

*Agnieszka Twardowska, Michał Nowak***Techniki jonowe w inżynierii powierzchni****Wprowadzenie**

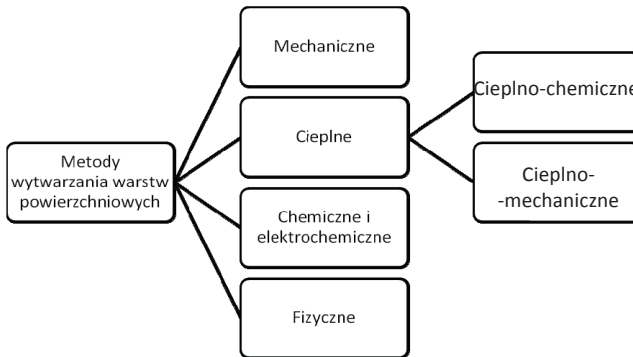
W obróbkach powierzchniowych, które wykorzystywane są w inżynierii powierzchni, zmierzamy do zmiany właściwości nie całej objętości materiału, lecz tylko jego strefy przypowierzchniowej, zwanej warstwą wierzchnią (WW), dzięki czemu pożądane właściwości użytkowe są nadawane niewielkiej objętości materiału, co pozwala na znaczną oszczędność energii oraz dodatków stopowych. Warstwa wierzchnia stanowi istotny element każdego tworzywa czy wyrobu. Poznanie budowy i określenie właściwości warstwy wierzchniej jest bardzo istotne, ponieważ około 80–90% uszkodzeń zaczyna się na powierzchni wyrobu lub bezpośrednio pod nią [1]. Większość zjawisk związanych z eksploatacją wyrobów odbywa się na ich powierzchni lub poprzez ich powierzchnię, dlatego podstawową funkcją jaką spełniają warstwy powierzchniowe, tj. warstwy wierzchnie i powłoki (rozumiane jako materiał o zamierzonym składzie chemicznym i właściwościach fizyko-chemicznych i powiązany z podłożem w możliwie wysokim stopniu) jest odizolowanie materiału rdzenia od szkodliwych czynników środowiska, w jakim pracuje wyrób.

Właściwości warstw powierzchniowych, takie jak twardość, odporność na zużycie ściernie, erozję i korozję, działanie wysokich temperatur, wartość współczynnika tarcia mają zasadnicze znaczenie dla trwałości całego wyrobu. Ich kształtowanie może odbywać się poprzez:

- zmianę składu chemicznego i/lub mikrostruktury poprzez wprowadzenie do warstwy wierzchniej dodatków stopowych (domieszkowanie) lub przemianę fazową,
- uformowanie na obrabianej powierzchni powłoki.

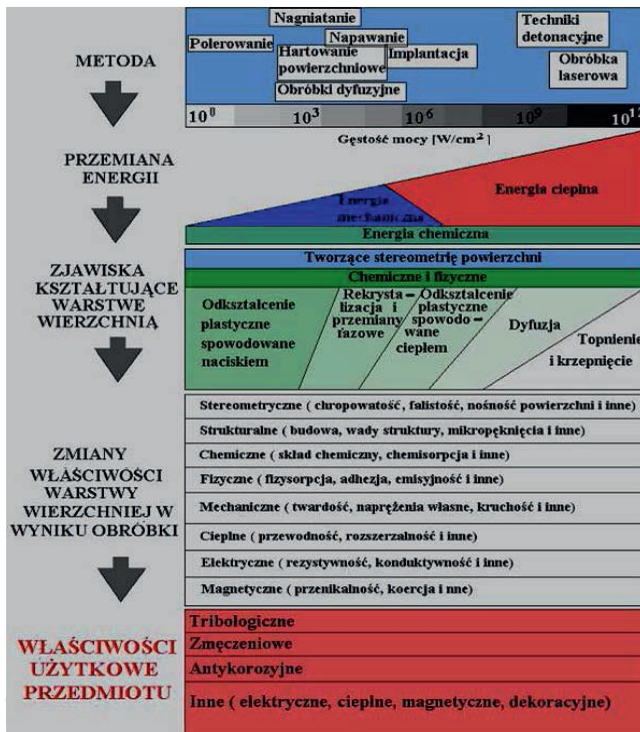
Najwcześniej wykorzystywaną technologią zaliczaną obecnie do technik inżynierii powierzchni uznaje się obróbkę plastyczną na zimno. Zgniot, jaki uzyskiwano podczas kucia na zimno w celu nadania wyrobowi odpowiedniego kształtu, skutkuje zmianą właściwości mechanicznych powierzchni materiału. Wiedza, którą zdobywano na drodze eksperymentalnej, pozwoliła z czasem świadomie kształtować właściwości wyrobów na drodze powierzchniowej obróbki cieplnej bezdyfuzyjnej (hartowanie) i dyfuzyjnej (nawęglanie, azotowanie). Pierwsze próby modyfikowania żelaza przez wprowadzenie w jego warstwę wierzchnią pierwiastków w celu zwiększenia twardości wyrobów poprzez nawęglanie stosowano w Egipcie i w Indiach ok.

2000÷1500 lat p.n.e. [1]. Obecnie jest znanych i stosowanych kilkadziesiąt różnych procesów obróbki powierzchniowej. W zależności od rodzaju zjawisk wykorzystywanych do wytwarzania, metody formowania warstw powierzchniowych można ogólnie podzielić na cztery grupy: mechaniczne, cieplne, chemiczne i elektrochemiczne oraz fizyczne (rys. 1). Przedstawione na schemacie metody umożliwiają tworzenie zarówno powłok ochronnych, jak i warstw wierzchnich, z wyjątkiem metod mechanicznych, które służą tylko do wytwarzania warstw wierzchnich.



Rys. 1. Podział metod wytwarzania warstw powierzchniowych pod względem sposobu ich formowania

W zależności od wyboru metody kształtowania warstwy powierzchniowej zmianie ulegają odpowiednie właściwości użytkowe przedmiotu (rys. 2) [2].



Rys. 2. Schemat wpływu procesu technologicznego kształtowania warstwy powierzchniowej na właściwości użytkowe przedmiotu [2]

Prace nad zastosowaniem technologii jonowych w inżynierii powierzchni zaczęły się rozwijać po II wojnie światowej, w okresie bardzo szybkiego powstawania i rozwoju metod i technologii wykorzystujących skupioną wiązkę o dużej gęstości energii: promieniowania słonecznego, promieniowania podczerwonego, plazmy, jonów, elektronów i spójnych fotonów. Podjęte w latach sześćdziesiątych prace badawcze zaowocowały w początkach lat siedemdziesiątych zastosowaniami praktycznymi procesu implantacji jonów do warstwy wierzchniej w celu poprawy twardości, plastyczności, właściwości tribologicznych i zmęczeniowych, odporności korozyjnej metali oraz ich stopów [1].

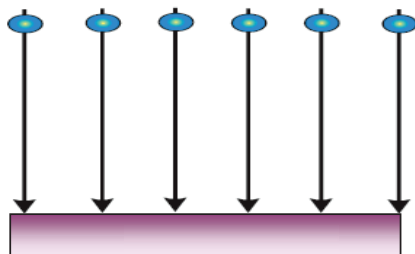
Techniki inżynierii jonowej należą do grupy metod PVD. W zależności od sposobu wytwarzania jonów rozróżniane są technologie jonowe, gdzie jony wytwarzane są przez wyrzutnię jonów, oraz technologie plazmowe, w których jony pochodzą z plazmy wytworzonej w sąsiedztwie obrabianego materiału. Techniki jonowe stosuje się do wytwarzania elementów półprzewodnikowych, np. tranzystorów bipolarnych oraz półprzewodnikowych elementów scalonych. Z punktu widzenia metaloznawczego, ważnym zastosowaniem technik jonowych jest możliwość modyfikacji właściwości warstwy wierzchniej lub formowanie powłok o zwiększonej twardości czy odporności na ścieranie, odporności na erozję i korozję, w celu zwiększenia żywotności wyrobu. Zaletą technik jonowych jest możliwość formowania dowolnych powłok, domieszkowanie dowolnymi pierwiastkami – jonami gazów lub ciał stałych. Nie istnieją także ograniczenia dotyczące składu chemicznego i właściwości fizyko-chemicznych materiału obrabianego. Materiał podłoża może być materiałem niepokrytym bądź pokrytym wcześniej powłoką uzyskaną dowolną techniką.

W zależności od rodzaju jonów, ich dawki i energii, techniki jonowe dzielą się na [1]:

- implantację jonów pierwotnych (rys. 3a),
- mieszanie jonowe (implantacja jonów wtórnych, mieszanie jonowe międzyfazowe) (rys. 3b),
- rozpylanie jonowe,
- mieszanie jonowe dynamiczne.

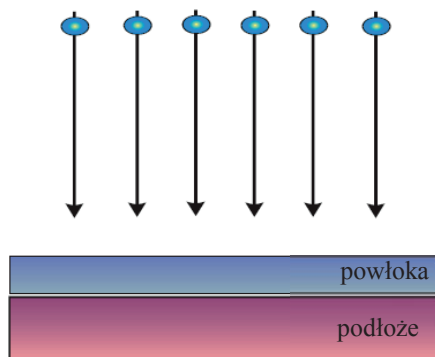
a)

Wiązka jonów  $Z_1, M_1, E_0, q$



b)

Wiązka jonów  $Z_1, M_1, E_0, q$



$Z_1$  – liczba atomowa,  $M_1$  – masa jonu,  $E_0$  – energia,  $q$  – krotność jonizacji [21]

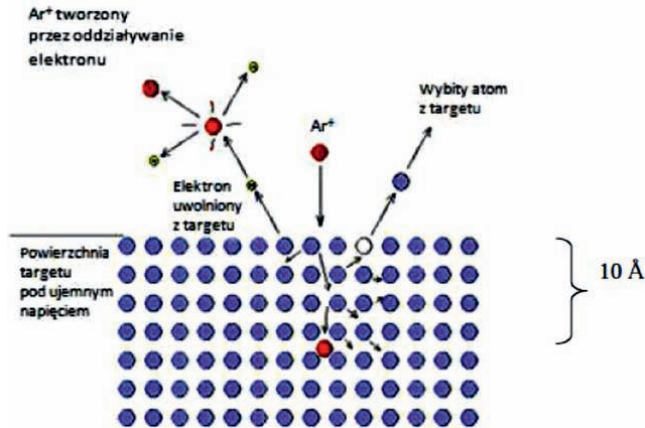
**Rys. 3.** Schemat procesu implantacji: a) jonów pierwotnych, b) jonów wtórnych (mieszanie jonowe)

**Implantacja jonów pierwotnych** (ang. Ion Implantation, Simple Ion Implantation) – najlepiej poznana metoda implantacji, stosowana do implantowania materiałów metalowych niepokrytych uprzednio warstwą metalu, do poziomu zawartości implantowanych pierwiastków od kilku do kilkudziesięciu procent, w zależności od rodzaju materiału implantowanego i implantujących jonów (rys. 3a). Wnikając w głąb materiału jony powodują zniekształcenie struktury wskutek generowania różnych defektów sieci [1, 2]. Najważniejszymi parametrami procesu są: rodzaj implantowanych jonów, energia jonów, dawka implantowanych jonów oraz gęstość prądu wiązki implantowanych jonów.

**Implantacja jonów wtórnych** (ang. Recoil Implantation) – implantacja polegająca na bombardowaniu jonami gazów szlachetnych cienkiej warstwy nałożonej na powierzchnię implantowanego materiału. Warstwy mogą być nakładane np. galwanicznie lub metodami CVD, PVD. Metoda wymaga stosowania implantatorów o wyższych niż w przypadku implantacji jonów pierwotnych parametrach pracy. Energia jonów zależy od grubości wcześniej naniesionej warstwy i przekracza zazwyczaj 150 keV, a prąd jonowy od ok. 10  $\mu$ A do ok. 100 mA. W trakcie procesu implantacji jonów wtórnych może zachodzić implantacja jonów pierwotnych – taką odmianę implantacji nazywa się mieszaniami jonowymi (ang. Ion Mixing, Ion Beam Mixing). Dzięki wykorzystaniu mieszania jonowego można doprowadzić do ujednorodnienia powłoki, jej zagęszczenia, zwiększenia adhezji powłoki do podłoża, zmiany składu chemicznego oraz struktury warstwy przejściowej [1, 3]. Przy większych grubościach warstw nakładanych na podłoże mieszanie jonowe stosowane jest przede wszystkim w celu poprawy połączenia warstwy z podłożem i określane jako **mieszanie jonowe międzyfazowe** (Ion Beam Intermixing). Poprzez odpowiednie dobranie parametrów procesu, dzięki którym uzyskuje się wymieszanie jonowe granicy faz, uzyskana powłoka charakteryzuje się łagodnym przejściem do materiału pokrywającego i bardzo dobrą adhezją. Dla osiągnięcia lepszego efektu proces można prowadzić przy podwyższonych temperaturach materiału implantowanego w celu zwiększenia dyfuzji [1, 3].

### Rozpylanie jonowe (sputtering jonowy)

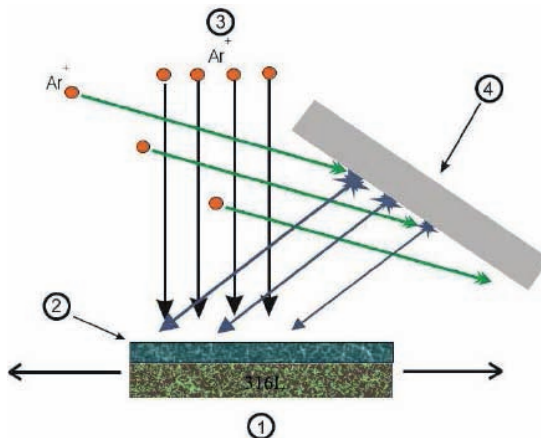
Powłoka formowana jest w wyniku bombardowania tarczy (targetu) jonami gazu obojętnego, np. argonu. Proces przebiega w próżni. Jony gazu obojętnego o znanej energii wprowadzane są do komory pod zadanym kątem w stosunku do powierzchni tarczy, do której podłączany jest biegun ujemny prądu stałego, w efekcie czego następuje przyspieszenie dodatnich jonów w kierunku materiału tarczy. Energia uderzających w katodę jonów jest wystarczająca do wniknięcia jonu w materiał tarczy i wybicia z jej warstwy wierzchniej atomów (rozpylenia), jak pokazano na rys. 3. Rozpylony w ten sposób materiał tarczy przenoszony jest w kierunku umieszczonego w komorze podłoża, na którym osadza się i tworzy powłokę. Skład chemiczny i fazowy powłoki oraz jej struktura zależne są od parametrów procesu sputteringu. Zasadniczym ograniczeniem procesu jest temperatura, do jakiej nagrzewa się wyrób (ok. 250÷550°C). Na drodze rozpylenia można otrzymać powłoki z czystych metali i niemetałów, stopów metali i ceramiki, jak również związków nieorganicznych i niektórych polimerów.



Rys. 4. Oddziaływanie wiązki jonów z materiałem tarczy (targetu) [4]

### IBAD (Ion Beam Assisted Deposition)

Metoda IBAD jest połączeniem dwóch różnych operacji fizycznych: rozpylania jonowego (sputteringu) z jednoczesnym bombardowaniem wiązką jonów formowanej warstwy (rys. 4).



Rys. 5. Schemat procesu IBAD (Ion Beam Assisted Deposition), 1 – podłoże, 2 – wzrastająca powłoka, 3 – wiązka „implantująca”, 4 – „rozpylana” tarcza [4]

Dwuwiązkowe oddziaływanie jonów argonu odróżnia IBAD od innych technik jonowych. Proces formowania powłok przebiega w komorze, w próżni ( $\sim 10^{-6}$  mbara). Pierwsza wiązka jonów (najczęściej argonu) skierowana jest pod odpowiednim kątem względem normalnej do powierzchni tarczy, w celu wybitcia z niej atomów (sputtering). Dodatkowa, druga wiązka jonów argonu skierowana jest na podłoże (najczęściej prostopadle do powierzchni podłoża) w celu dogęszczania formującej się powłoki. Taki przebieg procesu zapewnia lepsze powiązanie powłoki do podłoża

i pozwala na kontrolę jej właściwości, morfologii, gęstości czy składu chemicznego. Metoda IBAD pozwala na formowanie wielowarstwowych oraz wieloskładnikowych powłok. Jednoczesne bombardowanie powłoki i podłoża eliminuje często obserwowaną w powłokach kolumnową mikrostrukturę otrzymywanych tradycyjnymi metodami osadzania fizycznego z fazy gazowej. Proces IBAD może być wykorzystany do tworzenia różnego rodzaju powłok: metalicznych czy ceramicznych. Ostatnie osiągnięcia dotyczą wytwarzania cienkich warstw wykorzystywanych np. do zwiększenia biogodności implantów medycznych. Powłoki srebrne na implantach zapewniają powierzchniom właściwości antybakteryjne w kontakcie z tkanką żywą, np. skórą. Ceramiczne powłoki zawierające tlenek glinu, dwutlenek krzemu, azotek tytanu i azotek glinu wykorzystywane są przede wszystkim do poprawy odporności na ścieranie powierzchni narzędzi skrawających.

### Zalety i wady technik jonowych [1]

Zalety:

- potencjalna możliwość wprowadzenia dowolnych pierwiastków do dowolnego materiału w krótkim czasie i w niskiej temperaturze,
- łatwość sterowania procesem, możliwość precyzyjnej kontroli koncentracji i rozkładu dodatków stopujących przez zaprogramowane dawki i energii jonów,
- możliwość prowadzenia procesu w niskich temperaturach (do 600°C),
- niskie zużycie energii elektrycznej,
- czystość procesu (próżnia),
- oszczędność materiału.

Do wad należy zaliczyć:

- niewielką głębokość wnikania jonów w podłoże,
- ograniczenie kształtu stosowanych podłoży,
- ograniczone wymiary wsadów (zależnie od wielkości komory),
- wysoki koszt procesu i urządzenia,
- konieczność bardzo dokładnego przygotowania podłoża przed procesem,
- konieczność zapewnienia wyspecjalizowanej obsługi technicznej urządzenia.

Ze względu na opracowane prostsze, efektywniejsze i stąd bardziej konkurencyjne techniki inżynierii powierzchni, dzisiejszy rozwój technik jonowych ukierunkowany jest głównie na wykorzystanie wiązki jonów do charakteryzowania cienkich warstw i powłok, np. analizy ilościowej i jakościowej składu chemicznego.

Praca finansowana w ramach projektu badawczego własnego MNiSW nr NN 507 451434

### Literatura

- [1] Burakowski T., Wierzchoń T., *Inżynieria powierzchni metali*, WNT, Warszawa 1995.
- [2] Dobrzański L., *Podstawy nauki o materiałach i metaloznawstwo. Materiały inżynierskie z podstawami projektowania materiałowego*, WNT, Warszawa.
- [3] Mattox D.M., *Particle bombardment effects on thin-film deposition: a review*, Journal of Vacuum Science and Technology A, 1989, 7(3), s. 1105–1114.

## **Ion beam techniques in surface engineering**

### **Abstract**

In this work the basis of ion beam techniques used in surface engineering are presented. The main ion beam method applied to modify the properties of the materials surface and/or to form the coating on the surface are classified as ion beam surface modification, ion beam sputtering, ion beam mixing and dual beam ion beam assisted deposition. The advantages of ion beam techniques such as low residual stress and good or excellent adherence to the substrate are the results of an interaction between ions and atoms of the surface of substrate.

Agnieszka Twardowska, Michał Nowak  
UP – Kraków  
Instytut Techniki