach pomiarów obserwuje się zrównanie wartości nano- lub mikrotwardości dla wszystkich próbek.

Przedstawione w niniejszym rozdziale wyniki badań mikrotwardości, są opublikowane w pracy V.

10. Badania właściwości mikrostrukturalnych i tribologicznych superstruktur Fe/W

10.1. Opis metody wytworzenia i rodzajów próbek

Próbki przeznaczone do badań właściwości mikrostrukturalnych i tribologicznych superstruktur Fe/W zostały wykonane metodą rozpylania katodowego na podłożu SiO₂/Si (próbki przeznaczone do badań strukturalnych) lub na podłożach ze stali SW7M (próbki do badań mikromechanicznych). Badane próbki wykonane były jako wielowarstwy składające się z naprzemiennie nałożonych cienkich podwarstw wolframu i żelaza. Schematycznie układ warstw przedstawiony jest na Rysunku 10.1.

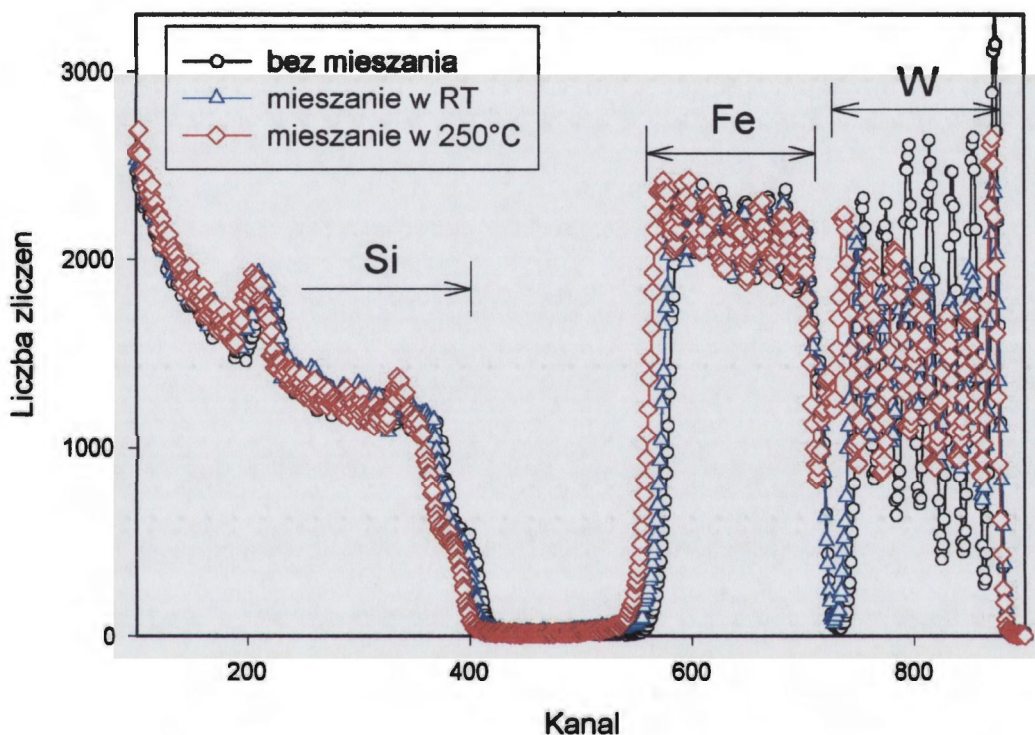


Rys. 10.1. Schematy wielowarstw a) do badań właściwości mikrostrukturalnych, b) do badań tribologicznych.

Po wytworzeniu wielowarstw na podłożach: SiO₂/Si oraz SW7M próbki obu rodzajów poddane zostały bombardowaniu jonami argonu dawką 3×10^{16} at./cm² z energią 340 keV. Mieszanie jonowe przeprowadzone zostało w temperaturach: 20°C, 150°C, 250°C, 350°C, 450°C i 550°C. Ponadto wielowarstwy mieszane w 20°C wygrzewano w temperaturach 250°C, 350°C, 450°C i 550°C w czasie 1 godziny w celu zbadania wpływu temperatury wygrzewania na właściwości mikrostrukturalne superstruktur.

10.2. Badania strukturalne

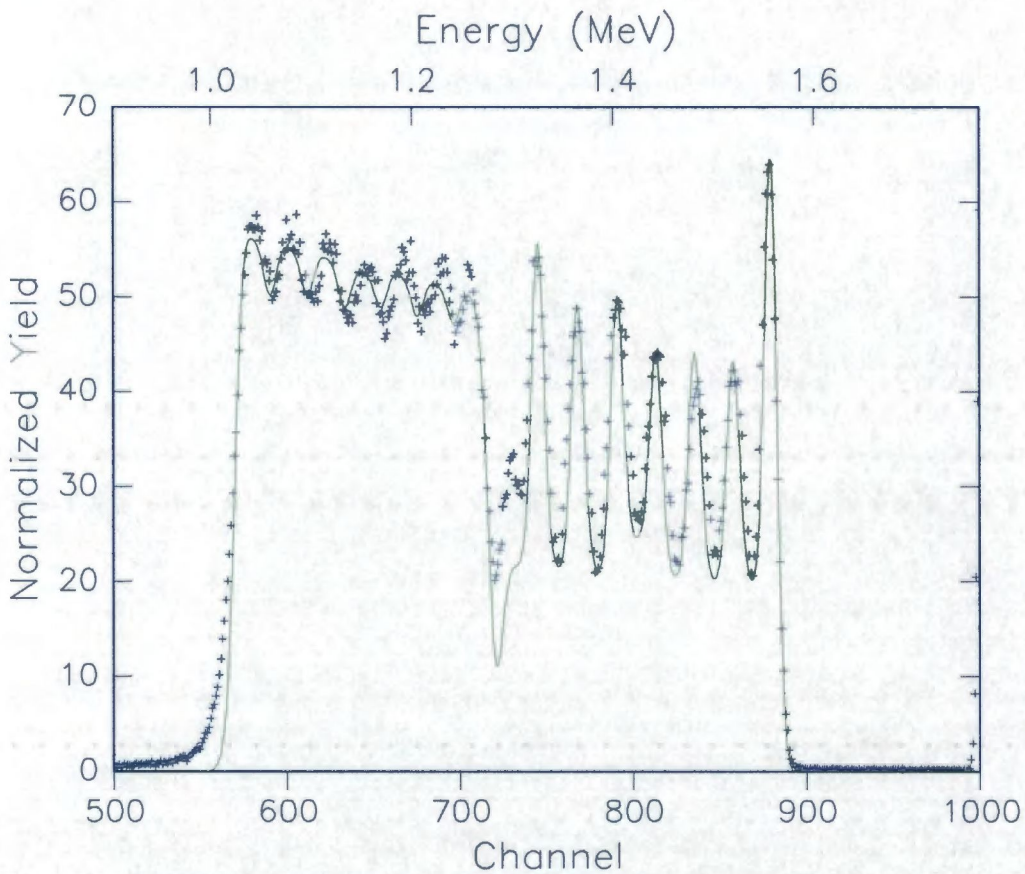
Skład i stopień zmieszania próbek zbadany został metodą RBS. Wyniki pomiaru przedstawia Rys. 10.2.



Rys. 10.2. Widma RBS wielowarstwy żelazo/wolfram i wielowarstw mieszanych jonowo.

Widmo RBS próbki niemieszanej wykazuje pikiny odpowiadające siedmiu warstwom wolframu i siedmiu warstwom żelaza. Po procesie mieszania przeprowadzonym w temperaturze 20°C nastąpiło częściowe przemieszanie się warstw, objawiające się na widmach RBS przez obniżenie wysokości pików odpowiadających poszczególnym warstwom oraz ich nieznaczne poszerzenie. Wyniki pomiarów dla próbek mieszanych w temperaturze 20°C i 250°C są bardzo zbliżone, co wskazuje na niewielką zależność wydajności procesu mieszania od temperatury.

Dane eksperymentalne przedstawione na Rys. 10.2 zostały dofitowane przy pomocy programu RUMP. Rysunek 10.3 przedstawia porównanie widma eksperymentalnego i krzywej dofitowanej do wyników RBS dla próbki mieszanej w temperaturze 20°C.



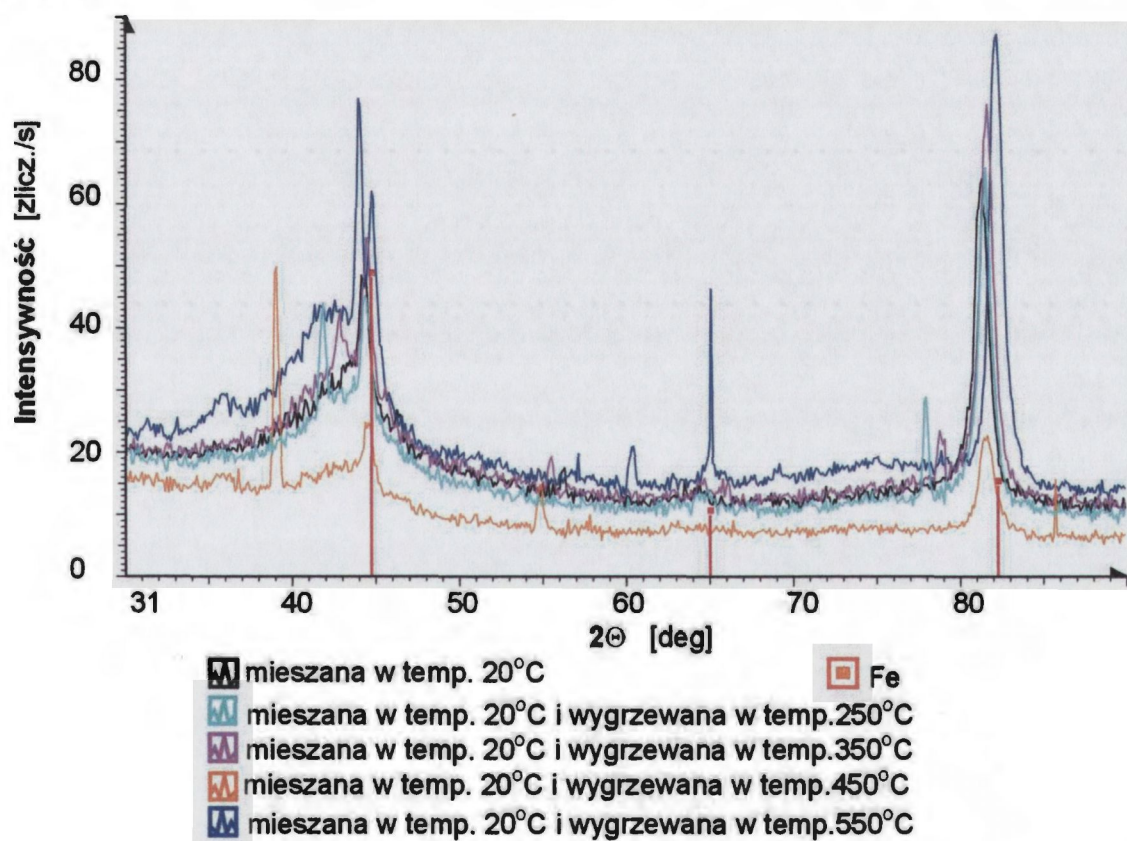
Rys. 10.4. Porównanie symulacji programem RUMP z wynikami pomiarowymi RBS uzyskanymi dla wielowarstwy mieszanej w temperaturze 20°C.

W symulacji wykonanej przy pomocy programu RUMP zakłada się skład i grubości poszczególnych podwarstw. Najlepsze dopasowanie do wyników pomiarowych otrzymano dla następującego składu podwarstw superstruktury Fe/W:

1 warstwa	85% W	15% Fe	całkowita grubość 2.5 nm,
2 warstwa	4,8% W	95,2% Fe	całkowita grubość 27 nm,
3 warstwa	35% W	65% Fe	całkowita grubość 2.5 nm,
4 warstwa	4,8% W	95,2% Fe	całkowita grubość 27 nm,
5 warstwa	35% W	65% Fe	całkowita grubość 2.5 nm,
6 warstwa	4,8% W	95,2% Fe	całkowita grubość 27 nm,
7 warstwa	32% W	68% Fe,	całkowita grubość 2.5 nm,
8 warstwa	5.7% W	94.3% Fe,	całkowita grubość 27 nm,
9 warstwa	38% W	62% Fe	całkowita grubość 2.5 nm,
10 warstwa	4,8% W	95,2% Fe	całkowita grubość 27 nm,
11 warstwa	38% W	62% Fe	całkowita grubość 2.5 nm,
12 warstwa	4,8% W	95,2% Fe	całkowita grubość 27 nm,
13 warstwa	45% W	55% Fe	całkowita grubość 2.5 nm,
14 warstwa	4,8% W	95,2% Fe	całkowita grubość 27 nm,

Można zauważyć powtarzającą się dla każdej podwarstwy zależność: atomy żelaza znacznie intensywniej przemieszczają się do warstwy wolframu aniżeli atomy wolframu do warstwy żelaza. W rezultacie w wyniku mieszania otrzymano strukturę zbudowaną z warstw prawie czystego żelaza i warstw Fe-W o składzie od $\text{Fe}_{15}\text{W}_{85}$ do $\text{Fe}_{55}\text{W}_{45}$. Wyraźnie widoczny jest wzrost wydajności mieszania z głębokością, na której znajduje się warstwa, co związane jest z rozkładem gęstości energii traconej przez padające jony w oddziaływaniach elastycznych.

Badania struktury wielowarstw Fe/W mieszanych jonowo zostały wykonane przy użyciu metody GXRД w FZR Rossendorf. Wyniki pomiarów dla próbki niemieszanej oraz próbek wygrzewanych po procesie mieszania w temperaturze pokojowej przedstawia Rys. 10.4.

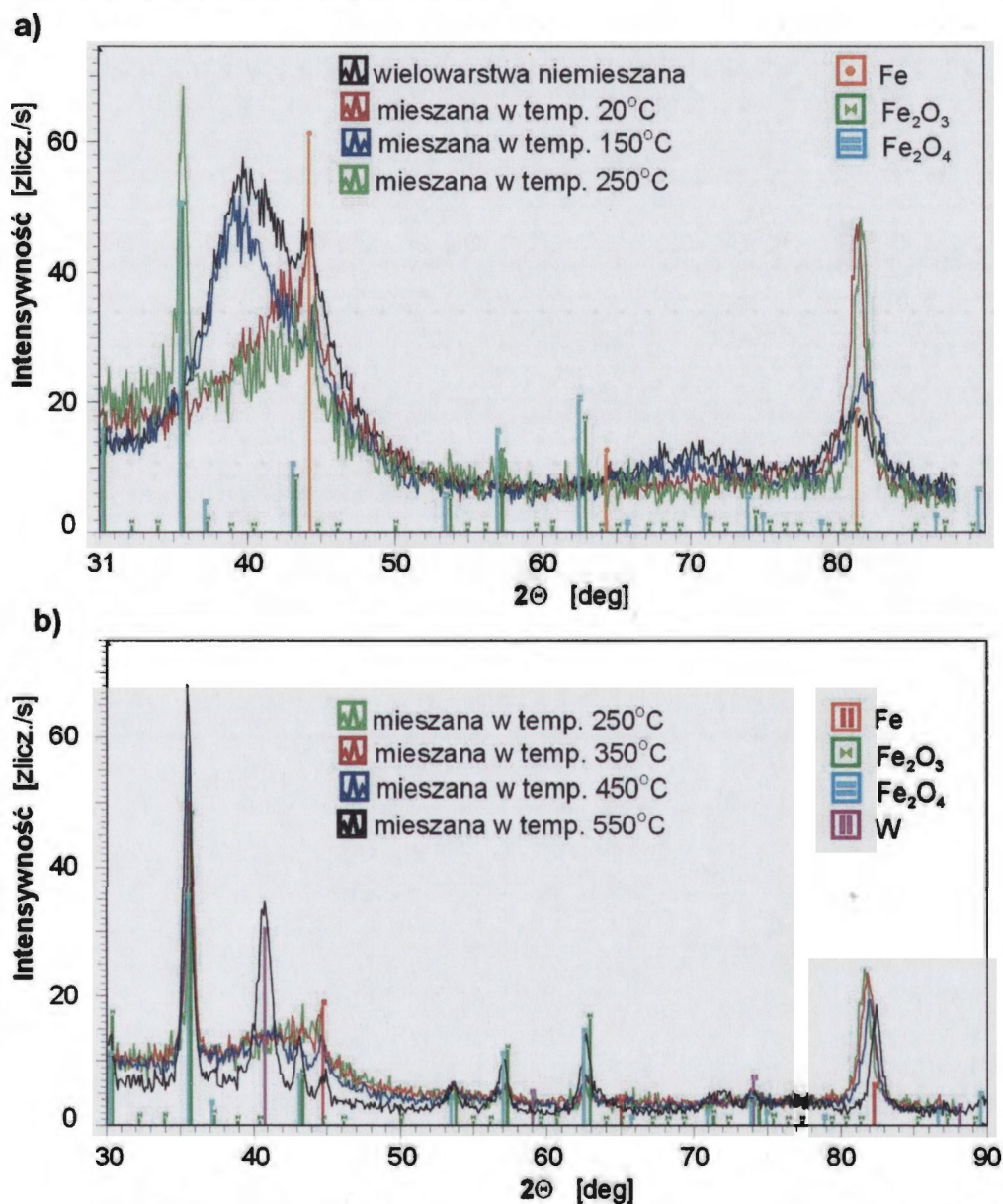


Rys. 10.4. Widma GXRД zmierzone dla próbek: niemieszanej, mieszanej w temperaturze 20°C oraz próbek wygrzewanych w temperaturach 250°C – 550°C.

Widma próbek z nałożonymi warstwami wykazują dominujący udział fazy amorficznej w widmie XRD przy pewnym, niewielkim, udziale fazy krystalicznej żelaza. Proces mieszania jonami argonu nie wpływa zasadniczo na strukturę mieszanych

superstruktur, w widmie XRD cały czas dominuje amorficzna warstwa wolframu. Proces wygrzewania w podwyższonych temperaturach nie wywołuje zasadniczych zmian w strukturze wielowarstw w stosunku do próbki mieszanej w temperaturze 20°C. Wygrzewanie w temperaturze 550°C spowodowało jedynie pełną relaksację struktury żelaza, której stała sieci zbliżyła się do wartości tablicowych (0.2866 nm w porównaniu z 0.28864 nm).

Istotne zmiany strukturalne obserwuje się po podwyższeniu temperatury procesu mieszania jonowego. Rysunek 10.5 przedstawia widma XRD zmierzone dla wielowarstw mieszanych w różnych temperaturach.



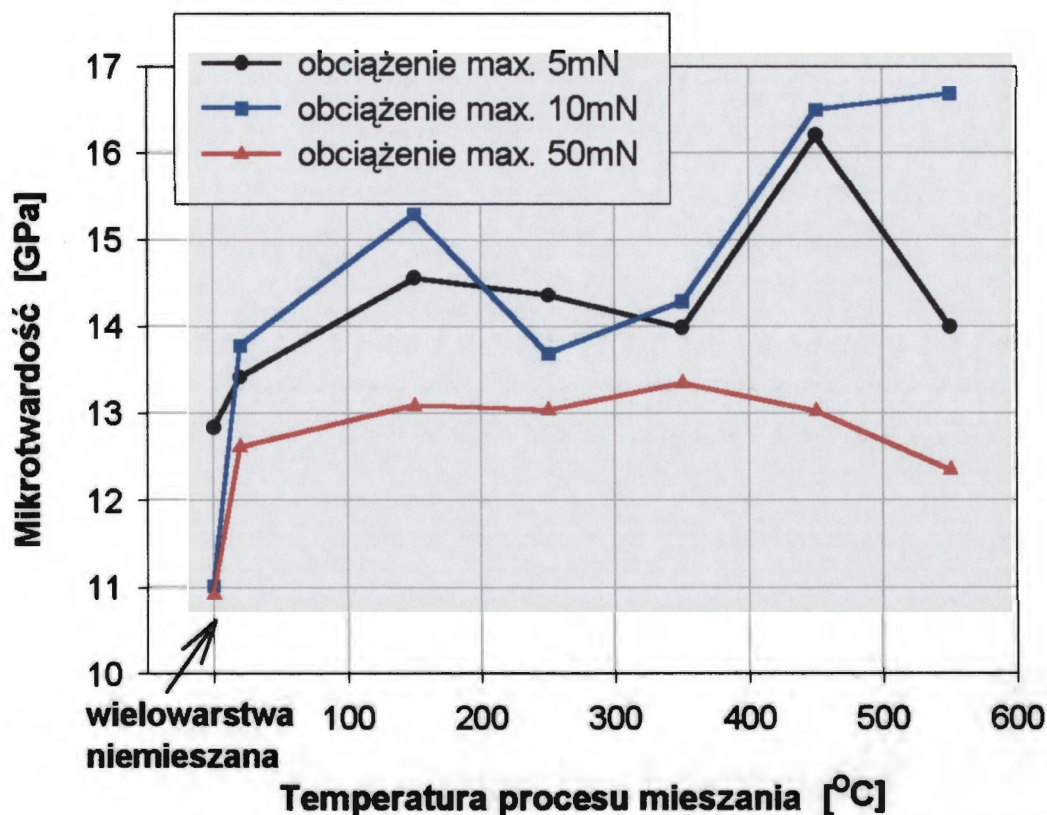
Rys. 10.5. Widma XRD wielowarstw mieszanych w temperaturach: a) od 20°C do 250°C, b) od 250°C do 550°C

Mieszanie wielowarstw w temperaturze 150°C nie wpływa na zmiany struktury w stosunku do mieszania w temperaturze 20°C. Podwyższenie temperatury mieszania do 250°C zapoczątkowuje proces krystalizacji warstw żelaza. Mieszanie jonowe w temperaturach od 250°C do 450°C nie wprowadzają znaczących zmian w porównaniu z próbką mieszaną w 150°C. Widmo XRD ulega istotnej zmianie dla próbek mieszanych jonowo w temperaturze 550°C. Zwiększa się intensywność linii pochodzących piki od tlenku żelaza a szerokość linii żelaza wskazuje na obecność w warstwie niewielkich krystalitów. Jednocześnie brak jest wyraźnych wskazań sugerujących powstawanie krystalicznej fazy zawierające wolfram. Nie pojawiają się też linie, które można by przypisać do krystalicznej fazy Fe-W.

Reasumując przedstawione wyniki można stwierdzić, że wyjściowa superstruktura składała się z amorficznych podwarstw wolframu i żelaza. W wyniku mieszania jonowego nastąpiła dyfuzja atomów żelaza do podwarstw wolframu. Bombardowanie jonami argonu w temperaturze 550°C spowodowało krystalizację podwarstw żelaza, pozostawiając amorficzną strukturę warstw wolframu. Wygrzewanie w wyższych temperaturach nie wywołuje krystalizacji atomów żelaza, jedynie prowadzi do relaksacji naprężeń w sieci żelaza.

10.3. Badania mikrotwardości

Mikrotwardość była zmierzona na próbkach z wielowarstwami na podłożu SiO₂/Si. Przeprowadzono trzy serie pomiarów mikrotwardości przy różnych maksymalnych obciążeniach węgelnika diamentowego (typu Vickersa). Do pomiarów mikrotwardości próbek mieszanych w różnych temperaturach stosowano obciążenia 5 mN, 10 mN i 50 mN. Rysunek 10.6 przedstawia wyniki pomiarów mikrotwardości.



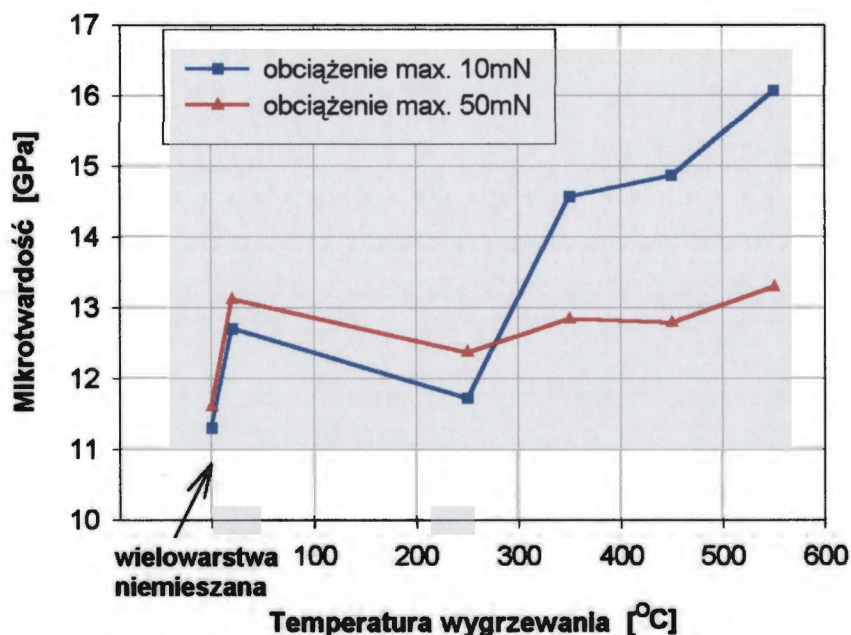
Rys. 10.6. Zmiany mikrotwardości wielowarstw nałożonych na podłoża SiO_2/Si : próbki wyjściowa i poddana procesowi mieszania jonowego w różnych temperaturach.

Mikrotwardość została wyznaczona z uwzględnieniem elastyczności i plastyczności materiału badanego, jako uśredniona wartość w całym zakresie przemieszczenia wglębnika. Zmierzone głębokości odcisku indentera, po jego odciążeniu, są uzależnione od przyłożonego maksymalnego obciążenia i wynoszą:

70 nm	dla	$P_{\max}=5 \text{ mN}$,
120 nm	dla	$P_{\max}=10 \text{ mN}$,
260 nm	dla	$P_{\max}=50 \text{ mN}$.

Rodzaj próbki nie wpływa na wartości głębokości wnikania wglębnika. W stosunku do wielowarstwy niemieszanej po procesie mieszania jonowego w temperaturze 20°C dla wszystkich obciążeń wglębnika następuje wzrost mikrotwardości. Ze wzrostem temperatury procesu mieszania występuje tendencja do zwiększania się mikrotwardości wielowarstw

mieszanych, zwłaszcza po przekroczeniu temperatury 450°C. Mikrotwardość próbek mieszanych w temperaturze 20°C a następnie wygrzewanych przedstawiona jest na Rys.10.7.

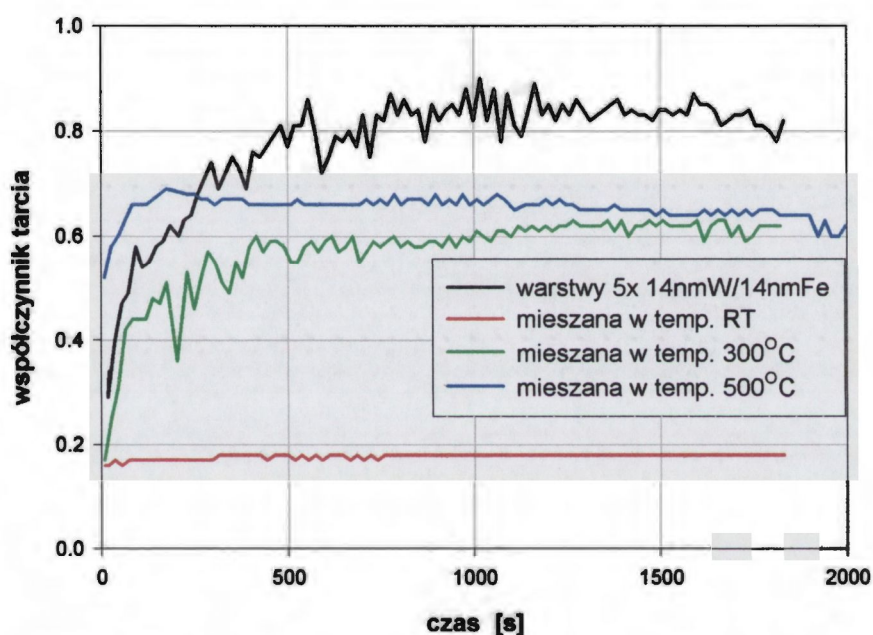


Rys. 10.7. Zmiany mikrotwardości wielowarstw nałożonych na podłoża SiO_2/Si : wyjściowej oraz poddanej procesowi mieszania jonowego w temperaturze 20°C i wygrzewanych w różnych temperaturach.

Wygrzewanie wielowarstwy mieszanej w temperaturze 20°C w temperatury 250°C powoduje niewielki spadek mikrotwardości. Dalszy wzrost temperatury wygrzewania powoduje zwiększenie mikrotwardości. Zmiany mikrotwardości zależne są od maksymalnej siły obciążenia wgnębnika: dla siły 10 mN maksymalny wzrost twardości wynosi około 30%. Dla większej siły obciążającej (50 mN) różnice są mniejsze, co wynika z faktu, że głębokość wnikania wgnębnika przekracza grubość warstwy zmieszanej. Można zaobserwować (Rys. 10.6, 10.7), że dla identycznych obciążeń maksymalnych wgnębnika, mikrotwardości zmierzone dla wielowarstw mieszanych w różnych temperaturach oraz mikrotwardości wielowarstw wygrzewanych w identycznych temperaturach mają bardzo zbliżone wartości.

10.4. Wyniki badań tribologicznych

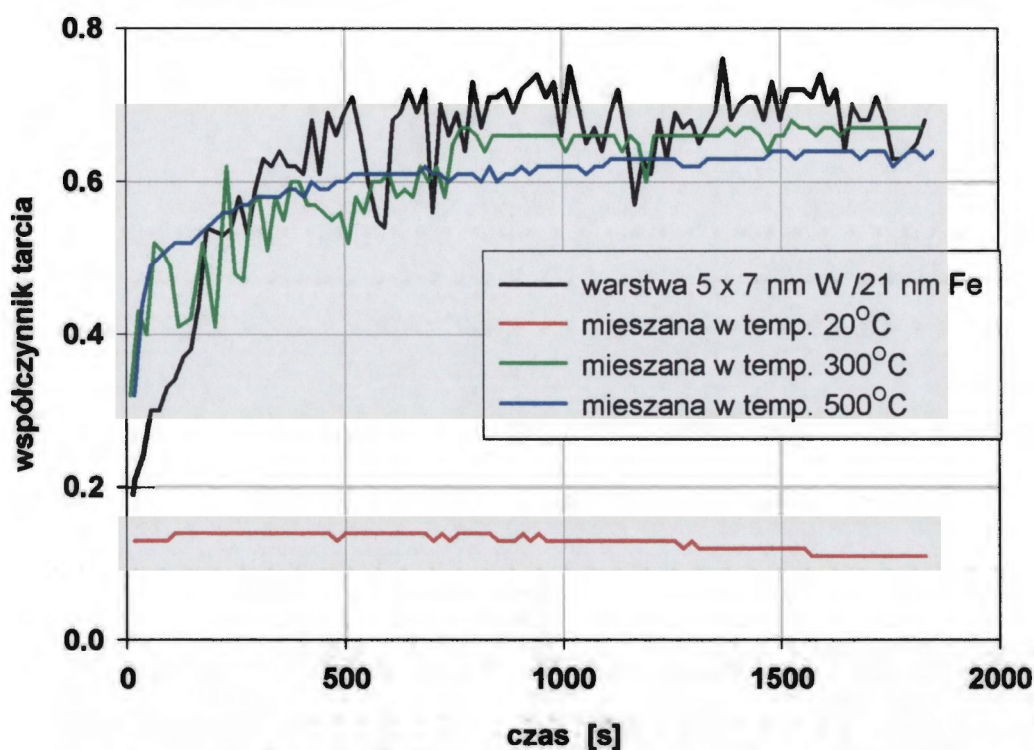
Własności tribologiczne wielowarstw badane były przy użyciu tribotestera realizującego proces tarcia w układzie pary trącej „kula-powierzchnia płaska”. W badaniach jako przeciwpróbkę stosowano kulkę ze stali łożyskowej o średnicy 4 mm, podczas testu dociskaną do powierzchni badanej z siłą 0.8 N. Do badań użyto próbek z wielowarstwami nałożonymi na podłoże ze stali SW7M, następnie poddany procesowi mieszania jonowego w różnych temperaturach. Rysunek 10.8 przedstawia zmiany współczynnika tarcia wielowarstw 14 nmW/14 nm Fe mieszanych jonowo w różnych temperaturach.



Rys. 10.8. Zmiany średnich wartości współczynnika tarcia próbek z wielowarstwą 14 nmW/14 nm Fe na podłożu SW7M mieszanych jonowo w różnych temperaturach w parze trącej z kulką stalową ϕ 4mm, siła docisku 0.8 N.

Czas trwania testu tribologicznego (2000 s) odpowiadał 100 cyklom przemieszczeń kulki stalowej po powierzchni próbki. Dla próbki z wielowarstwą niemieszaną następowały znaczne zmiany chwilowego współczynnika tarcia. Krzywa dla tej próbki jest bardzo nieregularna i oscyluje wokół wartości współczynnika tarcia równej 0.85. W porównaniu z przebiegiem zmian współczynnika tarcia dla wielowarstwy niemieszanej próbki z wielowarstwami mieszanymi mają niższy współczynnik tarcia: ok. 0.65 dla mieszanych w wyższych temperaturach i bardzo mały, równy około 0.18, dla próbki mieszanej w temperaturze 20°C. Podobne wyniki wartości współczynnika tarcia uzyskano dla

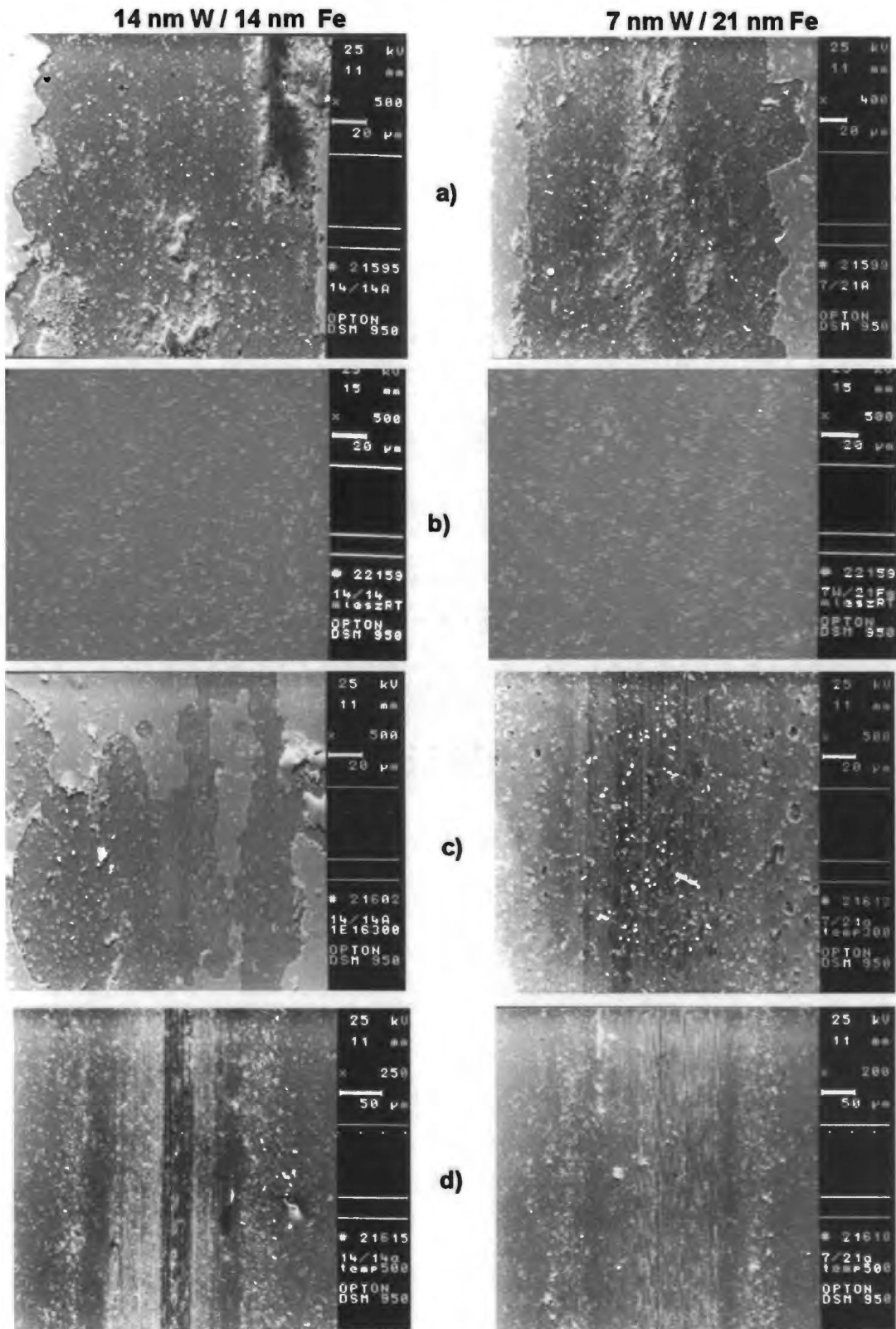
wielowarstw o innych proporcjach grubości podwarstw wolframu i żelaza 7/21nm (Rys. 10.9).



Rys. 10.9. Zmiany średnich wartości współczynnika tarcia próbek z wielowarstwą 3 nmW/21 nm Fe na podłożu SW7M mieszanych jonowo w różnych temperaturach w parze trącej z kulką stalową ϕ 4mm, siła docisku 0.8 N.

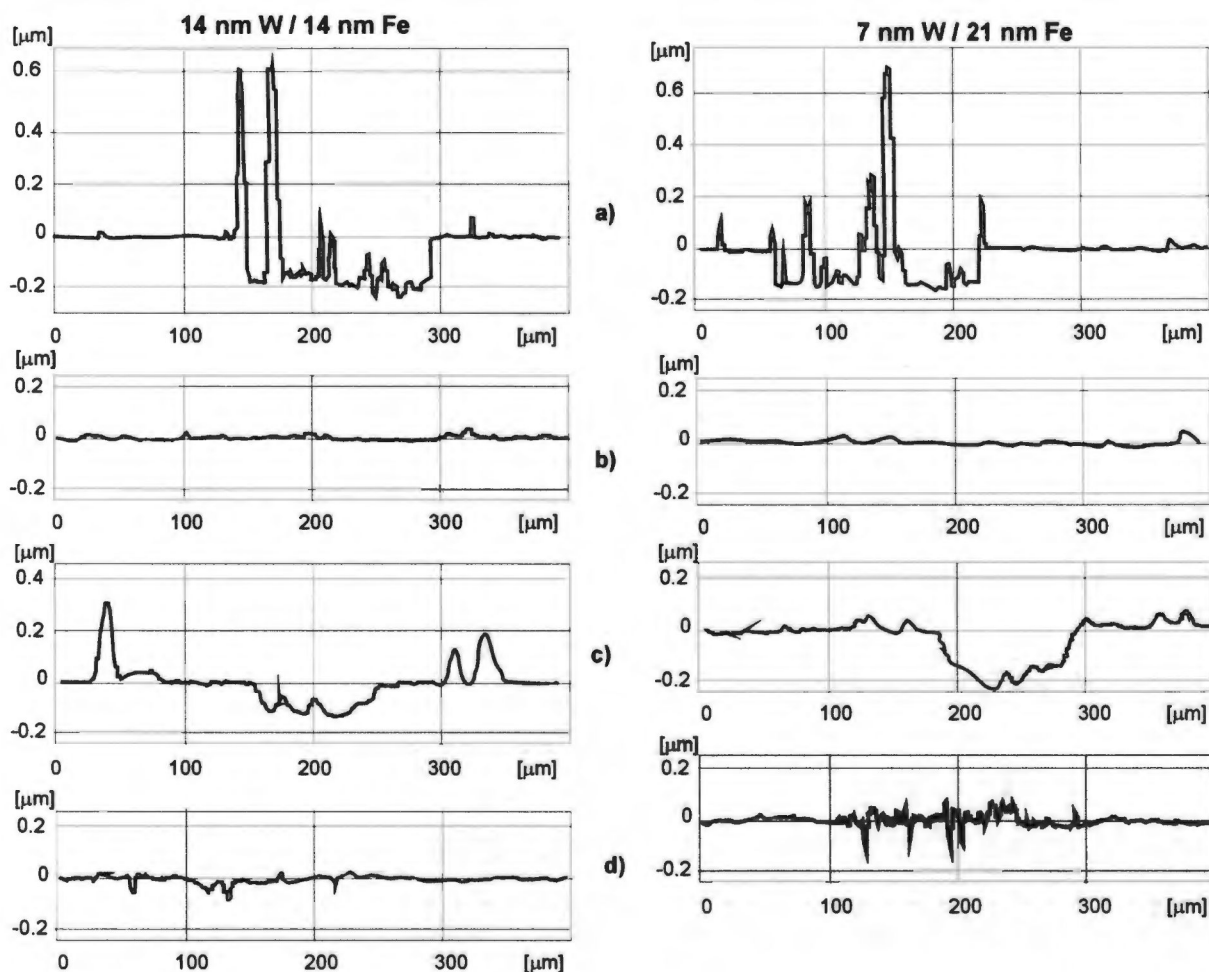
Ustabilizowana wartość współczynnika tarcia dla wielowarstw mieszanych w wyższych temperaturach (0.65) jest porównywalna z wartością współczynnika tarcia dla wielowarstwy wyjściowej (0.68). W trakcie procesu tarcia wielowarstwy niemieszanej następowały znaczne wahania chwilowej wartości współczynnika tarcia. Podobny efekt, zwłaszcza na początku testu obserwowany był dla próbki mieszanej w temperaturze 300°C. Największe obniżenie współczynnika tarcia otrzymano dla wielowarstwy mieszanej w temperaturze 20°C, dla której nawet po 100 cyklach testu współczynnik tarcia utrzymywał bardzo małą wartość 0.12, pięciokrotnie mniej niż dla próbki wyjściowej.

Ślady tarcia wykonane na powierzchni obu rodzajów wielowarstw wykonane elektronicznym mikroskopem skaningowym przedstawia Rys. 10.10.



Rys. 10.10. Zdjęcia SEM śladów tarcia: a) wielowarstwa niemieszana, b) wielowarstwa mieszana w temperaturze 20°C, c) wielowarstwa mieszana w temperaturze 300°C, d) wielowarstwa mieszana w temperaturze 500°C.

Zdjęcia SEM zostały wykonane z różnymi powiększeniami, tak aby przedstawiały całą szerokość śladu tarcia. Dla obu rodzajów wielowarstw otrzymano podobne obrazy topografii śladów tarcia w odniesieniu do temperatury procesu mieszania. Warstwy niemieszane po 100 cyklach tarcia uległy całkowitemu oderwaniu od podłoża. Na śladach przedstawionych na Rys. 10.10a są widoczne aglomeracje produktów zużycia – pokruszone i sprasowane drobne fragmenty wielowarstw. Mieszanie jonowe obu rodzajów wielowarstw w temperaturze 20°C, Rys. 10.10b, zdecydowanie polepsza ich odporność na zużycie. Po 100 cyklach tarcia nie zaobserwowano żadnych śladów zużycia. Polerowana powierzchnia próbek nie wykazuje najmniejszych uszkodzeń. Największe zużycie zachodzi dla próbek mieszanych w temperaturze 300°C. Na śladach tarcia na tych próbkach można zaobserwować liczne wzdłużne mikrozarzysowania. Powierzchnia poza śladem tarcia wykazuje liczne uszkodzenia: wydzielania gazu (najprawdopodobniej argonu wbudowanego w strukturę warstwy w trakcie nakładania w sputronie) lub punktową delaminację wielowarstwy od podłoża. Powstawanie wydzieleń gazu prowadzące do delaminacji warstwy wydaje się główną przyczyną obniżenia odporności zużyciowej tych próbek. Takie defekty powierzchni nie są widoczne dla wielowarstw mieszanych w temperaturze 500°C (Rys. 10.10d). Szerokości śladów są rzędu 125 μm , a więc są mniejsze niż szerokości śladów na próbkach mieszanych w temperaturze 300°C (190 μm). Zmierzone profilometrem igłowym przekroje poprzeczne śladów tarcia przedstawione są na rysunku 10.11.



Rys. 10.11. Profile poprzeczne śladów tarcia na wielowarstwach mieszanych jonowo w temperaturach: a) wielowarstwa niemieszana, b) mieszana w temperaturze 20°C , c) mieszana w temperaturze 300°C , d) mieszana w temperaturze 500°C .

Profile śladów na wielowarstwach niemieszanych charakteryzują się ostrym uskokiem na krawędzi śladów, a ich głębokości są rzędu całkowitej grubości wielowarstw. Wprasowane produkty zużycia tworzą bardzo wysokie nadbudowania na śladach zużycia. Podobnie jak w przypadku zdjęć SEM, pomiar profilometrem nie wykazał powstawania śladów na wielowarstwach mieszanych w temperaturze 20°C (Rys. 10.11b). W miejscu tarcia, powierzchnie próbek nie mają nawet zmienionej mikrochropowatości w stosunku do zmierzonej na powierzchni poza obszarem tarcia. Dla obu wielowarstw mieszanych w temperaturze 300°C Ślady tarcia na próbkach z wielowarstwami mieszanymi w temperaturze 300°C są najgłębsze ze wszystkich zmierzonych, ich głębokość zbliżona jest do grubości wielowarstwy. Zupełnie innego rodzaju uszkodzenia powstały na próbkach z wielowarstwami mieszanymi w temperaturze 500°C (Rys. 10.11d). W środkowej części śladów powstały

bardzo wąskie i głębokie mikrozarysowania, ciągnące się wzdłuż śladów tarcia. Porównanie głębokości i kształtów śladów tarcia dla jednakowych temperatur procesu mieszania, dla obu rodzajów próbek wykazuje nieznacznie większą odporność próbek mieszanych z wielowarstwą 14 nm W/14 nm Fe.

10.5. Podsumowanie wyników uzyskanych dla superstruktur Fe/W

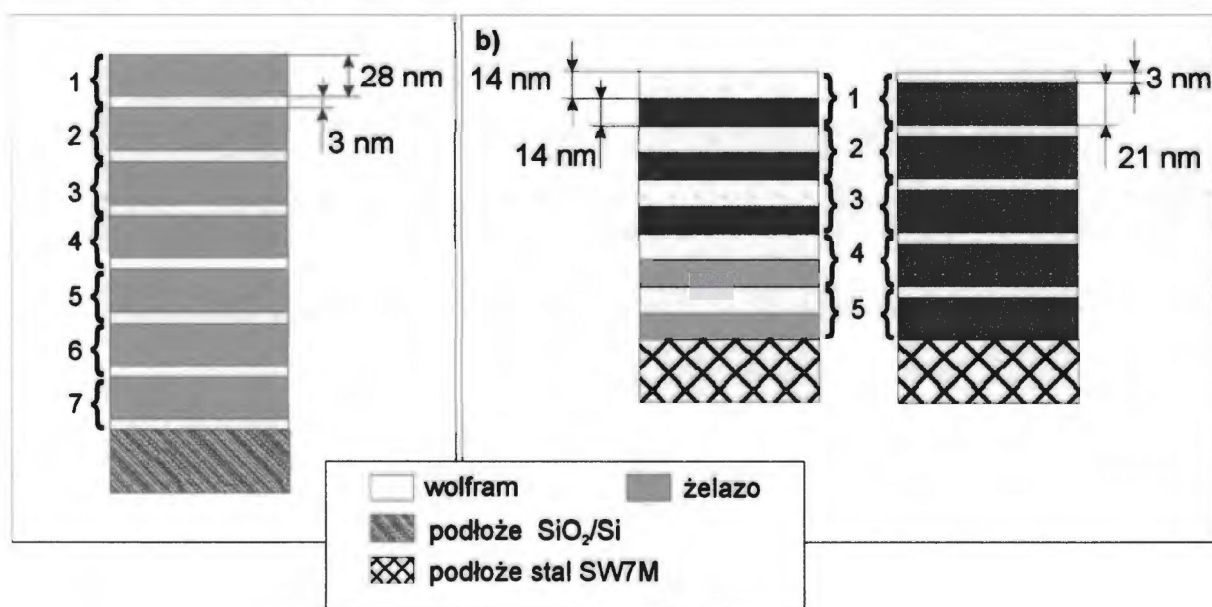
Modyfikacja wielowarstw W/Fe, wytworzonych metodą rozpylania katodowego, poprzez mieszanie jonami argonu jedynie w temperaturach powyżej 450°C wywołała częściową krystalizację podwarstw żelaza. W pozostałych przypadkach struktura wielowarstwy pozostała amorficzna. W wyniku mieszania nastąpiła dyfuzja atomów żelaza do warstwy wolframu, co wskazuje na kierunek migracji atomów w procesie mieszania jonowego. Strukturę warstwy mieszanej w niskich temperaturach można zatem zinterpretować jako układ amorficznych warstw żelazo/amorficzna faza FeW. Mieszanie jonowe wydatnie zwiększyło adhezję nałożonych podwarstw. Mikrotwardość wielowarstw mieszanych wzrastała wraz ze wzrostem temperatury procesu mieszania, co związane jest z krystalizacją podwarstw żelaza.

Proces mieszania znacząco zmienił właściwości tribologiczne wielowarstw. Najmniejszy współczynnik tarcia oraz jednocześnie najmniejsze zużycie (praktycznie zupełny brak zużycia) zaobserwowano dla wielowarstw mieszanych w temperaturze 20°C. Wynik ten potwierdza bardzo korzystne własności mikromechaniczne amorficznej fazy żelazo-wolfram. Zwiększenie twardości wielowarstwy poprzez mieszanie w wyższych temperaturach pogorszyło współczynnik tarcia oraz zwiększyło zużycie, które jednak nadal pozostaje mniejsze, niż dla próbek niemieszanych jonowo.

10. Badania właściwości mikrostrukturalnych i tribologicznych superstruktur Fe/W

10.1. Opis metody wytworzenia i rodzajów próbek

Próbki przeznaczone do badań właściwości mikrostrukturalnych i tribologicznych superstruktur Fe/W zostały wykonane metodą rozpylania katodowego na podłożu SiO₂/Si (próbki przeznaczone do badań strukturalnych) lub na podłożach ze stali SW7M (próbki do badań mikromechanicznych). Badane próbki wykonane były jako wielowarstwy składające się z naprzemiennie nałożonych cienkich podwarstw wolframu i żelaza. Schematycznie układ warstw przedstawiony jest na Rysunku 10.1.



Rys. 10.1. Schematy wielowarstw a) do badań właściwości mikrostrukturalnych, b) do badań tribologicznych.

Po wytworzeniu wielowarstw na podłożach: SiO₂/Si oraz SW7M próbki obu rodzajów poddane zostały bombardowaniu jonami argonu dawką 3×10^{16} at./cm² z energią 340 keV. Mieszanie jonowe przeprowadzone zostało w temperaturach: 20°C, 150°C, 250°C, 350°C, 450°C i 550°C. Ponadto wielowarstwy mieszane w 20°C wygrzewano w temperaturach 250°C, 350°C, 450°C i 550°C w czasie 1 godziny w celu zbadania wpływu temperatury wygrzewania na właściwości mikrostrukturalne superstruktur.

11. Podsumowanie i wnioski

Zaproponowana metodyka badań i wyniki pomiarów przedstawione w pracy stanowią próbę całościowej oceny właściwości strukturalnych i mikromechanicznych cienkich warstw żelazo-wolfram wytworzonych metodą mieszania jonowego. Celem pracy była analiza wpływu warunków bombardowania jonowego na strukturę warstw wytwarzanych w procesie mieszania jonowego i powiązanie własności strukturalnych z parametrami mikromechanicznymi.

Zmiany właściwości mikrostrukturalnych warstw mieszanych zostały wyjaśnione w oparciu o takie metody pomiarowe: RBS, GXRDR, mikroskopię elektronową z sondą rentgenowską i spektrometrię mössbauerowską CEMS. Wykonane badania rozkładów atomów domieszki wykazały, iż w wyniku bombardowania jonami kryptonu o energii 340 keV warstwy wolframu o grubości 45 nm nałożonej na powierzchnię stali nastąpiło całkowite wymieszanie atomów wolframu z podłożem. Po procesie mieszania jonowego przeprowadzonego w temperaturze 20°C wytworzono modyfikowaną warstwę mieszaną o grubości ok. 60 nm i strukturze amorficznej. Wyniki uzyskane metodami CEMS i GXRDR wskazują na strukturę zawierającą kilka faz amorficznych: fazę wolframu i dwie fazy wolfram-żelazo, jedną bogatą w żelazo i drugą, w której dominuje wolfram. Podwyższenie temperatury procesu mieszania jonowego spowodowało powstawanie fazy krystalicznej węgla wolframu. Tym niemniej, w próbkach mieszanych w podwyższonych temperaturach nadal obserwuje się amorficzne fazy Fe-W, zarówno bogatą w żelazo jak i bogatą w wolfram. Badania próbek mieszanych w coraz wyższych temperaturach wskazują na korelację pomiędzy wzrostem temperatury mieszania jonowego a zwiększeniem procentowego udziału fazy krystalicznej. Faz krystalicznych nie zaobserwowano dla warstw mieszanych w temperaturze 20°C i następnie wygrzewanych do temperatury 550°C. Wynik ten potwierdza dane literaturowe wskazujące na wyjątkową stabilność amorficznych faz Fe-W [124].

Właściwości mikromechaniczne warstw mieszanych jonowo były badane przy użyciu metod pomiarowych dostosowanych do badań ekstremalnie cienkich warstw o grubościach poniżej 0.1 μm . W szczególności do metod takich należy zaliczyć pomiary nanotwardości, zarysowania w teście wykorzystującym mikroskop sił atomowych, czy też pomiary współczynnika tarcia przy niskich naciskach. Wyniki pomiarów mikrotwardości warstw mieszanych jonowo wskazują na wyraźną korelację pomiędzy własnościami strukturalnymi a

twardością warstw. Warstwy o strukturze amorficznej charakteryzują się najniższą twardością. Wynik ten jest zgodny z danymi literaturowymi [64,100], wskazującymi na obniżenie twardości w wyniku amorfizacji. Warstwy mieszane w temperaturach 350°C i 450°C charakteryzują się najwyższą mikrotwardością. Związane jest to z powstawaniem krystalicznej fazy węgla wolframu W_2C . Warto podkreślić, że warstwy mieszane w podwyższonych temperaturach zawierają nadal amorficzną fazę Fe-W. Metoda mieszania jonowego umożliwia więc wytwarzanie warstw o strukturze wielofazowej zawierającej wydzielenia faz o różnych parametrach mechanicznych.

Zmiany mikrostrukturalne i mikrotwardości wprowadzone procesami mieszania jonowego niewątpliwie oddziałują na właściwości warstw mieszanych. Dla badanego układu tribologicznego typu „kula-powierzchnia płaska” stwierdzono, że warstwa mieszana jonowo w temperaturze 20°C, a więc warstwa o strukturze całkowicie amorficznej, charakteryzowała się wyjątkowo niskim współczynnikiem tarcia. W porównaniu z tymi wynikami, dla próbek mieszanych jonowo w wyższych temperaturach jak i dla próbek mieszanych w temperaturze 20°C a następnie wygrzewanych, zmierzony współczynnik tarcia osiągał wartość dwukrotnie większą od wartości zmierzonych dla warstw mieszanych w 20°C. Długotrwałe badania zużyciowe, w których warstwy mieszane ulegały przerwaniu lub całkowitemu usunięciu, wykazały znaczący wzrost końcowej wartości współczynnika tarcia. Ponieważ w końcowym etapie tych badań następowało usunięcie materiału zmodyfikowanego w procesie mieszania jonowego kontakt w parze trącej zachodził pomiędzy takimi materiałami, jak w przypadku niemodyfikowanego materiału wyjściowego. Oczywiście, prowadzi to do wartości współczynnika tarcia zbliżonej dla wszystkich badanych próbek.

Redukcja współczynnika tarcia obserwowana dla warstw mieszanych jonowo może być w pełni wyjaśniona w ramach modelu Tabora i Bowdena opisanego w rozdziale 3.3 rozprawy. Wytworzona na twardym podłożu cienka warstwa amorficzna żelazo-wolfram charakteryzuje się znacznie niższą twardością niż podłoże. Mięka warstwa amorficzna stanowi obszar, w którym zachodzi ścinanie połączeń adhezyjnych pomiędzy badaną powierzchnią a przeciwpróbką. W rezultacie następuje ograniczenie sił adhezyjnych między obydwojema elementami pary trącej. Z drugiej strony stalowe podłoże skutecznie przenosiło obciążenia normalne, co powoduje, że pole kontaktu pary trącej pozostawało niewielkie. Konfiguracja ta dokładnie odpowiada modelowi Tabora i Bowdena i prowadzi do redukcji współczynnika tarcia. Próbki których warstwy wierzchnie miały najmniejszą twardość, tj mieszane w temperaturze 20°C charakteryzowały się bardzo małym współczynnikiem tarcia i niewielkim zużyciem w porównaniu z wartościami zmierzonymi dla warstw mieszanych w

wysokich temperaturach. Zależność pomiędzy twardością warstwy a współczynnikiem tarcia potwierdza zgodność otrzymanych wyników z modelem Tabora i Bowdena.

Zmierzone w odstępie kilkuset cykli tarcia, wartości zużycia pozwoliły na wyznaczenie kolejnych etapów procesu zużycia. Ich analiza wykazała że w początkowej fazie tarcia, gdy nie nastąpiła jeszcze perforacja warstwy modyfikowanej, zużycie jest znacząco obniżone dla wszystkich próbek z warstwami mieszanymi w porównaniu ze zużyciem próbki wyjściowej ze stali SW7M. Wyniki analizy zmian składu warstwy powierzchniowej w obrębie śladów zużycia wykonane metodą EDX wskazują, że redukcja zużycia związana jest z ograniczeniem utleniania warstwy wierzchniej wywołanego procesem zużycia. Redukcja utleniania powierzchni może wynikać ze zmiany własności chemicznych warstwy wierzchniej, wydaje się jednak, że główną przyczyną zmniejszenia utleniania jest niski współczynnik tarcia. Redukcja współczynnika tarcia prowadzi bezpośrednio do ograniczenia energii wydzielanej w obrębie pary trącej. Energia ta zużywana jest na podniesienie temperatury próbki, mechaniczne usunięcie szczątków zużycia i na wywołanie zmian chemicznych warstwy wierzchniej, tzw. tribomutację [129]. Ten ostatni mechanizm odpowiedzialny jest za utlenianie warstwy wierzchniej. Z redukcji współczynnika tarcia wynika więc ograniczenie zużycia związanego z powstawaniem i usuwaniem tlenków z warstwy wierzchniej stali.

Ograniczenie współczynnika tarcia, i związana z nim redukcja utleniania warstwy wierzchniej, nie jest jednak jedynym warunkiem wymaganym dla uzyskania zmniejszenia zużycia. Wyniki pomiarów mikroskopowych przy użyciu sondy rentgenowskiej wykazały jednakowo mały stopień utlenienia na śladach zużycia dla wszystkich warstw mieszanych, natomiast wyraźne zmniejszenie zużycia wystąpiło tylko dla niektórych próbek. Obserwacje mikroskopowe wyraźnie wskazują, że dopiero połączenie miękkiej amorficznej warstwy wierzchniej z wysoką adhezją tej warstwy do podłoża jest niezbędna do trwałego polepszenia właściwości tribologicznych warstw mieszanych w stosunku do materiału wyjściowego. Analiza adhezji warstw do podłoża została wykonana metodą mikrozarysowania ostrzem diamentowym. W zależności od rodzaju próbki zdjęcia SEM wykazały duże różnice w obrazach topografii śladów zarysowań. Na podstawie zdjęć SEM zaobserwowano, że już pod wpływem niewielkich obciążeń następowała całkowita delaminacja warstwy niemieszanej. W wyniku procesu mieszania jonowego następowała drastyczna poprawa adhezji warstw do podłoża. Dla warstw mieszanych jonowo nie zaobserwowano żadnych śladów odwarstwienia. Wymiary powstałych rys lub innych uszkodzeń powierzchniach próbek z warstwami mieszanymi są znacznie ograniczone w porównaniu z warstwą niemieszaną, a ich charakter

wskazuje na niewielkie odkształcenia plastycznych. Uszkodzenia spowodowane procesem mikrozarysowania na powierzchniach warstw mieszanych jonowo były zbliżone do uszkodzeń powstających na powierzchni materiału jednorodnego.

Większość testów tarcia i zużycia wykonano przy użyciu kulek stalowych. Dla wyjaśnienia ewentualnego wpływu materiału przeciwpróbki wykonano również serię pomiarów przy użyciu jako przeciwpróbki kulki szafirowej. Wyeliminowało to praktycznie zużywanie się i deformację kulki w trakcie testów. Zbadane właściwości tribologiczne w układzie trącym z kulką szafirową wykazały dwukrotnie zmniejszenie współczynnika tarcia dla próbek z warstwą mieszaną w temperaturze 20°C w stosunku do wartości współczynnika tarcia próbki wyjściowej. Natomiast dla warstwy mieszanej w temperaturze 350°C i warstwy mieszanej w temperaturze 20°C i wygrzewanej w 350°C zaobserwowano szybki wzrost współczynnika tarcia już od początku procesu ścierania. Długotrwałe badania zużyciowe z przeciwpróbką szafirową wykazały wzrost współczynnika tarcia do wartości końcowej zbliżonej dla wszystkich próbek. Stwierdzono, że w początkowych etapach tarcia, aż do usunięcia warstwy modyfikowanej, wartości współczynnika tarcia dla próbek mieszanych w temperaturze 20°C i w 450°C oraz wygrzewanej wzrastały znacznie wolniej niż dla przeciwpróbki wykonanej ze stali. Proces mieszania jonowego wpływał w sposób znaczący na poprawę odporności na zużycie także w testach zużyciowych z kulką szafirową. I tak pierwsze większe uszkodzenia na powierzchni próbek mieszanych zaobserwowano po ponad 500 cyklach ruchu kulki, podczas gdy dla próbki ze stali SW7M znacznie większe zużycie i uszkodzenia były zaobserwowane już po 100 cyklach tarcia.

Podobny wpływ procesu bombardowania jonami na właściwości mikrostrukturalne i mikromechaniczne zaobserwowano dla superstruktur Fe/W zbudowanych z cienkich warstw wolframu i żelaza. Pomiarzy RBS wielowarstw mieszanych jonowo pozwoliły na zidentyfikowanie dominującego kierunku przemieszczania atomów w procesie mieszania. Stwierdzono, że migracja atomów żelaza do warstw wolframu jest kilkakrotnie wyższa, niż migracja wolframu do żelaza. W rezultacie struktura powstająca po mieszanii jonowym wielowarstw może być opisana jako FeW/W/FeW... Mieszanie jonowe wpłynęło w podobny sposób na właściwości mikrostrukturalne wielowarstwy jak miało to miejsce w przypadku mieszanych warstw wolframu na stali. Wielowarstwy mieszane w niskich temperaturach charakteryzowały się strukturą amorficzną, proces wygrzewania nie wprowadził znaczących zmian strukturalnych aż do temperatury ok. 550°C. Podniesienie temperatury procesu mieszania jonowego spowodowało częściową krystalizację podwarstw Fe zachowując stan amorficzny podwarstw FeW. Podobnie jak w przypadku warstw wolframu na podłożu

stalowym najkorzystniejsze własności mikromechaniczne (najniższy współczynnik tarcia, praktycznie niemierzalne zużycie i bardzo dobrą adhezję) zaobserwowano dla wielowarstw o strukturze amorficznej, mieszanych w temperaturze pokojowej.

Wyniki badań przedstawione w pracy w pełni potwierdzają tezę o możliwości kontrolowanego wpływania na parametry mikromechaniczne poprzez zmiany właściwości strukturalnych i składu warstw cienkich w wyniku oddziaływania wiązek jonów. W zależności od doboru parametrów mieszania jonowego poprzez wpływ na właściwości mikrostrukturane oraz mikrotwardość można otrzymać korzystne własności tribologiczne szczególnie w przypadku precyzyjnych par trących, dla których dominującym procesem zużycia są procesy adhezyjne. Uzyskane wyniki wskazują jednocześnie, że ogólne przekonanie, że ograniczenie zużycia możliwie jest tylko poprzez nałożenie twardych warstw na podłoże nie zawsze jest słuszne. W opisanym przypadku ograniczenie zużycia osiągnięto poprzez wytworzenie miękkiej warstwy wierzchniej prowadzące do redukcji tarcia, a w konsekwencji do zmniejszenia energii traconej w obrębie pary trącej co z kolei powoduje wzrost odporności zużyciowej. Ciekawym komentarzem do uzyskanych wyników jest to, że w omawianym przypadku korzystne efekty uzyskano dzięki niewielkiej grubości warstw modyfikowanych w procesie mieszania jonowego, co zwykle traktowane jest jako jedno z podstawowych ograniczeń technik wykorzystujących wiązki jonów. W przypadku warstw Fe-W mieszanych jonowo ograniczenie to wykorzystano więc jako korzystną cechę procesu, umożliwiającą uzyskanie pożądanych własności mikromechanicznych.

Główne wyniki przedstawione w niniejszej rozprawie doktorskiej zostały opublikowane w następujących pracach:

- I. Piątkowska, J. Jagielski, "Tribological properties of tungsten-on-steel ion-beam mixed thin films", *Tribologia*, nr6 (1998)
- II. J. Jagielski, A. Piątkowska, Z. Rymuza, Z. Kusznierevicz, D. Treheux, D. Boutard, L. Thome, G. Gawlik, "Micromechanical measurements of ion-beam treated steel", *Wear* **238**, (2000) 48
- III. Z. Rymuza, M. Misiak, A. Piątkowska, J. Jagielski "Testing tribological behaviour of ion-beam mixed surface layers", "*Fundamentals of Tribology and Bridging the Gap between the Macro- and Micro/Nanoscales*" ed. B. Bushan, Kluwer Academic Publishers 2001
- IV. M. Misiak, Z. Rymuza, A. Piątkowska, J. Jagielski, "Measurement of Nanomechanical Properties of Ion Beam Mixed Thin Films", *Surface and Coatings Technology* (w druku)
- V. Piątkowska, J. Jagielski, G. Gawlik, W. Matz, E. Richter „Study of micromechanical properties of ion-beam mixed tungsten-on-steel layers”, *Wear* (w druku)
- VI. Piątkowska, J. Jagielski, M. Kopcewicz, W. Matz, A. Zalar, M. Mozetic, "Structural properties of tungsten/steel ion-beam mixed layers", (wysłane do druku *Nucl. Instr. and Meth.*)

Wyniki badań przedstawione w rozprawie prezentowane były na następujących konferencjach:

- Z. Rymuza, A. Piątkowska, J. Jagielski, "Microscratching measurements of ion beam mixed tungsten/steel layers", *Mechatronika'2000*, Warszawa 17-25.09.2000
- Z. Rymuza, A. Piątkowska, J. Jagielski, "Effect of material and conditions of modification on tribological behaviour of ion-mixed layers", 2nd World Tribology Congress, Vienna, Austria, September 3-7, 2001
- Z. Rymuza, A. Piątkowska, J. Jagielski, "Microscratch tests of ion-beam mixed films of tungsten on steel substrate", 13th International Conference "Wear of Materials", Vancouver, Canada, 23-27 April 2001

12. Spis literatury

1. P. D. Townsend, *Rep. Prog. Phys.*, **50** (1987) 501
2. T. Devolder, H. Bernas, D. Ravelosona, C. Chappert, S. Pizzini, J. Vogel, J. Ferre, J-P. Jamet, Y. Chen, V. Mathet, *Nucl. Instr. and Meth.*, **B175-177** (2001) 375
3. B. Bushan, *Wear*, **225-229** (1999) 465
4. Z. Rymuza, *Microsystem Technologies*, **5** (1999) 173
5. Z. Rymuza, *Microsystem Technologies*, **5** (1999) 181
6. www.airspacemag.com/asm/mag/supp/am00/uSPY.html,
avdil.gtri.gatech.edu/RCM/RCM/Entomopter/EntomopterProject.html
7. D. Downson, „History of Tribology”, Longman, London, 1970
8. I.L. Singer, H. M. Pollock, „Fundamentals of Friction: Macroscopic and Microscopic Processes”, Kulwer, Amsterdam, 1992
9. B.N.J. Persson, E. Tossati, "Physics of Sliding Friction", Kluwer, Amsterdam, 1996
10. C.A. Coulomb, *Mem. Math. Phys.* **10** (1785) 161
11. F.P. Bowden i D. Tabor, "Friction. An Introduction to Tribology", Anchor Press/Doubleday Garden City, New York 1973
12. G. Häner, N. Spencer, *Postępy Fizyki* **51** (2000) 185
13. W. Zhong, D. Tomanek, *Phys. Rev. Lett.*, **64** (1990) 3054
14. J.-A. Ruan, B. Bushan, *J. Appl. Phys.*, **76** (1994) 5022
15. Z. Rymuza, *Pomiary Automatyka Kontrola*, **10** (1995) 279
16. L. Xiaodong, B. Bushan, *Thin Solid Devices* **340** (1999) 210
17. B. Bushan, *Wear* **225-229** (1999) 465
18. J. Krim, *Świat Nauki*, **12(64)** (1996) 56
19. N. Taniguchi, „Nanotechnology”, Oxford University Press, Oxford, 1996
20. G. Dearnaley, J. H. Freeman, R. S. Nelson, J. Stephen, „Ion Implantation”, North Holland, Amsterdam, 1973
21. J. Lindhard, M. Scharff, H. E. Schott, „*Matt.-Fys. Medd. Dan. Vid. Selsk.*, **33** (14) (1963)
22. J. Lindhard, V. Nielsen, M. Scharff, *Matt.-Fys. Medd. Dan. Vid. Selsk.*, **36** (10) (1968)
23. J.P. Biersnack, L.G. Haggmark, *Nucl. Instr. And Meth.*, **174** (1980) 257
24. O. Meyer, A. Turos, *Mat. Sci. Rep.*, **2** (1987) 371
25. S. Klamunzer, G. Schumacher, *Phys. Rev. Lett.*, **51** (1983) 1987
26. G. Carter, J.S. Colligon, „Ion Bombardement of Solids”, Heinemann Ltd. London 1968
27. G.H. Kinchin, R. S. Pease, *Rept. Progr. Phys.*, **18**(1955) 1
28. M.W. Guinan, H. J. Kinney, *J. Nucl. Mater.*, **103/104** (1981) 1319
29. P. Sigmund, *Appl. Phys. Letters*, **25** (1974) 169
30. F.V. Nolfi, „Phase Transformations During Irradiation”, Appl. Sci. Publ. New York 1983
31. L.K. Mansur, *Nucl. Technol.*, **40** (1967) 5
32. K. Schroeder, K. Deltman, *J. Phys. F*, **B22** (1975) 343
33. P. Sigmund, *Phys. Rev.*, **184** (1979) 383
34. Z.L. Liao, J.W. Mayer, *J. Vac. Sci. Technol.*, **15** (5) (1978) 1629
35. W.L. Johnson, Y.T. Cheng, M. van Rossum, M. A. Nicolet, *Nucl. Instrum. Meth.*, **B7/8** (1985) 657
36. M. Nastasi, J. W. Mayer, *Mat. Sci. and Eng.*, **R12** (1994) 1
37. P. Sigmund, A. Gras-Marti, *Nucl. Instr. Meth.*, **192/193** (1981) 25
38. J. Jagielski, L. Thome, T. Benkoulal, *Phys. Rev.*, **50** (5) (1994) 2815

39. G.J. Dienes, G.H. Vineyard, „Radiation Effects in Solids”, Interscience Publishers, New York 1957
40. Y.T. Cheng, M. van Rossum, M.-A. Nicolet, W. L. Johnson, *Appl. Phys. Lett.*, **45** (1984) 185
41. M. van Rossum, U. Shreter, W.L. Johnson, M.A. Nicolet, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.*, **27** (1981) 127
42. R.S. Averback, D. Peak, *Appl. Phys.*, **A39** (1986) 59
43. M. van Rossum, Y.T Cheng, M.A. Nicolet, W.L. Johnson, *Appl. Res. Lett.*, **46** (1985) 610
44. P. Borgesen, D.A. Lilienfeld, H.H. Johnson, *Appl. Phys. Lett.*, **57** (1990) 1407
45. T. Diaz de la Rubia, R.S. Averback, H. Hsieh, R. Bendek, *Mater. Res.*, **4** (1989) 579
46. H. Hsieh, T. Diaz de la Rubia, R.S. Averback, *Phys. Rev.*, **B40** (1989) 9986
47. H. Strack, *J. Appl. Phys.*, **34** (1963) 3405
48. N.Q. Lam, P.R. Okamoto, R.A. Johnson, *J. Nucl. Mater.*, **78** (1978) 408
49. L. Thome, J. Jagielski, G. Rizza, F. Garrido, J.C. Pivin, *Appl. Phys.*, **A 66** (1998) 327
50. J.A. Kozubowski, W. Zieliński, G. Gawlik, J. Jagielski, A. Podgórski, J. Lunarski, *Mat. Sci. and Eng.*, **100** (1988) 161
51. J. Jagielski, S. Fayeulle, G. Marest, N. Moncoffre, *Mat. Sci. and Eng.*, **A196** (1995) 213
52. T. Burakowski, T. Wierzchoń, „Inżynieria powierzchni metali”, WNT, Warszawa 1995
53. P.R. Okamoto, N.Q. Lam, L.E. Rehn, *Solid State Phys.*, **52** (1999) 1
54. A. Benyagoub, L. Thome, *Phys. Rev.*, **B38** (1988) 10205
55. P.M. Ossi, *Nuovo Cimento*, **15** (1992) 1
56. L. Thome, T. Benkoulal, J. Jagielski, *J. Appl. Phys.*, **75** (1994) 181
57. R. Górecka, Z. Polański, „Metrologia warstwy wierzchniej”, WNT, Warszawa 1983
58. E. Rabinowicz, „Friction and wear of materials”, John Wiley, New York 1965
59. Amontons, „Histoire de l'Academie Royale des Sciences avec les Memoires Mathematiques et de Physique”, 1699
60. P. Kula, „Inżynieria warstwy wierzchniej”, Monografie, Łódź 2000
61. F. P. Bowden, D. Tabor, „The friction and lubrication of solids”, Clarendon Press, Oxford 1954
62. J. F. Archard, *J. Appl. Phys.*, **24** (1953) 981
63. Y. Mizutani, „Fundamentals of Tribology”, M.I.T. Press, Cambridge 1980
64. J. von Stebut, „Modificatins des proprietes mecaniques de surface de materiaux metalliques par implantation ionique”, Ecole des Mines, Nancy 1987
65. S. Fayeulle, „Modifications des proprietes mecaniques de surface de materiaux metalliques par implantation ionique”, Rozprawa doktorska, l'Universite Claude-Bernard Lyon, 1987
66. H. Hertz, *J. Of Mathematics Creller's Journal, Gesamelte Werke Bd I* **92** (1881) 19
67. M.E. Niezgodziński, T. Niezgodziński, „Wzory wykresy i tablice wytrzymałościowe”, WNT, Warszawa 1996
68. J.A. Williams, I.N. Dyson, A. Kapoor, *J. Mater. Res.*, **14** (1999) 1548
69. www.shimadzu.....
70. A. Kluge, K. Languth, R. Öchsner, K. Kobs, H. Ryssal, *Mat. Sci. and Eng.*, **A 115** (1989), 261
71. G. Dearnaley, P.D. Goode, F.J. Minter, A.T. Peacock, C.N. Waddell, *J. Vac. Sci. Technol.*, **A3** (6) (1985), 2684
72. T. Malkiewicz, „Metaloznawstwo stopów żelaza”, PWN-Warszawa-Kraków, 1976
73. G. Dearnaley, *Nucl. Instr. And Meth. In Phys. Res.*, **B50** (1990) 358

74. D.L. Williamson, L. Wang, R. Wei, P.J. Wilbur, *Matt. Lett.*, **9** (9) (1990) 302
75. J.B. Pethica, „Ion -implantation into metals”, Pergamen Press, Oxford, 1982
76. M. Iwaki, T. Fujihamna, K. Okitaka, *Mat. Sci. and Eng.*, **69** (1985) 211
77. W.C. Oliver, R. Hutchins, J.B. Pethica, I.L. Singer, G.K. Hubler, *Mat. Res. Soc. Symp.*, **27** (1984) 603
78. S. Fayeulle, D. Treheux, C. Esnouf, *Nucl. Instr. And Meth in Phys. Res.*, **B7/8** (1985) 171
79. B. P. Madakson, A. Smith, *Nucl. Instr. And Meth in Phys. Res.*, **209/210** (1983) 983
80. G.K. Wolf *Nucl. Instr. And Meth. In Phys. Res.*, **B46** (1990) 369
81. D. Fleche, J. P. Gauthier, P. Kapsa, „Eurotrib'85”, Elsevier Amsterdam 1985
82. R.G. Vardiman, R.N. Bolster, I.L. Singer, „Metastable materials formation by ion-implantation”, North Holland, 1982, 269
83. J.C.Pivin, J.P. Riviere, „Colloque SFP" Nice 1985, Les Editions de Physique, Les Ulis 1986
84. J. Takadom, J.C. Pivin, J. Chaumont, C. Rouge-Carmes, *J. Of Mat. Sci.*, **20** (1985) 1480
85. W. Zhang, X. Zhang, D. Yang, Q. Xue, *Wear*, **197** (1996) 228
86. C.A. Straede, *Nucl. Instr. Meth in Phy. Res.*, **B 113** (1996) 161 P. Sioshansi *Nucl. Instr. Meth in Phy. Res* **B37/38** (1989) 667
87. J.T. Burwell, *Wear*, **1** (1957) 119
88. R. Wei, P.J. Wilbur, W.S. Sampath, D.L. Williamson, L. Wang, *Lubric. Eng.*, April (1991) 326
89. Y.P. Sharkeev, B.P. Gritsenko, S.V. Fortuna A.J. Perry, *Vacuum*, **52** (1999) 247
90. G. Staffelini, *Wear*, **294** (2001) 79
91. D. Tabor “Microindentation Techniques in Materials Science and Engineering” American Society for Testing and Materials Philadelphia, 1986, 129
92. S. Fayeulle, I.L. Singer, *Mat. Sci. and Eng.*, **A115** (1989) 285
93. G. Straffelini, A. Molinari, *Wear* **236** (1999) 328
94. D.A. Hills, D.W. Ashelby, *Wear*, **75** (1982) 221
95. K. Yu, H.K. Li, X.Z. Zhang, J.H. Tian, *Nucl. Instr. Meth.*, **209/210** (1983) 1063
96. S. Fayeulle, D. Treheux, P. Guiraldenq, *Wear*, **122** (1988) 255
97. S. Fayeulle, *Def. and Diff. Forum*, **57-58** (1988) 327
98. K. Miyoshi, D.H. Buckley, *Thin Sol. Films*, **118** (1984) 363
99. I.L. Singer, R.N. Bolster, J.A. Sprague, K. Kim, S. Ralingam, R.A. Jeffries, *J. Appl. Phys.*, **58** (1985) 1255
100. G. Dearnaley, F.G. Minter, P.K. Rol, A. Saint, J. Thompson, *Nuc. Instr. And Meth. in Phys. Res.*, **B7/8** (1985) 188
101. P.B. Madakson, *Mat. Sci. and Eng.*, **69** (1985) 167
102. D. W. Borland, S. Bian, *Wear*, **209** (1997) 171
103. M. Iwaki, *Mat. Sci. and Eng.*, **90** (1987) 263
104. T.J. Sommer, E.B. Hale, K.W. Burris, R.A. Kohser, *Mat. Sci. and Eng.*, **69** (1985) 149
105. E.B. Halle R. Kohser, R.A. Rainbold, *App. Phys. Lett.*, **49** (1986) 447
106. S.G. Oh, J.G. Han, *J. Vac. Sci. Technol.* **A9**(4) (1991) 2557
107. A. Darbeida, „Characterisation mecanique de surfaces revetues. Relation microstructure tenue mecanique de revetements de chrome et d'acier ionxydable austenique”, Rozprawa doktorska, L'Institut National Polytechnique de Lorraine, 1995
108. R. Consiglio, „Tenue mecanique de couches tres minces sur substrats fragiles: developement d'un dispositif specifique de micro-rayure et modelisation elastique par elements frntiers du contact glissant sphere/plan”, Rozprawa doktorska, L'Institut National Polytechnique de Lorraine, 1997

109. Y. Xie, H.M. Hawthorne, *Wear*, **240** (200) 65
110. H.M. Hawthorne, Y. Xie, „Tribological characterisation of coatings by controlled scratching”, Proceedings of The Second Int. Conf. On Surface Engin. Ed. Li Zhensheng, Gao Wanzhen Wuhan, China 1999
111. T.G. Mathia *Ingenieur & industrie* **25** (1991) 45
112. W.K. Chu, J.W. Mayer i S.T. Picraux, „Backscattering Spectrometry”, Academic Press, New York, 1978
113. D.L. Williamson, F.M. Kustas, D.F. Fobare, M.S. Misra, *J. Appl. Phys.*, **60**, (1986) 1493
114. M.Kopcewicz, „Mossbauer effect, Encyclopedia of Applied Physics, **11**, (1994) 1
115. L. E. Murr, „Electron optical applications in materials science”, , McGraw-Hill Book Company New York, 1970
116. S.Ramos, D.Juve, N. Ikhlef, „Application de la diffraction X sous incidente rasante (GIXD) a l'analyse des surfaces de ceramiques”, , mat.wewnętrzne
117. M.E. Niezgodziński, T. Niezgodziński, „Wzory wykresy i tablice wytrzymałościowe”, WNT Warszawa 1996
118. J. Jagielski, L. Thome, T. Benkoulal, *Phys. Rev.*, **50** (5) (1994) 2815
119. T. Malkiewicz „Metaloznawstwo stopów żelaza”, PWN Warszawa-Kraków 1976
120. A.K. Bhadri, G. Srinivasan, .P.S. Gil, S.L. Mannan, *Int. J. Pres. Ves & Piping*, **61** (1995) 25
121. A. Celik, A. Alsaran, *Mat. Charact.*, **43** (1999) 311
122. I.A. Polonsky, L.M. Kerr, *J. Mech. Phys. Solids*, **43** (1995) 637
123. B. Window, *Journ. of Appl. Phys* **63** (1988) 1080
124. H. Y. Bai, C. Michaelsen, C. Gente, R. Bormann, *Phys. Rev. B* **63** (2001) 064202
125. Power Diffraction File (pdf-2), ICDD, Newton Square, PA 19073-3273, USA
126. F.P. Bowden, D. Tabor, „Wprowadzenie do trybologii”, WNT Warszawa 1980
127. W. Tryliński, „Poradnik konstruktora przyrządów precyzyjnych i drobnych”, WNT Warszawa 1971
128. M. Szczerek, M. Wiśniewski, „Tribologia Tribotechnika”, Wydawnictwo Instytutu Technologii Eksploatacji Radom 2000
129. A. Gerve, *Surf. Coatings Technol.* **60** (1993) 521

*Za zaangażowaną opiekę naukową
a także cierpliwe wprowadzanie w zagadnienia
teoretyczne i praktyczne problematyki technik
jonowych bardzo serdecznie dziękuję*

Panu Docentowi dr hab. Jackowi Jagielskiemu.

*Pragnę wyrazić podziękowania
Profesorowi Zygmuntowi Rymuzie
z Politechniki Warszawskiej
oraz Profesorowi Danielowi Treheux
z Ecole Centrale de Lyon*

*za współpracę i dyskusje, które stanowiły
cenny wkład w poznanie badanych zjawisk
tribologicznych.*

*Jestem również zobowiązana
Dyrekcji za stworzenie warunków
umożliwiających wykonanie pracy doktorskiej
oraz wszystkim, którzy wspierali mnie pomocą
w realizacji prac technologicznych a także
dzielili się doświadczeniem i wiedzą oraz
zachęcali do szybkiego ukończenia podjętych
prac.*

*Gorąco dziękuję mojej Rodzinie
za wyrozumiałość i serdeczne wsparcie, tak
bardzo potrzebne i pomocne w osiągnięciu
celu.*

