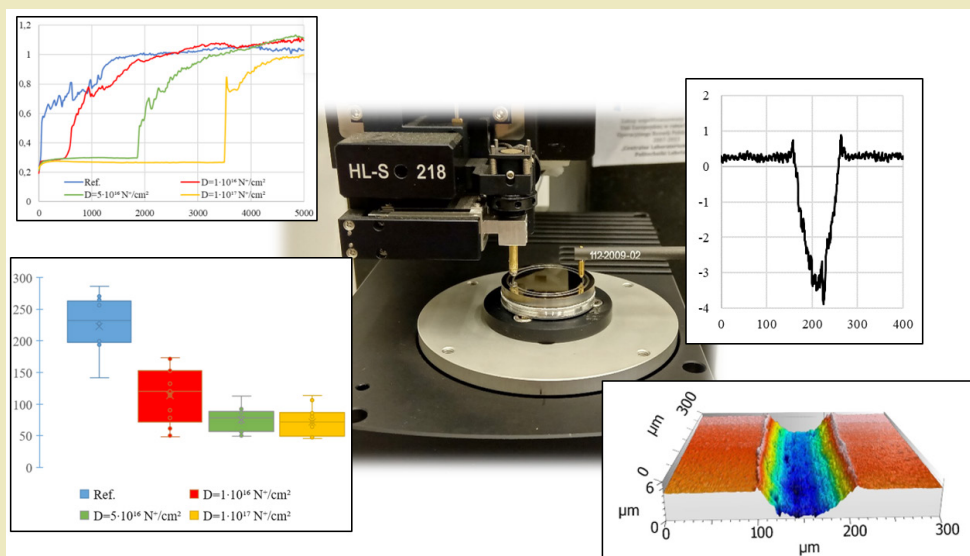




Mariusz Kamiński

Wpływ implantacji jonowej na właściwości mechaniczne stopu kobaltu stellite 6

MONOGRAFIE



Wpływ implantacji jonowej
na właściwości mechaniczne
stopu kobaltu stellit 6

Monografie – Politechnika Lubelska



Politechnika Lubelska
Wydział Mechaniczny
ul. Nadbystrzycka 36
20-618 LUBLIN

Mariusz Kamiński

Wpływ implantacji jonowej na właściwości mechaniczne stopu kobaltu stellit 6



Wydawnictwo
Politechniki Lubelskiej

Lublin 2021

Recenzenci:

dr hab. inż. Leszek Łatka, prof. uczelni, Politechnika Wrocławska

dr hab. inż. Jarosław Markowski, prof. uczelni, Politechnika Poznańska

Wydanie monografii zostało sfinansowane z Projektu Politechnika Lubelska – Regionalna Inicjatywa Doskonałości ze środków Ministerstwa Nauki i Szkolnictwa Wyższego na podstawie umowy nr 030/RID/2018/19

Publikacja wydana za zgodą Rektora Politechniki Lubelskiej

© Copyright by Politechnika Lubelska 2021

ISBN: 978-83-7947-480-6

Wydawca: Wydawnictwo Politechniki Lubelskiej
www.biblioteka.pollub.pl/wydawnictwa
ul. Nadbystrzycka 36C, 20-618 Lublin
tel. (81) 538-46-59

Druk: Soft Vision Mariusz Rajski
www.printone.pl

Elektroniczna wersja książki dostępna w Bibliotece Cyfrowej PL www.bc.pollub.pl
Książka udostępniona jest na licencji Creative Commons Uznanie autorstwa – na tych samych warunkach 4.0 Międzynarodowe (CC BY-SA 4.0)
Nakład: 50 egz.

Spis treści

Spis ważniejszych skrótów i oznaczeń	7
Streszczenie	8
Abstract.....	9
1. Wprowadzenie	10
2. Analiza dotychczasowego stanu wiedzy.....	11
2.1. Warstwa wierzchnia	11
2.1.1. Struktura krystalograficzna warstwy wierzchniej	13
2.1.2. Struktura stereometryczna warstwy wierzchniej.....	16
2.1.3. Twardość warstwy wierzchniej	19
2.1.4. Procesy zużywania warstwy wierzchniej.....	20
2.2. Implantacja jonów	29
2.2.1. Wpływ stosowania implantacji jonów na właściwości użytkowe warstwy wierzchniej.....	35
2.2.2. Aktualne kierunki badań poświęcone wykorzystaniu technologii implantacji jonowej	37
2.3. Stellity	38
2.3.1. Charakterystyka stellitów	38
2.3.2. Badania powłok stelitowych	41
3. Obiekt i metody badań.....	43
3.1. Obiekt badań.....	43
3.2. Przygotowanie próbek.....	44
3.3. Charakterystyka wykorzystanego implantatora jonów UNIMAS 79	44
3.4. Parametry przeprowadzonego procesu implantacji.....	53
3.5. Metodyka badawcza	56
3.5.1. Zmiany krystalograficzne implantowanego materiału	56
3.5.2. Twardość implantowanego materiału.....	56

3.5.3. Nanotwardość oraz moduł Younga	58
3.5.4. Badania tribologiczne.....	59
3.5.5. Badania odporności na erozję kawitacyjną	62
3.5.6. Analiza statystyczna uzyskanych wyników badań.....	63
4. Wyniki oraz omówienie badań własnych.....	64
4.1. Zmiany strukturalne badanego stopu wywołane implantacją jonów..	64
4.2. Wpływ implantacji jonów na zmiany mikro- i nanotwardości.....	66
4.2.1. Stellite 6 implantowany jonami N ⁺ z energią E = 65 keV, badany w warunkach tarcia technicznie suchego	74
4.2.2. Stellite 6 implantowany jonami N ⁺ z energią E = 65 keV, badany w atmosferze benzyny bezołowiowej 95-oktanowej.....	79
4.2.3. Stellite 6 implantowany jonami N ⁺ z energią E = 120 keV.....	81
4.2.4. Stellite 6 implantowany jonami Mn ⁺ z energią E = 175 keV.....	87
4.3. Wyniki badań odporności na erozję kawitacyjną	91
5. Wnioski końcowe	95
6. Literatura	96

Spis ważniejszych skrótów i oznaczeń

- D – Doza (dawka) implantowanych jonów
- d – Średnia arytmetyczna długości przekątnych odcisku wykonanego wglębniakiem Vickersa
- E – Energia implantowanych jonów
- EDS – Skaningowa mikroskopia elektronowa
- E_{IT} – Instrumentalny moduł Younga
- EWV – Eksploatacyjna warstwa wierzchnia
- GXRD – Dyfrakcja rentgenowska przy małych kątach połysku, ang. *Glancing Angle X-Ray Diffraction*
- HIT – Twardość instrumentalna
- HV_{IT} – Nanotwardość instrumentalna
- h_w – Głębokość zagłębienia wglębniaka Vickersa
- R_a – Średnia arytmetyczna rzędnych profilu chropowatości
- R_k – Głębokość profilu rdzenia chropowatości 2D
- R_{pk} – Zredukowana wysokość rdzenia chropowatości 2D
- R_{sm} – Średnia wartość odstępów chropowatości, występujących na odcinku elementarnym 2D
- R_t – Całkowita wysokość chropowatości 2D
- R_{vk} – Średnia głębokość wglębień poniżej profilu rdzenia chropowatości 2D
- R_z – Największa wysokość chropowatości 2D
- S_a – Średnia arytmetyczna rzędnych powierzchni
- S_p – Wysokość najwyższego wzniesienia powierzchni
- S_q – Średnia kwadratowa rzędnych powierzchni
- S_{sk} – Skośność topografii powierzchni
- S_v – Wartość najniższego wglębienia powierzchni
- S_z – Maksymalna wysokość powierzchni
- SRIM – Program numeryczny do symulacji zasięgu implantowanych jonów oraz rozmiaru towarzyszących temu zjawisk, ang. *The Stopping and Range of Ions in Matter*
- TWW – Technologiczna warstwa wierzchnia
- WW – Warstwa wierzchnia
- α – Poziom istotności testu statystycznego
- μ – Współczynnik tarcia
- μHV – Mikrotwardość określona metodą Vickersa
- μm² – Pole powierzchni poprzecznego przekroju śladu zużycia

Wpływ implantacji jonowej na właściwości mechaniczne stopu kobaltu stellit 6

Streszczenie

Monografia podejmuje problematykę związaną z zastosowaniem technologii implantacji jonów w celu poprawy właściwości mechanicznych wybranego stopu kobaltu stosowanego w budowie newralgicznych elementów maszyn. W pracy przedstawiony został aktualny stan wiedzy dotyczący zagadnienia implantacji jonów, inżynierii warstwy wierzchniej oraz badań stellitów. Wskazano znaczenie odporności i właściwości warstwy wierzchniej w eksploatacji maszyn.

W oparciu o przeprowadzone studia literaturowe, na obiekt badań wybrany został stop kobaltu stellit 6. Z materiału wykonane zostały próbki do badań, z których część poddana została implantacji jonów azotu natomiast pozostałe implantowano jonami manganu. Zasięg implantowanych jonów określano metodą symulacji numerycznych z wykorzystaniem kodu SRIM. Zaimplantowane próbki poddane zostały następnie badaniom mającym wskazać zmiany zachodzące w właściwościach mechanicznych i wytrzymałościowych warstwy wierzchniej stopu. Przeprowadzono takie badania jak analizę GXRD, EDS, badania tarcia i zużycia metodą kula-na-tarczy, badania odporności na erozję kawitacyjną, badania mikro oraz nanotwardości.

Uzyskane wyniki pozwoliły zrealizować cel poznawczy pracy i na ich podstawie stwierdzono, że implantacja jonów azotu może znacząco wpłynąć na poprawę właściwości mechanicznych takich jak twardość, czy odporność na zużycie tribologiczne i erozję kawitacyjną stopu stellit 6, który znajduje powszechne zastosowanie w przemyśle maszynowym.

Słowa kluczowe: implantacja jonowa, stellit 6, zużycie tribologiczne

The influence of ion implantation on mechanical properties of Stellite 6 cobalt alloy

Abstract

The monograph deals with the application of ion implantation technology to improve the mechanical properties of selected cobalt alloys used in the construction of critical machine elements. The paper presents the current state of knowledge concerning the issue of ion implantation, surface layer engineering, and stellite research. The importance of the resistance and properties of the surface layer in the operation of machines was indicated.

Based on literature studies, cobalt stellite 6 was selected as the test object. Test specimens were fabricated from this material, some of which were subjected to nitrogen ion implantation while others were implanted with manganese ions. The range of the implanted ions was determined by numerical simulations using the SRIM code. The implanted samples were then subjected to tests to indicate changes in the mechanical and strength properties of the surface layer of the alloy. Tests such as GXR, EDS, friction, and wear tests with the ball-on-disk method, resistance to cavitation erosion, micro- and nanohardness tests were carried out.

The obtained results allowed us to realize the cognitive objective of this work and on their basis, it was concluded that the implantation of nitrogen ions can significantly improve mechanical properties such as hardness, tribological wear resistance, and cavitation erosion resistance of stellite 6 alloy, which is widely used in the engineering industry.

Keywords: ion implantation, Stellite 6, tribological wear

1. Wprowadzenie

Trwałość elementów maszyn w dużym stopniu zależna jest od materiałów i stosowanych technologii materiałowych. Jest to jedno z priorytetowych zagadnień w badaniach naukowych. Rozwój materiałów wiąże się z zagadnieniami bezpieczeństwa, zwiększaniem niezawodności maszyn i urządzeń. Podwyższenie trwałości maszyn pociąga za sobą obniżenie zużycia energii, a co za tym idzie zmniejszenie negatywnego oddziaływania na środowisko oraz wzrost opłacalności produkcji i późniejszej eksploatacji maszyn.

Uszkodzenia elementów konstrukcyjnych i elementów maszyn dotyczą w większości przypadków ich powierzchni. Struktura powierzchni jak i fizyko-mechaniczne właściwości warstwy wierzchniej są newralgicznym czynnikiem warunkującym trwałość gotowego wyrobu. Stąd współczesna inżynieria kładzie bardzo duży nacisk na rozwój technologii obróbki i modyfikacji właściwości warstwy wierzchniej. Osiąganie coraz lepszych jej właściwości prowadzi do zwiększonej ilości potencjalnych zastosowań materiałów o nowych własnościach użytkowych. Wykorzystywanie nowoczesnych technologii, pozwalających modyfikować warstwy materiału o grubościach rzędu nanometrów pozwala osiągnąć zdecydowanie odmienne właściwości warstwy wierzchniej w stosunku do rdzenia materiału.

Istnieje wiele metod modyfikacji warstwy wierzchniej, których przykłady zawarto w niniejszej pracy. Różnią się one między sobą sposobem oddziaływania na przedmiot obrabiany, jak również głębokością na jakiej widoczne są w materiale zmiany nimi wywołane. Jedną z tych metod, która nie znajduje powszechnego zastosowania w przemyśle maszynowym, jest implantacja jonowa. Technologia ta pozwala w dosyć szerokim zakresie wpływać na właściwości warstwy wierzchniej, stąd też podjęta została próba jej zastosowania w celu modyfikacji materiałów dotąd nie poddawanych implantacji jonowej. Niniejsza praca ma na celu sprawdzenie wpływu zastosowania implantacji jonów azotu oraz manganu na zmiany właściwości mechanicznych stopu kobaltu stellit 6. Została przygotowana w oparciu o wyniki badań i doświadczenie zawarte w opublikowanych przez autora pracach naukowych oraz materiałach konferencyjnych.

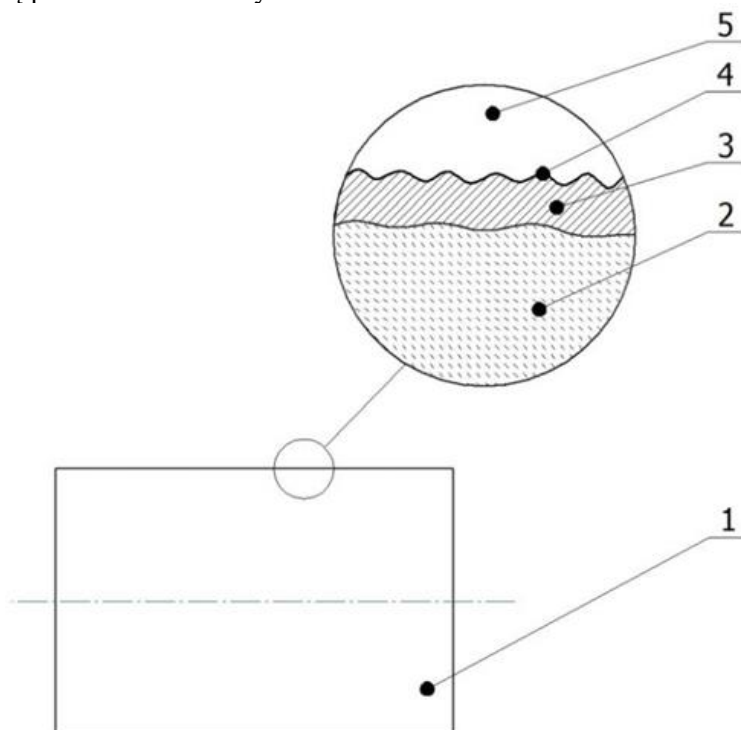
Realizacja założonych celów pracy wymagała zastosowania szeregu badań laboratoryjnych takich jak: badania tribologiczne, badania twardości, analizę SEM, XRD, a także profilometrię stykową oraz badania odporności na erozję kawitacyjną. Miały one na celu określenie zmian powstałych w skutek przeprowadzonego procesu implantacji jonów azotu oraz manganu w strukturę stopu kobaltu stellit 6, który to materiał jest bardzo często wykorzystywany w budowie newralgicznych części maszyn i urządzeń.

2. Analiza dotychczasowego stanu wiedzy

Niniejszy rozdział przedstawia zarówno fundamentalną wiedzę z zakresu inżynierii warstwy wierzchniej, jak również wyniki oraz wnioski z najnowszych badań w zakresie wykorzystania implantacji jonowej mającej na celu modyfikację właściwości warstwy wierzchniej materiałów inżynierskich.

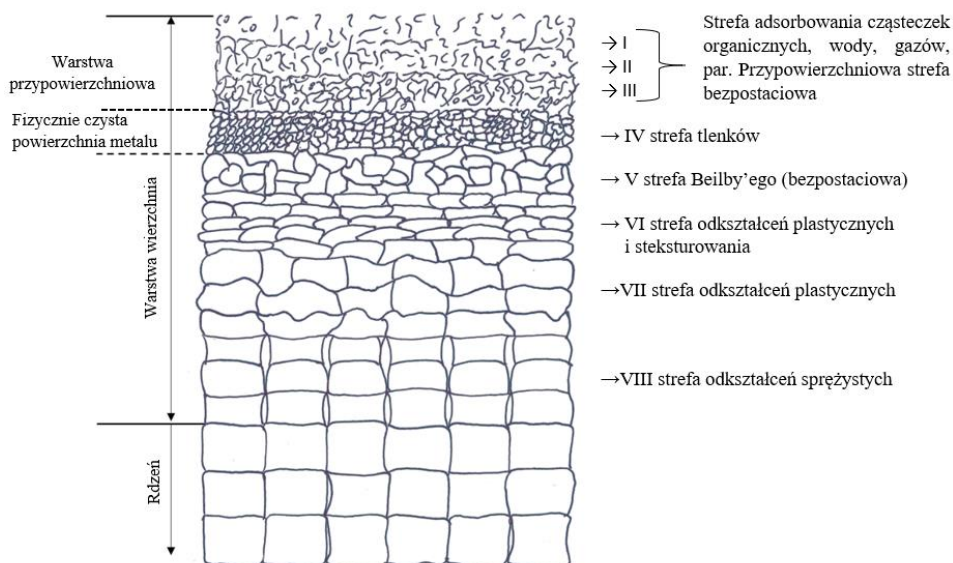
2.1. Warstwa wierzchnia

Według normy PN-87/M-04250 [122] warstwa wierzchnia (WW) to: „zewnątrzna warstwa materiału ograniczona rzeczywistą powierzchnią przedmiotu, obejmująca tę powierzchnię oraz część materiału w głąb od powierzchni rzeczywistej, która wykazuje zmienione cechy fizyczne i niekiedy chemiczne w stosunku do cech materiału rdzenia”. Jako rdzeń materiału rozumie się tę część materiału, która znajduje się pod warstwą wierzchnią. Schemat określający warstwę wierzchnią przedstawiono na rysunku 2.1.



Rysunek 2.1. Schemat określający warstwę wierzchnią: 1 – badany przedmiot, 2 – rdzeń materiału, 3 – warstwa wierzchnia, 4 – powierzchnia rzeczywista, 5 – otoczenie

Budowa warstwy wierzchniej zależy od składu chemicznego i właściwości fizykochemicznych materiału, sposobów oraz warunków technologicznych obróbki przedmiotu, a także warunków jego eksploatacji. Biorąc pod uwagę różnorodność czynników wpływających na budowę WW, trudno jest opracować ogólny model budowy tej warstwy. W literaturze istnieje wiele modeli warstwy wierzchniej, które opisują poszczególne jej strefy, idąc od powierzchni w kierunku rdzenia materiału. Najbardziej uszczegółowiony opis zawarty został w rozwiniętym (tzw. 8-strefowym) modelu warstwy wierzchniej, przedstawionym na rysunku 2.2. Jest on najbardziej zbliżony do budowy warstwy wierzchniej powstałej po obróbce skrawaniem.



Rysunek 2.2. Schemat rozwiniętego modelu warstwy wierzchniej [14]

Warstwa wierzchnia ma kluczowe znaczenie z punktu widzenia trwałości przedmiotu. Stąd też prowadzony jest szereg prac mających na celu świadome oddziaływanie na jej właściwości wytrzymałościowe, w wyniku czego wzrośnie jej odporność na różnego rodzaju zużycie, co wydłuży żywotność danego elementu do dalszego użytkowania.

Trwałość WW zależy od wielu czynników, do których można zaliczyć [28]:

- cechy materiału takie jak: skład chemiczny i fazowy, właściwości mechaniczne, naprężenia własne, odporność na pękanie, odporność korozyjną, defekty radiacyjne,
- warunki i rodzaj eksploatacji,
- sposób i charakter obciążenia,
- rodzaj środowiska pracy.

Jednoznaczny opis i zdefiniowanie granicy pomiędzy rdzeniem materiału, a jego warstwą wierzchnią nie jest prosty. Zależy on od rodzaju materiału oraz od dokładności dostępnych przyrządów pomiarowych.

Warstwa wierzchnia elementów maszyn jest podstawowym czynnikiem określającym ich właściwości. Jej cechy kształtowane są poprzez czynniki i warunki panujące w czasie procesów technologicznych i eksploatacyjnych. Właściwości WW ukształtowane w procesie produkcyjnym determinują jej cechy użytkowe, wykorzystywane w procesie eksploatacji. Można więc wyróżnić technologiczną warstwę wierzchnią (TWW) oraz eksploatacyjną warstwę wierzchnią (EWW).

Technologiczna warstwa wierzchnia jest wynikiem celowych działań realizowanych podczas procesów technologicznych. Cechy TWW zależą przede wszystkim od rodzaju i parametrów zastosowanej technologii produkcji oraz od rodzaju stosowanego materiału. Odpowiednie kształtowanie właściwości technologicznej warstwy wierzchniej pozwala na:

- wytwarzanie narzędzi oraz części maszyn i urządzeń z materiałów o niższych właściwościach użytkowych, a następnie nadawanie lepszych cech użytkowych fizycznej powierzchni tych elementów, dzięki czemu często ogranicza się koszty zakupu materiałów czy też wagę tychże elementów,
- polepszenie właściwości tribologicznych elementów maszyn i urządzeń,
- zmniejszenie strat energii koniecznej do wprowadzenia w ruch narzędzi o mniejszej masie.

Wyróżnia się szereg różnego rodzaju procesów technologicznych mających wpływ na właściwości warstwy wierzchniej materiału, do których można zaliczyć [14], [57], [58], [105]:

- obróbkę ubytkową (toczenie, frezowanie, szlifowanie, itp.),
- obróbkę cieplną (hartowanie, odpuszczanie),
- obróbkę plastyczną (m.in. walcowanie, nagniatanie),
- technologie elektronowe (m.in. natapianie, wyżarzanie),
- technologie laserowe (np. teksturowanie powierzchni),
- wykorzystanie chemicznych metod osadzania próżniowego,
- wykorzystanie fizycznych metod osadzania próżniowego,
- technologie implantacyjne – implantację jonową.

Wytworzenie produktu o określonych cechach TWW jest kluczowe z punktu widzenia eksploatacji maszyny czy urządzenia, ponieważ cechy te determinują właściwości uzyskanej w procesie eksploatacji EWW [12], [13], [15].

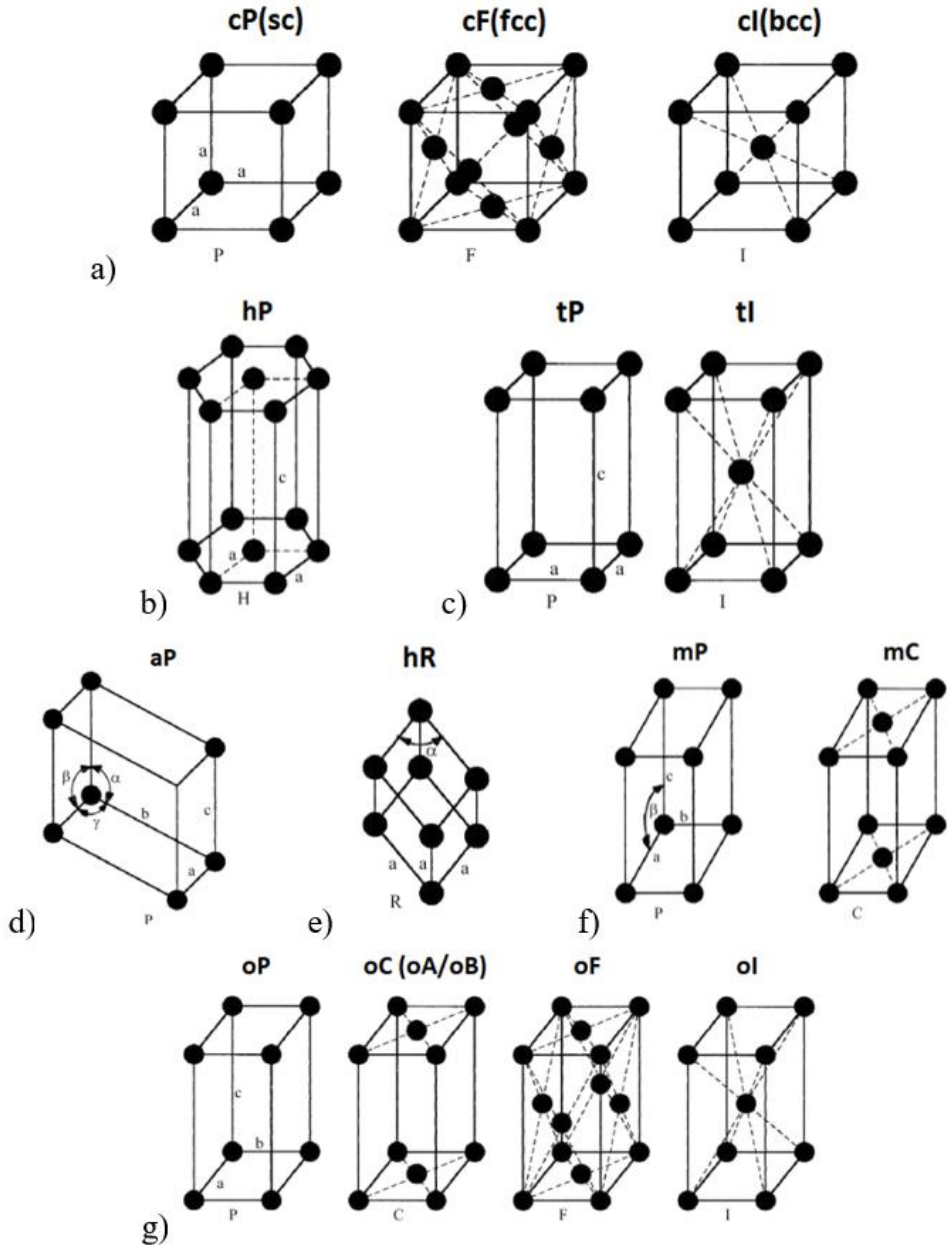
2.1.1. Struktura krystalograficzna warstwy wierzchniej

Najważniejszą cechą warstwy wierzchniej jest jej struktura metalograficzna. Określa ona budowę wewnętrzną WW. Definiuje rozmieszczenie kryształów, ziaren oraz uporządkowanie atomów w sieci krystalicznej materiału. Od tej cechy zależą pozostałe właściwości WW takie jak [14]:

- właściwości mechaniczne (twardość, plastyczność, naprężenia własne, wytrzymałość zmęczeniowa czy odporność na zużycie tribologiczne),
- chemiczne (absorpcja, chemisorpcja, odporność na korozję chemiczną),
- elektrochemiczne (odporność na korozję elektrochemiczną),
- termofizyczne (przewodność, rozszerzalność, fizyosorpcja, adhezja),
- elektryczne (rezystywność, konduktywność),
- magnetyczne (koercja, przenikalność).

Większość ciał stałych, a wśród nich metale, to ciała krystaliczne. Charakterystyczną cechą ich budowy jest uporządkowane rozmieszczenie składowych elementów fizycznych (atomów lub grup atomów) w przestrzeni, zgodne z określonymi regułami. Ciało stałe może być jednym wielkim kryształem (monokryształem), powstałym w warunkach naturalnych – samorzutnie, bądź wytworzonym sztucznie przez człowieka. Pojedyncze kryształy metali stosuje się do badań istoty wielu zjawisk zachodzących w metalach, jak np. mechanizmu odkształcania metali, przemian alotropowych, dyfuzji itp. Na ogół ciała stałe są jednak polikrystaliczne, tzn. złożone z wielkiej liczby kryształów, zwanych też ziarnami, które – przy tej samej konfiguracji atomów – różnią się między sobą ukierunkowaniem tej konfiguracji w przestrzeni. W miejscu zetknięcia się dwóch kryształów powstaje granica ziarn. Wielkości ziarn są różne: od około 1 mm (np. specjalne stopy, gdzie występuje nadplastyczność strukturalna) do ponad 10 mm (np. odlewy mosiężne). Typowa wielkość ziarna w metalach technicznych przerobionych plastycznie zawiera się w granicach dziesiątek mikrometrów.

Regularny układ atomów lub grup atomów w kryształach tworzy sieć krystaliczną. Zastępując elementy fizyczne identycznymi punktami (mającymi identyczne otoczenie) otrzymuje się regularny trójwymiarowy układ punktów (węzłów) nazywany siecią przestrzenną lub siecią Bravais'go. Wszystkie możliwe sieci przestrzenne określone są przez siedem układów współrzędnych zwanych układami krystalograficznymi. W krystalografii układ jest przystosowany do kierunków prostych sieciowych w danej sieci. Kierunek dodatni i ujemny na osiach można wybierać dowolnie, na ogół jednak stosuje się układ prawoskrętny. Wzajemną orientację osi charakteryzują kąty międzyosiowe α , β , γ . Okresy identyczności prostych przyjętych za osie współrzędnych wyznaczają odcinki jednostkowe a , b , c . Kąty międzyosiowe i odcinki jednostkowe stanowią parametry sieci. Określają one kształt i wymiar komórki elementarnej. W ramach siedmiu układów krystalograficznych można wyodrębnić czternaście typów sieci przestrzennych – uwzględniając możliwości centrowania przestrzennego i ściennego komórek sieciowych, których przykłady przedstawiono na rysunku 2.3.



Rysunek 2.3. Schematy przestrzenne sieci Bravais'go:
 a) układ regularny, b) układ heksagonalny, c) układ tetragonalny, d) układ trójskośny,
 e) układ trygonalny, f) układ jednoskośny, g) układ rombowy [75]

Budowa krystalograficzna warstwy wierzchniej materiału nie jest jej cechą stałą, może ona ulegać przemianom. Przemiany strukturalne w warstwie wierzchniej następują głównie wskutek wzrostu temperatury tej warstwy. Przemiany strukturalne mogą też następować wskutek dużych nacisków, które powodują odkształcenia plastyczne WW. Takie warunki występują podczas obróbki nagniataniem. Wskutek tej obróbki w WW przedmiotów mogą wystąpić następujące przemiany strukturalne [76]:

- ukierunkowanie i odkształcenie ziaren,
- tekstura,
- rozpad austenitu szczątkowego.

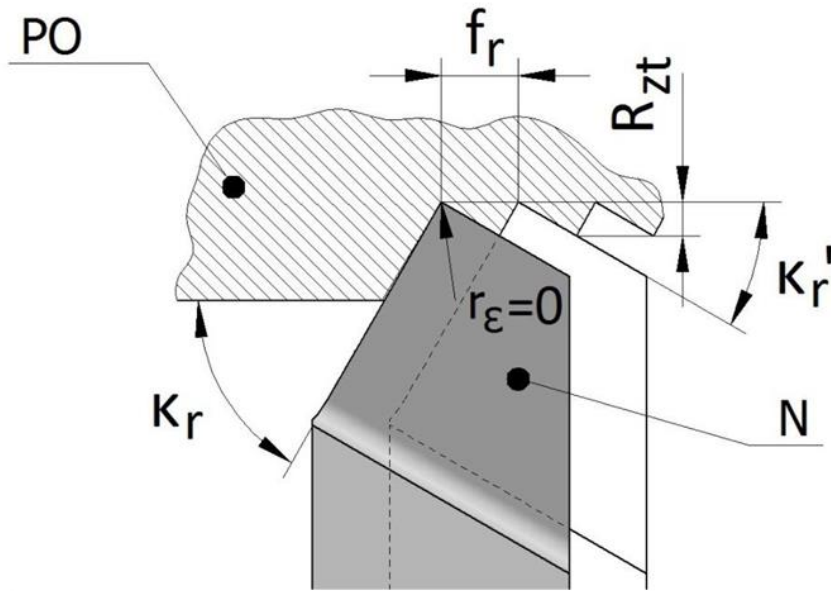
2.1.2. Struktura stereometryczna warstwy wierzchniej

Poza cechami wynikającymi z budowy strukturalnej warstwy wierzchniej duże znaczenie dla walorów użytkowych wyrobu ma struktura stereometryczna jego powierzchni (SSP). Określa ona budowę powierzchni zewnętrznej przedmiotów i stanowi integralną część warstwy wierzchniej. SSP obejmuje zarys kształtu, falistość, chropowatość oraz wady powierzchni. Istnieje szereg parametrów określających wybrane aspekty dotyczące geometrii warstwy wierzchniej. Można ją oceniać na podstawie uzyskanego profilu powierzchni, falistości czy też chropowatości powierzchni [29]. Kształtowany w procesie wytwarzania profil nierówności powierzchni często jest sumą dwóch składowych:

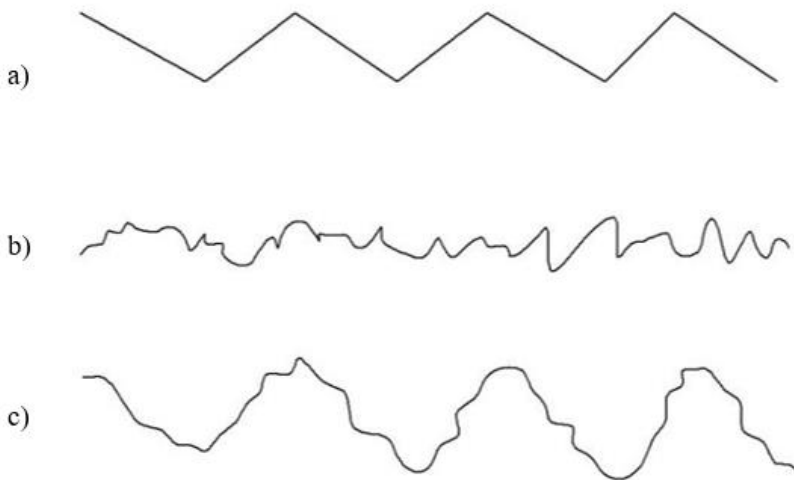
- profilu zdeterminowanego,
- profilu losowego.

Jako przykład stereometrycznej struktury powierzchni powstającej wskutek jednoczesnych oddziaływań zdeterminowanych i losowych jest powierzchnia po obróbce skrawaniem. Profil zdeterminowany powstaje w wyniku geometryczno-kinematycznego odwzorowania naroża ostrza narzędzia w obrabianym materiale. W zależności od geometrii ostrza oraz posuwu można wyodrębnić cztery rodzaje odwzorowania [30]. Jednym z nich jest odwzorowanie liniowe, które powstaje przy założeniu, że promień naroża $r_\epsilon = 0$. W takim przypadku profilu zdeterminowanego chropowatości zależy od kąta przystawienia κ_r , pomocniczego kąta przystawienia κ_r' i posuwu f_r (rys. 2.4).

Oprócz geometryczno-kinematycznego odwzorowania naroża na profil wypadkowy nierówności powierzchni po obróbce skrawaniem wpływa szereg czynników losowych, do których można zaliczyć odkształcenia materiału i narzędzia, zmiany zarysu krawędzi skrawającej związane ze zużywaniem się ostrza, występowanie narostu, drgania układu obróbkowego. Na rysunku 2.5 przedstawiono przykładowy profil nierówności powierzchni zdeterminowany, losowy oraz wypadkowy. Udział składowej zdeterminowanej w profilu wypadkowym zależy od sposobu i rodzaju obróbki, np. jest znacznie większy w przypadku toczenia zgrubnego niż dokładnego, co jest związane ze stosowaniem w obróbce zgrubnej większego posuwu.

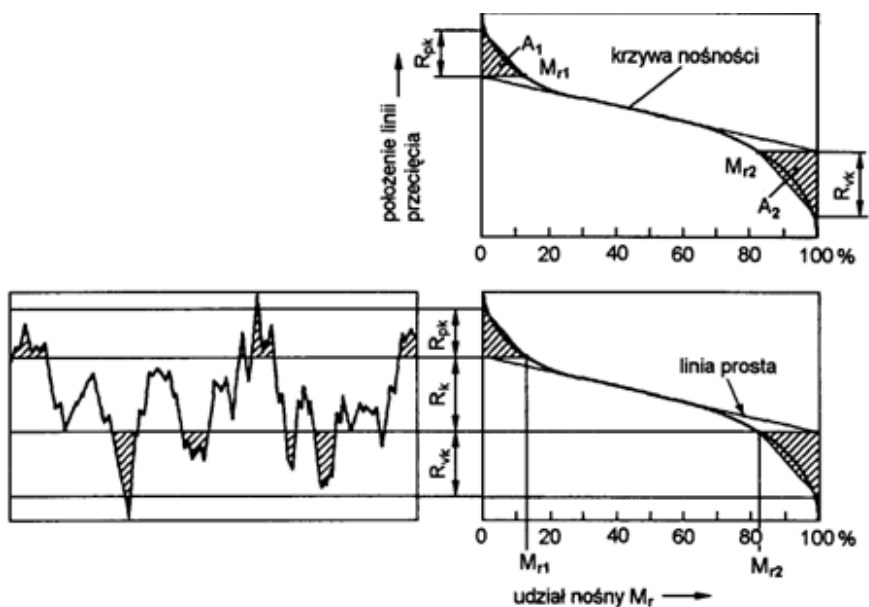


Rysunek 2.4. Liniowe odwzorowanie ostrza w materiale obrabianym: PO – przedmiot obrabiany, N – narzędzie, R_{zt} – teoretyczna wysokość chropowatości powierzchni [115]



Rysunek 2.5. Profile nierówności powierzchni: a) składowa zdeterminowana, b) składowa losowa, c) profil wpadkowy [115]

Wybór rodzaju parametru, który będzie wyznacznikiem kwalifikującym powierzchnię do użytku zależy od rodzaju elementu oraz sposobu jego użytkowania. W przypadku elementów tworzących parę tarcę, duże znaczenie mają parametry określające chropowatość współpracujących powierzchni. O najpowszechniej stosowanych mówi norma PN-EN ISO 4288:2011 [123]. Wyróżnia ona takie parametry chropowatości powierzchni jak: średnią arytmetyczną rzędnych profilu chropowatości (R_a), największą wysokość profilu chropowatości (R_z) oraz całkowitą wysokość profilu chropowatości (R_t). Pomimo ich upowszechnienia, nie dają one pełnej i jednoznacznej informacji o profilu chropowatości danej powierzchni. Parametr R_a podaje wartość amplitudową i nie informuje o tym, czy na profilu dominują wierzchołki czy też wgłębienia. Natomiast parametry R_z i R_t są bardzo wrażliwe na pojedynczo występujące wzniesienia lub wgłębienia w profilu powierzchni i aby mogły one nieść wiarygodną informację, musi zostać wykonany szereg pomiarów na danej powierzchni [110].



Rysunek 2.6. Parametry krzywej udziału materiałowego profilu chropowatości [8]

Często w praktyce inżynierskiej poza podstawowymi parametrami chropowatości, które posiadają wymienione wyżej wady, wykorzystuje się krzywą udziału materiału w profilu chropowatości, zwaną również krzywą nośności, krzywą Abbott'a Firestone'a (AFC) lub w literaturze anglojęzycznej określaną jako *bearing area curve* (BAC). Na jej podstawie można wnioskować o kształcie profilu chropowatości, czy też oceniając jej przebieg można przewidzieć, jak będzie zachodził proces docierania elementu i tworzenia się eksploatacyjnej warstwy wierzchniej

[116]. Dokonując analizy krzywej BAC można wyznaczyć takie parametry jak: zredukowaną wysokość wzniesień R_{pk} , głębokość profilu rdzenia chropowatości R_k oraz średnią głębokość wgłębień poniżej profilu rdzenia chropowatości R_{vk} . Zostały one zdefiniowane w normie PN-EN ISO 13565-2:1999 [124] i przedstawione graficznie na rysunku 2.6. Znalazły one powszechne zastosowanie w przemyśle motoryzacyjnym, do określania cech powierzchni tulei cylindrowych, pierścieni tłokowych czy też łożysk ślizgowych [56], [101].

2.1.3. Twardość warstwy wierzchniej

Twardość (mikrotwardość) warstwy wierzchniej przedmiotu często różni się od twardości rdzenia. Do powszechnie stosowanych metod zwiększenia twardości WW można zaliczyć metody oparte na:

- umocnieniu poprzez zgniot,
- przemianach strukturalnych,
- procesach dyfuzyjnych.

Odształcenia plastyczne materiału obrabianego wskutek nacisku narzędzia powodują wzrost twardości WW. Umocnienie materiału WW wyjaśniane jest poprzez zjawisko dyslokacji [76]. Wzrost mikrotwardości warstwy wierzchniej spowodowany umocnieniem materiału, może wynosić od kilku do kilkudziesięciu procent. Jest on zależny od rodzaju materiału obrabianego oraz sposobu i warunków technologicznych obróbki. Większy wzrost twardości obserwuje się w skutek przemian strukturalnych. Można je osiągnąć również poprzez domieszkowanie wybranych pierwiastków np. w procesie stopowania laserowego. Jak wykazały dotychczasowe badania, po przetapianiu laserowym można uzyskać dużą twardość warstwy wierzchniej m.in. żeliw szarych, która po obróbce charakteryzuje się drobnoziarnistą i jednorodną mikrostrukturą. Jeszcze większą twardość warstwy wierzchniej elementów żeliwnych można uzyskiwać po stopowaniu laserowym. Po stopowaniu borem mikrostruktura jest wzbogacana o twarde i odporne na korozję fazy zawierające ten pierwiastek. Badania wykazały, że stopowanie laserowe borem pozwala także zwiększyć odporność na zużycie przez tarcie. Innym pierwiastkiem pozwalającym zwiększyć w wyniku stopowania laserowego twardość warstwy wierzchniej żeliw, a także odporność na zużycie i korozję w przypadku stali jest krzem. Z kolei za pomocą stopowania laserowego kobaltem, można zwiększyć żarowytrzymałość warstwy wierzchniej stali. Zjawisko dyfuzji występuje w procesach obróbki cieplno-chemicznej, która polega na wprowadzaniu atomów pierwiastka dyfundującego, w podwyższonej temperaturze, do warstwy wierzchniej przedmiotu. Często stosowanymi sposobami obróbki cieplno-chemicznej jest nawęglanie i azotowanie, które umożliwiają znaczne zwiększenie twardości warstwy wierzchniej obrabianych przedmiotów. W procesie wytwarzania może nastąpić też odwęglenie warstwy wierzchniej, które powoduje zmniejszenie twardości.

2.1.4. Procesy zużywania warstwy wierzchniej

Warstwa wierzchnia jest tą częścią obiektu, która ma bezpośredni kontakt z otoczeniem i która jako pierwsza reaguje na jego oddziaływanie. Stąd jest najbardziej narażoną częścią danego obiektu na uszkodzenia i zniszczenie. Warstwa wierzchnia bierze bezpośredni udział we wszystkich procesach tribologicznych związanych z zaistnieniem styku, czyli kontaktowego oddziaływania pomiędzy poszczególnymi elementami maszyn i urządzeń; rozpraszaniem energii i zmianami materiałowymi w trakcie tarcia i w czasie innych procesów zużywania oraz smarowania. Tribologiczny opis warstw wierzchnich sprowadza się do analizy procesów tarcia oraz zjawisk towarzyszących tym procesom. Tarcie występuje przy przenoszeniu sił i energii mechanicznej przy wzajemnym przemieszczaniu się ciał stałych, cieczy i gazów względem ciał stałych. Tarcie powoduje straty energii zamienianej w ciepło oraz zużywanie się elementów w wyniku ubytku materiału związanego z oddziaływaniami mechanicznymi między współpracującymi częściami.

Tarcie ślizgowe jest najczęstszym rodzajem oddziaływania występującego podczas kontaktu dwóch, lub wielu elementów (powstanie styku ciernego). Styk cierny jest jednym ze sposobów przekazywania momentu obrotowego realizującego ruch części maszyn, przekazywaniu siły i energii. Pary elementów, pomiędzy którymi powstaje styk, mogą przyjmować bardzo wiele konfiguracji: materiałowych, geometrycznych i fizycznych. Głównym kryterium klasyfikacji styków ciernych jest funkcja styku, kinematyka oraz przyłożone obciążenia. Według tego kryterium dzielimy je na [54]:

- cierne styki konforemne – są to styki występujące przy luźnych połączeniach o dużej powierzchni przylegania przenoszące niewielkie naciski jednostkowe np.: hamulce, przekładnie pasowe,
- cierne styki niekonforemne – są to styki skoncentrowane o niewielkiej powierzchni przylegania przenoszące wysokie obciążenia np.: przekładnie zębate, prowadnice, łożyska toczne.

Kolejnym kryterium klasyfikacji węzłów tarcia jest kryterium wzajemnego poślizgu, wg którego węzły tarcia dzieli się na:

- ślizgowe – tarcie występujące w skojarzeniu trącym wówczas, gdy prędkość względna dwóch stykających się ciał jest różna od zera,
- toczne – tarcie występujące w skojarzeniu trącym wówczas, gdy jedno ze stykających się ciał toczy się po powierzchni innego,
- mieszane – łączy ze sobą dwa powyższe mechanizmy tarcia.

Dodatkowymi kryteriami podziału tarcia jest podział pod względem środowiska styku na tarcie suche i hydrodynamiczne oraz podział na tarcie zewnętrzne i wewnętrzne.

Odpowiednie projektowanie stosowanych rozwiązań konstrukcyjnych oraz dobór materiałów w połączeniu z przestrzeganiem warunków eksploatacyjnych przyczynia się do minimalizacji zużycia maszyn i urządzeń, poprawę sprawności

i niezawodności, a tym samym wydłużenia czasu pracy i zmniejszenie kosztów ich eksploatacji. Takie minimalne zużycie występujące przy prawidłowo prowadzonej eksploatacji nazywamy zużyciem normalnym, które jest zjawiskiem powszechnym i niegroźnym. Zagrożenie występuje wówczas, gdy zachodzi tzw. zużycie katastrofalne, które prowadzi do całkowitego i przyspieszonego zniszczenia elementu lub całej maszyny. Takie niebezpieczeństwo stwarza fakt niemożności przewidzenia miejsca i czasu zajścia zdarzenia.

Podstawowym mechanizmem zużycia eksploatacyjnego w miejscach występowania węzła tarcia ślizgowego ruchowego jest zużycie ściernie. Takie zużycie występuje wszędzie tam gdzie ma miejsce przemieszczanie materiału względem twardych cząstek (cząstek ściernych). Cząstki te mogą być twardymi wydzieleniami w drugim materiale pary trącej, mogą być zanieczyszczeniem, mogą dostać się wraz z płynem chłodzącym, czynnikiem smarującym lub mogą być twardym produktem zużycia. Biorąc pod uwagę różnego rodzaju oddziaływania cząstek ściernych z powierzchniami par trących możemy wyróżnić cztery typowe mechanizmy zużywania poprzez ścieranie:

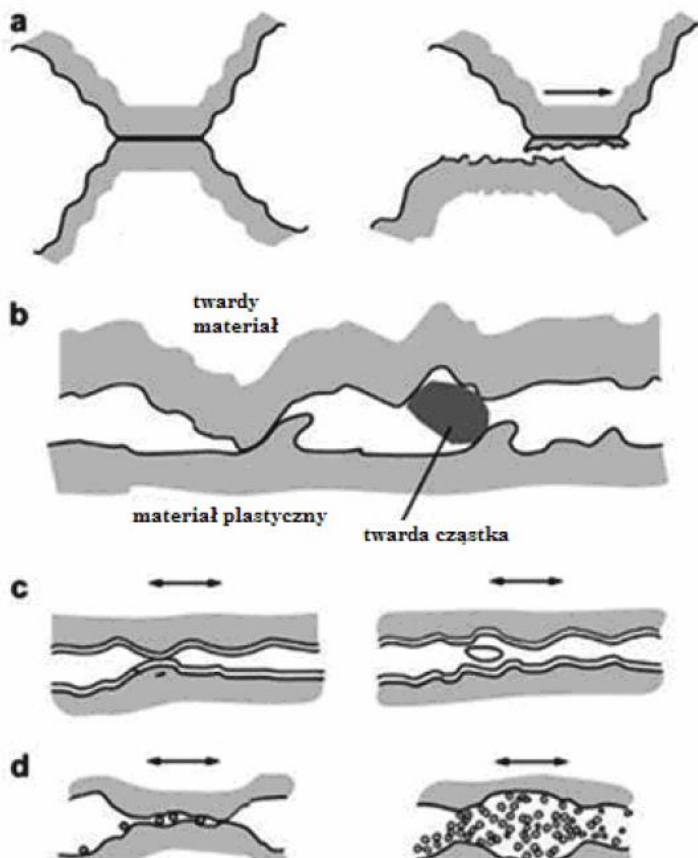
- bruzdowanie, będące plastyczną deformacją materiału wokół oddziaływującej cząstki,
- mikrozłupanie, które jest rozwiniętą postacią bruzdowania o charakterystycznej wielokierunkowości,
- mikroskrawanie, a więc oddzielanie fragmentów powierzchni poprzez cząstki ściernie,
- mikropęknięcia, przez które rozumie się tworzenie się pęknięć i ubytków materiału w wyniku kruchej pęknięcia i wykuszania wywołanego oddziaływaniem cząstek ściernych.

Ściernemu zużyciu warstwy wierzchniej towarzyszą również inne mechanizmy zużycia przedstawione na rysunku 2.7., a zalicza się do nich [66]:

- zużycie adhezyjne,
- zużycie przez utlenianie,
- zużycie wodorowe i wodorkowe,
- zużycie zmęczeniowe (pitting, spalling),
- fretting,
- zużycie cieplne.

Zużycie adhezyjne jest to rodzaj zużycia, podczas którego dochodzi do degradacji powierzchni w wyniku tworzenia zrostów – szpiczeń, widocznych na rysunku 2.7a. Takie mikrołączenia elementów mogą powstawać w wyniku dyfuzji atomów atomów współpracujących części maszyn, w wyniku nadtopienia lub mechanicznego zmieszania faz metalicznych pod wysokim ciśnieniem i przy wysokiej temperaturze. Tworzą się nowe fazy, ziarna, granice międzyfazowe i granice ziaren oraz liczne defekty sieci krystalicznej. Zjawisko to w rzeczywistym kontakcie współpracujących elementów występuje tylko w mikroobszarach całkowitej powierzchni styku pomiędzy nimi. Występuje ono w przypadkach

styków niekonforemnych o dużych naciskach i niewielkich prędkościach względnych przesuwu. Powstające połączenia adhezyjne powodują wzrost współczynnika tarcia i znaczne uszkodzenia powierzchni materiału, polegające na wyrywaniu lub ścinaniu materiałów w miejscach powstawania zrostów. Skala zjawiska zależy od rodzaju materiału, warunków eksploatacji (nacisk, prędkość, temperatura), wytrzymałości tworzących się połączeń. Najbardziej niszczącą odmianą zużycia adhezyjnego jest tzw. zatarcie. Powoduje ono gwałtowny wzrost oporów tarcia, a końcowym efektem jest całkowite unieruchomienie węzła tarcia.



Rysunek 2.7. Podstawowe mechanizmy zużycia: a) adhezja, b) ścieranie, c) zużycie zmęczeniowe, d) zużycie chemiczne [66]

Zużycie przez utlenianie (zużycie utleniające), którego mechanizm polega na ciągłym tworzeniu i niszczeniu warstewek tlenków na powierzchni współpracujących elementów. Jest to typowe zużycie w trakcie eksploatacji, zwykle przy podwyższonych temperaturach. Cechuje go niewielka intensywność w stabilnych

warunkach węzła tarcia. Gdy jednak zostanie przekroczony stan, kiedy warstwa tlenków jest szybciej niszczone niż wynosi przyrost, może dojść do intensywnego zużywania.

Zużycie wodorowe i wodorkowe zachodzi tam gdzie w środowisku eksploatacyjnym obecne są substancje zawierające wodór (woda, chłodziwa, smary, oleje). Zjawisko to obserwuje się w stopach cyrkonu, stalach i żeliwach. Polega ono na degradacji warstw wierzchnich w wyniku dyfundowania wodoru w głąb materiału w trakcie eksploatacji. Najbardziej szkodliwe formy występowania wodoru w metalach to skupiska atomów (segregacja atomów w obszarach defektów sieci krystalicznej, lub rozciągających pól mikro i makronaprężeń oraz powstawanie wodorków. Wodór w materiale (warstwie wierzchniej) powoduje kruche pęknięcie w mikroobszarach. W zależności od warunków eksploatacyjnych rozróżniamy trzy przypadki zużywania wodorowego:

- dyspersyjne zużywanie warstw polega na tym, że wodór atomowy dyfunduje do obszarów materiału o rozciągającym polu naprężeń. Po osiągnięciu krytycznego stężenia następuje przejście ze stanu atomowego do cząsteczkowego. Towarzyszący temu wzrost objętości i rozprężenie wywołuje powstanie dodatkowego mikroobszaru naprężeń rozciągających, które rozluźnia strukturę warstw i powoduje pęknięcia, a nawet odrywanie niewielkich fragmentów. Wykruszanie wodorowe – zachodzi w przypadku, gdy nasycone warstwy poddane są odkształceniu na skutek oddziaływania sił zewnętrznych,
- opóźnione pęknięcie wodorkowe (Delayed Hydride Cracking), gdzie występuje dwuetapowe niszczenie: najpierw na wskutek absorpcji wodoru i dyfuzji w głąb materiału dochodzi do wytworzenia wodorków, w drugim etapie zewnętrzne naprężenia powodują kruche pęknięcie wodorków. Ten mechanizm obserwowany jest w stopach cyrkonu stosowanych w technice jądrowej na rury wysokociśnieniowe i koszulki paliwowe.

Zużyciu zmęczeniowe występuje, gdy elementy pary trącej poddawane są długotrwałym obciążeniom, często w sposób cykliczny (rys. 1c). Charakter tego zużycia zależy ściśle od warunków eksploatacyjnych tj. stanu naprężeń w miejscu styku, warunków i układu geometrycznego ruchu w trakcie tarcia i dotyczy głównie węzłów tarcia tocznego. Typowym przypadkiem występowania zmęczeniowego zużycia jest układ, gdzie występuje toczenie połączone z towarzyszącym niewielkim poślizgiem np.: łożyska toczne. Toczny kontakt charakteryzuje się szczególnym rozkładem naprężeń, gdzie maksymalne naprężenie zastępcze występuje na niewielkiej głębokości pod powierzchnią w tzw. strefie Hertza [78]. Do typowych mechanizmów zmęczeniowych zalicza się:

- łuszczenie (spalling), gdzie warstwa wierzchnia materiału niszczone jest w wyniku usuwania fragmentów materiału w postaci zbliżonej do łusek,
- wykruszanie (pitting), a więc niszczenie warstwy wierzchniej poprzez jej pęknięcie zmęczeniowe, a następnie wyrywanie,

- delaminacja, która polega na tym, że w skutek oddziaływania sił pod powierzchnią materiału powstają równoległe pęknięcia, w skutek których zostaje oddzielona przypowierzchniowa warstwa materiału.

Degradację warstw w wyniku adhezyjnego szczepienia i wyrywania fragmentów powierzchni materiału oraz intensywnego utleniania i wykruszaniu określamy mianem frettingu. Fretting zachodzi w spoczynkowych połączeniach i wywołowany jest drganiami, które wywołują mikro przemieszczenia względem siebie powierzchni współpracujących elementów.

Zużycie termiczne jest to kolejny mechanizm zużycia, występujący w przypadku, gdy występują duże prędkości tarcia i znaczne naciski, które powodują wytworzenie dużej ilości ciepła. Taki stan prowadzi do odkształcania warstwy wierzchniej, szczepienia i wyrywania fragmentów materiału i jego rozcierania po powierzchniach styku. Jest to proces bardzo intensywnie degradujący powierzchnię styku ciernego.

Zużywanie eksploatacyjnej warstwy wierzchniej nie zawsze zachodzi z występowaniem styku ciernego. Istnieje wiele procesów, które powodują jej zużywanie bez kontaktu fizycznego między oddziaływującymi powierzchniami. Do najważniejszych procesów beztarciowych zużywania zaliczamy:

- erozję,
- kawitację,
- zmęczenie cieplne,
- korozję.

Erozja jest to zużywanie w wyniku długotrwałego oddziaływania strumienia cieczy lub gazu, samego lub przenoszącego twarde cząstki. Zjawisko to występuje w rurociągach przemysłowych, urządzeniach transportu pneumatycznego, pompach i wszelkiego rodzaju urządzeniach przepływowych. W wyniku takiego oddziaływania zużycie zachodzi poprzez zaistnienie szeregu mechanizmów [66]:

- bruzdowanie,
- mikroskrawanie,
- zużycie zmęczeniowe,
- tworzenie połączeń adhezyjnych,
- pękanie i wykruszanie,
- zużycie chemiczne i elektrochemiczne,
- oddziaływanie cieplne.

Kawitacja jest to zużycie polegające na wyrywaniu fragmentów materiału wywołanego lokalnymi gwałtownymi spadkami ciśnienia medium przy powierzchni materiału [3]. Tworzą się swoiste mikro-implozje. Polega ono na tworzeniu się, a następnie zanikania wewnątrz cieczy przestrzeni wypełnionych parą cieczy i gazami. Tworzą się one w obszarach najniższego ciśnienia, przemieszczają się wraz z masą cieczy i w obszarach podwyższonego ciśnienia implodują. Z tym zjawiskiem spotykamy się wszędzie tam, gdzie mamy do czynienia z maszynami i urządzeniami przepływowymi, w których występuje strumień cieczy lub gazu.

Gwałtowne zmiany ciśnienia związane są: ze zmianą przekroju rurociągu, zjawiskiem mieszania, różnicami temperatur pomiędzy strugą a ściankami obudowy. Zjawisko kawitacji występuje w cieczy o niejednorodnym rozkładzie prędkości (szczególnie, gdy przepływ jest turbulentny). Gdy ciecz zwiększy gwałtownie swoją prędkość, to zgodnie z zasadą zachowania energii ciśnienie statyczne płynu musi zmaleć. Wiadomo, że temperatura wrzenia cieczy jest ściśle związana z ciśnieniem otoczenia - im ciśnienie jest niższe tym temperatura wrzenia spada. Jeśli więc w strudze cieczy ciśnienie statyczne spadnie dostatecznie nisko, doprowadzi to do lokalnej przemiany fazowej, czyli wystąpienie pęcherzyków gazu. Głównym czynnikiem wpływającym na występowanie kawitacji są: temperatura cieczy, ciśnienie statyczne cieczy, prędkość przepływu cieczy, kształt powierzchni, z którą ciecz się kontaktuje, ilość zanieczyszczeń i skład fizyczny cieczy (zawartość rozpuszczonych składników gazowych). Ze względu na przyczynowość strumienia medium w degradacji powierzchni spotyka się klasyfikowanie kawitacji jako odmiany erozji – erozja przez kawitację. Są to jednak odrębne zjawiska i należy je rozpatrywać osobno. Procesowi kawitacji zwykle towarzyszą zjawiska pochodne o charakterze akustycznym, mechanicznym i termodynamicznym, a implozji krótkotrwałe spiętrzenia ciśnieniowe, które są głównym mechanizmem niszczenia materiału. Pęcherzyk kawitacyjny dostając się do strefy wyższego ciśnienia niż ciśnienie par nasyconych w nim zawartych ulega procesowi zaniku. Niewielkie zwiększenie ciśnienia powoduje kondensację pary i powstanie w jego wnętrzu niskiego ciśnienia. Jest to powodem nagłego napływu cieczy do wnętrza pęcherzyka z bardzo dużą prędkością zjawisko to zwane jest załamaniem pęcherzyka. W końcowej fazie implozji pęcherzyka następuje emisja fali uderzeniowej, na wskutek rozprężenia reszty gazowej zawartej w pęcherzyku i jego restytucji. Wywołane w ten sposób przez falę uderzeniową spiętrzenia ciśnieniowe powodują plastyczne płynięcie i deformację powierzchni materiału, które to uszkodzenia prowadzą bezpośrednio do procesów zmęczeniowych. Innym zagadnieniem, o którym trzeba wspomnieć jest wykorzystywanie zjawiska kawitacji – jako narzędzia obróbczego wykorzystywanego do obróbki różnych materiałów, modyfikowanego dodatkiem różnych ścierniw i komponentów. Analizy poświęcone zjawisku kawitacji obejmują również zagadnienia wpływu wysokich ciśnień, lepkości cieczy, zjawiska luminescencji, zagadnienia termodynamiczne oraz zjawiska akustyczne. Skutkiem kawitacji jest specyficzny typ niszczenia kadłubów statków, wodnych i gazowych śrub napędowych, łopatek turbin, elementów rurociągów, zaworów itp. [99]. Można wyróżnić szereg rodzajów kawitacji m.in:

- kawitacja parowa – występuje po osiągnięciu krytycznej wartości ciśnienia bliskiej ciśnieniu parowania cieczy w danej temperaturze, występuje w parownikach, kotłach,
- kawitacja przepływowa – występuje na skutek spadku ciśnienia w cieczy, spowodowanym miejscowym wzrostem prędkości przepływu lub zmianą

innych warunków, ten rodzaj kawitacji spotykany jest szeroko w silnikach spalinowych i ich układach,

- kawitacja akustyczna – powstaje podczas spadku ciśnienia spowodowanego propagacją fali akustycznej w cieczy, występuje na skutek vibracji cieczy.

Zmęczenie cieplne materiału jest to zjawisko pęknięcia materiału pod wpływem cyklicznie zmieniających się naprężeń powstałych w materiale na skutek różnicy temperatur w sąsiednich warstwach materiału. Źródłem naprężeń cieplnych jest temperatura, lub jej gradient, do której nagrzewa się materiał w trakcie nakładania powłok, cieplnych i cieplno-chemicznych obróbek powierzchniowych i eksploatacji. Przy określaniu naprężeń cieplnych należy dodatkowo rozważać zależność temperaturową własności mechanicznych i modułów sprężystości. Zarówno makro, jak i mikro naprężenia własne pochodzenia termicznego wnoszą wkład do obciążenia całkowitego, czyli naprężenia zastępczego (wytężenia). Naprężenia pochodzenia cieplnego (termicznego) zwykle działają zmęczeniowo i powodują charakterystyczne uszkodzenia w postaci mikropęknięć powierzchniowych. Zarodkująca i rozwijająca się siatka pęknięć pogarsza jakość powierzchni. Pęknięcia występują w postaci siatki lub mozaiki. Powstanie pęknięć znacznie pogarsza własności lub całkowicie eliminuje element z dalszej pracy. Szczególnym przypadkiem cieplnego niszczenia warstw wierzchnich jest tzw. szok termiczny. Wywołany jest on gwałtowną i znaczną różnicą temperatur wynikającą z procesów technologicznych lub eksploatacyjnych. Jeżeli gradient temperatury jest zbyt duży, to odkształcenie i naprężenia przekraczają wartości dopuszczalne, co prowadzi do gwałtownego odkształcenia, a nawet pęknięcia materiału. Wielkość gradientu temperatury zależy od przewodności cieplnej, która dla materiałów metalicznych jest zwykle wysoka, a dla ceramicznych niska, dlatego ten mechanizm zniszczenia dotyczy najczęściej materiałów ceramicznych.

Korozja jest to degradacja materiałów w wyniku chemicznego oddziaływania ze środowiskiem otaczającym. Biorąc pod uwagę kryterium rodzaju oddziaływania wyróżniamy dwa główne typy korozji - chemiczną i elektrochemiczną. Rzeczywiste warunki eksploatacyjne wymuszają kolejną klasyfikację mechanizmów korozji na korozję: gazową, atmosferyczną, morską, naprężeniową, zmęczeniową, biokorozję itd. Korozja polega na oddziaływaniu agresywnego środowiska zawierającego tlen, jony chlorkowe, siarkowe, bromowe czy jodowe na materiał.

Korozja chemiczna inaczej określana jako gazowa polega na zachodzeniu reakcji chemicznych pomiędzy materiałem a czynnikiem gazowym zawierającym tlen lub siarkę. W wyniku zajścia takich reakcji na powierzchni materiału tworzą się siarczki, tlenki, oraz inne często kompleksowe związki tworzące zgorzelinę. Szybkość zachodzenia korozji zależy wykładniczo od temperatury, gdyż związana jest z dyfuzyjnym transportem reagentów.

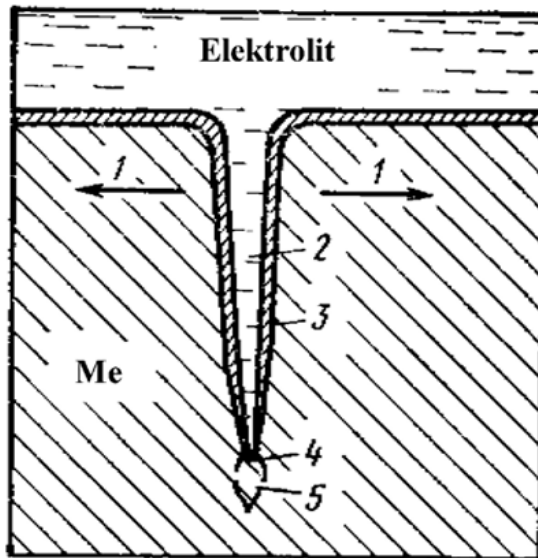
Korozja elektrochemiczna związana jest z przepływem ładunku elektrycznego z jednoczesnym przepływem jonów w elektrolicie otaczającym powierzchnię elementu. Tworzą się w ten sposób ogniwa korozyjne, które działają analogicznie

jak ogniwa galwaniczne. Elektrolit powstaje z połączenia zanieczyszczeń z wodą pochodzącą z wilgoci lub pary wodnej. Produkty korozji pokrywają powierzchnie materiału, które w zależności od składu chemicznego (miejsca w szeregu napięciowym) mogą hamować lub całkowicie blokować postępowanie korozji.

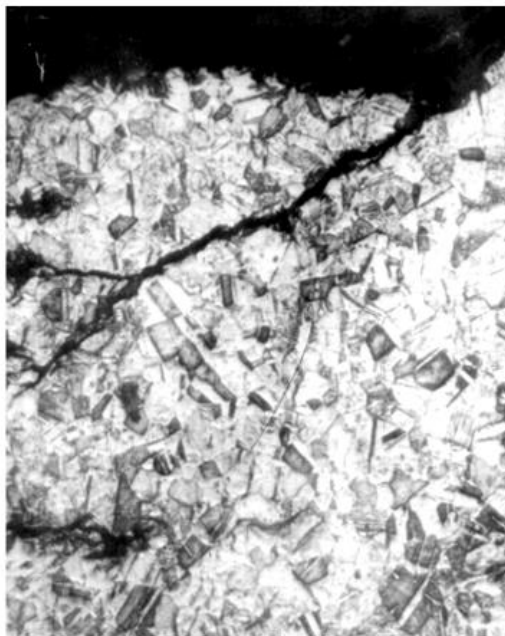
Korozja naprężeniowa i korozja zmęczeniowa - jest to typ korozji zachodzący na skutek istnienia w metalu naprężeń własnych i/lub obciążenia naprężeniami rozciągającymi. Miejsca materiału o różnych naprężeniach posiadają różne ilości energii wewnętrznej, co w obecności roztworów elektrolitów prowadzi do powstania ogniw lokalnych, które z kolei powodują korozję. Mogą to być naprężenia zarówno wywołane działaniem sił zewnętrznych jak i naprężenia z uprzednich procesów technologicznych np. przeróbka plastyczna, obróbka cieplna, spajanie. Pęknięcie korozyjne pod wpływem naprężenia może zachodzić tylko przy równoczesnym oddziaływaniu środowiska korozyjnego i naprężeń rozciągających. Makronaprężenia i niejednorodność strukturalna materiału zakłócają w różnym stopniu przebieg pęknięcia. Pęknięcia korozyjne rozwijają się zarówno po granicach ziaren (w przypadku niższych naprężeń) jak i śródkrystalicznie.

Zarodkowanie pęknięcia następuje w środowisku sprzyjającym korozji lokalnej. Przyłożone naprężenie może uszkodzić lokalnie warstwę pasywną, dając początek pęknięciu. Pęknięcie może być również zainicjowane na wżerach. Rozwój pęknięcia można rozpatrywać jako proces elektro-chemiczny przyśpieszony działaniem przyłożonego naprężenia, w którym mikroogniwem jest słabo spolaryzowana anoda będąca, depasywowanym wierzchołkiem pęknięcia i katoda będąca powierzchnią boczną szczeliny. Schemat powstawania pęknięcia korozyjnego przedstawia rysunek 2.8, natomiast przykład takiego rodzaju zniszczenia przedstawiono na rysunku 2.9.

Na szybkość rozwoju pęknięcia korozyjnego wpływają też czynniki strukturalne: mikronejednorodności składu chemicznego i fazowego, gęstości defektów sieciowych i mikroodkształcenia sprężyste. W końcowym etapie niszczenia korozyjnego następuje pęknięcie lawinowe prowadzące do przelomu. Korozja zmęczeniowa materiału to proces uszkodzenia w wyniku powstawania pęknięć pod wpływem środowiska korozyjnego i cyklicznych obciążeń, najczęściej nieprzekraczających granicy plastyczności materiału. Korozji zmęczeniowej można częściowo zapobiegać stosując obróbkę warstwy wierzchniej wprowadzającą naprężenia własne ściskające lub korzystne zmiany strukturalne, wykorzystując np. obróbkę nagniataniem. Jest to jedna z metod obróbki wykańczającej, polegająca na wykorzystaniu miejscowego odkształcenia plastycznego wytwarzanego w warstwie wierzchniej przedmiotu wskutek określonego, stykowego współdziałania twardego i gładkiego narzędzia (o kształcie kuli, krążka, wałka lub innym) z powierzchnią obrabianą.



Rysunek 2.8. Schemat pęknięcia korozyjnego: 1 – kierunek naprężeń, 2 – szczelina zawierająca elektrolit i produkty korozji, 3 – warstwa pasywna (katoda), 4 – przemieszczający się wierzchołek pęknięcia (anoda), 5 – strefa maksymalnych naprężeń (przed czołem pęknięcia) [97]



Rysunek 2.9. Pęknięcie stali austenitycznej wywołane korozją naprężeniową [97]

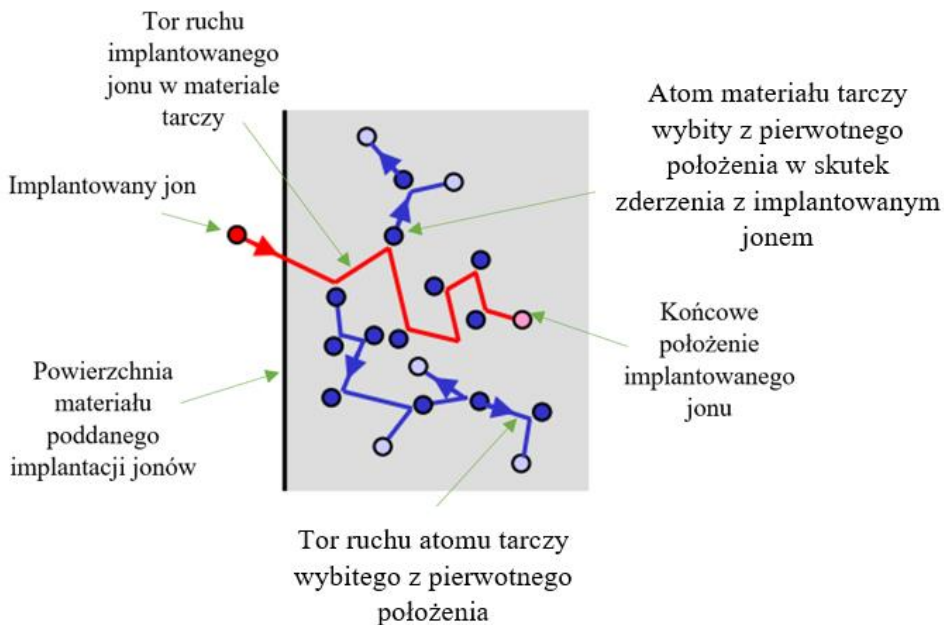
2.2. Implantacja jonów

Z uwagi na duże znaczenie warstwy wierzchniej elementów w procesie eksploatacji maszyn, konstruktorom zależy na osiągnięciu jak najlepszych jej cech mechanicznych, tj. odporności na zużycie tribologiczne, twardości czy poziomu naprężeń własnych. Można to osiągnąć stosując różnego rodzaju metody fizyczne jak i chemiczne, kształtujące właściwości warstwy wierzchniej. Wykorzystanie konkretnej metody zależy od charakteru pracy elementu, jego wymiarów oraz kształtu, czy też kosztocłonności procesu. Jedną z metod stosowanych w celu modyfikacji właściwości warstwy wierzchniej jest implantacja jonowa.

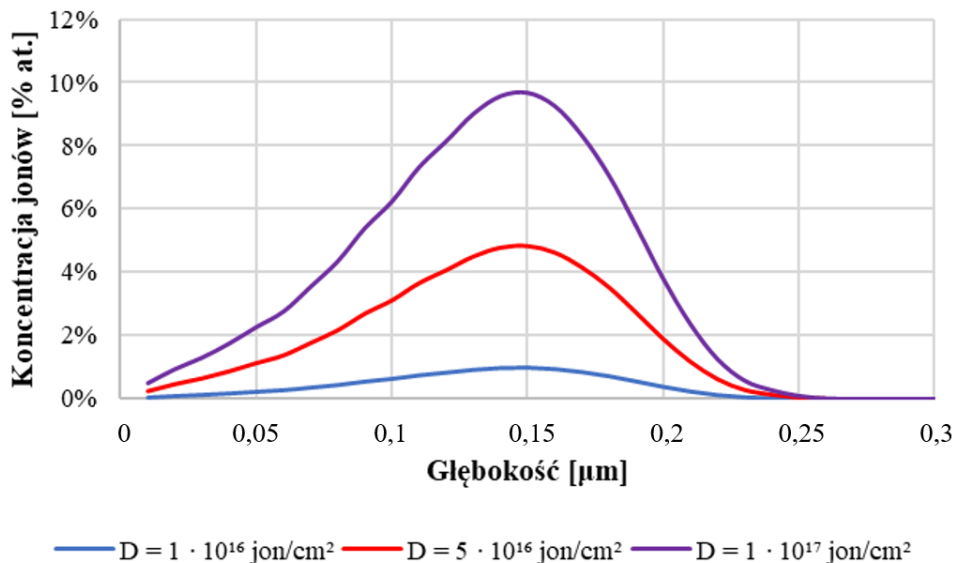
Zjawisko bombardowania jonowego zostało zauważone przez fizyków dosyć dawno. W roku 1854 M. Faraday zauważył metaliczną warstwę materiału osadzoną na obudowie lampy wyładowczej, jednak nie potrafił opisać tego zjawiska. Udało się to dopiero F. Goldsteinowi w 1886 r., który określił to zjawisko jako efekt rozpylania powierzchni katody, wywołany bombardowaniem jej przez dodatnie jony, powstałe w wyniku wyładowania elektrycznego w lampie. Od tej pory zaczęto prowadzić badania związane z bombardowaniem różnych materiałów atomami różnych pierwiastków [111].

Implantacja jonowa jest procesem polegającym na wprowadzaniu atomów dowolnego pierwiastka do przypowierzchniowej warstwy ciała stałego (tarczy) dzięki energii kinetycznej, jaką osiągają one po uprzednim zjonizowaniu w przyspieszającym polu elektrycznym [85]. Implantowany jon, wnikając w strukturę materiału, stopniowo traci swoją energię wskutek sprężystych zderzeń z atomami tarczy (rozpraszanie jądrowe – Rutherforda) i niesprężystych oddziaływań z elektronami (rozpraszanie elektronowe). W wyniku zderzeń implantowanego jonu z atomami tarczy, zmianie ulega kierunek jego poruszania się, co zostało przedstawione na rysunku 2.10.

Ze zjawiskiem implantacji łączą się pojęcia zasięgu oraz zasięgu efektywnego. Poprzez zasięg rozumie się całkowitą długość drogi, jaką pokona implantowany jon w materiale tarczy, aż do całkowitego jego wyhamowania. Natomiast zasięg efektywny oznacza głębokość mierzoną prostopadle od płaszczyzny powierzchni, na której zatrzymał się implantowany atom [27]. Poruszający się w tarczy metalicznej jon, zderzając się sprężysto z jej atomami, przemieszcza je z położeń węzłowych, tworząc luki i położenia międzywęzłowe. Zatrzymuje się dopiero wówczas, kiedy jego energia kinetyczna zmniejszy się do wartości mniejszej niż energia wiązania atomów tarczy. Wybite atomy, posiadając odpowiednio dużą energię kinetyczną, jako pociski wtórne powodują dalsze przemieszczenia sąsiednich atomów sieci. Powstają defekty: punktowe, liniowe i powierzchniowe. Wraz ze wzrostem dozy implantowanych jonów wzrasta liczba wytworzonych defektów i zachodzi ich ewolucja, ale jako miarę uszkodzeń radiacyjnych zwykle przyjmuje się liczbę luk.



Rysunek 2.10. Schemat toru przemieszczania się implantowanego jonu w tarczy oraz jego oddziaływań z atomami tarczy [62]



Rysunek 2.11. Głębokość oraz profil implantacji jonów azotu z energią 120 keV w strukturę stali 100 Cr6 w zależności od dozy implantowanych jonów

Miarą grubości warstwy implantowanej jest profil implantacji. Jest to krzywa określająca rozkład koncentracji jonów implantowanych na różnych głębokościach w materiale tarczy. Zależy on zarówno od rodzaju materiału jak i od typu implantowanych jonów. Kształt krzywej uzależniony jest od dozy implantacji, energii implantowanych jonów, a także kąta padania jonów w stosunku do płaszczyzny implantowanego elementu. Rysunek 2.11. określa profil implantacji stali 100Cr6 jonami azotu o energii 120 keV i z różnymi dozami implantowanych jonów, wykonany w oparciu o uzyskane przez autora wyniki symulacji SRIM.

Wnikaniu jonów w głąb materiału towarzyszą takie zjawiska jak: rozpylanie (trawienie jonowe), wbijanie w głąb próbki atomów pochodzących z jej powierzchni, uszkodzenia radiacyjne, mieszanie jonowe oraz dyfuzja. Warunki procesu implantacji dobiera się w ten sposób, aby uzyskać jak najbardziej zadowalające efekty końcowe. W głównej mierze dąży się do osiągnięcia takiego przebiegu procesu, aby wnikanie implantowanych jonów zdecydowanie dominowało nad pozostałymi procesami. Aczkolwiek niektóre z nich jak np. defekty radiacyjne również mogą mieć pozytywny wpływ na właściwości warstwy wierzchniej.

W celu prawidłowego dobrania parametrów procesu implantacji należy oszacować, w jakim stopniu będą zachodzić poszczególne zjawiska z nim związane. Wykorzystuje się do tego celu programy numeryczne, które pozwalają na określanie zasięgów implantowanych jonów, głębokości ich rozkładu, współczynników rozpylania oraz rozkładów powstających defektów.

Urządzenie, które umożliwia umieszczanie atomów pożądanego rodzaju w określonym obszarze ciała stałego, nazywa się implantatorem. Współczesne implantatory powinny spełniać cały szereg wymagań:

- wiązka bombardująca tarczę musi składać się z wybranego rodzaju jonów o określonej energii;
- parametry geometryczne wiązki jonowej (średnica, rozkład gęstości w przekroju poprzecznym, zbieżność, miejsce i kąt padania na tarczę) winny być kontrolowane i regulowane;
- zakres energii jonów powinien zapewniać uzyskanie wymaganych zasięgów implantowanej domieszki; najczęściej stosowane energie jonów znajdują się w przedziale od 30 keV do 400 keV;
- dawka implantowanych jonów musi być dokładnie określona, powtarzalna i jednorodna na całej powierzchni naświetlanej próbki;
- temperatura bombardowanej tarczy powinna być regulowana w szerokim zakresie (np. od 77 K do 1300 K) zarówno w czasie trwania procesu implantacji jak i podczas wygrzewania próbek po naświetlaniu.

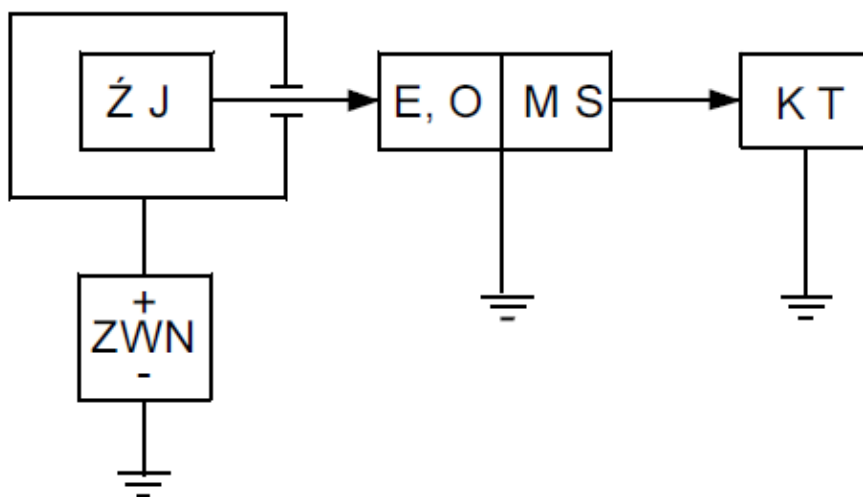
Najważniejsze części implantatora to: źródło jonów, układ przyspieszający oraz komora tarczowa. Spełnienie wyszczególnionych powyżej zadań wymaga jednakże zastosowania w urządzeniu wielu dodatkowych podzespołów takich jak: elektromagnes separujący, układ wstępnego przyspieszania jonów, układy ogni-skujące, szczelina analizująca, układ skanowania wiązki jonowej itd. Można

stwierdzić, że implantator jonów jest udoskonaloną wersją elektromagnetycznego separatora izotopów przystosowaną do potrzeb implantacji.

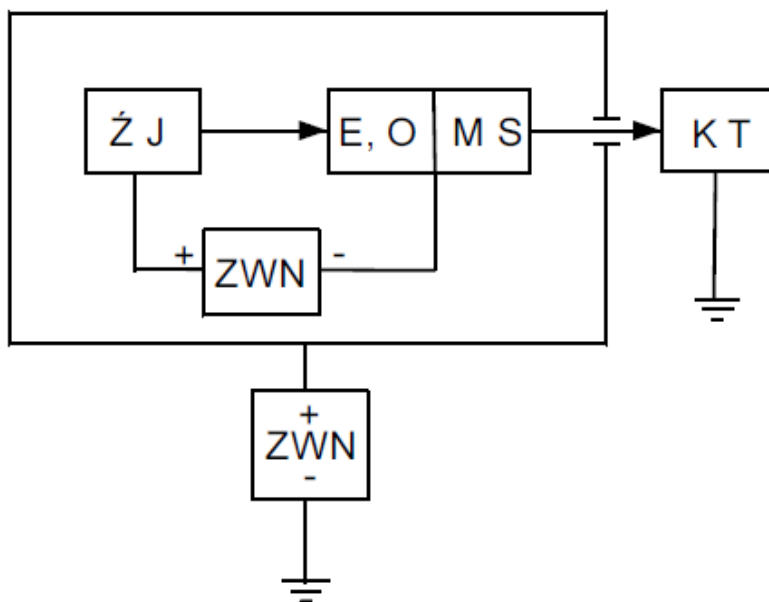
Istnieją trzy podstawowe warianty konstrukcyjne implantatorów, różniące się miejscem podłączenia uziemienia:

- źródło jonów znajduje się na wysokim potencjale, a układ ekstrakcji i ogniskowania wraz z elektromagnesem separującym i komorą tarczową są uziemione;
- źródło jonów, układ ekstrakcji i ogniskowania oraz elektromagnes separujący umieszczone są na wysokim potencjale, natomiast komora tarczowa jest uziemiona;
- źródło jonów i komora tarczowa znajdują się na wysokich potencjałach, a układ ekstrakcji i ogniskowania oraz elektromagnes separujący zostały uziemione.

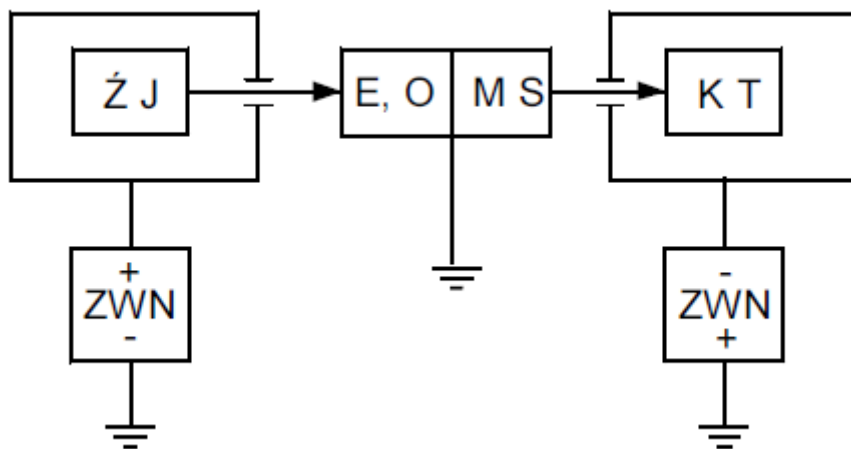
Wymienione warianty konstrukcyjne implantatorów schematycznie przedstawione są odpowiednio na rysunkach 2.12., 2.13., 2.14. W większości nowoczesnych implantatorów stosuje się wariant z uziemioną komorą tarczową.



Rysunek 2.12. Wariant konstrukcyjny implantatora ze źródłem jonów na wysokim potencjale i uziemionym elektromagnesem separującym oraz komorą tarczową; ŻJ – źródło jonów, E, O – układ ekstrakcji i ogniskowania, MS – magnes separujący, KT – komora tarczowa, ZWN – zasilacz wysokiego napięcia [77]



Rysunek 2.13. Wariant implantatora ze źródłem jonów i elektromagnesem separującym na wysokim potencjale oraz uziemioną komorą tarczową; ŻJ – źródło jonów, E, O – układ ekstrakcji i ogniskowania, MS – magnes separujący, KT – komora tarczowa, ZWN – zasilacz wysokiego napięcia [77]



Rysunek 2.14. Wariant konstrukcyjny implantatora ze źródłem jonów i komorą tarczową na wysokim potencjale oraz uziemionym elektromagnesem separującym; ŻJ – źródło jonów, E, O – układ ekstrakcji i ogniskowania, MS – magnes separujący, KT – komora tarczowa, ZWN – zasilacz wysokiego napięcia [77]

Narzędzia do analizy przebiegu procesu implantacji najczęściej opierają swoje działanie na wykorzystaniu metody Monte Carlo. Jest ona jedną z najbardziej dokładnych metod analizy (symulacji) ruchu jonu w ciele stałym. Na tej metodzie opiera swoje działanie wiele programów komputerowych: TRIM [23], TRIDYN [61], MARLOVE [35], SATVAL [93]. Zaletami metody Monte Carlo jest stosunkowo prosty aparat matematyczny oraz możliwość łatwego uzyskania w procesie jednej serii symulacyjnej, interesujących danych o zasięgu i rozkładzie implantowanych jonów. Jednym z najczęściej stosowanych jest kod SRIM [120]. Może on być stosowany do obliczenia rozkładu implantowanych jonów oraz punktowych defektów (luk) na różnych głębokościach próbki.

Proces implantacji jonów posiada szereg zalet jak i wad. Do jego zalet można zaliczyć wysoką dokładność określaną poprzez równomierność rozkładu implantowanych jonów na powierzchni materiału ($\pm 2\%$), czystość wynikająca z przeprowadzania procesu w warunkach wysokiej próżni ($p \leq 1,3 \cdot 10^{-4}$ Pa) oraz separacji jonów w polu magnetycznym, a także niską temperaturę procesu ($< 200^\circ\text{C}$). Zaletą jest również wysoka powtarzalność, wynikająca z dokładnego sterowania energią implantowanych jonów oraz ich dawką, a także brak problemów z adhezją implantowanej warstwy, gdyż implantowana warstwa jest *de facto* częścią obrabianego elementu, a nie nakładaną na niego powłoką. Do wad tego procesu modyfikacji warstwy wierzchniej zalicza się kierunkowość implantowanych jonów, dlatego niemożliwa jest obróbka przedmiotów o skomplikowanym kształcie. Istnieje jednak metoda implantacji jonów w plazmie (ang. *Plasma Source Ion Implantation* (USA), *Plasma Immersion Ion Implantation* (Australia)), gdzie wszystkie dostępne powierzchnie elementu są implantowane jednocześnie, bez potrzeby manipulowania obrabianym przedmiotem. Uzyskana zostaje przy tym odpowiednia równomierność stężenia implantowanych jonów, na zakrzywionych powierzchniach [64], [87].

Wadą procesu implantacji określaną jest również jej zasięg, sięgający zazwyczaj nie więcej niż 0,2 mikrometra. Badania jednak wykazują, iż skutki implantacji jonów widoczne są na głębokościach większych niż wynika to z początkowego zakresu implantacji jonów. Zjawisko to określane jest jako dalekozasięgowy efekt implantacji jonów (ang. *Long-range effect*) [4], [5] lub jako „efekt zdalny” [121] i przypisuje się go zjawisku dyfuzji jonów oraz defektów w głąb próbki podczas zużywania (eksploatacji), jak również obecności implantowanych pierwiastków w produktach zużycia, występujących w węźle tarcia. Zjawisko to opisał w swoich pracach M. Sharkeev [22], [89], [90]. W bieżącej pracy nie podejmowano się próby analizy efektu dalekozasięgowego z uwagi na jego specyfikę i związane z tym trudności techniczne, aparaturowe oraz wysokie koszty.

2.2.1. Wpływ stosowania implantacji jonów na właściwości użytkowe warstwy wierzchniej

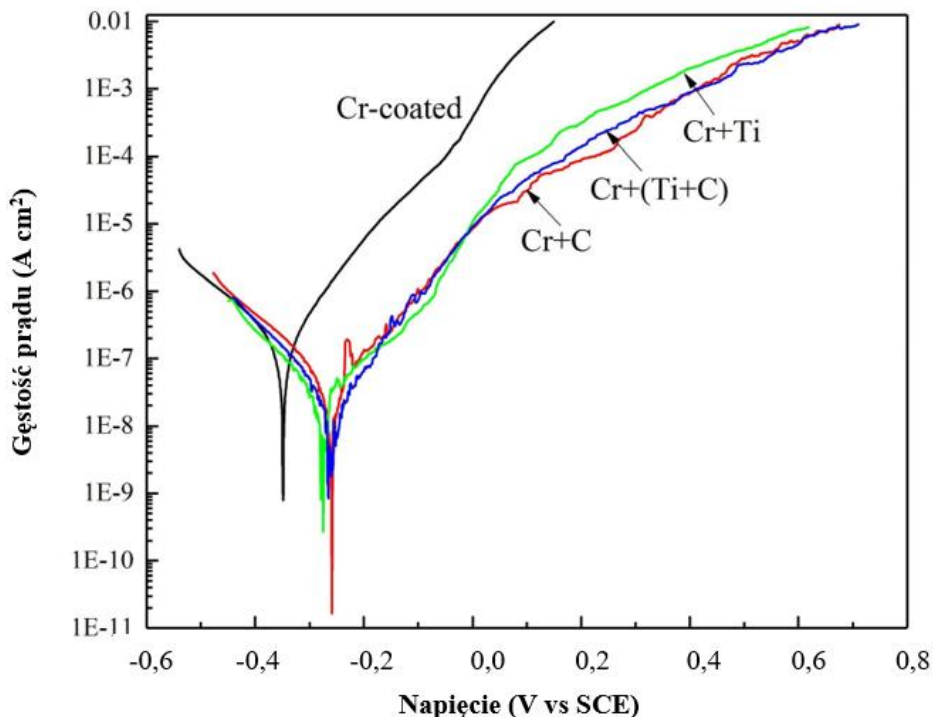
Domieszkowanie jonów w strukturę materiału prowadzi do zmian właściwości mechanicznych jego warstwy wierzchniej. Zakres i rodzaj tych zmian zależy od implantowanego pierwiastka, materiału tarczy oraz warunków procesu implantacji (energii i dawki implantowanych jonów, gęstości prądu wiązki oraz temperatury próbki).

Do podstawowych właściwości mechanicznych materiału modyfikowanego poprzez implantację jonów, zalicza się jego właściwości tribologiczne. Dotyczą one zmian odporności na zużycie tribologiczne oraz współczynnika tarcia. Modyfikację współczynnika tarcia większości materiałów metalicznych można osiągnąć poprzez implantację jonów Ag, Sn oraz Pb. Domieszkowanie tych pierwiastków wpływa na zmniejszenie się współczynnika tarcia, bez widocznego wpływu na inne cechy mechaniczne materiału, takie jak mikrotwardość [51].

Zmniejszenie się zużycia tribologicznego zauważalne jest najczęściej w skutek implantowania jonów N [11], [26], [55], C [24], [112], O [86], [88] oraz B [114]. Wzrost ten przypisywany jest zwiększeniu się twardości materiałów metalicznych spowodowanej domieszkowaniem jonów, co wywołane jest tworzeniem się wydzielen takich jak azotki, węgliki czy borki [25], [117], [119]. Zwiększenie się mikrotwardości określane jest również jako skutek zmian w strukturze materiału, wywołany implantacją. Zdefektowanie sieci krystalicznej może prowadzić do wzrostu mikrotwardości poprzez wzrost naprężeń w warstwie wierzchniej, blokowanie ruchu dyslokacji, bądź też rozdrobnienie ziaren w warstwie implantowanej [19], [65]. Trudno jest jednak jednoznacznie określić, czy wzrost mikrotwardości wywołany jest zdefektowaniem sieci krystalicznej, czy też obecnością zaimplantowanych jonów. Jest to szczególnie trudne, dla materiałów implantowanych z niewielką energią (< 100 keV), gdzie zasięg implantowanych jonów jest stosunkowo niewielki ($\sim 0,2$ μm). Zwiększanie energii i dawek implantowanych jonów pozwala zwiększyć głębokość implantacji (~ 1 μm), co pozwala na oddzielną ocenę wpływu zdefektowania sieci krystalicznej oraz obecności zaimplantowanych jonów. Jednak zbytne zwiększanie energii oraz dozy implantowanych jonów, powoduje nasilenie trawienia jonowego oraz prowadzi do przekształcenia się sieci krystalicznej materiału tarczy w postać amorficzną [43], [114].

Kolejnym pozytywnym skutkiem stosowania implantacji jonów jest poprawa odporności korozyjnej warstwy wierzchniej, na co odnajduje się szereg dowodów. Potwierdzają to chociażby badania prowadzone nad stopami magnezu, gdzie stop ZK60 implantowany był jonami karboksylowymi COOH^+ . Próbkę poddane obróbce wykazują zwiększoną odporność na korozję, co potwierdzają wyniki eksperymentalne w zakresie polaryzacji potencjodynamicznej, elektrochemicznej spektroskopii impedancyjnej oraz analizy zanurzeniowej. Poprawę przypisuje się większej gładkości powierzchni zawierającej węglan, tlenki i wodorotlenki tworzą pasywną warstwę barierową, zapobiegającą przenikaniu roztworu

korozyjnego do podłoża [107]. Podobne oddziaływanie implantacji stwierdzono w przypadku implantacji stali łożyskowej CSS-42L pokrytej chromem. Gęstość prądu i szybkość korozji badane w 3,5 % masowym roztworze chlorku sodu po implantacji jonów zostały wyraźnie zredukowane, szczególnie w przypadku próbek poddanych podwójnej implantacji (Ti + C), które były ponad 10-krotnie niższe niż bez obróbki, co przedstawia rysunek 2.15 [79].



Rysunek 2.15. Krzywe polaryzacji potencjodynamicznej dla implantowanej i nieimplantowanej stali CSS-42L pokrytej Cr [79]

Implantacja jonowa znajduje szerokie zastosowanie w inżynierii biomedycznej jako metoda obróbki implantów protetycznych i kostnych. Do celów biomedycznych stosuje się szeroką gamę materiałów ceramicznych, takich jak: TiN, ZrO, TiO₂, SiO₂ oraz niektóre węgliki metali [113], z których wszystkie wykazały możliwość zastosowania w implantologii [20], [60]. Niestety, wysokie obciążenia wymagane dla wielu implantów ortopedycznych i stomatologicznych ograniczają wybór biomateriałów. Metale i stopy są więc typem materiałów, które spełniają wiele z tych wymagań mechanicznych [92]. Niemniej jednak modyfikacja składu chemicznego ich powłok użytkowych, tj: poprzez dodanie trzeciego składnika takiego jak krzem, może pozwolić na znaczącą poprawę ich właściwości mechanicznych, a tym samym rozszerzyć możliwości ich zastosowania. Duże zainteresowanie powłokami Ti-Si-N wynika z ich wysokiej twardości (≥ 40 GPa),

stabilności termicznej (1100°C), odporności na utlenianie w wysokich temperaturach (600°C) oraz wysokiej odporności na ścieranie. Powszechnym podejściem stosowanym w celu poprawy właściwości tribologicznych powłok TiN stosowanych w inżynierii biomedycznej jest zastosowanie wysokodawkowej implantacji jonowej [72]. Literatura dostarcza wystarczających dowodów na poparcie stwierdzenia, że implantacja jonów kilku atomów N, W, Ni, Mo i Al, może prowadzić do poprawy właściwości tribologicznych powłok ochronnych [71].

2.2.2. Aktualne kierunki badań poświęcone wykorzystaniu technologii implantacji jonowej

Analiza stanu wiedzy poświęconej implantacji jonowej jest zadaniem dosyć trudnym. Związane jest to z różnorodnością parametrów procesu i wynikającą z tego znaczną ilością publikowanych prac. Jest to temat nadzwyczaj aktualny i szeroko opisywany. Kierunki badań skupiają się na możliwościach wykorzystania implantacji jonów w celu poprawy właściwości materiałów inżynierskich. Z uwagi na fakt, że następuje ciągły rozwój w obszarze inżynierii materiałowej i powstają nowe materiały, to również zwiększa się zakres zastosowań implantacji jonowej. Wykorzystuje się ją m.in. w celu modyfikacji nowoczesnych materiałów kompozytowych, a zwłaszcza nanokompozytów, gdzie możliwość przewidywania zakresu implantowanych jonów jest bardzo pożądana [41], [47], [95].

Metody implantacyjne wykorzystywane są również w celu modyfikacji materiałów polimerowych. Przykładem może być implantacja jonów azotu w strukturę elastomeru HNBR powszechnie wykorzystywanego w produkcji uszczelnień, gdzie w skutek implantacji uzyskano 10-krotne zwiększenie twardości warstwy wierzchniej, obniżono współczynnik tarcia oraz zużycie tribologiczne bez utraty właściwości mechanicznych przy rozciąganiu [84]. Z powodzeniem wykorzystuje się tę metodę do modyfikacji właściwości wielu popularnych materiałów polimerowych jak poliamid (PI) [42], [52], polistyren (PS) [53], poli(tetrafluoroetylen) (PTFE, tzw. teflon) [48] czy polieteroeteroketon (PEEK) [73].

Wyniki badań zjawisk związanych z implantacją jonową są cenne dla wielu gałęzi przemysłu. W dalszym ciągu prowadzone są badania nad wykorzystaniem implantacji jonowej w inżynierii biomedycznej. Zwłaszcza pod kątem poprawienia odporności na korozję oraz zużycie tribologiczne materiałów stosowanych w implantologii [21], [39], [109]. Wiele prac z ostatnich lat poświęconych jest również badaniom wpływu naświetlania jonowego na zachowania materiałów stosowanych w energetyce jądrowej. Tematyka ta stała się niezwykle aktualna po katastrofie w elektrowni atomowej w Fukushima w 2011 r. po której zaczęto poszukiwać nowych materiałów do budowy elementów reaktorów atomowych, a co za tym idzie konieczne jest poznanie ich reakcji podczas ekspozycji na promieniowanie jądrowe [69], [102], [104].

Pomimo tak szerokiego spectrum opublikowanych prac poświęconych tematyce implantacji jonowej, nadal istnieją braki związane chociażby z wpływem

implantacji jonów na właściwości stopów kobaltu. Brak jest również klarownych informacji na temat zastosowania implantacji jonów manganu na zmiany właściwości mechanicznych materiałów stosowanych w przemyśle maszynowym.

2.3. Stellity

W związku z tym, że stellity stanowią przedmiot badań omawianych w niniejszej publikacji, w tym podrozdziale szerzej zostanie omówiona tematyka związana z ich uzyskiwaniem, wykorzystaniem oraz badaniami im poświęconymi.

2.3.1. Charakterystyka stellitów

Stellity są to stopy metali na bazie kobaltu. Opracował je E. P. Haynes na początku XX wieku z myślą o wykorzystaniu w konstrukcji newralgicznych elementów wykorzystywanych w budowie silników spalinowych takich jak chociażby zawory [96]. Zawory są to elementy odpowiedzialne za dostarczenie świeżego ładunku powietrza do komory spalania, a także za odprowadzenie spalin i utrzymanie szczelności komory spalania w trakcie suwu sprężania oraz pracy. Ich niezawodność jest więc niezbędna z punktu widzenia sprawności silnika. Jak już zostało wspomniane zawory silników spalinowych wykonywane są głównie ze stali, jednak często wykorzystywane do tego celu austenityczne stale Cr-Ni wykazują niską odporność na korozję, powodowaną obecnością gazów spalinowych. Dlatego też grzybki zaworowe napawane są warstwą stellitu [33]. Stellity wykorzystuje się również do produkcji wirników turbosprężarek oraz zaworów maszyn przepływowych.

Nazwa stellit wywodzi się od łacińskiego słowa *stella* oznaczającego „gwiazdę”, ponieważ obserwacje mikroskopowe struktury materiału pozwalają zaobserwować charakterystyczne formy przypominające gwiazdy. Stellity cechuje duża twardość, odporność na korozję oraz zużycie tribologiczne, dobre właściwości przeciwtleniające, a także żarowytrzymałość [81]. Głównym składnikiem tych stopów jest kobalt (do 65%), który stanowi osnowę. Zawartość węgla z reguły nie przekracza 2%. Dodatkowymi składnikami stopowymi są: mangan oraz krzem, jednak ich udział procentowy jest niewielki. Rozróżnia się dwie podstawowe odmiany stellitów. Pierwsza z nich to stopy Co-Cr-W-C, do których zalicza się odmiany stellit 1, stellit 6, stellit 12, stellit 190. Charakteryzują się one dużą gęstością oraz twardością wynikającą z tworzących się w strukturze materiału twardych węglików. Drugą grupę stanowią stopy zawierające w swoim składzie takie pierwiastki jak Co-Cr-Mo-C. Należą do nich odmiany: stellit 21, stellit 27 oraz stellit 712. Dodatek molibdenu poprawia m.in. właściwości wytrzymałościowe stellitu w warunkach wysokich temperatur [32].

Stopy na osnowie kobaltu są jednymi z najdroższych materiałów stosowanych do napawania i natryskiwania cieplnego, ale pomimo ich wysokiej ceny są coraz powszechniej stosowane w przemyśle – z uwagi na wyjątkowe połączenie odporności na: zużycie w warunkach tarcia, erozję, kawitację, na korozję zarówno

w niskich, jak i wysokich temperaturach. Spoiwa stellite produkują się jako elektrody otulone, druty proszkowe, druty samoosłonowe i proszki. Z uwagi na większe koszty materiałów w postaci stopów kobaltu w porównaniu do stali, producenci komponentów do silników spalinowych nie wytwarzają ich w całości ze stellite, a jedynie wykorzystują go w nierzadkich miejscach tych elementów jak np. przylgnię grybków zaworowych. Warstwy stellite nanoszone są z wykorzystaniem takich technik jak: natryskiwanie (cieplne, plazmowe, detonacyjne oraz laserowe), a także napawanie (elektrodą otuloną, plazmowe, TIG oraz laserowe). W zależności od wykorzystanej technologii uzyskuje się różną odporność wytworzonej warstwy, dlatego też najczęściej stosowaną metodą wytwarzania warstwy wierzchniej ze stellite na elementach poddawanych procesom tarcia jest obróbka laserowa, zapewniająca największą odporność na zużycie tribologiczne [1], [49]. Rysunek 2.16. przedstawia przykład nanoszenia warstwy stellite na przylgnię grybka zaworowego silnika spalinowego z wykorzystaniem metody napawania.



Rysunek 2.16. Przykład nakładania warstwy stellite na przylgnię grybka zaworowego metodą platerowania (napawania) [2]

Z uwagi na dużą odporność korozyjną stellity znalazły również zastosowanie w medycynie jako materiał służący do wytwarzania różnego rodzaju implantów. Przykładem może być wieloletnie wykorzystywanie stopu stellit 21 jako materiału służącego do wytwarzania implantów biodra [38]. Prowadzone są również prace nad wykorzystaniem innych odmian stellitów w zastosowaniach protetycznych, jak chociażby odmiany stellit 720 [37].

Tabela 2.1. Typowe zastosowania stopów kobaltu odpornych na zużycie [34]

Rodzaj przemysłu	Zastosowanie
Przemysł samochodowy	Powierzchnie gniazd i przylgni zaworowych
Energetyka	Powierzchnie zasuw i zaworów
	Osłony erozyjne turbin parowych
Przemysł stoczniowy	Łożyska usterzenia
Hutnictwo stali	Krawędzie tnące wysokotemperaturowych okrojników i wykrojników kuźniczych
	Walce robocze
Chemia procesowa	Powierzchnie zasuw i zaworów
	Elementy do wyciskania polimerów
	Pierścienie uszczelniające pomp
	Formy baterii suchych
Przemysł celulozowo-papierniczy	Prowadnice pił łańcuchowych
Przemysł tekstylny	Noże do dywanów
Gazownictwo i naftownictwo	Łożyska świdrów

Stopy na bazie kobaltu odnalazły swoje zastosowanie w wielu gałęziach przemysłu. Przykłady ich zastosowania przedstawiono w tabeli 2.1. Zastosowanie stellitów do wytwarzania warstw wierzchnich wykorzystuje się w produkcji nowych elementów i w regeneracji używanych części maszyn takich jak:

mechanizmy i elementy układów rozrządu silników spalinowych, wysokoprężna armatura maszyn parowych, części robocze maszyn budowlanych, drogowych, rolniczych oraz narzędzi wiertniczych i górniczych, części pomp, ślimaków wytłaczarek tworzyw sztucznych, matryc i stempli do obróbki metali na zimno i na gorąco [2].

2.3.1. Badania powłok stelliteowych

Jak już zostało wcześniej wykazane, zastosowanie stellite'ów w przemyśle jest dosyć powszechne z uwagi na ich duże walory wytrzymałościowe. Ciągłe jednak poszukuje się nowych metod i sposobów na to, aby powłoki stellite'owe miały jeszcze lepsze właściwości użytkowe i wytrzymałościowe. Wiele spośród dostępnych prac poświęconych jest modyfikacjom właściwości stellite'ów poprzez stosowanie różnego rodzaju dodatków stopowych. Głównym celem jest poprawa odporności tribologicznej oraz korozyjnej. Odnajduje się zastosowania chromu oraz molibdenu w celu modyfikacji stopu stellite'u. Chrom poprawia odporność na korozję i utlenianie. Jest też głównym twórcą węglików (np. Cr_{23}C_6). Zawartość węgla wpływa na tworzenie się węglików, a tym samym wpływa na twardość, ciągliwość i odporność stopu na zużycie. Molibden jest używany jako wzmacniacz roztworu stałego, w celu zapewnienia dodatkowej wytrzymałości sieci poprzez tworzenie związku międzymetalicznego Co_3Mo . Molibden korzystnie wpływa na odporność stopu na korozję. Zarówno molibden, jak i chrom stosowane są również w celach zmian właściwości sieci krystalicznej stopu. Zmniejszając SFE (stacking fault energy) [82] i mogą stabilizować fazę ϵ , natomiast żelazo, nikiel i mangan zwiększają SFE i mogą stabilizować fazę γ [94]. Węgiel również stabilizuje fazę γ . Jednakże, zgodnie z binarnym diagramem fazowym Co-C [40], węgiel powinien stabilizować fazę ϵ , a nie γ . Odwrotna rola węgla wynika prawdopodobnie z faktu, że węgiel w stopach na bazie kobaltu działa jako pochłaniacz pierwiastków stabilizujących ϵ , takich jak molibden i chrom, stąd może występować jako stabilizator fazy γ .

Stosowane odmiany stellite'ów takie jak stellite 1, 6 oraz 12 różnią się przede wszystkim zawartością węgla w stopie. Stellite 1 (2,5% mas. węgla), jako stop o największej zawartości węgla w grupie wspomnianych odmian, jest najbardziej odpornym na zużycie stopem do napawania, jednak wiąże się z tym duże ryzyko pęknięcia podczas osadzania. Stellite 6 (1,2 % mas. węgla) ma niższą odporność na zużycie niż Stellite 1 z powodu tworzenia się stosunkowo niewielkiej ilości twardych węglików w mikrostrukturze [17]. Stellite 12 (1,6% mas. węgla) natomiast może być uważany za stop pośredni pomiędzy Stellite'iem 6 a Stellite'iem 1 i w ciągu ostatnich kilku lat stał się bardziej popularny w zastosowaniach odpornych na zużycie. Pomimo udanych aplikacji elementów inżynierskich pokrytych Stellite'em 12, zużycie jest nadal poważnym problemem, który wpływa na ich żywotność w wyższych temperaturach otoczenia lub przy dużych obciążeniach. Motywowane koniecznością dalszego zwiększenia odporności na zużycie, podejmowane

są kolejne próby w celu modyfikacji twardych stopów na bazie kobaltu, poprzez dodanie pierwiastków stopowych lub wzmacniania twardymi cząstkami ceramicznymi [18], [80], [91], [118].

Pewne odmiany stellitu, jak chociażby stellit 21, wykorzystane są również w energetyce jądrowej. Nie jest on jednak idealnym materiałem do tego rodzaju zastosowań ze względu na problemy związane z radioaktywnością kobaltu [67]. Stwierdzono, że źródłem promieniowania są odłamki ze zużycia zaworów wykonanych ze stopu kobaltu, które mogą dotrzeć do pręta paliwowego ze stopu Zircaloy w rdzeniu reaktora. Odłamki te są aktywowane przez strumień neutronów, prowadząc do powstania radioaktywnego izotopu Co^{60} . Oszacowano, że odłamki pochodzące ze zużywania się zaworów są odpowiedzialne za 10% całkowitej radioaktywności. Podejmowane były próby zastąpienia go w zastosowaniach jądrowych, jednak nie osiągnęły one skutku, gdyż nie udało się uzyskać wszystkich wymaganych właściwości tribologicznych stopu stellit 21 [70], [106], a zwłaszcza jego odporności na zacieranie. W związku z tym stale podejmowane są wysiłki w celu ulepszenia stellitu 21 i innych stopów kobaltu nie tylko do zastosowań jądrowych, ale także do innych zastosowań tribologicznych.

3. Obiekt i metody badań

Osiągnięcie zakładanych naukowych oraz użytkowych celów pracy, a także weryfikacja postawionych tez wymagała doboru odpowiednich obiektów oraz metod badawczych. Ich wybór wynikał z przeprowadzonej analizy stanu wiedzy, jak z dostępu do odpowiednich narzędzi i aparatury badawczej.

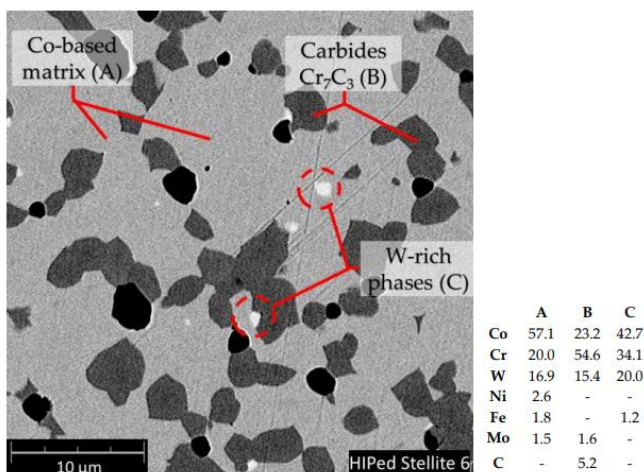
3.1. Obiekt badań

Spośród stosowanych odmian stopu kobaltu, wytypowana została odmiana o oznaczeniu handlowym stellite 6. Stop ten znajduje powszechne zastosowanie w budowie części maszyn, narażonych na zużycie tribologiczne w skojarzeniu metal-metal. Wykazuje również dobrą odporność na korozję podczas pracy w agresywnym środowisku, wobec czego jest wykorzystywany m.in. do napawania przylgni zaworowych [31]. Skład chemiczny wykorzystanego stopu stellite 6 przedstawiono w tabeli 3.1. Analiza literatury wykazała brak informacji nt. wpływu implantacji jonów na zamiany właściwości mechanicznych tego stopu.

Tabela 3.1 Skład chemiczny stopu kobaltu stellite 6 [125]

Pierwiastek	Co	Cr	C	W	Ni	Fe	Mo	Mn
Udział %	baz.	27–31	0,9–1,4	3,5–5,5	3	3	1,5	1

Badane próbki poddano powierzchniowej analizie składu chemicznego, której wyniki przedstawiono na rysunku 3.1.



Rysunek 3.1. Mikrostruktura badanego stopu kobaltu stellite 6 oraz analiza składu chemicznego wybranych obszarów A, B, C [98]

3.2. Przygotowanie próbek

Z wybranej odmiany stopu kobaltu wykonane zostały próbki, w postaci krążków o średnicy 25 mm oraz grubości 3 mm. Próbki zostały wycięte z pręta o średnicy 25 mm. Następnie poddane zostały ręcznemu polerowaniu na papierach ściernych o gradacji w zakresie 240–2000. Kończącą obróbkę wykonano przy użyciu filcu polerskiego w obecności pasty polerskiej. Próbki zostały wypolerowane do uzyskania lustrzanej powierzchni i osiągnięcia wartości $R_a < 0,02 \mu\text{m}$ oraz $R_z < 0,2 \mu\text{m}$. Próbki ze stopu stellite 6 przedstawione zostały na rysunku 3.2.



Rysunek 3.2. Przygotowane próbki o średnicy 25 mm ze stopu kobaltu stellite 6

3.3. Charakterystyka wykorzystanego implantatora jonów UNIMAS 79

Implantację jonów przeprowadzono przy wykorzystaniu implantatora UNIMAS 79 będącego na wyposażeniu Instytutu Fizyki UMCS. Schemat implantatora przedstawiony został na rysunku 3.3 (patrz rys. 3.4. s. 37). Implantator ten może wytwarzać wiązki jonowe większości pierwiastków w zakresie mas od 1 j.m.a. (jednostki masy atomowej) do 210 j.m.a. oraz energii od 70 keV do 330 keV w przypadku jonów jednokrotnie naładowanych. Wymiary fizyczne urządzenia wynoszą: długość – 840 cm, szerokość – 218 cm i wysokość – 265 cm. Omawiany implantator, którego schemat przedstawiono na rys. 3.4., pracuje w systemie z uziemioną komorą tarczową, natomiast źródło jonów i elektromagnes separujący, a więc cały elektromagnetyczny separator izotopów umieszczony jest na wysokim, dodatnim względem ziemi potencjale osiągającym wartości do 300 kV. Podzespoły zaliczane do części wysokonapięciowej implantatora konstrukcyjnie zamknięte są w specjalnej metalowej kopule (zwanej dalej dużą kopułą lub też

kopułą 300 kV) o wymiarach 220 cm x 205 cm x 145 cm, spoczywającej na czterech izolacyjnych kolumnach o wysokości 120 cm każda. Wygląd wyżej wymienionej kopuły przedstawia fotografia 3.3.

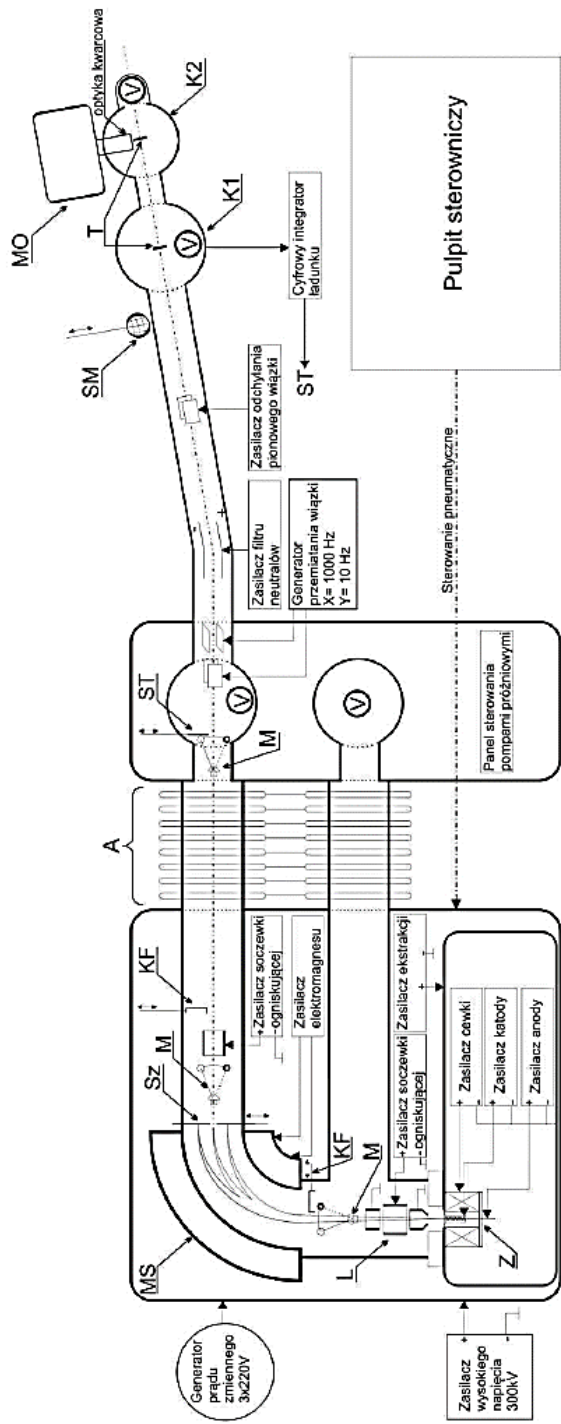


Rysunek 3.3. Widok implantatora UNIMAS 79 od strony dużej kopuły [77]

Źródło jonów wraz z zespołem niezbędnych zasilaczy (opisanych w tabeli 3.2.) i urządzeń pomocniczych, umieszczono w małej kopule, która zamknięta jest w zewnętrznej, dużej kopule implantatora, opierając się na jej szkielet konstrukcyjnym za pomocą ośmiu izolatorów ceramicznych. Mała kopuła może znajdować się na dodatnim potencjale do 30 kV w stosunku do potencjału dużej kopuły (maksymalnie na potencjale 330 kV względem ziemi). Najczęściej stosuje się potencjał wynoszący 25 kV.

Tabela 3.2. Parametry elektryczne zasilaczy źródła jonów implantatora UNIMAS 79 [77]

Typ zasilacza	Rodzaj stabilizacji	Zakres regulacji prądowej	Napięcie maksymalne	Współczynnik stabilizacji prądowej
Zasilacz katody	Prądowa	6 A ÷ 60 A	20 V	0,1%
Zasilacz anody	Prądowa	0,5 A ÷ 5 A	200 V	0,1%
Zasilacz grzejnika	Prądowa	6 A ÷ 60 A	20 V	0,1%
Zasilacz elektromagnesu źródła	prądowa	0,1 A ÷ 20 A	30 V	0,1%



Rysunek 3.4. Schemat implantatora jonów UNIMAS 79 [77]: Z – źródło jonów, L – soczewki elektrostatyczne, KF – puszka Faradaya, M – monitor wiązki jonowej, MS – elektromagnes separatora, Sz – szczelina, A – rura akceleracyjna, ST – stoper wiązki jonowej, SM – system monitorowania wiązki jonowej, T – tarcza, K1 – komora implantacyjna, K2 – komora do emisji promieniowania rentgenowskiego i emisji jonowo-fotonowej, MO – monochromator, V – pompa próżniowa

Wytworzona w źródle jonów, a następnie przyspieszona, uformowana, rozseparowana i poddana końcowej akceleracji wiązka jonów zostaje wprowadzona do odcinka jonowodu znajdującego się na potencjale ziemi. Na wejściu tego jonowodu zamontowano kolejny (trzeci) monitor wiązki jonowej, pozwalający ocenić jej kształt po procesie końcowego przyspieszania. Wyjście jonowodu, za pośrednictwem izolatora i śluzy próżniowej, połączone jest z komorą tarczową, która stanowi swego rodzaju dużą puszkę Faradaya. Zastosowanie śluzy próżniowej pozwala wymieniać przeznaczone do implantacji tarcze bez konieczności zapowietrzania całego traktu jonowego. W górnej pokrywie w/w komory zamontowano wymrażarkę azotową wraz z czteropozycyjnym, obrotowym stolikiem przeznaczonym do mocowania implantowanych próbek. Najczęściej powierzchnie tarcz ustawiane są pod kątem 90° w stosunku do kierunku padania wiązki jonowej. Istnieje także możliwość usytuowania ich powierzchni pod kątem nieco większym niż 90° (maksymalnie $90^\circ \pm 15^\circ$), w celu wyeliminowania efektu kanałowania, który może mieć miejsce w przypadku implantacji do podłoży krystalicznych. Zastosowanie wymrażarki azotowej pozwala obniżyć temperaturę naświetlanej próbki do temperatury ciekłego azotu (77 K). Jeżeli ze względów technologicznych implantowana tarcza powinna być utrzymywana w temperaturze wyższej niż pokojowa, należy wówczas zastosować pokrywę komory ze stolikiem umieszczonym na specjalnym piecyku próżniowym. Do podgrzewania stolika używa się piecyka typu Boralelectric Heater 2” firmy Tectra, wyposażonego w odpowiednią termoparę i regulator temperatury.

Pomiar natężenia prądu padającej na tarczę wiązki jonowej oraz dawki implantowanych jonów, która jest równoważna wartości ładunku elektrycznego doprowadzonego do próbki, dokonywany jest za pomocą integratora natężenia prądu jonowego RRAJ1. Przyrząd ten posiada cztery prądowe zakresy pomiarowe: 10–8 A, 10–6 A, 10–4 A i 10–2 A. Istnieje szereg zjawisk, które mogą obarczać znacznym błędem pomiar natężenia prądu jonowego w komorze tarczowej. Związane są one głównie z bombardowaniem jonowym naświetlanej próbki. Uderzające w tarczę jony wybijają z niej elektrony wtórne, zjonizowane atomy oraz molekuly materiału próbki, lub też same mogą ulegać rozproszeniu od jej powierzchni.

O ile ostatnie z wymienionych zjawisk nie wnoszą dużego błędu pomiarowego, o tyle obecność elektronów wtórnych może znacznie zmienić wartość mierzonego natężenia prądu wiązki jonowej. Strumień tych elektronów zależy zarówno od natężenia, energii, ładunku jonów wiązki jak i materiału naświetlanej tarczy. Wynikiem ucieczki elektronów wtórnych z komory tarczowej jest zwiększenie wartości mierzonego natężenia prądu jonowego. Zmiany te mogą być duże w porównaniu z rzeczywistym natężeniem prądu wiązki. Aby pomiar tego prądu miał jakąkolwiek wagę, jedynie poza stwierdzeniem obecności wiązki, należy wyeliminować efekt związany z wtórną emisją elektronową. W implantatorze UNIMAS 79 eliminacji wpływu w/w zjawisk na pomiar natężenia prądu dokonuje się, stosując

specjalny układ osłon, który uniemożliwia ucieczkę elektronów wtórnych, a także jonów wtórnych i rozproszonych z obszaru komory tarczowej.



Rysunek 3.5. Pokrywa komory tarczowej implantatora UNIMAS 79 [77]



Rysunek 3.6. Pokrywa komory tarczowej implantatora UNIMAS 79 wyposażona w piecyk próżniowy [77]

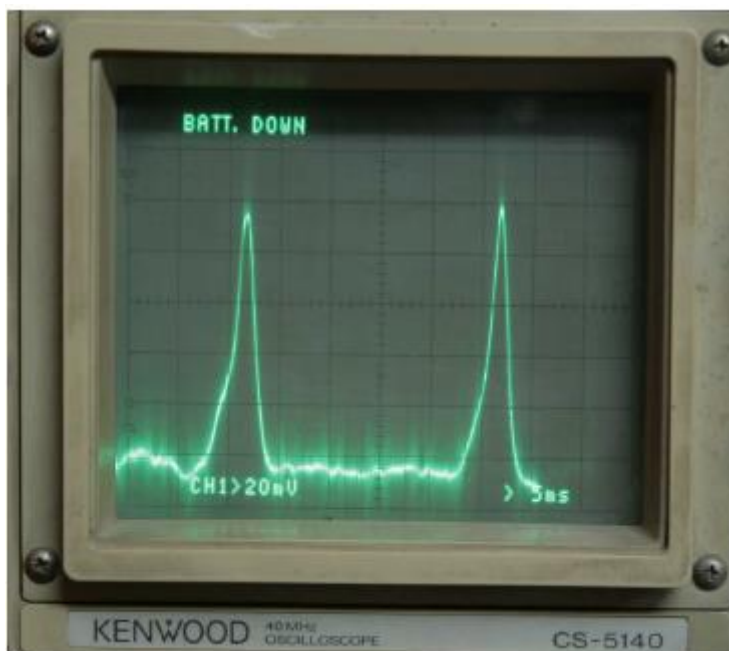
Pomiar dawki ładunku elektrycznego, zbieranego na implantowanej tarczy, realizowany jest metodą konwersji mierzonego natężenia prądu jonowego na częstotliwość. Przetwornik I-f stanowi zasadniczy układ omawianego integratora

natężenia prądu. Liczba zarejestrowanych w części cyfrowej integratora impulsów elektrycznych jest wprost proporcjonalna do dawki doprowadzonego do tarczy ładunku elektrycznego. Maksymalna częstotliwość konwersji związana z górną wartością każdego prądowego zakresu pomiarowego wynosi 100 kHz. Znając pole powierzchni naświetlanej tarczy oraz wartość zmierzonego ładunku elektrycznego, można określić dawkę implantacji, która wyraża się liczbą jonów padających na 1 cm² naświetlanej powierzchni. Żądaną dawkę implantacji, przeliczoną na porcję ładunku elektrycznego, można zaprogramować z pulpitu części cyfrowej integratora. Pole implantowanej powierzchni determinuje, znajdująca się na potencjale ziemi, kołowa diafragma o średnicy 5 cm, ustawiona w jonowodzie przed komorą tarczową. Wynika stąd, że maksymalne pole powierzchni implantowanej tarczy nie może przekroczyć 20 cm². Zarejestrowanie w integratorze zaprogramowanej porcji ładunku elektrycznego (dawki implantacji) skutkuje pojawieniem się na wyjściu przyrządu impulsu elektrycznego sygnalizującego zakończenie procesu implantacji. Sygnał ten steruje pracą elektromagnesu, który porusza przesłoną wiązki jonowej zwaną także stoperem wiązki jonowej. Przesłoną wykonano z blachy molibdenowej w kształcie tarczy o średnicy 5 cm. W chwili rozpoczęcia procesu implantacji jest ona podnoszona, a po jego zakończeniu zostaje opuszczona, co powoduje przesłonięcie wiązki jonowej. Przesłona ta służy także do pomiaru natężenia prądu jonowego pod czas przygotowania wiązki do naświetlania. Zastosowanie sterowanego sygnałem z integratora stopera wiązki jonowej zapewnia dużą jednorodność implantacji oraz powtarzalność dawki jonów zaimplantowanych w obrabianą powierzchnię.

Jednorodność implantacji tarczy (pole naświetlanej powierzchni wynosi 20 cm²) wiązką jonów o małym polu przekroju poprzecznego (zwykle mniejszym niż 0,5 cm²) realizuje się, stosując równomierne i jednostajne przesuwanie wiązki po nieruchomej próbce. W tym celu wykorzystywane jest zmienne pole elektryczne powodujące periodyczne odchylenie wiązki w płaszczyźnie pionowej i poziomej w stosunku do powierzchni implantowanej próbki. Pola te wytwarzane są pomiędzy dwoma parami płytek odchylenia poziomego X i odchylenia pionowego Y, do których przyłożono napięcia o przebiegach piłokształtnych i maksymalnych amplitudach ± 8 kV. Napięcia te wytwarzane są za pomocą specjalnego, lampowego generatora przebiegów piłokształtnych. Na płyty odchylenia poziomego podaje się przebiegi o częstotliwości 1000 Hz, natomiast na płyty odchylenia pionowego przebiegi o częstotliwości 10 Hz. Wymagana jest duża liniowość zmian napięcia piłokształtnego (maksymalne odchylenie od liniowości nie powinno przekraczać $\pm 1\%$). Płyty odchylenia poziomego umieszczone są w odległości 205 cm przed naświetlaną tarczą, natomiast płyty odchylenia pionowego w odległości 235 cm. Maksymalny kąt odchylenia wiązki jonowej od jej osi wynosi 0,7°.

Monitorowanie procesu przemiatania wiązki jonowej w płaszczyźnie pionowej zapewnia układ składający się z dwóch połączonych z e sobą poziomych sond, ustawionych w płaszczyźnie prostopadłej do kierunku padania wiązki. Umieszczone są one w jonowodzie przed kołową diafragmą określającą pole

powierzchni implantacji. Odległość między sondami wynosi 4,4 cm. Periodycznie odchylana (z częstotliwością 10 Hz) w płaszczyźnie pionowej wiązka jonowa, pada kolejno na sondy, z których impulsy prądowe po wzmacnieniu i konwersji na sygnały napięciowe zostają podane na wejście Y oscyloskopu. Do wejścia X oscyloskopu przykładane jest napięcie proporcjonalne do napięcia piłokształtnego odchylającego wiązkę jonową. Takie rozwiązanie pozwala uzyskać zgodność faz ruchu plamki na ekranie oscyloskopu z ruchem wiązki jonowej. W przypadku prawidłowego dobrania amplitudy napięcia piłokształtnego (napięcia przemiatającego), na ekranie oscyloskopu obserwuje się dwa jednakowej wysokości wierzchołki (rys. 3.7). Prawie identyczny układ zastosowano w celu monitorowania przemiatającej wiązki jonowej w płaszczyźnie poziomej z częstotliwością 1000 Hz. Jedyną różnicą polega na tym, że sondy pomiarowe ustawione są pionowo. W trakcie implantacji tarczy układ sond jest usunięty z toru wiązki jonowej. Opisany system przemiatającego oraz monitorowania położenia wiązki jonowej zapewnia małe odchylenie od jednorodności implantacji, które nie przekracza 1%.



Rysunek 3.7. Ekran oscyloskopu; kontrola jednorodności naświetlania tarczy [77]

W wyniku niedoskonałej próżni, jaka panuje w jonowodzie implantatora w obszarze pomiędzy separatorem a komorą tarczową, dochodzi do neutralizacji części jonów poruszającej się wiązki. Zneutralizowane atomy powstają w procesie przeladowania, czyli w wyniku niesprężystych zderzeń jonów z cząsteczkami (atomami) gazów resztkowych (w szczególności tlenu), wypełniających objętość

jonowodu. Prawdopodobieństwo neutralizacji jonów rośnie wraz ze wzrostem ciśnienia gazów resztkowych w obszarze przelotowym wiązki. Poruszający się w kierunku implantowanej tarczy strumień zneutralizowanych atomów, który nie podlega działaniu pól elektrycznych układu przemiatającej wiązki jonowej, może powodować niejednorodne naświetlanie tarczy, i zafałszowanie żądanej dawki implantacji. W celu wyeliminowania wpływu zneutralizowanych atomów na jakość procesu implantacji, w jonowodzie wytwarzana jest wysoka próżnia oraz stosuje się „złamanie osi wiązki jonowej” za pomocą filtru cząstek neutralnych. W omawianym implantatorze filtr ten wykonano w postaci 5° wycinka kondensatora cylindrycznego, do którego okładek przyłożone jest regulowane napięcie elektryczne o maksymalnej wartości ± 10 kV. Wytworzone pomiędzy okładkami kondensatora pole elektryczne rozdziela wiązkę jonów od strumienia cząstek neutralnych. Źródłem napięcia przyłożonego do okładek filtru cząstek neutralnych są dwa współbieżnie regulowane zasilacze firmy Heizinger typu LNC 10000–2pos i LNC 10000–2neg.

Filtr cząstek neutralnych pozwala skierować wiązkę jonową na środek implantowanej tarczy w kierunku poziomym. Do naprowadzenia wiązki na tarczę w kierunku pionowym służy para płyt umieszczona bezpośrednio przed komorą tarczową. Do tych płyt przyłożone jest także napięcie o maksymalnej wartości ± 10 kV wytworzone przez dwa współbieżnie regulowane (identyczne jak wyżej wymienione) zasilacze.

Naprowadzanie wiązki jonowej na środek implantowanej go pola monitorowane jest za pomocą dwóch skrzyżowanych w kierunkach X i Y sond, które są usuwane z toru wiązki przed rozpoczęciem implantacji.

Próżnię w jonowodzie implantatora wytwarzają trzy pompy wysokopróżniowe, współpracujące z trzema pompami próżni wstępnej typu BL 30 produkcji ZAP w Koszalinie o wydajności pompowania $30 \text{ m}^3/\text{h}$. Próżnię w obszarze źródła jonów oraz w komorze ekstrakcyjnej wytwarza dyfuzyjna pompa olejowa typu PDO 2002 (ZAP Koszalin) o wydajności pompowania 2000 l/s. Próżnia w komorze szczelinowej, rurze akceleracyjnej oraz komorze tarczowej otrzymywana jest za pomocą dwóch pomp turbomolekularnych typu Turbovac 1100C firmy Leybold o wydajności pompowania 1050 l/s. Wartość ciśnienia w komorze ekstrakcyjnej wynosi $2 \cdot 10^{-4}$ Pa, w komorze szczelinowej oraz rurze akceleracyjnej jest równa $1 \cdot 10^{-4}$ Pa, natomiast w komorze tarczowej wynosi $2 \cdot 10^{-5}$ Pa. Do pomiaru poziomu ciśnienia w obszarze wysokiej próżni użyto mierników typu TPG 261 współpracujących z głowicami jonizacyjnymi typu IKR 251 firmy Pfeiffer Vacuum. Wartość ciśnienia w obszarze próżni wstępnej mierzona jest za pomocą próżniomierzy termoelektrycznych typu PT-3 produkcji ZAP w Bolesławcu.

W implantatorze UNIMAS 79 stosuje się plazmowe źródła jonowe z niesamodzielnym (z podgrzewaną katodą), niskociśnieniowym wyładowaniem łukowym typu Nielsena oraz typu Sideniusa. Wygląd źródła jonów typu Nielsena, stosowanego w implantatorze UNIMAS 79 przedstawia rys. 3.8.



Rysunek 3.8. Plazmowe źródło jonów typu Nielsena stosowane w implantatorze UNIMAS 79

Podstawową częścią urządzenia jest komora wyładowań, wewnątrz której umieszczono żarzoną prądem stałym katodę, emitującą elektrony podtrzymujące wyładowanie. Katoda wykonana jest z drutu wolframowego o średnicy 0,75 mm i ma kształt podłużnej, liczącej dziewięć zwojów spirali. Jej długość wynosi 20 mm, natomiast średnica zewnętrzna 7 mm. Wartość natężenia prądu żarzenia katody zawiera się w przedziale od 25 A do 35 A, natomiast średnia moc prądu elektrycznego, wydzielona w katodzie, wynosi około 400 W. Elementy mocujące katodę w komorze wyładowań wykonane są z trudno topliwego metalu, jakim jest molibden, stanowiąc jednocześnie doprowadzenie prądu żarzenia. W jednym z detali mocujących znajduje się osiowy otwór, umożliwiający dozowanie gazu do komory wyładowań, natomiast w drugim detalu jest także osiowy otwór, lecz o średnicy 0,8 mm, służący do ekstrakcji wytworzonych w źródle jonów. Rolę anody pełni molibdenowy cylinder otaczający katodę o średnicy 9,7 mm i długości 19 mm. Anoda została odizolowana od elementów mocujących katodę dwoma izolatorami wykonanymi w kształcie pierścieni z azotku boru. Średnia moc wydzielana w obwodzie anodowym źródła wynosi 150 W.

Zainicjowanie wyładowania łukowego wymaga zapewnienia odpowiedniego ciśnienia jonizowanego gazu w komorze wyładowań na poziomie od 10^{-4} hPa do

10^{-2} hPa oraz przyłożenia pomiędzy anodę i katodę różnicy potencjałów około 100 V. Przyłożone napięcie powoduje nadanie elektronom emitowanym z katody dostatecznej energii, aby mogło powstać stabilne wyładowanie łukowe. W takich warunkach w komorze wyładowań powstaje plazma wyładowania łukowego. Katoda otoczona zostaje warstwą ładunku przestrzennego o grubości znacznie mniejszej od średniej drogi swobodnej elektronów, a więc w warstwie tej występuje bardzo mało zderzeń elektronów z atomami gazu. Warstwa ta ma charakter warstwy podwójnej (bipolarnej). Po stronie katody przeważa ładunek ujemny, a po stronie zewnętrznej (po stronie plazmy) dodatni. Różnica potencjałów na tej najistotniejszej strefie wyładowania nosi nazwę spadku katodowego. W tej właśnie strefie elektrony uzyskują energię niezbędną do jonizacji atomów (cząsteczek) gazu, natomiast jony – do dogrzewania katody. Wielkość spadku katodowego w przybliżeniu równa jest potencjałowi jonizacji gazu. Do tej wartości obniża się również napięcie anodowe z uwagi na dużą przewodność obszar u plazmy.

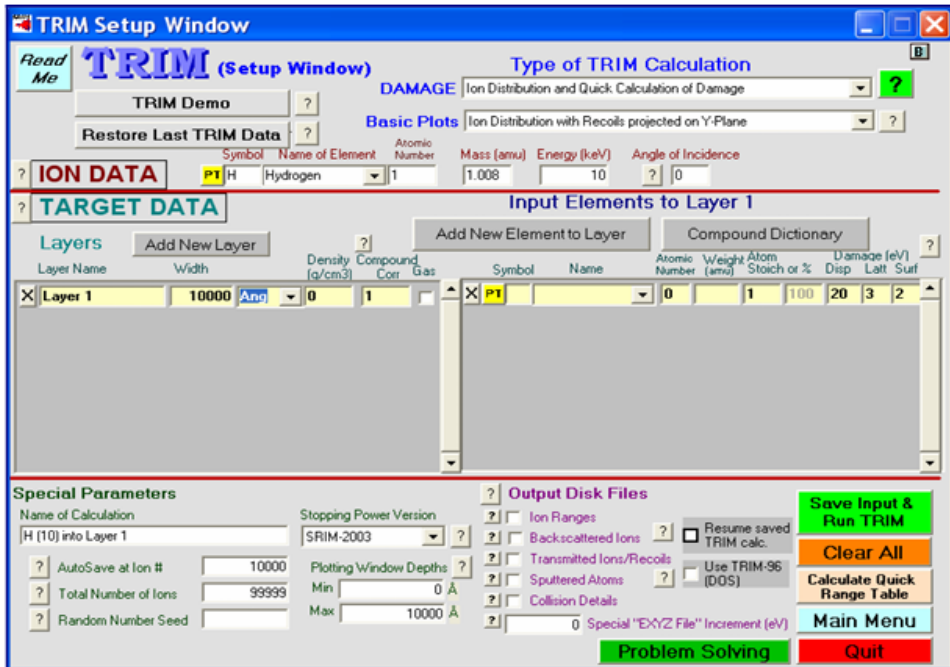
3.4. Parametry przeprowadzonego procesu implantacji

Przygotowane próbki poddane zostały procesowi implantacji jonów azotu oraz manganu. Parametry procesu implantacji zawiera tabela 3.3. W celu uniknięcia wpływu temperatury na zmiany w strukturze materiału, implantacja przeprowadzona była w temperaturze nieprzekraczającej 200°C . Temperatura mierzona była za pomocą termopary i regulowana za pomocą trzpienia, na którym zamontowany był uchwyt z implantowanymi próbkami. Trzpień ten wykonany był z aluminium i wyprowadzony jest komorę implantatora, gdzie możliwe było jego studzenie. Jako próbkę referencyjną (oznaczaną jako „ref.”) wykorzystano próbkę przygotowaną w sposób analogiczny do pozostałych, jednak nie poddano jej procesowi implantacji jonów.

Tabela 3.3. Parametry przeprowadzonego procesu implantacji próbek wykonanych ze stopu kobaltu stellit 6

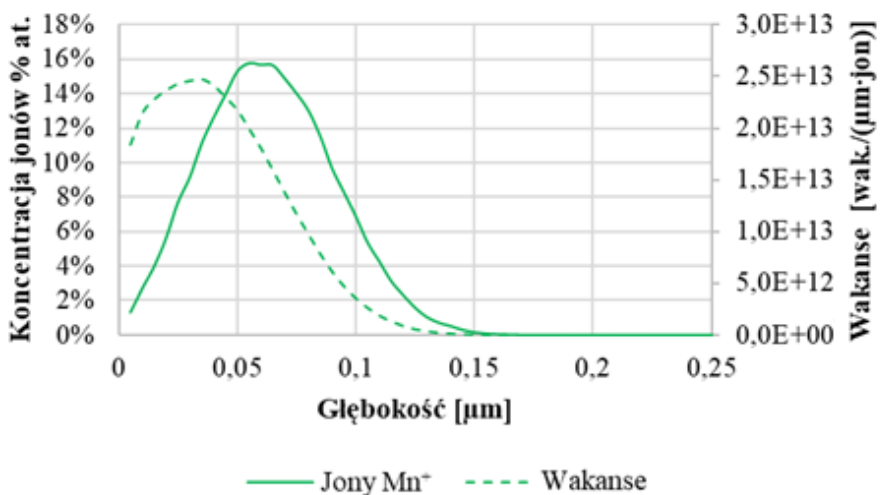
Implantowany pierwiastek	Energia implantacji [keV]	Doza implantowanych jonów [jon/cm ²]
Azot (N)	65	$1 \cdot 10^{16}$
		$5 \cdot 10^{16}$
		$1 \cdot 10^{17}$
	120	$5 \cdot 10^{16}$
		$1 \cdot 10^{17}$
Mangan (Mn)	175	$5 \cdot 10^{16}$
		$1 \cdot 10^{17}$

Zasięg jonów implantowanych w strukturę materiału określony został metodą symulacyjną z wykorzystaniem programu numerycznego SRIM 2013, którego widok przedstawiono na rysunku 3.9. Większość użytkowników stosujących kod SRIM do obliczania parametrów uszkodzeń sieci spowodowanych jonami, stosuje jedną z dwóch podstawowych opcji: 1. „Dystrybucja jonów i szybkie obliczanie uszkodzeń”, oraz 2. "Szczegółowe obliczenia z pełnymi kaskadami uszkodzeń". Dla każdej z tych dwóch opcji, użytkownik musi określić charakter i energię padającego jonu, charakter tarczy, oraz zarówno progową energię przemieszczenia jak i energię wiązania sieciowego. Dla celów obliczenia profilu głębokości uszkodzenia, SRIM dzieli grubość warstwy docelowej określonej przez użytkownika na 100 przedziałów o równej szerokości. W języku SRIM, energia padającego jonu jest ostatecznie rozłożona na wzbudzenie elektronowe, fonony sieciowe i energię wiązania. W wykorzystanych symulacjach rozkładu jonów i uszkodzeń sieci wykorzystano opcję: Dystrybucja jonów i szybkie obliczanie uszkodzeń”.

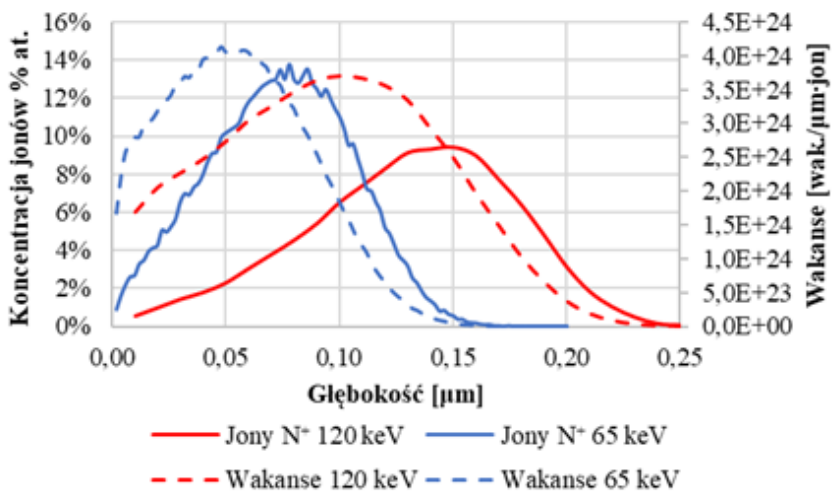


Rysunek 3.9. Widok modułu symulacyjnego TRIM programu SRIM 2013

Wyniki symulacji dla poszczególnych rodzajów implantacji przedstawia rysunek 3.10. Obrazuje on również rozkład wakansów. W celu przeprowadzenia symulacji rozkładu implantowanych jonów oraz wakansów należało wprowadzić takie dane jak: skład atomowy materiału tarczy wraz z udziałami atomowymi, energię oraz ilość implantowanych jonów, rodzaj implantowanych jonów oraz kąt ich padania na powierzchnię materiału tarczy.



a)



b)

Rysunek 3.10. Symulacyjny zakres implantowanych jonów oraz wakansów powstałych w skutek implantacji jonów: a) manganu z energią 175 keV i dozą $1 \cdot 10^{17}$ jon/cm², b) azotu z energiami 65 keV i 120 keV oraz dozą $1 \cdot 10^{17}$ jon/cm² [9]

3.5. Metodyka badawcza

Dogłębne poznanie wpływu implantacji jonów azotu i manganu na zmiany właściwości fizycznych oraz mechanicznych badanego stopu kobaltu wymagało zastosowania szeregu różnego rodzaju badań, które zostały przedstawione w tym rozdziale. Ich zakres oraz wykorzystane metody uzależnione były od rodzaju badanej próbki.

3.5.1. Zmiany krystalograficzne implantowanego materiału

Zaimplantowane próbki poddane zostały badaniom materiałowym w celu określenia zmian strukturalnych powstałych w wyniku przeprowadzonej implantacji jonów. Wykonano je w oparciu o metodę dyfrakcji rentgenowskiej (XRD) przy użyciu dyfraktometru Empyrean X-ray firmy PANalytical. Metoda ta wykorzystuje monochromatyczne promieniowanie rentgenowskie o długości fali λ , które ulega koherentnemu odbiciu od powierzchni kryształu pod określonym kątem θ . Dla sieci krystalicznej spełniona jest następująca zależność:

$$2a \sin(\theta) = \lambda \sqrt{h^2 + k^2 + l^2}, \quad (3.1)$$

gdzie: a to stała sieci, zaś: h, k, l oznaczają wskaźniki Millera określające położenie w przestrzeni danej płaszczyzny krystalograficznej [74].

Na podstawie długości fali λ promieniowania X oraz kąta θ można wyznaczyć stałą sieci, charakterystyczną dla struktury krystalicznej określonego pierwiastka lub jego związku. Na tej podstawie możliwe jest przeprowadzenie identyfikacji związków chemicznych zawartych w próbce. Badania przeprowadzone zostały z wykorzystaniem promieniowania charakterystycznego $\text{Cu-K}\alpha = 0,15418 \text{ nm}$.

Strukturę krystalograficzną implantowanych warstw korzystniej jest badać za pomocą skolimowanej wiązki promieniowania rentgenowskiego przy małych kątach połysku Głancing angle X-Ray Diffraction (GXRD). Zasięg promieniowania rentgenowskiego o długości fali $\lambda = 0,15418 \text{ nm}$ w kobalcie wynosi ok. $0,44 \mu\text{m}$, a zasięg zmian spowodowanych przez jony azotu o energii 65 keV to ok. $0,25 \mu\text{m}$. Ma to na celu ograniczenie rozpraszania promieniowania rentgenowskiego tylko do głębokości zmodyfikowanej poprzez implantację cienkiej warstwy powierzchniowej, a nie w rdzeniu materiału (niezmodyfikowanym materiale). Eliminuje to sygnał tła pochodzący od rdzenia (nieimplantowanej warstwy). Zwykle pomiary prowadzone były przy kącie połysku $\omega = 2^\circ$.

3.5.2. Twardość implantowanego materiału

Zmiany mikrotwardości określono przy użyciu mikrotwardościomierza FM-800 firmy Future-Tech widocznym na rysunku 3.11. Badania przeprowadzone zostały metodą Vickersa zgodnie z PN-EN ISO 6507-1:2018 [126] z obciążeniami 5 G ($0,04905 \text{ N}$) oraz 1 G ($0,00981 \text{ N}$). Czas oddziaływania obciążenia

maksymalnego na wglębnik wynosił 10 s. W wyniku oddziaływania wglębniaka mikrotwardościomierza na powierzchnię próbek uzyskano odciski, które zobrazowano z wykorzystaniem elektronowego mikroskopu skaningowego Phenom Word ProX firmy Thermo Scientific. Na podstawie uzyskanych zdjęć możliwe było zmierzenie przekątnych d uzyskanego odcisku i w oparciu o zależność (3.2) uzyskanie wartości mikrotwardości $\mu HV_{0,001}$ oraz $\mu HV_{0,005}$

$$\mu HV = 0,189 \cdot \frac{F}{d^2} , \quad (3.2)$$

gdzie: F – siła obciążająca wglębnik [N], d – średnia arytmetyczna wartość przekątnych odcisku [mm].

Na każdej z próbek wykonano ok. 30 odcisków na losowo wybranym obszarze próbki. Odciski wykonywane były szeregowo, w odległości zgodnej z wyżej wymienioną normą.



Rysunek 3.11. Mikrotwardościomierz FM-800 firmy Future-Tech

3.5.3. Nanotwardość oraz moduł Younga

Z uwagi na zakres implantowanych jonów, wynoszący dziesiąte części mikrometra dokonano również pomiarów nanotwardości oraz modułu Younga z użyciem ultra-nanotwardościomierza UNHT firmy Anton Paar oraz Micro Combi Testera (MCT) również firmy Anton Paar. Badania wykorzystywały metodę Oliviera-Pharra, która opiera się na analizie przebiegu charakterystyki obciążenia wgłębnika oraz głębokości jego penetracji w strukturze badanego materiału podczas obciążania i odciążania [68].

W trakcie badania z wykorzystaniem ultra-nanotwardościomierza UNHT obciążenie jakie zostało przyłożone do wgłębnika wynosiło 5 mN, prędkość zmiany obciążenia zarówno przy jego zwiększaniu jak i zmniejszaniu wynosiła 20,0 mN/min, czas trwania obciążenia maksymalnego wynosił 10 s. W wyniku przeprowadzonego testu uzyskano przebiegi krzywych $F_n(h)$, gdzie F_n to siła nacisku, natomiast h to głębokość zagłębienia wgłębnika w strukturę badanej powierzchni. Na podstawie otrzymanych charakterystyk wyznaczone zostały wartości nanotwardości HV_{IT} oraz instrumentalnego modułu Younga E_{IT} . Widok stanowiska przedstawiony jest na rysunku 3.12.



Rysunek 3.12. Ultra Nanoindentation Tester (UNHT) firmy Anton Paar

Badania twardości oraz modułu Younga z użyciem Micro Combi Testera (MCT) (widocznego na rysunku 3.13.) przeprowadzone zostały z obciążeniem maksymalnym wynoszącym 400 mN, szybkość zmiany obciążania przy jego

zwiększaniu oraz zmniejszaniu była stała i wynosiła 20 mN/min. Czas jakim wglębnik oddziaływał na powierzchnię próbki z maksymalną siłą wynosił 10 s. W wyniku przeprowadzonych pomiarów również uzyskano przebiegi krzywych $F_n(h)$. Urządzenie pozwala również rejestrować zmiany twardości na różnych głębokościach wraz z zagłębianiem się wglębnika w strukturę materiału. Wartości te również zostały zarejestrowane.



Rysunek 3.13. Micro Combi Tester (MCT) firmy Anton Paar

3.5.4. Badania tribologiczne

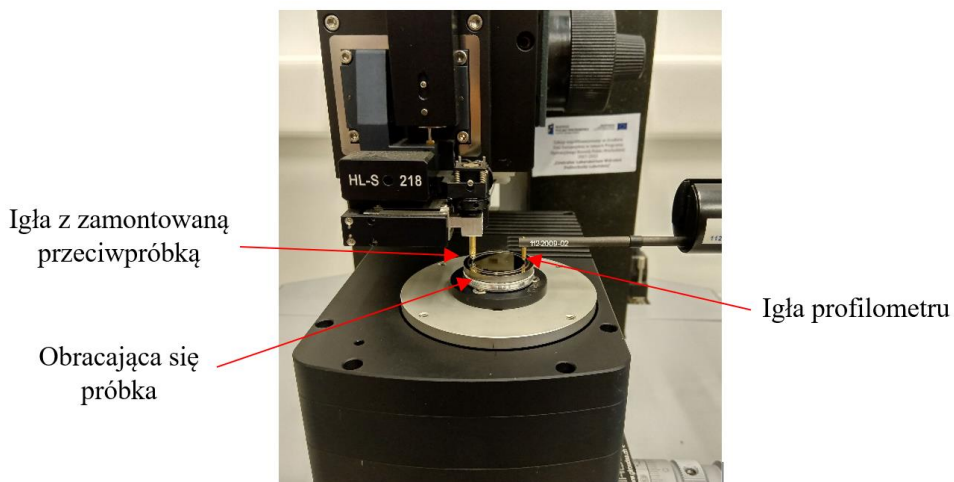
Próbki wykonane ze stopu kobaltu stellite 6 poddane implantacji jonów zostały przebadane pod kątem zmian ich właściwości tribologicznych. Badania zostały wykonane metodą „kulka na tarczy” (ang. *ball-on-disc*) z wykorzystaniem nanotribo-testera NTR² firmy Anton Paar przedstawionego na rysunku 3.14. Metoda ball-on-disc pozwala określać zużycie oraz współczynnik tarcia badanych próbek podczas testu tribologicznego w warunkach tarcia technicznie suchego lub w obecności środka smarnego. Jej zastosowanie odnajduje się w wielu pracach naukowych [11], [108], co wynika z faktu, iż uzyskiwane wyniki są porównywalne ze zużyciem w warunkach rzeczywistych, natomiast koszty badań są niewspółmiernie niższe w porównaniu z badaniami eksploatacyjnymi [83].

Warunki przeprowadzonych pomiarów przedstawia tabela 3.4. Badania prowadzono w warunkach tarcia technicznie suchego. Średnice śladu zużycia

zawierały się w przedziale 20÷24 mm. Produkty tarcia generowane w trakcie testu nie były usuwane ze śladu zużycia.

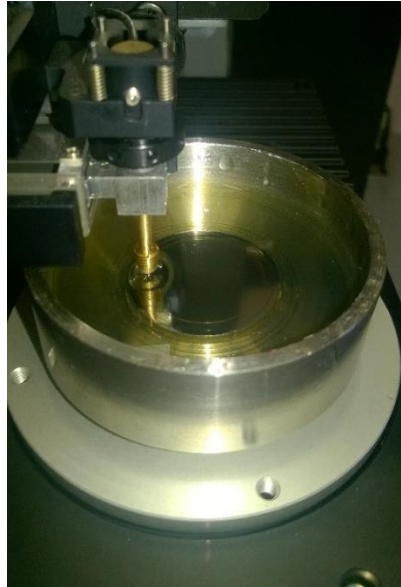
Tabela 3.4. Przyjęte parametry testów tribologicznych prowadzonych w warunkach tarcia technicznie suchego

Obciążenie kulki [N]	Przeciwpróbka		Ilość cykli (obrotów próbki)	Prędkość obrotowa próbki [obr./min]
	Material	Średnica [mm]		
0,5	WC (węgiel wolframu)	0,5	5000	60



Rysunek 3.14. Widok nanotribotestera NTR² firmy Anton Paar z zamontowaną próbką oraz igłą pomiarową profilometru stykowego

Część próbek badana była w atmosferze środka smarnego w postaci benzyny bezołowiowej. Do tego celu wykorzystany został specjalnie do tego celu przygotowany uchwyt na próbkę pozwalający zatopić ją w danym środku smarnym. Badana w ten sposób próbka przedstawiona została na rysunku 3.14. Warunki testu przedstawiono w tabeli 3.4. Badaniom poddano próbki implantowane jonami azotu z energią 65 keV oraz dozami $1 \cdot 10^{16}$ oraz $5 \cdot 10^{16} \text{ N}^+/\text{cm}^2$. Z uwagi na długotrwały przebieg testów oraz pojawienie się zjawiska odparowywania benzyny, jej objętość była uzupełniania metodą kropelkową w sposób ciągły, bez wpływu na temperaturę oraz warunki w miejscu tarcia.

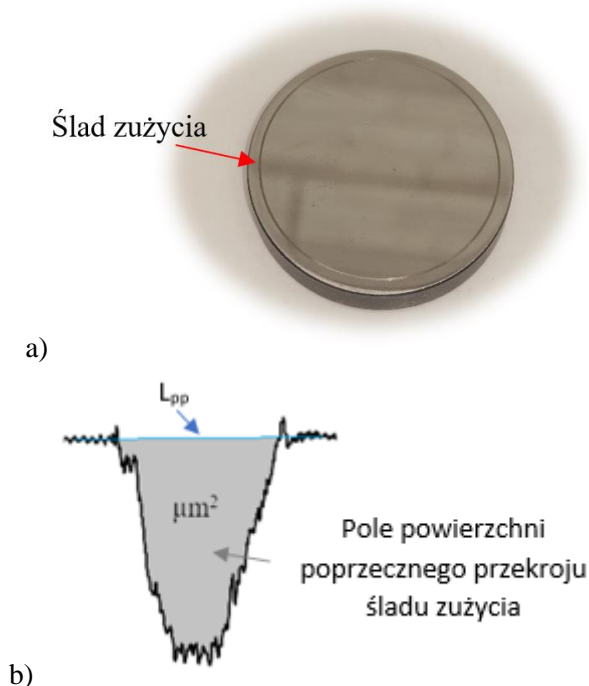


Rysunek 3.15. Widok próbki wykonanej ze stopu stellite 6 badanej w atmosferze benzyny bezołowiowej 95-oktanowej

Tabela 3.5. Parametry testu tribologicznego przeprowadzonego w atmosferze benzyny bezołowiowej 95-oktanowej

Obciążenie kulki [N]	Przeciwpółka		Ilość cykli (obrotów próbki)	Prędkość obrotowa próbki [obr./min]
	Material	Średnica [mm]		
1,0	WC (węgiel wolframu)	0,5	30 000	130

W wyniku przeprowadzonego badania uzyskuje się przebieg współczynnika tarcia oraz ślad zużycia próbki (rys. 3.16 a). Ślad ten poddawany był pomiarom z wykorzystaniem profilometru stykowego Intra firmy Taylor Hobson. Wykorzystano stożkową igłę pomiarową o promieniu zaokrąglenia 2 μm . Na obwodzie każdego śladu zużycia wykonano serię kilkunastu pomiarów, w wyniku których uzyskano profile poprzeczne śladu zużycia. Określając prowizoryczną linię powierzchni L_{pp} (rys. 3.16 b) w miejscu zużycia wyznaczono pole powierzchni znajdującego się pod nią obszaru, co było miarą zużycia próbki.



Rysunek 3.16. Widok śladu zużycia próbki po teście tribologicznym: a) ślad zużycia widoczny na badanej próbce, b) profilogram śladu zużycia z oznaczonym polem przekroju poprzecznego będącym miarą zużycia

Po przeprowadzonym teście tribologicznym wykonane zostały mikrofotografie śladu zużycia wybranych próbek z wykorzystaniem skaningowego mikroskopu elektronowego Tescan Vega 3LMU. Wykorzystano również analizę EDS (Energy Dispersive X-ray Spectroscopy) w celu przeprowadzenia porównawczej analizy jakościowej i ilościowej dla poszczególnych pierwiastków chemicznych mierzonych na powierzchni próbki oraz w śladzie zużycia.

3.5.5. Badania odporności na erozję kawitacyjną

Badane próbki poddane zostały ocenie wpływu implantacji jonów azotu na zmiany odporności ich powierzchni na erozję kawitacyjną. Badaniom poddane zostały próbki implantowane z energią $E = 120 \text{ keV}$. Badania kawitacyjne przeprowadzono na stanowisku do badań ultradźwiękowych z wykorzystaniem aparatury zgodnej z zaleceniami normy ASTM G-32 [127], według alternatywnej metody próbek stacjonarnych, dedykowanej do badań powłok. Szczelinę pomiędzy końcówką sonotrody a badaną powierzchnią ustalono na $1 \pm 0,05 \text{ mm}$, a amplituda i częstotliwość badań wynosiły odpowiednio $50 \text{ }\mu\text{m}$ i 20 kHz . Średnica tytanowej końcówki sonotrody wynosiła $15,9 \text{ mm}$. Jako medium do badań kawitacyjnych zastosowano wodę destylowaną. Temperatura wody była stabilizowana

na poziomie $25 \pm 2^\circ\text{C}$. Straty masy badanych próbek mierzono okresowo przy użyciu wagi analitycznej z dokładnością do 0,1 mg. Badano trzy pomiary każdej próbki. Wyznaczono MED (średnią głębokość erozji), MER (średnią szybkość erozji) i Ne (znormalizowaną odporność na erozję) według [16], [63], [100]. Powierzchnię kawitacyjnie zużytą próbek oceniano za pomocą skaningowego mikroskopu elektronowego Phenom ProX (SEM, BSD, Phenom World), a parametry chropowatości S_a , S_z określano za pomocą profilometru Taylor Hobson Ultra.

3.5.6. Analiza statystyczna uzyskanych wyników badań

Istotność wyników uzyskanych z poszczególnych badań została sprawdzona z wykorzystaniem oprogramowania Statistica ver. 13. Do oceny dopasowania rozkładu uzyskiwanych wyników do krzywej rozkładu normalnego posłużył test Shapiro-Wilka oraz wzrokowa ocena skategoryzowanych wykresów normalności. Analiza jednorodności wariancji poszczególnych grup wyników oceniona została za pomocą testu Levene'a przy założonym poziomie istotności $\alpha = 0,05$. W przypadku niespełnienia warunku normalności rozkładu oraz braku jednorodności, do oceny istotności statystycznej różnic w poszczególnych badaniach wykorzystany został test Kurskale-Wallisa, natomiast do stwierdzenia różnic pomiędzy grupami w poszczególnych badaniach użyto testu wielokrotnych porównań. W przypadku, gdy spełnione zostały warunki normalności rozkładu i homogeniczności wariancji w próbach wykorzystane zostały testy t-Studenta, bądź też analiza wariancji ANOVA (w przypadku porównań liczby grup większej niż 2). W każdym z wybranych testów statystycznych testowano prawdopodobieństwo spełnienia założeń hipotezy h_0 , mówiącej o braku różnic pomiędzy badanymi próbkami. Przyjęto poziom istotności statystycznej równy $\alpha = 0,1$, co odpowiada poziomowi przyjmowanemu w naukach technicznych [50].

4. Wyniki oraz omówienie badań własnych

Niniejszy rozdział przedstawia wyniki oraz analizę badań doświadczalnych wykonanych w celu zrealizowania zakresu pracy oraz określenia wpływu implantacji jonowej na właściwości wybranego stopu kobaltu.

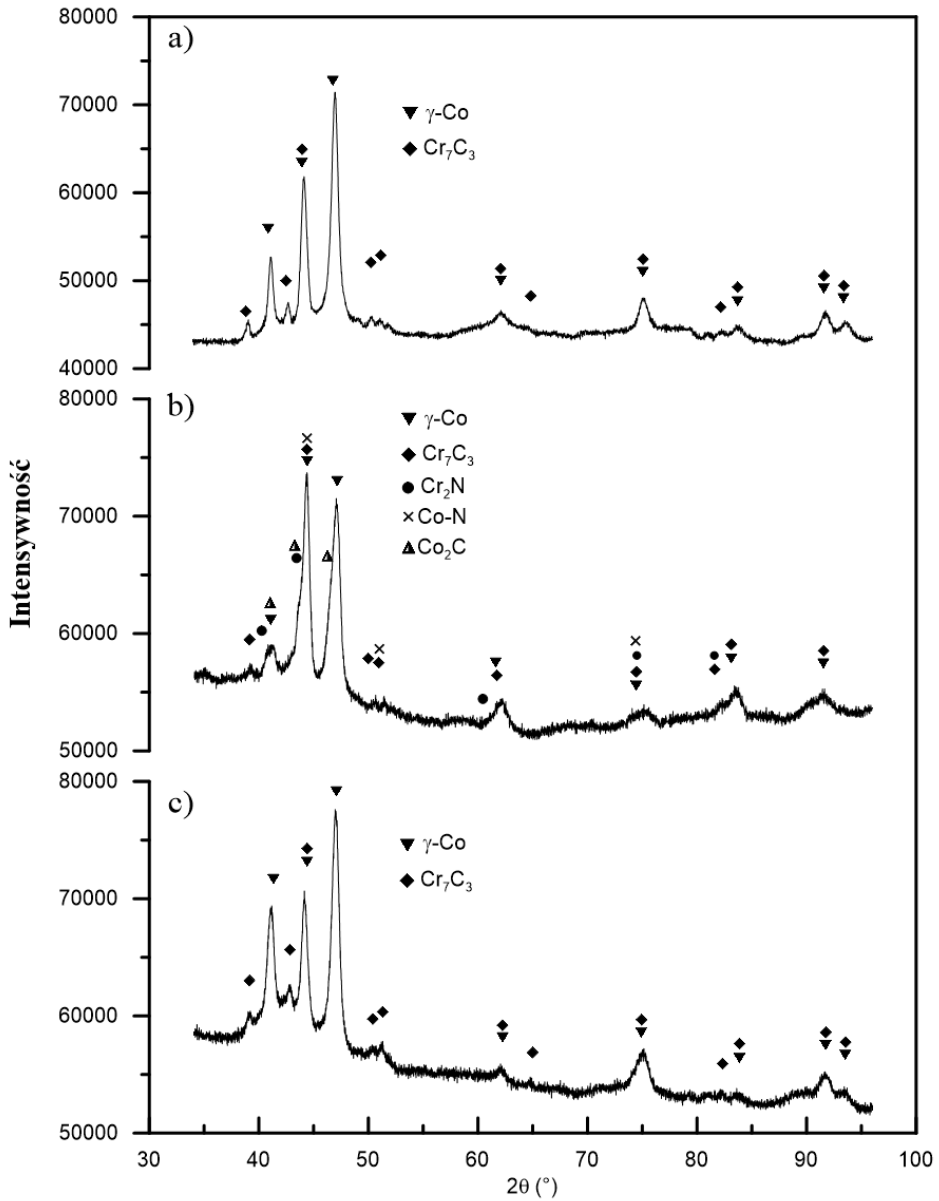
4.1. Zmiany strukturalne badanego stopu wywołane implantacją jonów

Zgodnie z opracowanym programem badań, po przeprowadzonej implantacji jonów na wstępie należało określić jej wpływ na zmiany fizykochemiczne w warstwie wierzchniej. W wyniku implantacji dochodzi bowiem do zmian w strukturze stopu, wielkości kryształitów oraz do zmiany ich orientacji w przestrzeni. Pojawiają się również nowe składniki fazowe.

Wyniki zmierzonego widma promieniowania rentgenowskiego dla próbek ze stopu stellite 6 przedstawiono na rysunku 4.1. Na podstawie ich analizy wywnioskować można, że w skutek implantacji jonów azotu z energią 65 keV oraz dozą $1 \cdot 10^{17}$ jon/cm² w strukturze materiału pojawiły się nowe składniki strukturalne w postaci azotku chromu (Cr₂N), azotku kobaltu (Co-N), a także węgla kobaltu (Co₂C). Pojawienie się nowych, twardych i odpornych na zużycie, związków w strukturze stopu, skutkuje zwiększeniem się udziału twardych faz, co sprzyja wzrostowi odporności na zużycie tribologiczne warstwy wierzchniej stopu. Natomiast w przypadku implantacji jonów manganu w składzie stopu nie stwierdzono udziału nowych składników. Zaimplantowane jony tworzą w tym przypadku roztwór stały.

Tabela 4.1. Średnie wartości rozmiaru kryształitów oraz mikronaprzeżeń występujących w strukturze próbek ze stopu stellite 6 [9]

Rodzaj fazy	Rozmiar kryształitów [nm]	Mikronaprzeżenia [%]
Próbka referencyjna		
Co	12 (2)	0,07 (1)
Cr ₇ C ₃	20 (2)	0,28 (2)
Próbka implantowana z dozą $D = 1 \cdot 10^{17}$ N ⁺ /cm ²		
Co	13 (2)	0,28 (2)
Cr ₇ C ₃	37 (3)	0,36 (3)
Próbka implantowana z dozą $D = 1 \cdot 10^{17}$ Mn ⁺ /cm ²		
Co	15 (2)	0,45 (3)
Cr ₇ C ₃	45 (3)	0,49 (3)

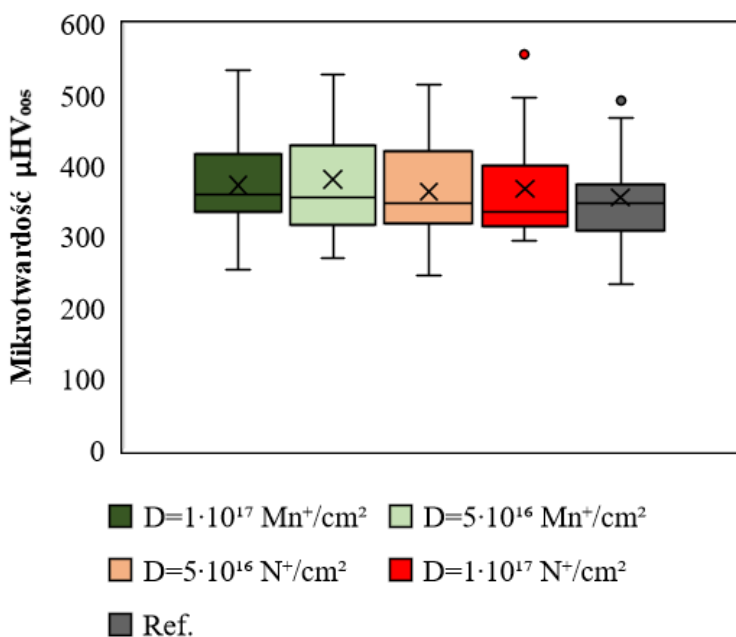


Rysunek 4.1. Widmo dyfrakcji promieniowania rentgenowskiego próbek ze stellit 6: a) widmo próbki nie poddanej implantacji jonów, b) widmo próbki implantowanej jonami azotu z energią 120 keV oraz dozą $D = 1 \cdot 10^{17} \text{ N}^+/\text{cm}^2$, c) widmo próbki implantowanej jonami manganu z energią 175 keV oraz dozą $D = 1 \cdot 10^{17} \text{ N}^+/\text{cm}^2$ [9]

Implantacja jonów azotu i manganu nie ma praktycznie żadnego wpływu na wielkość krystalitów kobaltu (Co), ale prowadzi do dwukrotnego zwiększenia wielkości krystalitów węgla chromu (Cr_7C_3), co wynika z danych zawartych w tabeli 4.1. (patrz tab. na s. 63). Defekty radiacyjne powstające podczas implantacji jonów azotu i manganu prowadzą do zwiększenia mikronaprężeń w obydwu fazach. Można zaobserwować, że po implantacji manganu następuje wzrost mikronaprężeń, ponieważ powstaje więcej defektów. Analiza tła widma promieniowania GXRD próbek implantowanych jonowo wskazuje, że pewne części sieci krystalograficznej przekształciły się w postać amorficzną. Amorfizacja jest szczególnie widoczna w przypadku próbki implantowanej jonami manganu z energią 175 keV.

4.2. Wpływ implantacji jonów na zmiany mikro- i nanotwardości

Oddziaływania implantowanych jonów z atomami tarczy wpływają na zmiany strukturalne wpływające na zmiany twardości materiału poddanego implantacji. Z uwagi na zakres implantowanych jonów rzędu dziesiątych części mikrometra, zmiany twardości należy rozpatrywać w bardzo małej skali z wykorzystaniem niewielkich obciążeń.



Rysunek 4.2. Mikrotwardość stopu kobaltu stellit 6 implantowanego jonami Mn^+ z energią 175 keV oraz jonami N^+ z energią 120 keV, mierzona z obciążeniem 5 G (49,5 mN) [46]

Przeprowadzono badania mikrotwardości μHV_{005} wykorzystując obciążenie 5 G (49,5 mN). Uzyskane wyniki przedstawiono na rysunku 4.2. w postaci wykresu pudełkowego (ramka wąsy), gdzie średnią wartość mikrotwardości poszczególnych próbek oznacza znak x, mediana wyników oznaczona została jako linia pozioma wewnątrz „pudełka”, zakres „pudełka” oznacza wyniki zawierające się pomiędzy 1 a 3 kwartylem, zakres „wąsów” to zakres występujących wartości maksymalnych oraz minimalnych, natomiast zaznaczone punkty oznaczają wartości odstające [103].

Analiza statystyczna wartości mikrotwardości badanych próbek, uzyskana w skutek oddziaływania węgelnika z obciążeniem 5 G (49,5 mN) nie wykazuje statystycznie istotnych różnic pomiędzy poszczególnymi próbkami. Wynikać to może ze zbyt dużej głębokości penetracji węgelnika h_w . W tabeli 4.2 przedstawiono średnie długości przekątnych D uzyskanych odcisków oraz ich głębokości h_w uzyskane w oparciu o zależność (5.1). Wynika z tego, że głębokość ta jest znacznie większa od warstwy implantowanej i decydujący wpływ na uzyskaną mikrotwardość μHV_{005} ma twardość nieimplantowanego rdzenia materiału.

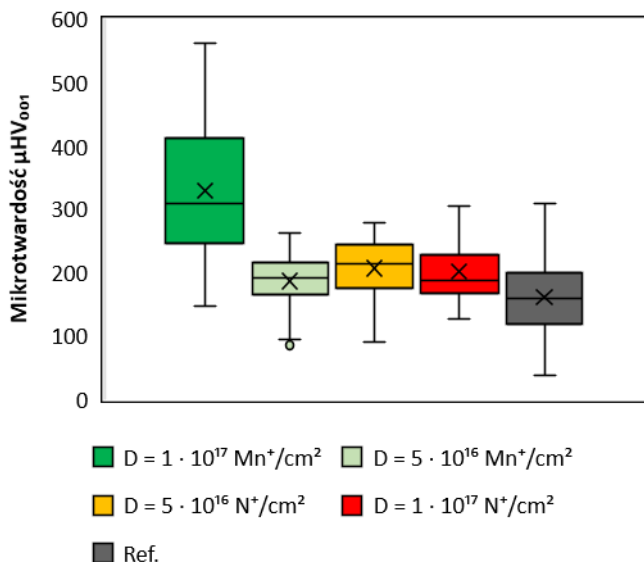
$$h_w = \frac{D}{2\sqrt{2} \cdot \text{tg}\left(\frac{\alpha}{2}\right)}, \quad (4.1)$$

gdzie: D to średnia długość przekątnej odcisku [μm], a α to kąt wierzchołka węgelnika, który w przypadku metody Vickersa wynosi 136° .

Tabela 4.2. Średnie wartości długości przekątnych oraz głębokości odcisków wykonanych z obciążeniem 5 G (49,5 mN) na poszczególnych próbkach ze stopu stelit 6 [46]

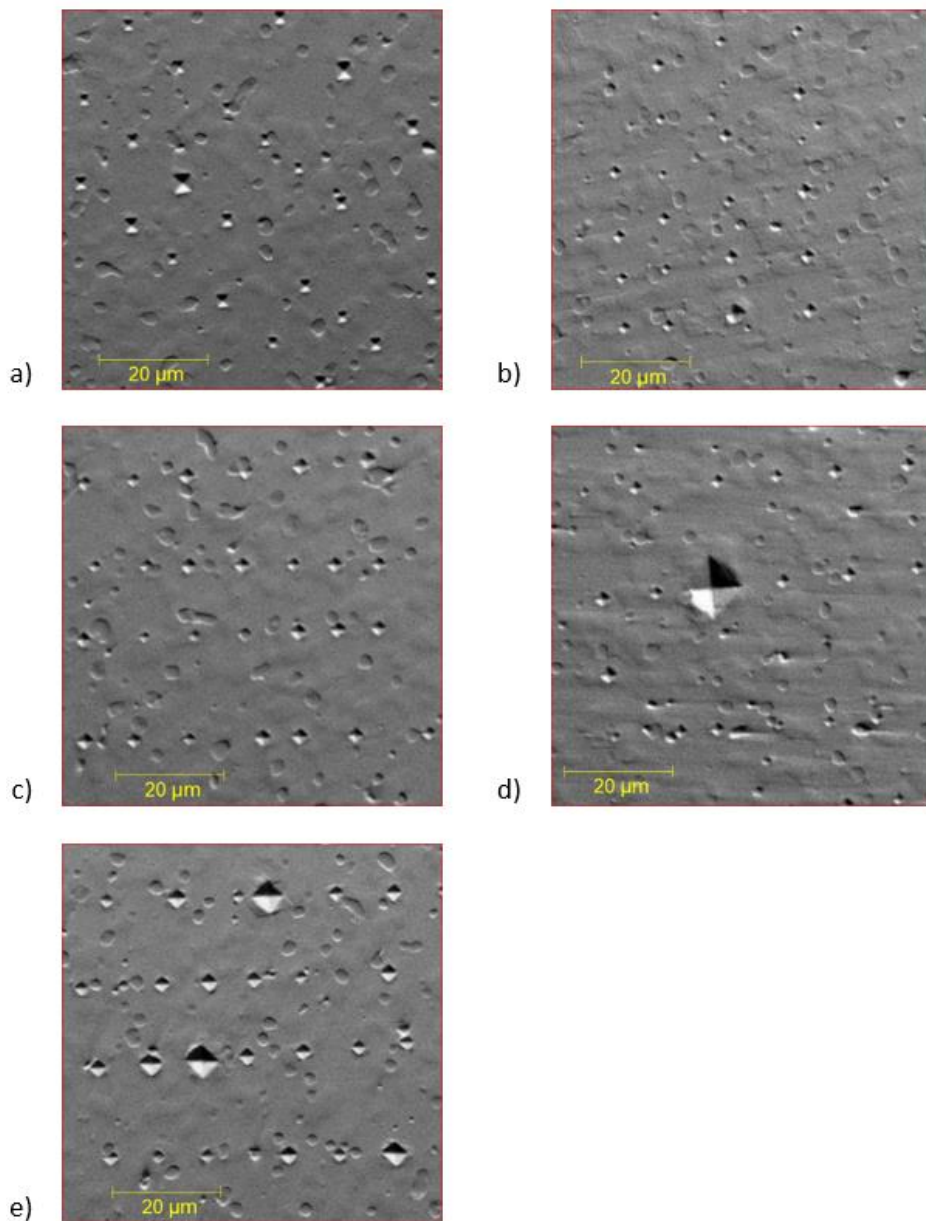
Próbka	Średnia długość przekątnej D [μm]	Średnia głębokość odcisku h_w [μm]
Referencyjna	5,14	0,735
$D = 5 \cdot 10^{16} \text{ Mn}^+/\text{cm}^2$	5,00	0,714
$D = 1 \cdot 10^{17} \text{ Mn}^+/\text{cm}^2$	4,96	0,708
$D = 5 \cdot 10^{16} \text{ N}^+/\text{cm}^2$	5,07	0,724
$D = 1 \cdot 10^{17} \text{ N}^+/\text{cm}^2$	5,08	0,726

W celu ograniczenia zagłębienia się węgelnika twardościomierza w strukturę materiału, zmniejszono jego obciążenie do 1 G (9,8 mN) i na tej podstawie określono wartości mikrotwardości μHV_{001} . Uzyskane w ten sposób odciski na powierzchni próbek przedstawiono na rysunkach 4.4 a–e. Widoczne na nich odciski o znacznych rozmiarach w stosunku do pozostałych wykonane były przy zwiększonym obciążeniu, w celu ułatwienia identyfikacji obszaru pomiarowego na powierzchni próbki. Analizy powierzchni dokonano mikroskopem skaningowym SEM. Wyniki pomiarów mikrotwardości μHV_{001} przedstawia rysunek 4.3.



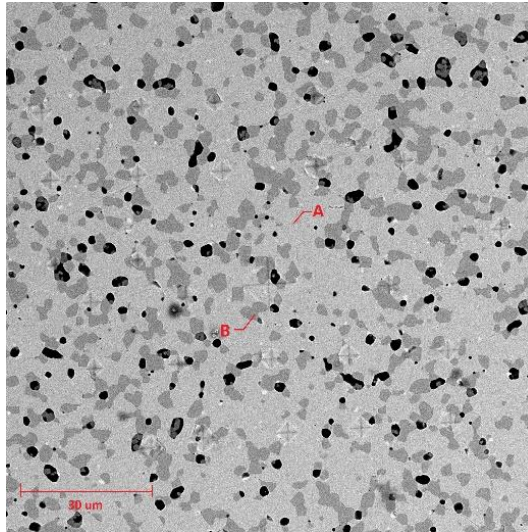
Rysunek 4.3. Mikrotwardość stopu kobaltu stellit 6 implantowanego jonami Mn^+ z energią 175 keV oraz jonami N^+ z energią 120 keV, mierzona z obciążeniem 1 G (9,8 mN) [46]

Zmniejszenie obciążenia sprawiło, że głębokość penetracji węglnika w powierzchnię materiału zawierała się w granicach 0,35–0,54 μm , a więc znacznie mniej niż w przypadku obciążenia 5 G. W związku z tym większe znaczenie w uzyskanych wynikach pomiarów uzyskała modyfikowana warstwa wierzchnia. Wyniki pomiarów mikrotwardości μHV_{001} przedstawione na rysunku 4.3. wskazują, że implantacja jonów Mn i N wpłynęła na wzrost mikrotwardości. Test Kruskala-Wallisa wykazał statystycznie istotne różnice w mikrotwardości próbek implantowanych zarówno za pomocą jonów Mn^+ jak i N^+ w dawkach $D = 1 \cdot 10^{17}$ jon/ cm^2 w porównaniu z próbką nieimplantowaną. W przypadku implantacji jonów N^+ może to być spowodowane powstawaniem związków azotu w strukturze materiału, co zostało opisane m.in. w pracy [6]. Natomiast implantacja jonów manganu nie powoduje powstawania nowych frakcji. Zaimplantowane atomy wchodzi w skład roztworu stałego [44]. W tym przypadku wzrost mikrotwardości może być związany ze zmianami w strukturze krystalicznej warstwy wierzchniej spowodowany wzrostem naprężeń wynikających z większej liczby uszkodzeń radiacyjnych niż w przypadku implantacji azotu, co wynika z symulacji SRIM. Zależność między wzrostem mikrotwardości, a zmianami strukturalnymi materiału jest szeroko opisana w literaturze [19], [65].



Rysunek 4.4. Ślady oddziaływania węgelnika Vickersa na powierzchnię próbek ze stopu stellit 6 z obciążeniem 1 G (9,8 mN). Fotografie przedstawiają próbki implantowane następującymi dozami: a) $D = 5 \cdot 10^{16} \text{ Mn}^+/\text{cm}^2$; b) $D = 1 \cdot 10^{17} \text{ Mn}^+/\text{cm}^2$; c) $D = 5 \cdot 10^{16} \text{ N}^+/\text{cm}^2$; d) $D = 1 \cdot 10^{17} \text{ N}^+/\text{cm}^2$; e) próbka referencyjna [46]

Dane z literatury wskazują, że twardość napawanych lub odlewanych stopów kobaltu wynosi od 300–700 HV. Zależy ona w dużej mierze od składu chemicznego, odkształcenia plastycznego jak również użytego do pomiaru twardości obciążenia węgelnika [36], [59]. Z obserwacji mikrofotografii wynika, że obszary, na których wykonywano odciski są dość zróżnicowane na powierzchni każdej próbki. Wynika to z faktu, że struktura badanego stopu kobaltu (stellit 6) jest wielofazowa i zawiera twarde wydzielenia węglików, np. chromu Cr_7C_3 oraz osnowę kobaltową (roztwór stały na osnowie kobaltu) o niższej twardości. Przeprowadzona analiza punktowa składu chemicznego metodą SEM-EDS wskazuje, że osnowa strukturalna (faza jaśniejsza – oznaczona jako A na rysunku 4.5.) jest bogata w Co oraz pierwiastki tworzące z kobaltem roztwór stały takie jak Cr czy W. Natomiast fazy ciemniejsze, oznaczone jako B, są wzbogacone o Cr i C. W przeciwieństwie do roztworu na bazie kobaltu Co, fazy zawierające Cr można uznać za cechujące się dużą twardością, które zostały potwierdzone przez odciski węgelnika twardościomierza (mniejsza przekątna dla faz bogatych w Cr).

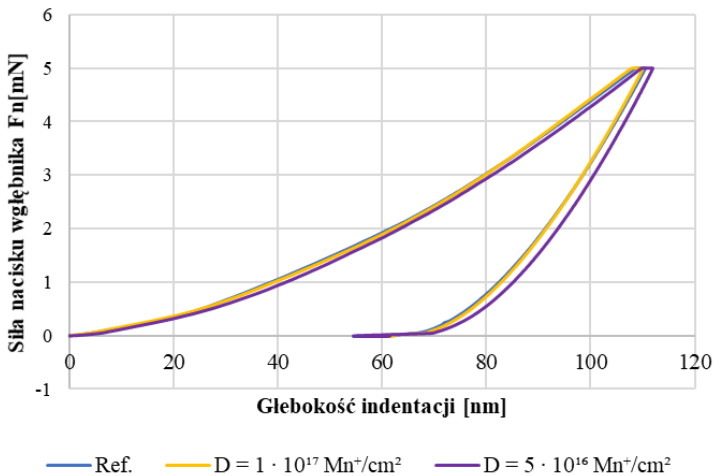
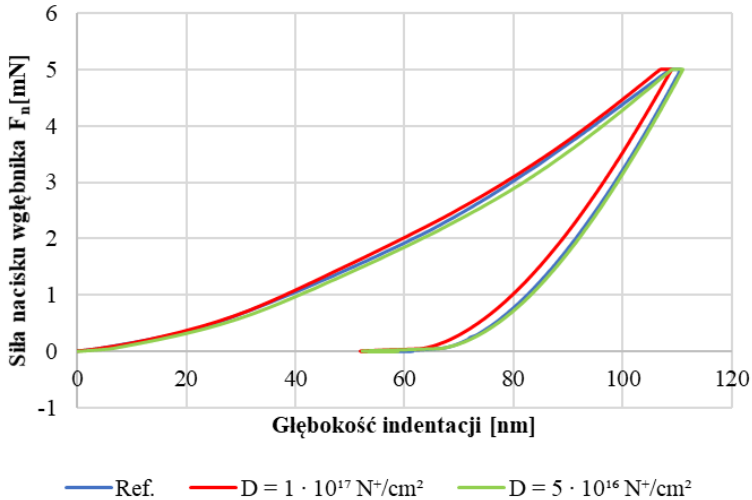


Rysunek 4.5. Zdjęcie powierzchni próbki ze stopu kobaltu stellit 6 wykonane skaningowym mikroskopem elektronowym [46]

Metodą indentacji instrumentalnej podjęto próbę określenia zmian nanotwardości, na głębokości nieprzekraczającej zasięgu implantowanych jonów. Wykorzystując ultra-nanoindentator (UNHT) przeprowadzono pomiary z obciążeniem 5 mN do średniej głębokości ok. 110 nm. Wyniki uzyskanych średnich wartości krzywych $F_n(h_w)$ dla poszczególnych próbek przedstawiono na rysunku 4.6.

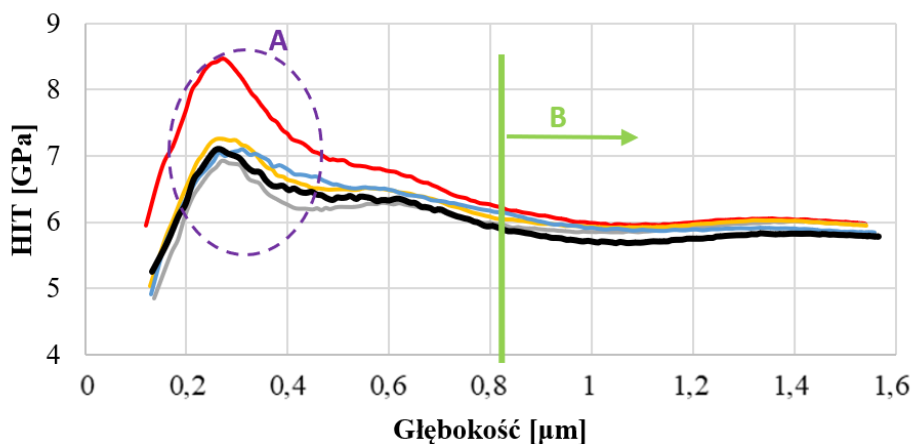
Kształt krzywych przedstawionych na rysunku 4.6. wskazuje na zmniejszenie się głębokości indentacji w przypadku próbki implantowanej jonami N^+ z dozą

$D = 1 \cdot 10^{17}$ jon/cm². Jednak różnice pomiędzy poszczególnymi próbkami są zbyt małe, aby można było obiektywnie wnioskować nt. istotnych statystycznie zmian nanotwardości na tej głębokości. Wyniki próbki implantowanej jonami Mn⁺ z dozą $D = 1 \cdot 10^{17}$ jon/cm² są niemalże identyczne z wynikami uzyskanymi dla próbki nieimplantowanej.



Rysunek 4.6. Charakterystyki nacisk-głębokość penetracji próbek ze stopu kobaltu stellit 6 wykonane z wykorzystaniem ultra nanoindentatora (UNHT) firmy Anton Paar,
 a) wyniki pomiarów próbek implantowanych jonami azotu oraz próbki referencyjnej,
 b) wyniki pomiarów próbek implantowanych jonami manganu oraz próbki referencyjnej

W celu wykrycia zmian mikrotwardości, jakie implantacja jonów wywołała na różnych głębokościach próbki, wykorzystano Multi Combi Tester firmy Anton Paar, który może rejestrować zmiany twardości wraz ze zwiększaniem się głębokości indentacji. W oparciu o metodę Oliviera i Pharra wyznacza się wartość twardości instrumentalnej (ang. *indentation hardness*) HIT. Pomiar wykonano z obciążeniem 400 mN. Uzyskane charakterystyki przedstawiono na rysunku 4.7.



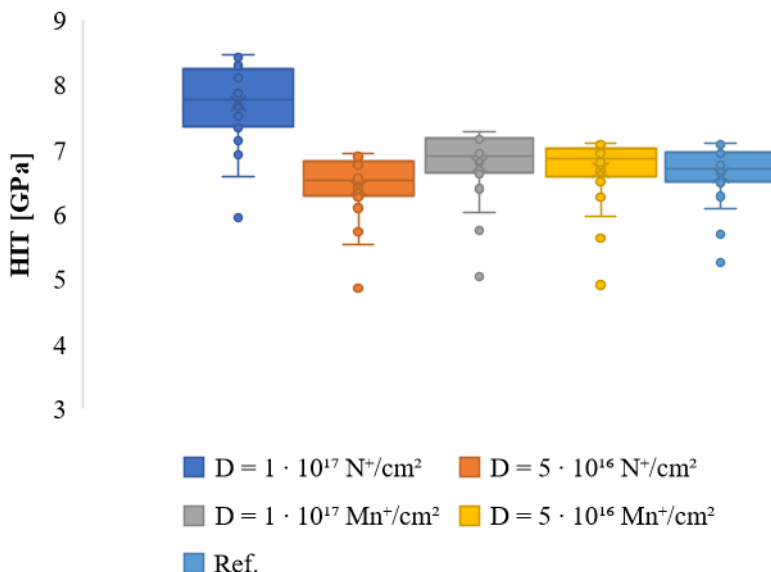
— $D = 1 \cdot 10^{17} \text{ N}^+/\text{cm}^2$ — $D = 5 \cdot 10^{16} \text{ N}^+/\text{cm}^2$ — $D = 1 \cdot 10^{17} \text{ Mn}^+/\text{cm}^2$
 — $D = 5 \cdot 10^{16} \text{ Mn}^+/\text{cm}^2$ — Ref.

Rysunek 4.7. Charakterystyki zmian twardości instrumentalnej na różnych głębokościach próbek wykonanych ze stopu kobaltu stellit 6

Analiza kształtu oraz wartości krzywych przedstawionych na rysunku 4.7. pozwala stwierdzić, że implantacja jonów ma wpływ na zmiany mikrotwardości stopu kobaltu stellit 6. Z uwagi na stosunkowo duże obciążenie próbnik zagłębił się na głębokość powyżej 1,5 μm , co znacznie przekracza zasięg implantowanych jonów. Rozpatrując więc wyniki globalnie dla całego zakresu pomiarowego nie można stwierdzić istotnych różnic w mikrotwardości poszczególnych próbek, gdyż pomiar obejmuje w przeważającym stopniu twardość rdzenia materiału. Jednak dzięki możliwości rejestracji zmian twardości na różnych głębokościach możliwe jest spostrzeżenie różnic, które są szczególnie widoczne do głębokości indentacji 0,4 μm – obszar A na rysunku 4.7. Wartości pomiarów indentacji do głębokości 0,4 μm poszczególnych próbek przedstawiono w tabeli 4.3. oraz na rysunku 4.8. (patrz rysunek na s. 73). Natomiast dla głębokości powyżej 0,8 μm – oznaczonej jako strefa B na rysunku 4.7. – krzywe przyjmują kształt zbliżony do poziomego i różnice w wartościach pomiędzy poszczególnymi pomiarami nie posiadają statystycznie istotnych różnic.

Tabela 4.3. Wyniki pomiarów twardości instrumentalnej HIT próbek ze stopu kobaltu, mierzonej do głębokości 0,4 μm

Numer pomiaru	Wartości mikrotwardości HIT [GPa]				Ref.
	$D = 1 \cdot 10^{17}$ N^+/cm^2	$D = 5 \cdot 10^{16}$ N^+/cm^2	$D = 1 \cdot 10^{17}$ Mn^+/cm^2	$D = 5 \cdot 10^{16}$ Mn^+/cm^2	
1	6,92	4,85	5,03	4,91	5,25
2	7,14	5,53	5,75	5,62	5,68
3	7,25	5,73	6,03	5,97	6,09
4	7,33	6,10	6,39	6,27	6,28
5	7,39	6,27	6,63	6,50	6,48
6	7,39	6,31	6,65	6,67	6,54
7	7,51	6,35	6,69	6,78	6,55
8	7,56	6,39	6,71	6,80	6,55
9	7,67	6,41	6,80	6,83	6,63
10	7,67	6,48	6,83	6,84	6,64
11	7,76	6,55	6,90	6,86	6,75
12	7,87	6,59	6,94	6,92	6,77
13	7,94	6,62	7,02	6,93	6,78
14	7,99	6,67	7,05	6,98	6,84
15	8,10	6,75	7,15	7,00	6,94
16	8,12	6,83	7,17	7,02	6,96
17	8,20	6,86	7,18	7,03	7,00
18	8,29	6,89	7,24	7,05	7,03
19	8,31	6,90	7,25	7,05	7,08
20	8,39	6,94	7,26	7,08	7,10
Średnia	7,74	6,40	6,73	6,66	6,60



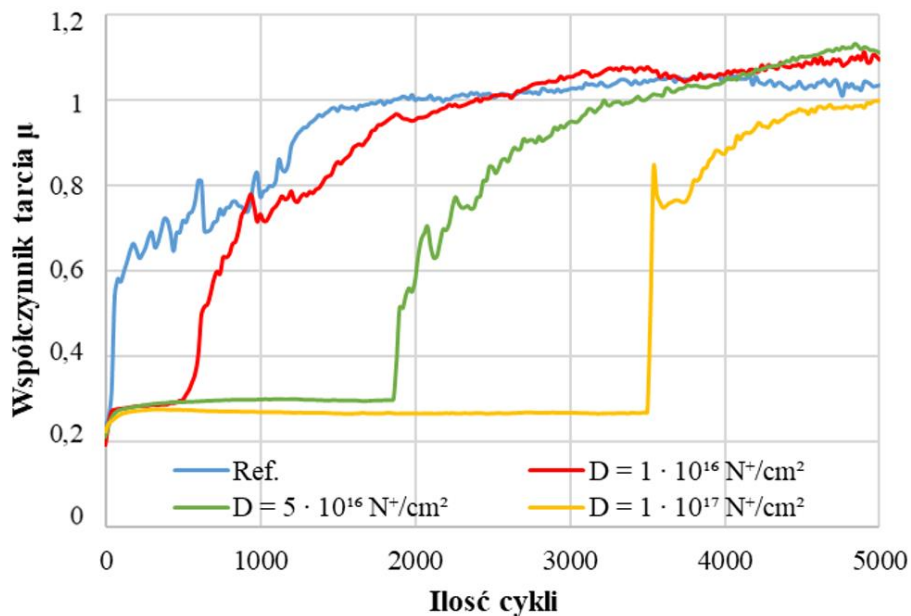
Rysunek 4.8. Wyniki pomiarów twardości instrumentalnej HIT próbek ze stopu kobaltu stellite 6, mierzonej do głębokości 0,4 μm

Do głębokości ok. 0,4 μm twardość HIT próbki implantowanej jonami N^+ z dawką $D = 1 \cdot 10^{17}$ jon/cm² wykazała statystycznie istotną różnicę w porównaniu do twardości pozostałych próbek. Jej wartość jest o ok. 17% większa w stosunku do próbki nieimplantowanej, co wskazuje na pozytywny wpływ implantacji jonów azotu na zmiany twardości warstwy wierzchniej materiału. Wyniki badań tribologicznych stopu kobaltu stellite 6.

Badania tribologiczne miały na celu określenie zmian odporności na zużycie tribologiczne w skutek przeprowadzonej implantacji jonowej. Z uwagi na różne energie implantacji oraz dwa rodzaje implantowanego pierwiastka wyniki zostały przedstawione osobno dla każdego rodzaju implantacji.

4.2.1. Stellite 6 implantowany jonami N^+ z energią $E = 65 \text{ keV}$, badany w warunkach tarcia technicznie suchego

Przeprowadzone testy tribologiczne pozwoliły uzyskać przebiegi współczynnika tarcia dla poszczególnych próbek badawczych, których wyniki przedstawione zostały na rysunku 4.9.



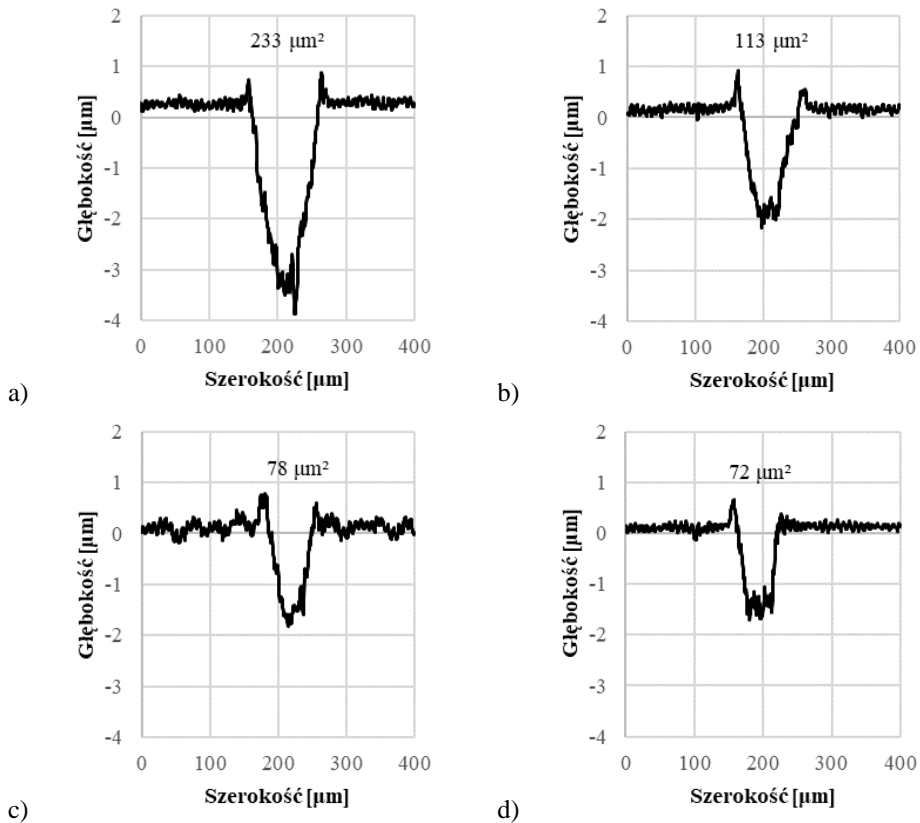
Rysunek 4.9. Przebieg współczynnika tarcia próbek ze stopu kobaltu stellit 6 implantowanych jonami N^+ z energią 65 keV [7]

Analiza przebiegu współczynnika tarcia pozwala stwierdzić, że implantacja jonów N^+ wpływa na zmniejszenie się współczynnika tarcia badanego stopu kobaltu. Zauważalny jest również bezpośredni wpływ zwiększania dozy implantowanych jonów na długość okresu pracy w warunkach obniżonego współczynnika tarcia suchego. Współczynnik tarcia próbki nie poddanej implantacji jonów wzrasta bardzo szybko i osiąga wartość ok. 1,0 już po wykonaniu 1400 obrotów. W przypadku próbki implantowanej najniższą dozą jonów azotu, a więc $D = 1 \cdot 10^{16}$ jon/cm², wartość ta osiągnięta jest dopiero po wykonaniu 2500 cykli. Średnie wartości współczynnika tarcia dla poszczególnych próbek przedstawiono w tabeli 4.4.

Tabela 4.4. Średnia wartość współczynnika tarcia suchego, stopu kobaltu stellit 6 implantowanego jonami N^+ z energią $E = 65$ keV [7]

Doza [jon/cm ²]	Średni współczynnik tarcia				
	po 1000 cykli	po 2000 cykli	po 3000 cykli	po 4000 cykli	po 5000 cykli
0	0,808	0,918	0,956	0,964	0,956
$1 \cdot 10^{16}$	0,634	0,834	0,917	0,953	0,976
$5 \cdot 10^{16}$	0,304	0,603	0,760	0,846	0,903
$1 \cdot 10^{17}$	0,268	0,326	0,548	0,689	0,770

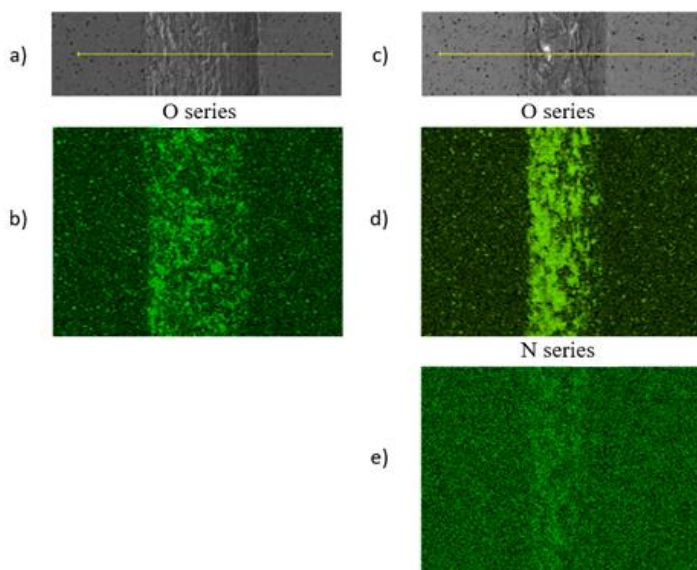
Na podstawie przeprowadzonego pomiaru wyróżnić można dwie charakterystyczne wartości współczynnika tarcia dla stopu kobaltu stellit 6. Współczynnik tarcia warstwy, która została poddana implantacji jonów osiąga wartości poniżej 0,3. W przypadku próbki nie poddanej implantacji jonami N^+ charakterystyczny jest współczynnik tarcia powyżej wartości 1,0 (osiągany po okresie dotarcia). Taka wartość osiągana jest również w przypadku próbek implantowanych, ale dopiero po zużyciu warstwy implantowanej i zagłębieniu się kulki w głąb materiału. Można na tej podstawie wnioskować o faktycznym zasięgu implantacji jonów. Warto również zauważyć, iż granica pomiędzy warstwą wykazującą wpływ implantacji jonów N^+ , a materiałem rdzenia jest bardzo widoczna. Inaczej niż w przypadku innych materiałów poddawanych implantacji jonów azotu, takich jak stal NC10 [10] czy tytan [8].



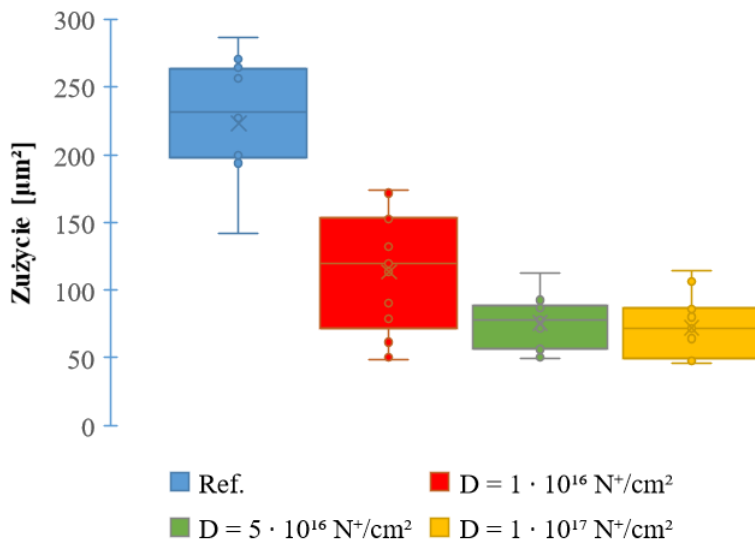
Rysunek 4.10. Profilogramy śladu zużycia próbek ze stopu stellit 6 po teście tribologicznym: a) próbka referencyjna, b) próbka implantowana jonami azotu z dozą $D = 1 \cdot 10^{16}$ jon/cm², c) próbka implantowana jonami azotu z dozą $D = 5 \cdot 10^{16}$ jon/cm², d) próbka implantowana jonami azotu z dozą $D = 1 \cdot 10^{17}$ jon/cm² [7]

W celu określenia zużycia poszczególnych próbek dokonano pomiarów śladu zużycia z wykorzystaniem profilometru stykowego. Wybrane profilogramy z poszczególnych próbek przedstawiono na rysunku 4.10.

Ślady zużycia próbek poddane zostały analizie składu chemicznego metodą EDS, których wyniki przedstawiono na rysunku 4.11. Na ich podstawie można stwierdzić zwiększoną obecność tlenu w śladzie zużycia. Świadczy to o znacznym udziale utleniania materiału w trakcie procesu zużycia. Należy również zaznaczyć, że na dnie śladu zużycia próbki implantowanej jonami azotu z dozą $D = 1 \cdot 10^{17}$ jon/cm² stwierdzono obecność jonów azotu. Porównując to z wynikami pomiarów głębokości tego śladu okazuje się, że głębokość ta niemal 10-krotnie przewyższa zasięg implantowanych jonów. Świadczy to o ich dyfuzji w głąb materiału w trakcie procesu tarcia, co potwierdza występowanie efektu dalekozasięgowego oraz przemawia na korzyść stosowania implantacji jonów w celu zwiększenia odporności na zużycie tribologiczne.



Rysunek 4.11. Wyniki analizy EDS śladów zużycia próbek ze stopu kobaltu stellit 6, próbka referencyjna: a) zdjęcie mikroskopowe śladu zużycia, b) wynik analizy EDS śladu zużycia, próbka implantowana jonami azotu z dozą $D = 1 \cdot 10^{17}$ jon/cm², c) zdjęcie mikroskopowe śladu zużycia, d) analiza EDS określająca występowanie atomów tlenu na powierzchni próbki oraz w śladzie zużycia, e) analiza EDS określająca występowanie atomów azotu na powierzchni oraz w śladzie zużycia [7]



Rysunek 4.12. Mediana zużycia próbek ze stopu kobaltu stellit 6 implantowanego jonami N^+ z energią $E = 65$ keV, badanych w warunkach tarcia technicznie suchego [7]

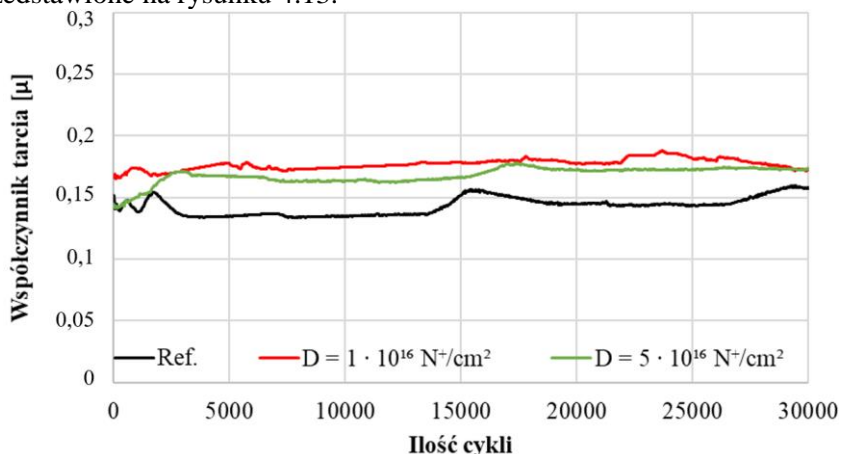
Tabela 4.5. Wyniki pomiarów zużycia próbek ze stopu stellit 6 implantowanych jonami N^+ z energią $E = 65$ keV, badanych w warunkach tarcia technicznie suchego [7]

Numer pomiaru	Zużycie próbki [μm^2]			
	Ref.	$D = 1 \cdot 10^{16}$ N^+/cm^2	$D = 5 \cdot 10^{16}$ N^+/cm^2	$D = 1 \cdot 10^{17}$ N^+/cm^2
1	232,73	48,36	89,64	45,73
2	195,55	50,52	93,63	48,20
3	193,84	119,84	71,89	66,35
4	231,61	133,17	49,58	64,11
5	264,62	132,19	52,39	74,72
6	270,48	156,62	50,42	80,10
7	227,43	152,59	56,19	90,28
8	230,81	171,54	56,81	113,90
9	141,88	173,71	74,95	106,29
10	88,72	153,77	83,20	87,50
11	199,69	113,49	112,66	71,92
12	265,33	90,44	92,64	86,11
13	256,35	64,80	86,91	47,92
14	261,74	78,73	78,01	50,29
15	286,47	61,39	87,60	49,49
Średnia	223,15	113,41	75,77	72,19

Analiza rysunku 4.12. oraz tabeli 4.5 przedstawiających wyniki pomiarów śladów zużycia próbek pozwala stwierdzić, że implantacja jonów N^+ wpłynęła na znaczne obniżenie się zużycia tribologicznego stopu stellite 6 w warunkach tarcia technicznie suchego w porównaniu do próbki referencyjnej. Na podstawie testu Kruskala-Wallisa można stwierdzić, że różnice te są istotne statystycznie. Dawka $D = 1 \cdot 10^{16}$ jon/cm² obniżyła średnie zużycie o połowę, natomiast w przypadku dawek $D = 5 \cdot 10^{16}$ jon/cm² oraz $D = 1 \cdot 10^{17}$ jon/cm² zużycie wynosiło odpowiednio 33% i 31% w stosunku do zużycia próbki nieimplantowanej. Porównując wpływ zwiększania dawki implantowanych jonów można stwierdzić, że zwiększanie dozy implantacji o kolejne rzędy wielkości nie ma znaczącego wpływu na dalsze obniżenie się zużycia tribologicznego. Różnice w zużyciu pomiędzy poszczególnymi próbkami poddanymi implantacji nie są statystycznie istotne.

4.2.2. Stellite 6 implantowany jonami N^+ z energią $E = 65$ keV, badany w atmosferze benzyny bezołowiowej 95-oktanowej

W celu sprawdzenia oddziaływania implantacji jonów azotu na odporność warstwy wierzchniej stellite 6 na zużycie tribologiczne w obecności środka smarnego postanowiono przeprowadzić badania tribologiczne w obecności benzyny bezołowiowej 95-oktanowej. Została ona wybrana z uwagi na fakt, że zawory silnikowe napawane stellite nie pracują w warunkach tarcia zupełnie suchego, zwłaszcza w silnikach o zapłonie iskrowym z wtryskiem pośrednim, na przylgniach zaworów dolotowych osiada paliwo w postaci wspomnianej benzyny. W wyniku przeprowadzonego testu otrzymano przebiegi współczynnika tarcia przedstawione na rysunku 4.13.



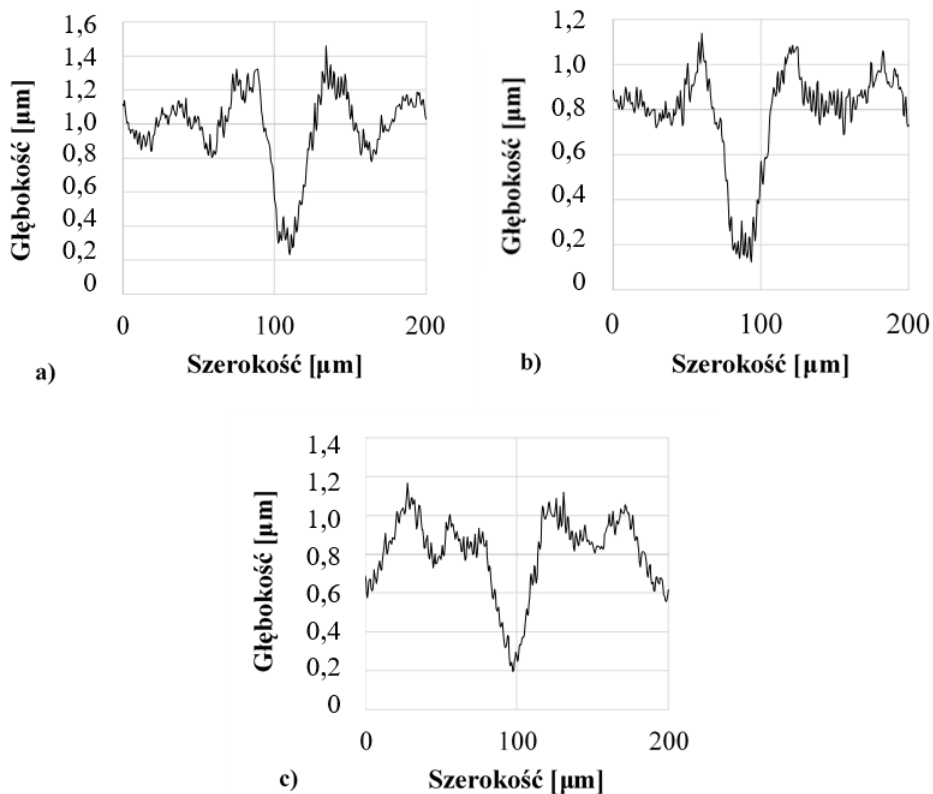
Rysunek 4.13. Przebieg współczynnika tarcia próbek ze stopu kobaltu badanych w atmosferze benzyny bezołowiowej 95-oktanowej [45]

Analiza uzyskanych wartości współczynnika tarcia pozwala stwierdzić, że w skutek implantacji jonów azotu nieznacznie wzrosła wartość współczynnika tarcia w stosunku do próbki nieimplantowanej. Może być to spowodowane temperaturą węzła tarcia, obniżoną w wyniku obecności benzyny w porównaniu do temperatury obecnej w warunkach tarcia technicznie suchego. Podkreślić należy, że testy przeprowadzane były w temperaturze pokojowej. Obniżenie temperatury węzła tarcia mogło wpłynąć na spowolnienie dyfuzji implantowanych jonów, dlatego skutki ich oddziaływania ograniczone były jedynie do pierwotnej głębokości implantacji zmniejszając długozasięgowe efekty implantacji jonów. Należy jednak podkreślić, że różnice w wartościach współczynnika tarcia pomiędzy poszczególnymi próbkami są nieznaczne, co ma niewielki wpływ na pogorszenie się odporności na zużycie tribologiczne. Widoczne jest to również w wartościach średniego zużycia poszczególnych próbek, gdzie nie wykazano statystycznie istotnych różnic w ich zużyciu (tabela 4.4), jak to miało miejsce w przypadku próbek badanych w warunkach tarcia technicznie suchego. Biorąc więc pod uwagę warunki pracy newralgicznych części maszyn, jak np. zawory silnikowe, które pracują w warunkach tarcia granicznego, implantacja jonów azotu ma uzasadnienie, gdyż nie pogarsza odporności na zużycie w warunkach tarcia mokrego, natomiast znacząco poprawia odporność na zużycie w sytuacji, kiedy dojdzie do pojawienia się tarcia suchego. Należy także wziąć pod uwagę pozostałe cechy środowiska pracy w jakich wykorzystywane są stopy kobaltu, a przede wszystkim wysoką temperaturę, która to jest często główną przyczyną uszkodzeń i stawia ona wykorzystanie stopów kobaltu ponad inne dostępne materiały. W przypadku implantacji jonowej wysoka temperatura może okazać się zbawienna w kontekście zauważalnych skutków jej zastosowania z uwagi na aktywację procesów dyfuzji. Także w naturalnym środowisku pracy, również w warunkach obecności środka smarnego dalekozasięgowy wpływ implantacji jonów może zostać zauważony, przez co wydłuży się czas niezawodnej pracy elementu poddanego implantacji jonowej.

Tabela 4.6 Średnie zużycie stopu kobaltu stellit 6 uzyskanego w skutek testu tribologicznego prowadzone w atmosferze benzyny bezołowiowej 95-oktanowej [45]

Próbka	Zużycie śr.	Odchylenie standardowe	Błąd standardowy
Ref.	11,90	2,30	0,12
$D = 1 \cdot 10^{16} \text{ N}^+/\text{cm}^2$	13,18	3,39	0,23
$D = 5 \cdot 10^{16} \text{ N}^+/\text{cm}^2$	12,72	4,97	0,29

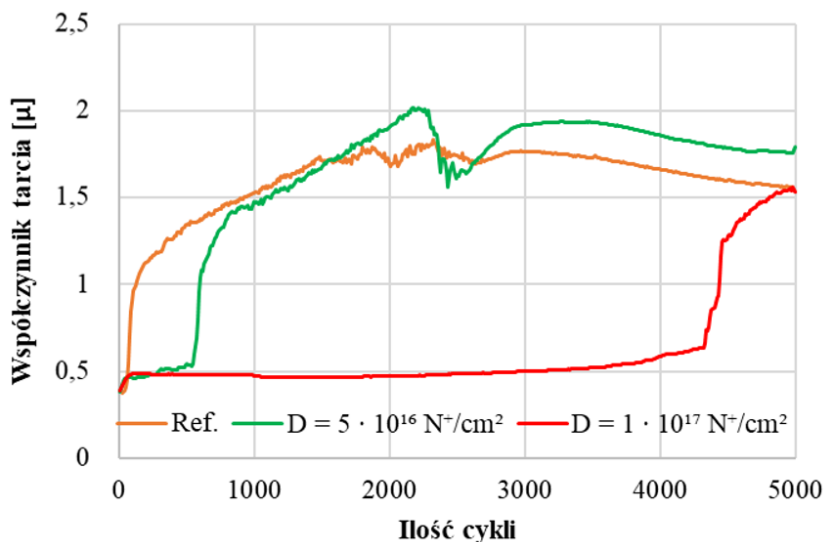
Obserwacja powstałych śladów zużycia również nie pozwala zauważyć znaczących różnic w ich kształcie. Reprezentatywne profilogramy śladów zużycia badanych próbek przedstawiono na rysunku 4.14. (patrz rys. na s. 81).



Rysunek 4.14. Profilogramy śladów zużycia próbek wykonanych ze stopu stellit 6, badanych w atmosferze benzyny bezołowiowej 95-oktanowej:
 a) próbka nieimplantowana, b) próbka implantowana dawką $D = 1 \cdot 10^{16} \text{ N}^+/\text{cm}^2$,
 c) próbka implantowana dawką $D = 5 \cdot 10^{16} \text{ N}^+/\text{cm}^2$ [45]

4.2.3. Stelit 6 implantowany jonami N^+ z energią $E = 120 \text{ keV}$

Testy tribologiczne próbek ze stopu stellit 6 implantowanego jonami N^+ z energią implantacji zwiększoną do 120 keV oraz dozami $D = 5 \cdot 10^{16} \text{ jon}/\text{cm}^2$ oraz $D = 1 \cdot 10^{17} \text{ jon}/\text{cm}^2$ przeprowadzono w takich samych warunkach jak w przypadku próbek implantowanych z energią 65 keV. Test miał wykazać, czy zwiększenie energii implantacji wpłynie na poprawę odporności na zużycie tribologiczne stopu kobaltu. Uzyskano krzywe przebiegów współczynnika tarcia przedstawione na rysunku 4.15.

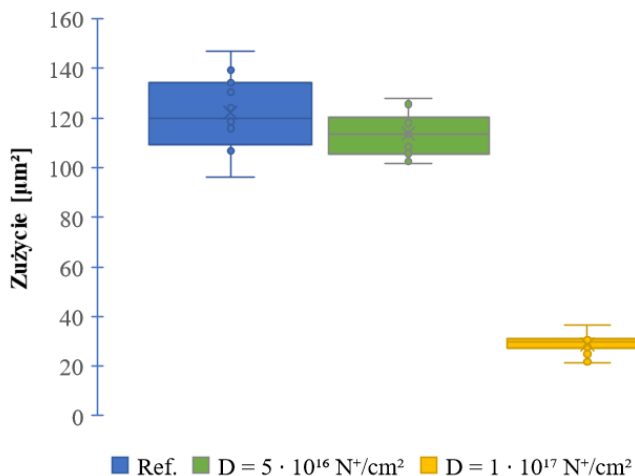


Rysunek 4.15. Przebieg współczynnika tarcia próbek ze stopu kobaltu stellit 6 implantowanych jonami N^+ z energią 120 keV [9]

Podobnie jak poprzednio współczynnik tarcia próbki nieimplantowanej wzrasta bardzo szybko, chwilę po rozpoczęciu testu. Świadczy to o jednorodności przygotowanych próbek i powtarzalności wyników. Relatywnie szybko w odniesieniu do poprzednich wartości, wzrasta współczynnik tarcia próbki implantowanej z dawką $5 \cdot 10^{16} N^+/cm^2$. W przypadku największej dawki implantowanych jonów uzyskano wydłużenie się okresu pracy pary tarczej do ok. 4300 obrotów w warunkach obniżonego współczynnika tarcia. Średnie wartości współczynnika tarcia w poszczególnych etapach testu przedstawia tabela 4.7.

Tabela 4.7. Średnie wartości współczynnika tarcia próbek ze stopu stellit 6 implantowanych jonami N^+ z energią 120 keV [9]

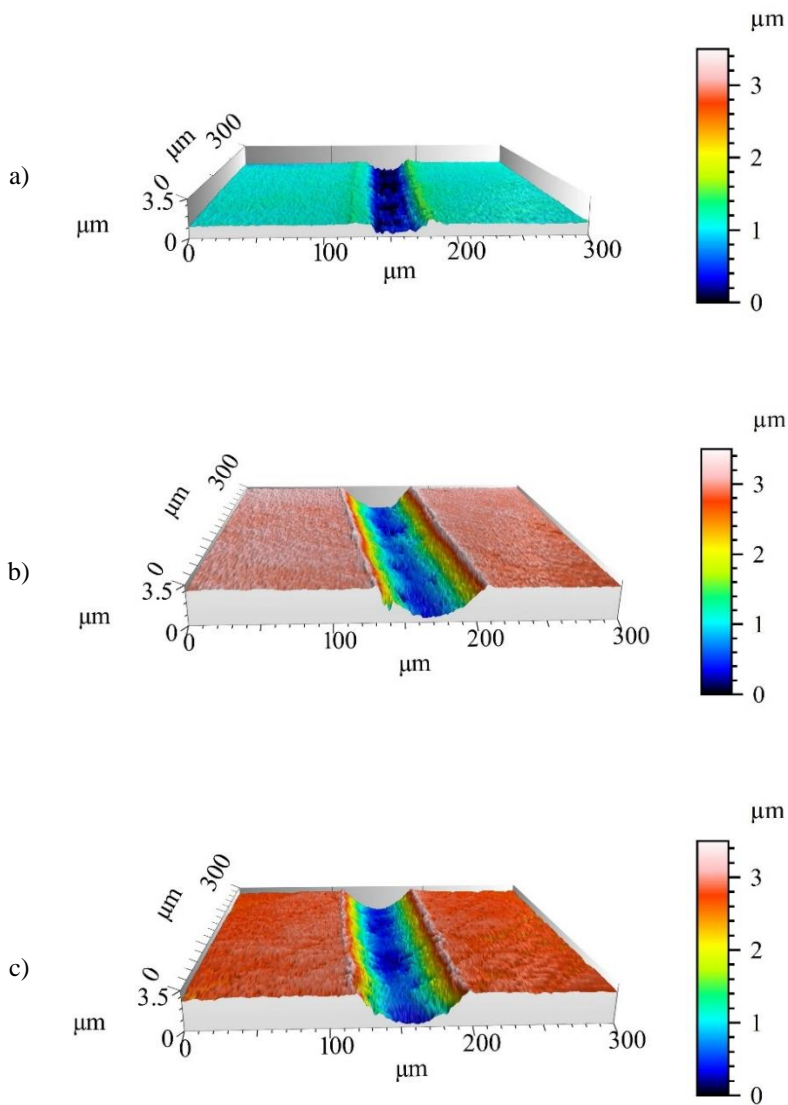
Doza [jon/cm^2]	Średni współczynnik tarcia				
	po 1000 cykli	po 2000 cykli	po 3000 cykli	po 4000 cykli	po 5000 cykli
Ref.	1,248	1,464	1,558	1,600	1,601
$5 \cdot 10^{16}$	0,842	1,261	1,451	1,568	1,613
$1 \cdot 10^{17}$	0,479	0,473	0,476	0,488	0,606



Rysunek 4.16. Mediana zużycia próbek ze stopu kobaltu stellite 6 implantowanego jonami N^+ z energią $E = 120$ keV, badanych w warunkach tarcia technicznie suchego [9]

Tabela 4.8. Zużycie próbek ze stopu kobaltu stellite 6 implantowanego jonami N^+ z energią $E = 120$ keV, badanych w warunkach tarcia technicznie suchego

Numer pomiaru	Zużycie próbki [μm^2]		
	Ref.	$D = 1 \cdot 10^{17} N^+/cm^2$	$D = 5 \cdot 10^{16} N^+/cm^2$
1	96,01	21,48	101,54
2	106,81	21,73	102,37
3	108,25	24,96	104,27
4	109,11	27,21	105,64
5	115,82	27,64	108,53
6	118,70	27,87	110,32
7	119,67	29,84	113,45
8	123,97	30,40	114,36
9	130,31	30,81	117,93
10	134,16	31,20	120,39
11	139,26	31,58	125,59
12	139,96	32,06	127,31
13	146,76	36,47	127,98
Średnia	122,22	28,71	113,82

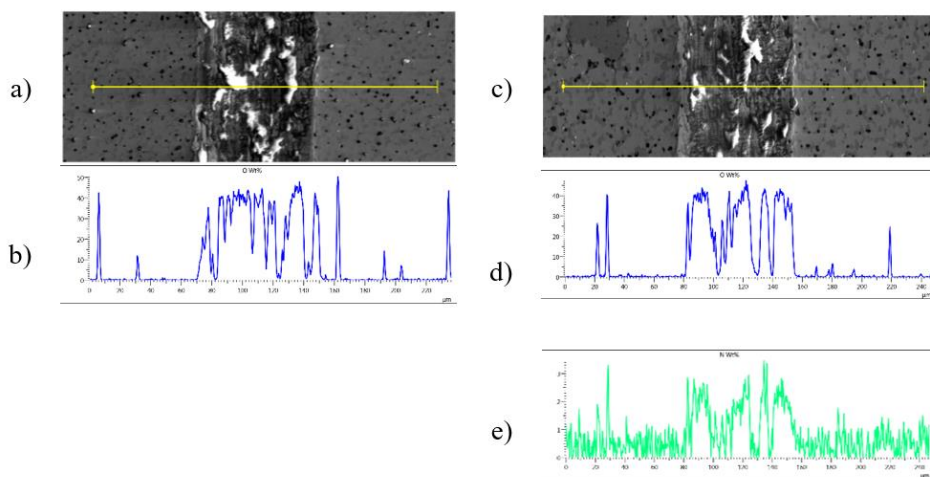


Rysunek 4.17. Przestrzenny widok śladów zużycia próbek ze stopu kobaltu stellit 6 implantowanych jonami azotu z energią 120 keV oraz dozą: a) $1 \cdot 10^{17}$ jon/cm², b) $5 \cdot 10^{16}$ jon/cm² oraz c) próbka referencyjna

Analiza mediany zużycia próbek przedstawionej na rysunku 4.16. (patrz rys. 4.16. na s. 83) oraz wartości zużycia wykazanych w tabeli 4.8 wskazuje na zauważalny spadek zużycia tribologicznego stopu kobaltu w skutek implantacji jonów N⁺ z dozą $1 \cdot 10^{17}$ jon/cm². Może to być bezpośrednio związane z niską

wartością współczynnika tarcia tej próbki utrzymującą się przez przeważającą część trwania testu. W przypadku dozy $5 \cdot 10^{16} \text{ N}^+/\text{cm}^2$ widoczne jest zmniejszenie się mediany zużycia, jednak różnice w porównaniu do próbki referencyjnej nie są istotne statystycznie. Powstałe wskutek testu ślady zużycia próbek przedstawione zostały na rysunku 4.17.

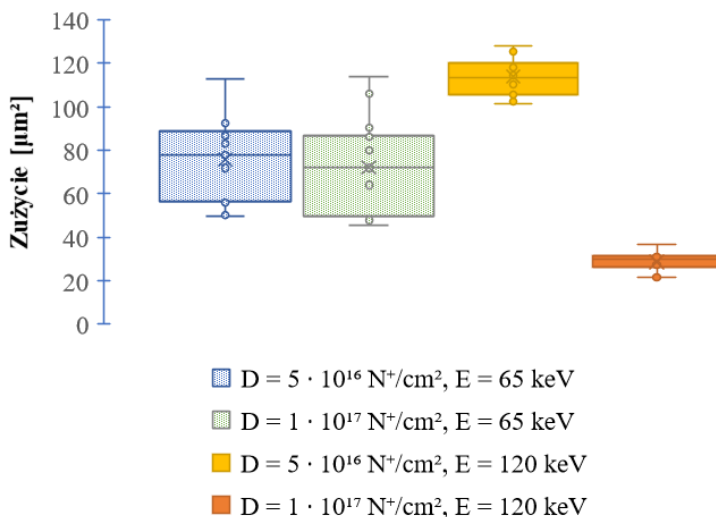
Obszar zużycia próbki został poddany badaniom składu chemicznego metodą EDS. Przedstawione na rysunku 4.18 wyniki analizy wskazują na znaczne utlenienie śladu zużycia zarówno próbki referencyjnej, jak i próbki poddanej implantacji jonów azotu z dozą $5 \cdot 10^{16} \text{ N}^+/\text{cm}^2$. Wynika z tego, że implantacja jonów azotu nie wpływa na poprawę właściwości przeciwutleniających w węzle tarcia. Analizując rozkład jonów azotu w śladzie zużycia należałoby się spodziewać, że nie będą one w nim występować, biorąc pod uwagę głębokość tego śladu, który wynosił ok. $3,0 \mu\text{m}$ oraz zasięg implantowanych jonów wynoszący $0,23 \mu\text{m}$. Jednak atomy azotu są obecne nawet na dnie śladu zużycia. Wskazuje to na ich przemieszczanie się w głąb próbki w skutek dyfuzji, spotęgowanej lokalnym wzrostem temperatury w węzle tarcia, jak również w skutek oddziaływania sił międzycząsteczkowych powodujących przeszczepianie atomów azotu z drobin produktów zużycia, które nie były usuwane z węzła tarcia.



Rysunek 4.18. Wyniki analizy EDS śladów zużycia próbek ze stopu kobaltu stellit 6: a) ślad zużycia próbki referencyjnej, b) rozkład atomów tlenu wzdłuż linii skanowania próbki referencyjnej, c) ślad zużycia próbki implantowanej dozą $5 \cdot 10^{16} \text{ N}^+/\text{cm}^2$, d) rozkład atomów tlenu wzdłuż linii skanowania próbki implantowanej, e) rozkład atomów azotu wzdłuż linii skanowania próbki implantowanej [9]

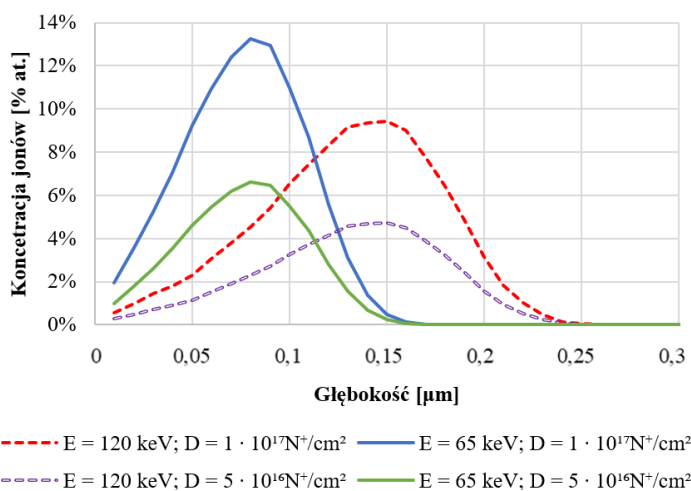
Analizując wpływ zwiększenia energii implantacji jonów N^+ na wartości zużycia próbek ze stopu kobaltu można stwierdzić, że możliwe jest poprawienie odporności na zużycie tribologiczne poprzez zwiększenie energii implantacji.

Porównując wyniki zużycia próbek implantowanych jonami N^+ z dozą $1 \cdot 10^{17}$ jon/cm² zauważalny jest dwukrotny spadek wartości zużycia, wywołany zwiększeniem energii implantowanych jonów, co widoczne jest na rysunku 4.19. Wzrost zużycia próbki implantowanej dozą $5 \cdot 10^{16}$ N^+ /cm² może być związany z szybkim wzrostem współczynnika tarcia.



Rysunek 4.19. Mediana zużycia próbek ze stopu kobaltu stellit 6 implantowanego jonami N^+ z energią $E = 65$ keV oraz $E = 120$ keV, badanych w warunkach tarcia technicznie suchego [7], [9]

Przypadek próbki implantowanej jonami azotu z dozą $5 \cdot 10^{16}$ N^+ /cm² wskazuje na brak jest jednoznacznego wpływu zwiększenia energii implantacji na poprawę właściwości tribologicznych. Wyjaśnia to charakterystyka przedstawiona na rysunku 4.20. W przypadku implantacji jonów z energią 65 keV zarówno doza $5 \cdot 10^{16}$ N^+ /cm² jak i $1 \cdot 10^{17}$ N^+ /cm² wpłynęła na zmniejszenie się zużycia tribologicznego próbek, w stosunku do próbki nieimplantowanej. Może to wynikać z relatywnie dużej koncentracji jonów azotu w strukturze materiału w stosunku do wartości uzyskanych po implantacji jonów z energią 120 keV. Zwiększenie energii implantacji powoduje „spłaszczenie” jej profilu, a więc zwiększenie głębokości implantowanych jonów, kosztem ich koncentracji na różnych głębokościach. W przypadku implantacji jonów azotu z dozą $5 \cdot 10^{16}$ N^+ /cm² oraz energią 120 keV maksymalna wartość stężenia jonów nie przekracza 5%. Próbka ta prezentowała najgorsze właściwości tribologiczne spośród próbek poddanych implantacji, które nieznacznie tylko różniły się od wartości uzyskanych w trakcie badania próbki nieimplantowanej. Pozwala to na wysnucie wniosku, iż dla poprawienia odporności stopu kobaltu stellit 6 na zużycie tribologiczne ważniejsze od zwiększania zasięgu implantowanych jonów jest zwiększanie ich stężenia.



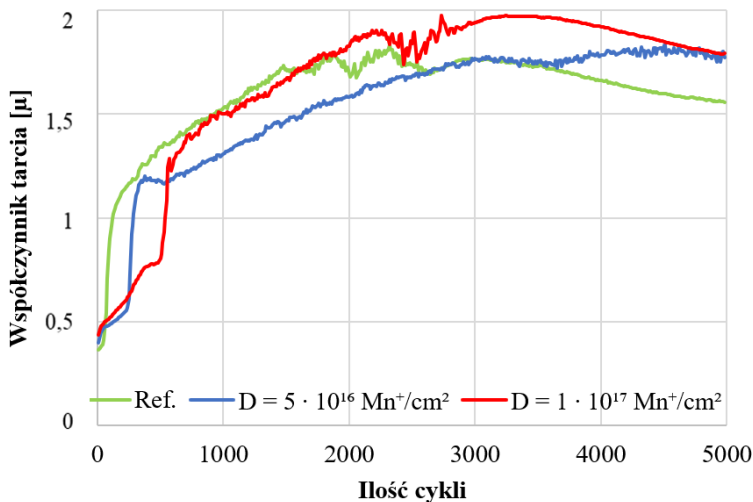
Rysunek 4.20. Wyniki symulacji SRIM przedstawiającej profil implantacji jonów azotu w strukturę stopu kobaltu stellite 6 z różnymi wartościami dozy oraz energii implantowanych jonów [7], [9]

4.2.4. Stellite 6 implantowany jonami Mn⁺ z energią E = 175 keV

Badania określające wpływ implantacji jonów Mn⁺ na zmiany właściwości tribologicznych przeprowadzone były w analogiczny sposób jak w przypadku próbek implantowanych jonami N⁺. W wyniku przeprowadzonego eksperymentu uzyskano przebieg współczynnika tarcia, przedstawiony na rysunku 4.21. Ich analiza wskazuje, że wartość współczynnika tarcia próbek poddanych implantacji jonów manganu wzrasta znacznie szybciej, niż w przypadku próbek implantowanych jonami azotu. Wzrost wartości współczynnika tarcia implantowanych próbek następuje później niż w przypadku próbki nieimplantowanej, jednak nie jest on tak przesunięty w czasie jak w przypadku próbek implantowanych jonami azotu. Średnie wartości współczynnika tarcia przedstawia tabela 4.9.

Tabela 4.9. Średnie wartości współczynnika tarcia próbek ze stopu stellite 6 implantowanych jonami Mn⁺ z energią 175 keV [44]

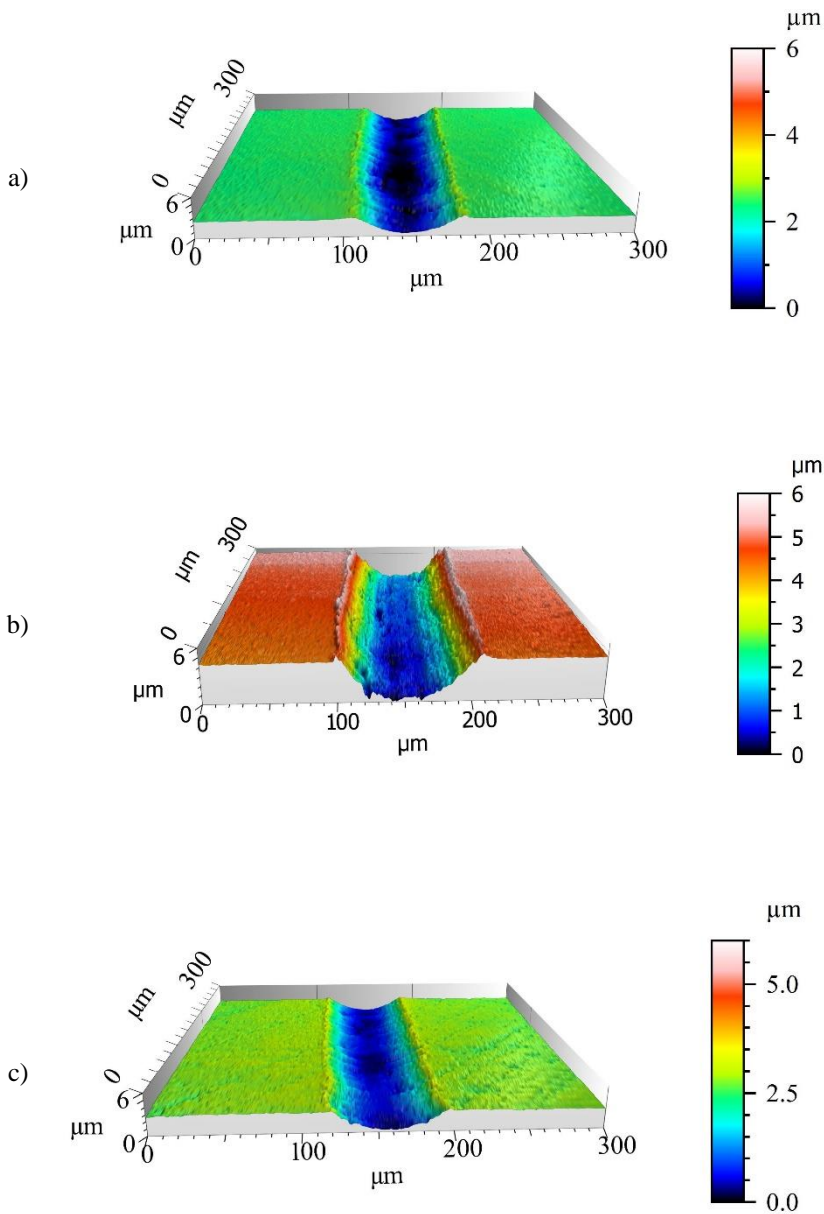
Doza [jon/cm ²]	Średni współczynnik tarcia				
	po 1000 cykli	po 2000 cykli	po 3000 cykli	po 4000 cykli	po 5000 cykli
Ref.	1,248	1,464	1,558	1,600	1,601
5 · 10 ¹⁶	1,024	1,243	1,389	1,482	1,545
1 · 10 ¹⁷	0,994	1,329	1,511	1,623	1,669



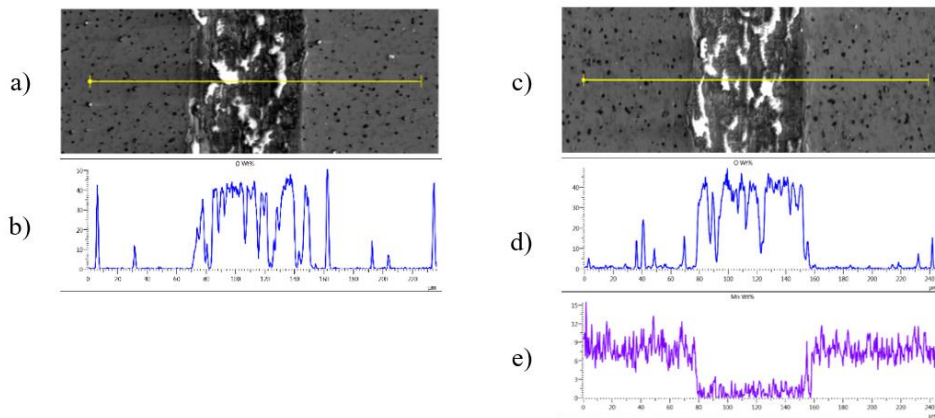
Rysunek 4.21. Przebieg współczynnika tarcia próbek ze stopu kobaltu stellit 6 implantowanych jonami Mn⁺ z energią 175 keV [9], [44]

Powstały w wyniku testu ślad zużycia poddany został pomiarom profilometrycznym i przedstawiony jest na rysunku 4.22. Obrazuje on jak duże jest zużycie próbki implantowanej jonami manganu z dawką $D = 5 \cdot 10^{16}$ jon/cm². Znaczna ilość materiału, który zebrał się na krawędziach śladu zużycia sugeruje, że granica plastyczności warstwy wierzchniej uległa zmniejszeniu, a materiał w skutek uplastycznienia utworzył charakterystyczną wypływkę.

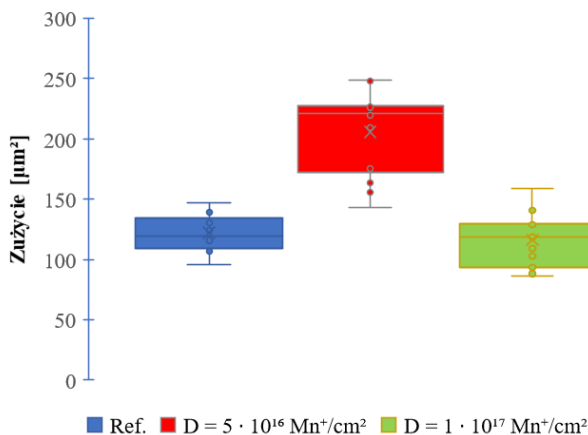
Ślad zużycia próbki implantowanej jonami Mn z dawką $1 \cdot 10^{17}$ jon/cm² poddany został badaniu na obecność atomów tlenu oraz manganu. Analiza wyników przedstawionych na rysunku 4.23 (patrz rys. na s. 89) pozwala stwierdzić, że również w tym przypadku występowało zjawisko silnego utleniania próbki w miejscu zużycia, podobnie jak to miało miejsce w przypadku próbki implantowanej jonami azotu. Inaczej wygląda natomiast profil rozkładu atomów manganu. Atomy te nie występują w śladzie zużycia. Wskazuje to na znacznie ograniczoną dyfuzję jonów manganu w strukturze stopu kobaltu stellit 6. Może być to związane z wartością promienia atomowego manganu, który jest niemal 2,5-krotnie większy niż promień atomowy azotu. Oznacza to, że zjawisko długozasięgowego efektu implantacji jonów manganu może być ograniczone.



Rysunek 4.22. Przestrzenny widok śladów zużycia próbek ze stopu kobaltu stellit 6 implantowanych jonami manganu z energią 175 keV oraz dozą: a) $1 \cdot 10^{17}$ jon/cm², b) $5 \cdot 10^{16}$ jon/cm² oraz c) próbka referencyjna [9]



Rysunek 4.23. Wyniki analizy EDS śladów zużycia próbek ze stopu kobaltu stellit 6: a) ślad zużycia próbki referencyjnej, b) rozkład atomów tlenu wzdłuż linii skanowania próbki referencyjnej, c) ślad zużycia próbki implantowanej dozą $1 \cdot 10^{17}$ Mn/cm², d) rozkład atomów tlenu wzdłuż linii skanowania próbki implantowanej, e) rozkład atomów azotu wzdłuż linii skanowania próbki implantowanej [9]



Rysunek 4.24. Mediana zużycia próbek ze stopu stellit 6 implantowanych jonami manganu z energią $E = 175$ keV z zachowaniem tarcia technicznie suchego [44]

Obserwacja rysunku 4.24. oraz wyników przedstawionych w tabeli 4.10 pozwala stwierdzić, że implantacja jonów Mn^+ nie wpływa na poprawę odporności na zużycie tribologiczne stopu stellit 6. Stwierdzono wręcz statystycznie istotny wzrost zużycia tribologicznego po przeprowadzeniu implantacji z dozą $5 \cdot 10^{16}$ Mn⁺/cm². Może to wynikać z dużej liczby uszkodzeń radiacyjnych powstałych w skutek implantacji, które wpłynęły na przyspieszenie zużycia tribologicznego.

Tabela 4.10. Zużycie próbek ze stopu stelli 6 implantowanych jonami manganu z energią $E = 175 \text{ keV}$ z zachowaniem tarcia technicznie suchego [9]

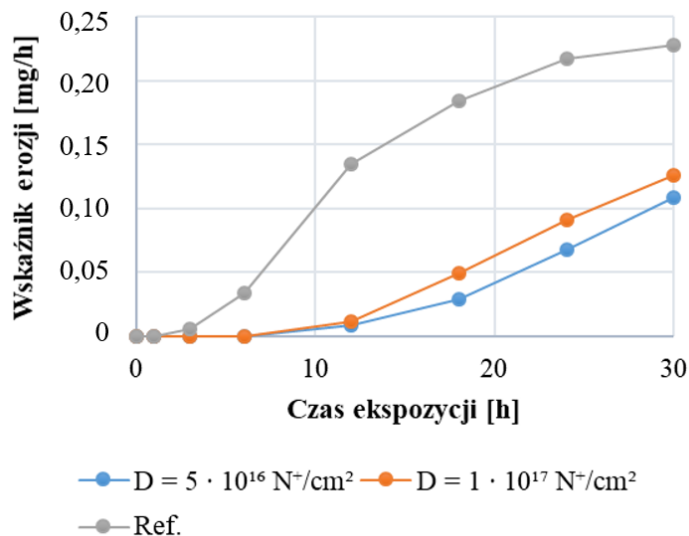
Numer pomiaru	Zużycie próbki [μm^2]		
	Ref.	$D = 1 \cdot 10^{17} \text{ Mn}^+/\text{cm}^2$	$D = 5 \cdot 10^{16} \text{ Mn}^+/\text{cm}^2$
1	96,01	85,84	143,10
2	106,81	88,16	155,84
3	108,25	89,47	163,55
4	109,11	93,59	175,61
5	115,82	102,70	209,50
6	118,70	109,27	219,59
7	119,67	118,73	222,42
8	123,97	121,80	226,30
9	130,31	128,77	226,95
10	134,16	129,70	230,15
11	139,26	140,46	247,79
12	139,96	142,53	248,50
13	146,76	158,78	204,80
Średnia	122,22	116,14	205,70

4.3. Wyniki badań odporności na erozję kawitacyjną

W wyniku przeprowadzonych badań powierzchnia badanych próbek uległa degradacji w skutek działania erozji kawitacyjnej. Erozja ta miała jednak różny stopień dla poszczególnych próbek. Podsumowanie wyników badań kawitacyjnych przedstawia tabela 4.7. Ich obserwacja pozwala stwierdzić, że implantacja jonów azotu trzykrotnie wydłużyła okres inkubacji próbki poddanej erozji kawitacyjnej. Uzyskano również niemal dwukrotne zmniejszenie się głębokości erozji. Przebieg zmian zachodzących na powierzchni próbek w określonych etapach testu przedstawiono na rysunku 4.25. (patrz rys. na s. 92).

Tabela 4.11. Wyniki badań odporności na erozję kawitacyjną próbek ze stopu stelli 6

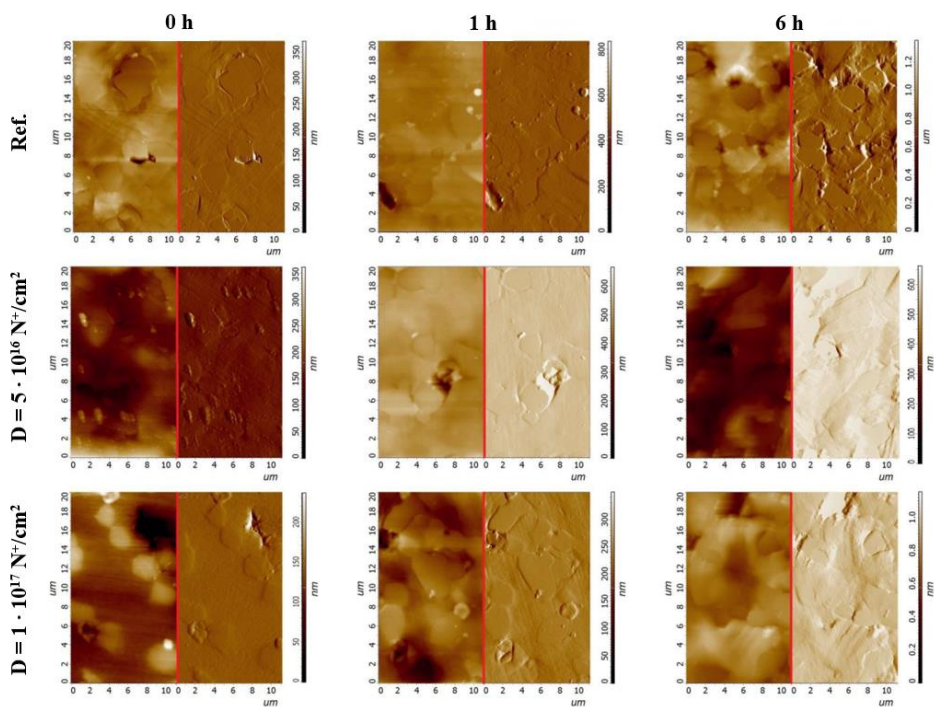
Próbka	Czas inkubacji [h]	Skumulowany wskaźnik erozji [mg/h]	Średnia maksymalna głębokość erozji [μm]
Referencyjna	2,0	0,23	15,26
$D = 5 \cdot 10^{16} \text{ N}^+/\text{cm}^2$	6,0	0,11	7,29
$D = 1 \cdot 10^{17} \text{ N}^+/\text{cm}^2$	6,0	0,13	8,43



Rysunek 4.25. Skumulowane przebiegi wskaźnika erozji poszczególnych próbek wykonanych ze stopu stellite 6 [98]

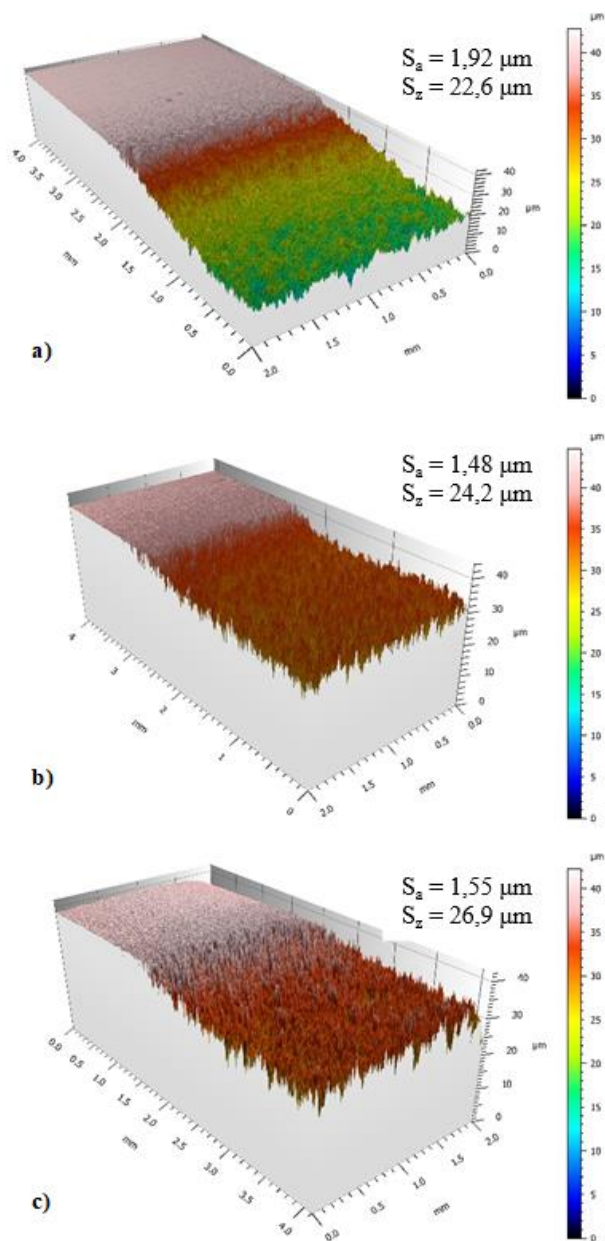
Próbki poddano również pomiarom chropowatości powierzchni, których wyniki przedstawiono na rysunku 4.26. Na ich podstawie można stwierdzić, że zmiany morfologii powierzchni, jak również kształtowanie się parametrów chropowatości S_a i S_z , dobrze korelują z wynikami erozji kawitacyjnej podanymi na rysunku 4.25.

Analiza porównawcza obrazów wysokości z obrazami ugięcia przedstawionych na rysunku 4.26. wyjaśnia rozwój morfologii powierzchni stopu stellite 6 i tłumaczy zależne od czasu zachowanie się struktury kobaltowej spowodowane obciążeniami kawitacyjnymi. Nieimplantowana mikrostruktura próbki referencyjnej jest zdominowana przez fazę hcp, która ma wyższą energię SFE niż fcc, przez co obniża zdolność do hartowania roboczego i wpływa na odrywanie osnowy w fazach przejściowych węgiel/roztwór stały. W konsekwencji, z powodu obciążeń kawitacyjnych, powierzchnia próbki referencyjnej wykazuje większą chropowatość niż próbki implantowane. Powierzchnie poddane obróbce azotem próbek (bogate w fcc) są mniej podatne na kawitację i w rezultacie mają mniejszą chropowatość. Wiadomo, że struktura hcp ma mniejszą zdolność do hartowania i jest zwykle twardsza niż struktura krystaliczna fcc. Struktura fcc jest metastabilna w temperaturze pokojowej i może ulec przemianom w hcp w wyniku przemiany indukowanej odkształceniem, na skutek kawitacji. Przemiana fazowa zużywa energię generowaną przez kawitację dla fazy fcc \rightarrow hcp i efektywnie zmniejsza uszkodzenia powierzchni.



Rysunek 4.26. Rozwój morfologii powierzchni próbek ze stopu stellit 6 poddanych implantacji jonowej [98]

Analiza porównawcza parametrów chropowatości w początkowej fazie erozji wykazała, że próbki poddane działaniu jonów wykazują mniejszą szybkość degradacji powierzchni. Natomiast pod koniec okresu inkubacji, próbka implantowana dozą $5 \cdot 10^{16}$ jon/cm² uzyskuje najniższą chropowatość. Poza tym, po 30 h chropowatość nieimplantowanej próbki ma wyższe wartości $S_a = 1,92 \mu\text{m}$ i niższe $S_z = 22,6 \mu\text{m}$ niż oszacowane dla implantowanych azotem dozą $5 \cdot 10^{16}$ jon/cm² ($S_a = 1,48 \mu\text{m}$, $S_z = 24,2 \mu\text{m}$) i $1 \cdot 10^{17}$ jon/cm² ($S_a = 1,55 \mu\text{m}$, $S_z = 26,9 \mu\text{m}$). Wydaje się, że parametr średniej arytmetycznej wysokości (S_a) dobrze oddaje rzędowość uszkodzenia próbki, natomiast wysokość maksymalna (S_z) dostarcza informacji o mechanizmie uszkodzenia, ponieważ odnosi się do sumy maksymalnej wysokości piku chropowatości i maksymalnej głębokości doliny. Po 30 h badań kawitacyjnych, próbka nieimplantowana wykazuje przyspieszone stadium erozji i wysoką szybkość usuwania materiału w porównaniu do próbek implantowanych. Próbki implantowane osiągają po teście mniej rozwinięte stadium erozji kawitacyjnej, spowodowanej raczej powstawaniem wżerów i kraterów (wzrost S_z) aniżeli usuwaniem materiału w trybie równomiernym. Wynika z tego niższa średnia wartość chropowatości (S_a), co tłumaczy się mniejszym zaawansowaniem usuwania materiału z powierzchni badanych próbek.



Rysunek 4.27. Zmiany chropowatości powierzchni próbek z widocznym obszarem poddanym erozji kawitacyjnej oraz obszarem poza jej oddziaływaniem:
 a) próbka referencyjna, b) próbka implantowana z dawką $D = 5 \cdot 10^{16} \text{ N}^+/\text{cm}^2$,
 c) próbka implantowana z dawką $D = 1 \cdot 10^{17} \text{ N}^+/\text{cm}^2$

5. Wnioski końcowe

Przeprowadzone studia literaturowe, a także wykonane badania materiałów i elementów poddanych implantacji jonowej, pozwoliły na określenie jej wpływu na właściwości mechaniczne ich warstwy wierzchniej. W skutek przeprowadzonych badań, którym poddane zostały próbki wykonane ze stopu kobaltu stellit 6, określono zmiany jego właściwości mechanicznych, tym samym zrealizowany został naukowy cel pracy. Wnioski poznawcze są następujące:

1. Implantacja jonów azotu z energią 65 keV w strukturę stopu kobaltu stellit 6, powoduje znaczne obniżenie współczynnika tarcia oraz zużycia tribologicznego tego stopu w warunkach tarcia technicznie suchego.
2. Zwiększanie dozy implantacji jonów azotu w zakresie od $1 \cdot 10^{16}$ do $1 \cdot 10^{17}$ jon/cm², implantowanych z energią 65 keV i 120 keV w strukturę stopu kobaltu stellit 6 obniża zużycie podczas testu tribologicznego.
3. Z punktu widzenia poprawy odporności stopu kobaltu stellit 6 na zużycie tribologiczne większe znaczenie ma koncentracja atomów, aniżeli ich zasięg w strukturze materiału.
4. Obecność jonów azotu na dnie śladu zużycia wskazuje na ich znaczną dyfuzję oraz potwierdza opisywane w literaturze zjawisko długozasięgowego efektu implantacji jonów.
5. Zwiększenie mikrotwardości warstwy wierzchniej stopu kobaltu stellit 6 możliwe jest zarówno w skutek implantacji jonów azotu, jak i manganu, jednak mechanizm zwiększenia mikrotwardości jest inny dla poszczególnych rodzajów implantowanego pierwiastka.
6. Implantacja jonów manganu nie wpływa na poprawę odporności na zużycie tribologiczne stopów kobaltu.
7. Implantacja jonowa stopu kobaltu stellit 6 z energią $E = 120$ keV i dozami $5 \cdot 10^{16}$ N⁺/cm² oraz $1 \cdot 10^{17}$ N⁺/cm² zwiększa odporność stopu na erozję kawitacyjną. Uzyskano dwukrotne zmniejszenie ubytku materiałowego, a także trzykrotne wydłużenie okresu inkubacji próbek implantowanych w porównaniu do próbki nieimplantowanej.

6. Literatura

- [1] Bogdanowicz Z. and Grzelak K., “Właściwości użytkowe stali zaworowych napawanych laserowo proszkiem stelliteowym,” *Acta Mechanica et Automatica*, vol. 3, no. 2, (2009), pp. 10–12.
- [2] Bogdanowicz Z., Napadłek W. et al., “Platerowanie laserowe zaworów wylotowych silnika lotniczego wykonanych ze stali X53CrMnNiN 21-9,” *Biuletyn WAT*, vol. LV, no. 4, (2006), pp. 127–138.
- [3] Bregliozzi G., Schino A. Di et al., “Cavitation wear behaviour of austenitic stainless steels with different grain sizes,” *Wear*, vol. 258, no. 1–4, (2005), pp. 503–510. <https://doi.org/10.1016/j.wear.2004.03.024>.
- [4] Budzyński P., “Long-range effect in nitrogen ion-implanted AISI 316L stainless steel,” *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, vol. 342, (Jan. 2015), pp. 1–6. <https://doi.org/10.1016/J.NIMB.2014.09.004>.
- [5] Budzyński P., Kamiński M. et al., “Long-range effect of ion implantation of Raex and Hardox steels,” *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, vol. 148, no. 1, (2016). <https://doi.org/10.1088/1757-899X/148/1/012045>.
- [6] Budzyński P., Kamiński M. et al., “The influence of nitrogen ion implantation on microhardness of the Stellite 6 alloy,” *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, vol. 148, no. 1, (2016). <https://doi.org/10.1088/1757-899X/148/1/012046>.
- [7] Budzyński P., Kamiński M. et al., “Mechanical properties of the stellite 6 cobalt alloy implanted with nitrogen ions,” *Acta Physica Polonica A*, vol. 132, no. 2, (2017), pp. 203–205. <https://doi.org/10.12693/APhysPolA.132.203>.
- [8] Budzyński P., Youssef A. A. et al., “Surface modification of Ti–6Al–4V alloy by nitrogen ion implantation,” *Wear*, vol. 261, no. 11–12, (Dec. 2006), pp. 1271–1276. <https://doi.org/10.1016/J.WEAR.2006.03.008>.
- [9] Budzyński P., Kamiński M. et al., “Impact of nitrogen and manganese ion implantation on the tribological properties of Stellite 6 alloy,” *Wear*, vol. 456–457, (2020), p. 203360. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.wear.2020.203360>.
- [10] Budzyński P., Tarkowski P. et al., “Evolution of mechanical properties in tool steel implanted with high energy nitrogen ions,” *Vacuum*, vol. 63, no. 4, (Aug. 2001), pp. 737–742. [https://doi.org/10.1016/S0042-207X\(01\)00267-6](https://doi.org/10.1016/S0042-207X(01)00267-6).
- [11] Budzynski P., Kara L. et al., “The influence of nitrogen implantation on tribological properties of AISI H11 steel,” *Vacuum*, vol. 122, (2015), pp. 230–235. <https://doi.org/10.1016/j.vacuum.2015.10.002>.
- [12] Burakowski T. and Marczak R., “Eksplatacyjna warstwa wierzchnia i jej badanie,” *Zagadnienia Eksploatacji Maszyn*, vol. 30, no. 3, (1995), pp. 327–337.
- [13] Burakowski T. and Marczak R., “Wybrane procesy konstituowania się eksploatacyjnej warstwy wierzchniej,” *Tribologia*, vol. 6, (1999), pp. 742–765.

- [14] Burakowski T. and Wierzchoń T., *Inżynieria powierzchni metali*. Warszawa: WNT, 1995.
- [15] Burakowski T. and Wierzchoń T., “Znaczenie transformacji warstwy wierzchniej technologicznej w eksploatacyjną,” *Tribologia*, vol. 5–6, (1997), pp. 477–485.
- [16] Cabrol E., Boher C. et al., “Plastic strain of cobalt-based hardfacings under friction loading,” *Wear*, vol. 330–331, no. C, (2015), pp. 354–363. <https://doi.org/10.1016/j.wear.2015.01.082>.
- [17] Campbell F. C., *Elements of Metallurgy and Engineering Alloys*. Ohio: ASM International, 2008.
- [18] Chiang K. A. and Chen Y. C., “Microstructural characterization and microscopy analysis of laser cladding Stellite12 and tungsten carbide,” *Journal of Materials Processing Technology*, vol. 182, no. 1, (2007), pp. 297–302. <https://doi.org/10.1016/j.jmatprotec.2006.08.007>.
- [19] Das S., Armstrong D. E. J. et al., “The effect of helium implantation on the deformation behaviour of tungsten: X-ray micro-diffraction and nanoindentation,” *Scripta Materialia*, vol. 146, (Mar. 2018), pp. 335–339. <https://doi.org/10.1016/J.SCRIPTAMAT.2017.12.014>.
- [20] Dearnley P. A., “A review of metallic, ceramic and surface-treated metals used for bearing surfaces in human joint replacements,” *Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Part H: Journal of Engineering in Medicine*, vol. 213, no. 2, (Feb. 1999), pp. 107–135. <https://doi.org/10.1243/0954411991534843>.
- [21] Diaz C., Lutz J. et al., “Improved bio-tribology of biomedical alloys by ion implantation techniques,” *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, vol. 267, no. 8, (2009), pp. 1630–1633. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.nimb.2009.01.118>.
- [22] Didenko A. N., Kozlov E. V. et al., “Observation of deep dislocation structures and ‘long-range effect’ in ion-implanted α -Fe,” *Surface and Coatings Technology*, vol. 56, no. 2, (Jan. 1993), pp. 97–104. [https://doi.org/10.1016/0257-8972\(93\)90012-D](https://doi.org/10.1016/0257-8972(93)90012-D).
- [23] Eckstein W., *Computer Simulation of Ion-Solid Interactions*, 1sted. Berlin: Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 1991.
- [24] Foerster C. E., da Silva S. L. R. et al., “Carbon ion implantation into aluminium: Mechanical and tribological properties,” *Surface and Coatings Technology*, vol. 200, no. 18–19, (May 2006), pp. 5210–5219. <https://doi.org/10.1016/J.SURFCOAT.2005.06.002>.
- [25] Fujihana T., Okabe Y. et al., “Microstructure and mechanical properties of high dose nitrogen-implanted iron, chromium and titanium sheets,” *Materials Science and Engineering: A*, vol. 115, (Aug. 1989), pp. 291–295. [https://doi.org/10.1016/0921-5093\(89\)90693-X](https://doi.org/10.1016/0921-5093(89)90693-X).

- [26] Fukumoto S., Tsubakino H. et al., "Surface modification of titanium by nitrogen ion implantation," *Materials Science and Engineering: A*, vol. 263, no. 2, (May 1999), pp. 205–209. [https://doi.org/10.1016/S0921-5093\(98\)01166-6](https://doi.org/10.1016/S0921-5093(98)01166-6).
- [27] Gibbons J., "Ion implantation in semiconductors, Part I: Range distribution theory and experiments," *IEEE Proc.*, vol. 56, no. 3, (1968), pp. 295–319. <https://doi.org/10.1109/PROC.1968.6273>.
- [28] Goły M., "Struktura i właściwości warstw wierzchnich po obróbce cieplno-chemicznej na wybranych materiałach," AGH, 2012.
- [29] Grzesik W., "Wpływ topografii powierzchni na właściwości eksploatacyjne części maszyn," *Mechanik*, vol. 8–9, (2015), pp. 587–593.
- [30] Grzesik W., *Podstawy skrawania materiałów konstrukcyjnych*. Warszawa: PWN, 2010.
- [31] Hasan M. S., Abdul M. M. et al., "Optimisation of the Machining of Stellite 6 PTA Hardfacing Using Surface Roughness," *Key Engineering Materials*, vol. 443, (Jun. 2010), pp. 227–231. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/KEM.443.227>.
- [32] Hasan M. S., Mazid A. M. et al., "The Basics of Stellites in Machining Perspective," *International Journal of Engineering Materials and Manufacture*, vol. 1, no. 2 SE-Review, (Dec. 2016), pp. 35–50. <https://doi.org/10.26776/ijemm.01.02.2016.01>.
- [33] Hejwowski T., *Studium procesów zużywania erozyjnego, ściernego i zmęczenia cieplnego elementów maszyn oraz kształtownie struktur o korzystnych właściwościach eksploatacyjnych*. Lublin: Wyd. Politechniki Lubelskiej, 2003.
- [34] Hibner E. L. and Crook P., "Chapter 52-Cobalt-Base Alloys," in *Corrosion Tests and Standards: Application and Interpretation-Second Edition*, Baboian R. Eds. West Conshohocken, PA: ASTM International, 2005, pp. 591–597. <https://doi.org/10.1520/MNL11058M>.
- [35] Hou M. and Robinson M. T., "Computer simulation of low-energy sputtering in the binary collision approximation," *Applied physics*, vol. 18, no. 4, (1979), pp. 381–389. <https://doi.org/10.1007/BF00899692>.
- [36] Hou Q. Y., Gao J. S. et al., "Microstructure and wear characteristics of cobalt-based alloy deposited by plasma transferred arc weld surfacing," *Surface and Coatings Technology*, vol. 194, no. 2–3, (May 2005), pp. 238–243. <https://doi.org/10.1016/J.SURFCOAT.2004.07.065>.
- [37] Hu P. S., Liu R. et al., "Investigation of Wear and Corrosion of a High-Carbon Stellite Alloy for Hip Implants," *Journal of Materials Engineering and Performance*, vol. 23, no. 4, (2014), pp. 1223–1230. <https://doi.org/10.1007/s11665-014-0887-x>.
- [38] Hu P., Liu R. et al., "Advanced Stellite alloys with improved metal-on-metal bearing for hip implants," *Materials & Design*, vol. 60, (Aug. 2014), pp. 424–432. <https://doi.org/10.1016/J.MATDES.2014.04.007>.

- [39] Huang H.-H., Huang H.-M. et al., “Enhancing the bio-corrosion resistance of Ni-free ZrCuFeAl bulk metallic glass through nitrogen plasma immersion ion implantation,” *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 615, (2014), pp. S660–S665. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2014.01.098>.
- [40] International A., *Nickel, Cobalt and Their Alloys*. Ohio, Materials Park, 2000.
- [41] Iqbal S., Shabaninezhad M. et al., “Photoluminescence enhancement of perovskites nanocomposites using ion implanted silver nanoparticles,” *Chemical Physics Letters*, vol. 760, (2020), p. 137995. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.cplett.2020.137995>.
- [42] Jeun J.-P., Shin J.-W. et al., “The effect of Ne⁺ ion implantation on polyimide film,” *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, vol. 15, no. 1, (2009), pp. 56–61. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jiec.2008.08.012>.
- [43] Kamiński M., Budzyński P. et al., “Surface morphology and phase stability of titanium irradiated with 168 MeV ¹³⁶Xe ions,” *International Journal of Materials Research*, vol. 109, no. 8, (2018), pp. 779–784. <https://doi.org/10.3139/146.111653>.
- [44] Kamiński M., Budzyński P. et al., “Tribological properties of the Stellite 6 cobalt alloy implanted with manganese ions,” in IOP Conference Series: Materials Science and Engineering, 2018, vol. 421, no. 3. <https://doi.org/10.1088/1757-899X/421/3/032012>.
- [45] Kamiński M. and Budzyński P., “Tribological Properties of Stellite 6 Cobalt Alloy Implanted with Nitrogen Ions Determined in the Tests Conducted in Engine Fuel Atmosphere,” *Advances in Science and Technology Research Journal*, vol. 11, no. 4, (Dec. 2017), pp. 215–219. <https://doi.org/10.12913/22998624/80924>.
- [46] Kamiński M., Budzyński P. et al., “Comparing of Microhardness of the Stellite 6 Cobalt Alloy Implanted with 175 keV Mn⁺ Ions and 120 keV N⁺ Ions,” *Advances in Science and Technology Research Journal*, vol. 13, no. 3, (Sep. 2019), pp. 179–185. <https://doi.org/10.12913/22998624/111965>.
- [47] Karthikeyan K. R., Arul K. T. et al., “Core/shell structures on argon ions implanted polymer based zinc ions incorporated HAp nanocomposite coatings,” *Materials Science in Semiconductor Processing*, vol. 104, (2019), p. 104687. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.mssp.2019.104687>.
- [48] Kereszturi K., Tóth A. et al., “Nitrogen plasma-based ion implantation of poly(tetrafluoroethylene): Effect of the main parameters on the surface properties,” *Applied Surface Science*, vol. 256, no. 21, (2010), pp. 6385–6389. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2010.04.021>.
- [49] Klimpel A., Dobrzański L. A. et al., “The study of the technology of laser and plasma surfacing of engine valves face made of X40CrSiMo10-2 steel using cobalt-based powders,” *Journal of Materials Processing Technology*, vol. 175, no. 1, (2006), pp. 251–256. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jmatprotec.2005.04.050>.
- [50] Klonecki W., *Elementy statystyki dla inżynierów*. Wrocław: O. Wyd. Politechniki Wrocławskiej, 1996.

- [51] Kluge A., Langguth K. et al., “A comparison of the wear behavior of Ag, B, C, N, Pb and Sn implanted steels with 1.5% to 18% chromium,” *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, vol. 39, no. 1–4, (Mar. 1989), pp. 531–534. [https://doi.org/10.1016/0168-583X\(89\)90840-9](https://doi.org/10.1016/0168-583X(89)90840-9).
- [52] Kobayashi T., Nakao A. et al., “Structural and mechanical properties of amorphous-carbon films produced by high-fluence metallic ion implantation into polyimide,” *Surface and Coatings Technology*, vol. 158–159, (2002), pp. 399–403. [https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0257-8972\(02\)00257-8](https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0257-8972(02)00257-8).
- [53] Kondyurin A., Gan B. K. et al., “Argon plasma immersion ion implantation of polystyrene films,” *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, vol. 266, no. 7, (2008), pp. 1074–1084. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.nimb.2008.02.063>.
- [54] Kula P., *Inżynieria warstwy wierzchniej*. Łódź: Wydawnictwo Politechniki Łódzkiej, 2000.
- [55] Kumar N., Kataria S. et al., “Tribological properties of nitrogen ion implanted steel,” *Wear*, vol. 274–275, (Jan. 2012), pp. 60–67. <https://doi.org/10.1016/J.WEAR.2011.08.017>.
- [56] Kumar R., Kumar S. et al., “Assessment of engine liner wear from bearing area curves,” *Wear*, vol. 239, no. 2, (Apr. 2000), pp. 282–286. [https://doi.org/10.1016/S0043-1648\(00\)00331-8](https://doi.org/10.1016/S0043-1648(00)00331-8).
- [57] Łatka L. and Biskup P., “Development in PTA surface modifications – a review,” *Advances in Materials Science*, vol. 20, no. 2(64), (2020), pp. 39–53.
- [58] Łatka L., Pawłowski L. et al., “Review of Functionally Graded Thermal Sprayed Coatings,” *Applied Sciences*, vol. 10, no. 5153, (2020).
- [59] Lin W. C. and Chen C., “Characteristics of thin surface layers of cobalt-based alloys deposited by laser cladding,” *Surface and Coatings Technology*, vol. 200, no. 14–15, (Apr. 2006), pp. 4557–4563. <https://doi.org/10.1016/J.SURFCOAT.2005.03.033>.
- [60] Mändl S. and Rauschenbach B., “Improving the biocompatibility of medical implants with plasma immersion ion implantation,” *Surface and Coatings Technology*, vol. 156, no. 1–3, (2002), pp. 276–283. [https://doi.org/10.1016/S0257-8972\(02\)00085-3](https://doi.org/10.1016/S0257-8972(02)00085-3).
- [61] Möller W., Eckstein W. et al., “Tridyn-binary collision simulation of atomic collisions and dynamic composition changes in solids,” *Computer Physics Communications*, vol. 51, no. 3, (Nov. 1988), pp. 355–368. [https://doi.org/10.1016/0010-4655\(88\)90148-8](https://doi.org/10.1016/0010-4655(88)90148-8).
- [62] Moller W., *Fundamentals of Ion-Surface Interaction*. Short Resume of a lecture held at the Technical University of Dresden.
- [63] Mousavi S. E., Naghshehkish N. et al., “Wear and Corrosion Properties of Stellite-6 Coating Fabricated by HVOF on Nickel–Aluminium Bronze Substrate,” *Metals and Materials International*, vol. 27, no. 9, (2021), pp. 3269–3281. <https://doi.org/10.1007/s12540-020-00697-7>.

- [64] Mukherjee S., "Ion density variation effects in plasma source ion implantation," *Surface and Coatings Technology*, vol. 156, no. 1–3, (Jul. 2002), pp. 115–118. [https://doi.org/10.1016/S0257-8972\(02\)00074-9](https://doi.org/10.1016/S0257-8972(02)00074-9).
- [65] Nath V. C., Sood D. K. et al., "Ultramicrohardness and microstructure of Ti-6 wt.% Al-4 wt.% V alloy nitrided by ion implantation," *Surface and Coatings Technology*, vol. 49, no. 1–3, (Dec. 1991), pp. 510–513. [https://doi.org/10.1016/0257-8972\(91\)90109-A](https://doi.org/10.1016/0257-8972(91)90109-A).
- [66] Nosal S., *Tribologia. Wprowadzenie do zagadnień tarcia, zużywania i smarowania*. Poznań: Wydawnictwo Politechniki Poznańskiej, 2016.
- [67] Ocken H., "Reducing the Cobalt Inventory in Light Water Reactors," *Nuclear Technology*, vol. 68, no. 1, (Jan. 1985), pp. 18–28. <https://doi.org/10.13182/NT85-A33563>.
- [68] Oliver W. C. and Pharr G. M., "An improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments," *Journal of Materials Research*, vol. 7, no. 6, (Jun. 1992), pp. 1564–1583. <https://doi.org/10.1557/JMR.1992.1564>.
- [69] Peng D. Q., Bai X. D. et al., "Influence of titanium ion implantation on the corrosion behavior of zircalloy-4 in 1M H₂SO₄," *Materials Chemistry and Physics*, vol. 94, no. 1, (2005), pp. 87–91. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2005.04.014>.
- [70] Persson D. H. E., Jacobson S. et al., "Effect of temperature on friction and galling of laser processed Norem 02 and Stellite 21," *Wear*, vol. 255, no. 1–6, (2003), pp. 498–503. [https://doi.org/10.1016/S0043-1648\(03\)00122-4](https://doi.org/10.1016/S0043-1648(03)00122-4).
- [71] Pogrebnjak A., Bratushka S. et al., "High dose ion implantation into NiTi for improvement of pseudoplasticity and shape memory effect," *Journal of Nano- and Electronic Physics*, vol. 5, no. 1, (2013).
- [72] Pogrebnjak A. D. and Tolopa A. M., "A review of high-dose implantation and production of ion mixed structures," *Nuclear Inst. and Methods in Physics Research, B*, vol. 52, no. 1, (1990), pp. 25–43. [https://doi.org/10.1016/0168-583X\(90\)90598-O](https://doi.org/10.1016/0168-583X(90)90598-O).
- [73] Powles R. C., McKenzie D. R. et al., "Nanoindentation response of PEEK modified by mesh-assisted plasma immersion ion implantation," *Surface and Coatings Technology*, vol. 201, no. 18, (2007), pp. 7961–7969. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2007.03.030>.
- [74] Przedmojski J., *Rentgenowskie metody badawcze w inżynierii materiałowej*. Warszawa: WNT, 1990.
- [75] Przybyłowicz K., *Metaloznawstwo*, VI ed. Warszawa: WNT, 1999.
- [76] Przybylski W., *Technologia obróbki nagiataniem*. Warszawa: WNT, 1987.
- [77] Pysznia K., "Wykorzystanie zjawisk towarzyszących bombardowaniu jonowemu w diagnostyce procesu implantacji," *Narodowe Centrum Badań Jądrowych*, 2015.

- [78] Pytko S., “Badania mechanizmu niszczenia powierzchni tocznych elementów maszynowych,” *Zeszyty Naukowe AGH*, vol. 191, (1967).
- [79] Qiu Z., Wang F. et al., “Corrosion and mechanical properties for Cr-coated CSS-42L bearing steel after Ti and C ions co-implantation,” *Applied Surface Science*, vol. 509, (2020), p. 145293. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2020.145293>.
- [80] Radu I. and Li D. Y., “The wear performance of yttrium-modified Stellite 712 at elevated temperatures,” *Tribology International*, vol. 40, no. 2, (2007), pp. 254–265. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.triboint.2005.09.027>.
- [81] Radziejewska J. and Radek N., “Odporność na zużycie ściernych warstw wytwarzanych metodą laserowo-mechaniczną,” *Inżynieria Maszyn*, vol. 16, no. 4, (2011), pp. 43–51.
- [82] Rémy L. and Pineau A., “Twinning and strain-induced f.c.c. → h.c.p. transformation on the mechanical properties of Co-Ni-Cr-Mo alloys,” *Materials Science and Engineering*, vol. 26, no. 1, (1976), pp. 123–132. [https://doi.org/https://doi.org/10.1016/0025-5416\(76\)90234-2](https://doi.org/https://doi.org/10.1016/0025-5416(76)90234-2).
- [83] Robles Hernández F. C., Demas N. G. et al., “Correlation between laboratory ball-on-disk and full-scale rail performance tests,” *Wear*, vol. 270, no. 7–8, (Mar. 2011), pp. 479–491. <https://doi.org/10.1016/J.WEAR.2011.01.001>.
- [84] Roche N., Heuillet P. et al., “Mechanical and tribological behavior of HNBR modified by ion implantation, influence of aging,” *Surface and Coatings Technology*, vol. 209, (2012), pp. 58–63. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2012.08.029>.
- [85] Rosiński W., *Implantacja jonów*. Warszawa: PWN, 1975.
- [86] Saritas S., Procter R. P. M. et al., “The use of ion implantation to modify the tribological properties of Ti6Al4V alloy,” *Materials Science and Engineering*, vol. 90, (Jun. 1987), pp. 297–306. [https://doi.org/10.1016/0025-5416\(87\)90225-4](https://doi.org/10.1016/0025-5416(87)90225-4).
- [87] Scheuer J. T., Walter K. C. et al., “Commercial plasma source ion implantation facility,” *Surface and Coatings Technology*, vol. 93, no. 2–3, (Sep. 1997), pp. 192–196. [https://doi.org/10.1016/S0257-8972\(97\)00043-1](https://doi.org/10.1016/S0257-8972(97)00043-1).
- [88] Schmidt H., Schminke A. et al., “Tribological behaviour of ion-implanted Ti6Al4V sliding against polymers,” *Wear*, vol. 209, no. 1–2, (Aug. 1997), pp. 49–56. [https://doi.org/10.1016/S0043-1648\(96\)07456-X](https://doi.org/10.1016/S0043-1648(96)07456-X).
- [89] Sharkeev Y. P., Kozlov E. V. et al., “The mechanisms of the long-range effect in metals and alloys by ion implantation,” *Surface and Coatings Technology*, vol. 83, no. 1–3, (Sep. 1996), pp. 15–21. [https://doi.org/10.1016/0257-8972\(95\)02777-7](https://doi.org/10.1016/0257-8972(95)02777-7).
- [90] Sharkeev Y. . and Kozlov E. ., “The long-range effect in ion implanted metallic materials: dislocation structures, properties, stresses, mechanisms,” *Surface and Coatings Technology*, vol. 158–159, (Sep. 2002), pp. 219–224. [https://doi.org/10.1016/S0257-8972\(02\)00212-8](https://doi.org/10.1016/S0257-8972(02)00212-8).

- [91] Shin J.-C., Doh J.-M. et al., “Effect of molybdenum on the microstructure and wear resistance of cobalt-base Stellite hardfacing alloys,” *Surface and Coatings Technology*, vol. 166, no. 2, (2003), pp. 117–126. [https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0257-8972\(02\)00853-8](https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0257-8972(02)00853-8).
- [92] Shtansky D. V., Gloushankova N. A. et al., “Design, characterization and testing of Ti-based multicomponent coatings for load-bearing medical applications,” *Biomaterials*, vol. 26, no. 16, (2005), pp. 2909–2924. <https://doi.org/10.1016/j.biomaterials.2004.09.010>.
- [93] Sielanko J. and Szyszko W., “Monte Carlo simulation of sputtering and saturation phenomena for low energy noble gas ions,” *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, vol. 16, no. 4–5, (Jun. 1986), pp. 340–344. [https://doi.org/10.1016/0168-583X\(86\)90093-5](https://doi.org/10.1016/0168-583X(86)90093-5).
- [94] Sims C. T., Stoloff N. S. et al., *Superalloys II*. New York: Wiley, 1987.
- [95] Sourani F., Enayati M. H. et al., “Enhancing surface properties of (Fe,Cr)Al – Al₂O₃ nanocomposite by oxygen ion implantation,” *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 853, (2021), p. 156892. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.156892>.
- [96] Sponaugle C., *History of Hynes International Inc. Pittsburgh Engineer*. Pittsburgh: Engineers’ Society of Western Pennsylvania, 2005.
- [97] Surowska B., *Wybrane zagadnienia z korozji i ochrony przed korozją*. Lublin: Wydawnictwo Politechniki Lubelskiej, 2002.
- [98] Szala M., Chocyk D. et al., *Effect of Nitrogen Ion Implantation on the Cavitation Erosion Resistance and Cobalt-Based Solid Solution Phase Transformations of HIPed Stellite 6*. 2021. <https://doi.org/10.3390/ma14092324>.
- [99] Szala M. and Łukasik D., “CAVITATION WEAR OF PUMP IMPELLERS,” *Journal of Technology and Exploitation in Mechanical Engineering*, vol. 2, no. 1 SE-Articles, (Dec. 2016). <https://doi.org/10.35784/jtme.337>.
- [100] Tolédano P., Krexner G. et al., “Theory of the martensitic transformation in cobalt,” *Physical Review B*, vol. 64, no. 14, (Sep. 2001), p. 144104. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.64.144104>.
- [101] Tomasik J. and Haratym R., “Próba zastosowania parametrów krzywej udziału materiałowego do opisu mikrogeometrii powierzchni odlewów precyzyjnych,” *Archiwum Odlewnictwa*, vol. 14, (2004), pp. 532–537.
- [102] Topping M., Harte A. et al., “The effect of irradiation temperature on damage structures in proton-irradiated zirconium alloys,” *Journal of Nuclear Materials*, vol. 514, (2019), pp. 358–367. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2018.12.006>.
- [103] Tukey J. W., *Exploratory data analysis*. Pearson, 1977.
- [104] Tunes M. A., Greaves G. et al., “Thermodynamics of an austenitic stainless steel (AISI-348) under in situ TEM heavy ion irradiation,” *Acta Materialia*, vol. 179, (2019), pp. 360–371. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2019.08.041>.

- [105] Ulewicz R., Radek N. et al., *Jakość i technologia w modelowaniu warstwy wierzchniej*. Częstochowa: O. Wyd. Stowarzyszenia Menedżerów Jakości i Produkcji, 2016.
- [106] Vikström J., “Galling resistance of hardfacing alloys replacing Stellite,” *Wear*, vol. 179, no. 1, (1994), pp. 143–146. [https://doi.org/10.1016/0043-1648\(94\)90232-1](https://doi.org/10.1016/0043-1648(94)90232-1).
- [107] Wang F., Zhou C. et al., “Improvement of the corrosion and tribological properties of CSS-42L aerospace bearing steel using carbon ion implantation,” *Applied Surface Science*, vol. 392, (Jan. 2017), pp. 305–311. <https://doi.org/10.1016/J.APSUSC.2016.09.068>.
- [108] Wang L., He Y. et al., “Modelling of plowing and shear friction coefficients during high-temperature ball-on-disc tests,” *Tribology International*, vol. 42, no. 1, (Jan. 2009), pp. 15–22. <https://doi.org/10.1016/J.TRIBOINT.2008.05.014>.
- [109] Wei X., Liu P. et al., “Improvement on corrosion resistance and biocompatibility of ZK60 magnesium alloy by carboxyl ion implantation,” *Corrosion Science*, vol. 173, (2020), p. 108729. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2020.108729>.
- [110] Wieczorowski M., Cellary A. et al., *Przewodnik po pomiarach nierówności powierzchni czyli o chropowatości i nie tylko*. Poznań: Zakład poligraficzno-Wydawniczy M-Druk, 2003.
- [111] Wróblewski A. K., *Historia fizyki. Od czasów najdawniejszych do współczesności*. Warszawa: PWN, 2017.
- [112] Yan S., Zhao W. . et al., “Study of tribological properties of high-speed steel implanted by high-dose carbon ions,” *Surface and Coatings Technology*, vol. 103–104, (May 1998), pp. 348–352. [https://doi.org/10.1016/S0257-8972\(98\)00414-9](https://doi.org/10.1016/S0257-8972(98)00414-9).
- [113] Yate L., Coy L. E. et al., “Nb–C Nanocomposite Films with Enhanced Biocompatibility and Mechanical Properties for Hard-Tissue Implant Applications,” *ACS Applied Materials & Interfaces*, vol. 7, no. 11, (Mar. 2015), pp. 6351–6358. <https://doi.org/10.1021/acsami.5b01193>.
- [114] Ynsa M. D., Agulló-Rueda F. et al., “Study of the effects of focused high-energy boron ion implantation in diamond,” *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, vol. 404, (Aug. 2017), pp. 207–210. <https://doi.org/10.1016/J.NIMB.2017.01.052>.
- [115] Zaleski K., Matuszak J. et al., *Metrologia warstwy wierzchniej*. Politechnika Lubelska.
- [116] Zawada-Tomkiewicz A. and Storch B., “Analiza struktury geometrycznej powierzchni z wykorzystaniem krzywej udziału materiału,” *Mechanik*, vol. 11, (2016), pp. 1728–1729. <https://doi.org/DOI:10.17814/mechanik.2016.11.512>.

- [117] Zhang J., Peng S. et al., “Nitrogen ion implantation on the mechanical properties of AISI 420 martensitic stainless steel,” *Surface and Coatings Technology*, vol. 305, (Nov. 2016), pp. 132–138. <https://doi.org/10.1016/J.SURFCOAT.2016.08.022>.
- [118] Zhong M., Liu W. et al., “Microstructural evolution in high power laser cladding of Stellite 6+WC layers,” *Surface and Coatings Technology*, vol. 157, no. 2, (2002), pp. 128–137. [https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0257-8972\(02\)00165-2](https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0257-8972(02)00165-2).
- [119] Zhu Y.-C., Fujita K. et al., “Influence of boron ion implantation on the wear resistance of TiAlN coatings,” *Surface and Coatings Technology*, vol. 158–159, (Sep. 2002), pp. 664–668. [https://doi.org/10.1016/S0257-8972\(02\)00238-4](https://doi.org/10.1016/S0257-8972(02)00238-4).
- [120] Ziegler J. F., Ziegler M. D. et al., “SRIM – The stopping and range of ions in matter (2010),” *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, vol. 268, no. 11–12, (Jun. 2010), pp. 1818–1823. <https://doi.org/10.1016/J.NIMB.2010.02.091>
- [121] Комаров Ф. Ф., *Ионная имплантация в металлы*. 1990.
- [122] *PN-M-04250:1987. Warstwa wierzchnia - Terminologia*, Polski Komitet Normalizacyjny, 1987.
- [123] *PN-EN ISO 4288:2011. Specyfikacje geometrii wyrobów. Struktura geometryczna powierzchni: metoda profilowa. Terminy, definicje i parametry struktury geometrycznej powierzchni*, Polski Komitet Normalizacyjny, 2011.
- [124] *PN-EN ISO 13565-2:1999. Specyfikacje geometrii wyrobów. Struktura geometryczna powierzchni. Metoda profilowa. Powierzchnie o warstwowym właściwościach funkcjonalnych. Opis wysokości za pomocą linearyzacji krzywej udziału materiałowego*, Polski Komitet Normalizacyjny, 1999.
- [125] *Stellite 6 Alloy. Technical data. Document Number: MDS St6 rev. 00*, Deloro Wear Solutions GmbH, Germany.
- [126] *PN-EN ISO 6507-1:2018-05; Metale. Pomiar twardości sposobem Vickersa. Część 1: Metoda badania*, Polski Komitet Normalizacyjny, 2019.
- [127] *ASTM G32-16(2021)e1, Standard Test Method for Cavitation Erosion Using Vibratory Apparatus*, ASTM International, 2021.