

POLSKA AKADEMIA NAUK
INSTYTUT PODSTAWOWYCH PROBLEMÓW TECHNIKI

Zakład Mechaniki Materiałów
Pracownia Warstwy Wierzchniej

ROZPRAWA DOKTORSKA

**WPLYW IMPLANTACJI JONOWEJ NA WŁASNOŚCI
MATERIAŁÓW Z PAMIECIĄ KSZTAŁTU TYPU NITI**

Neonila Levintant-Zayonts

Promotor:
dr hab. Inż. Stanisław Kucharski

Warszawa, 2009

Znaczna część pracy została wykonana w ramach projektu promotorskiego
finansowanego przez Ministerstwo Nauki i Szkolnictwa Wyższego
(Grant N 507 20632/3976).

*Pragnę podziękować z całego serca mojemu promotorowi
doc. dr hab. Stanisławowi Kucharskiemu
za opiekę, cenne wskazówki, a także okazaną cierpliwość i wsparcie.*

*Składam serdeczne podziękowania Kolegom z Zakładu,
szczególnie personelowi technicznemu za współpracę i pomoc.*

Dziękuję moim najbliższym za wyrozumiałość, dobroć i wsparcie duchowe.

STRESZCZENIE

Niniejsza rozprawa opisuje podjętą problematykę zastosowania implantacji jonowej jako techniki konstytuowania warstw wierzchnich, do modyfikacji własności stopu z pamięcią kształtu (SMA) typu NiTi. **Przedmiotem badań jest** identyfikacja i określenie zmian własności kompozytu „warstwa wierzchnia+rdzeń” po implantacji jonowej azotem na stopie NiTi oraz określenie wpływu implantacji na przebieg zjawiska efektu pamięci kształtu (EPK) i pseudosprężystości badanego stopu. **Celem** niniejszej rozprawy jest ustalenie wpływu modyfikacji powierzchni stopu NiTi metodą implantacji jonowej na jego własności funkcjonalne na podstawie wyników badań temperatur charakterystycznych, opisu zmian mikrostruktury, fazowego i chemicznego składu oraz własności mechanicznych. Dla realizacji celu zostały wykonane następujące zadania:

- implantacja jonowa azotem powierzchni próbek NiTi o właściwościach pamięci kształtu dla uzyskania modyfikowanej warstwy wierzchniej;
- udział w przeprowadzeniu eksperymentalnych badań diagnostyki wytworzonej warstwy modyfikowanej z załączeniem szerokiego zakresu fizycznych metod badawczych z dziedziny badań fundamentalnych;
- eksperymentalne badania odporności na zużycie stopu NiTi przed i po implantacji jonowej, a także pomiary mikrotwardości;
- eksperymentalne badania EPK i zjawiska pseudosprężystości stopu NiTi przed i po implantacji jonowej azotem z wykorzystaniem metody mikroindentacji, profilometrii skaningowej i próby rozciągania.

Praca ma charakter eksperymentalny i zawiera **5 rozdziałów**. We **wstępie (rozdział 1)** dokonano wprowadzenia w problematykę podjętej pracy. W **rozdziale 2** określono cel i zakres rozprawy. **Rozdział 3** ma charakter przeglądowy i obejmuje krótką charakterystykę specjalnych własności stopów z pamięcią kształtu oraz opis zastosowań technologii implantacji jonowej w inżynierii powierzchni jako metody konstytuowania warstwy wierzchniej. W **rozdziale 3** przedstawiono podstawy stanu wiedzy z zakresu zarówno implantacji jonowej jak i materiałów z pamięcią kształtu oraz samodzielne opracowania streszczeń szeregu monografii i publikacji o wykorzystaniu implantacji jonowej do poprawy mechanicznych i fizyko-chemicznych własności SMA. **Rozdział 4** zawiera wyniki własnych badań eksperymentalnych. Przedstawiono program i wyniki badań: dobór parametrów procesu implantacji jonowej wraz z opisem stosowanej technologii implantacyjnej; wykorzystanie technik badawczych, stosowanych do diagnozowania cienkich warstw - pomiary krzywych siła-zagłębienie i jakościowe porównanie ich z krzywą rozciągania, pomiary profilometryczne odcisków trwałych z testu indentacji jak również określenie odporności na zużycie. Przedstawiono także wyniki badań mikrostruktury stopu NiTi (rdzeń i warstwa modyfikowana), zmian fazowego i chemicznego składu modyfikowanej warstwy wierzchniej, rozkładów implantowanych jonów azotu w głąb badanego materiału, temperatur charakterystycznych. **Rozdział 5** zawiera wnioski oraz kilka uwag odnośnie kierunku dalszych prac badawczych, jakie zdaniem autorki należałoby podjąć. Na końcu pracy przedstawiono spis cytowanej literatury. W pracy potwierdzono, że metodyki badawcze, stosowane w niniejszej rozprawie, mogą służyć do zidentyfikowania warstwy wierzchniej jak również do kompleksowych badań zjawisk, zachodzących w tak skomplikowanym systemie, jakim jest kompozyt „warstwa implantowana+rdzeń” materiału z pamięcią kształtu.

ABSTRACT

The work presents the problem of ion implantation technique for generation of surface layers with modified properties on shape memory materials (SMA) NiTi type. **The subject of research** is identification and description of property changes of the composite “surface layer + bulk material” after nitrogen ion implantation of NiTi, and an estimation of ion implantation effect on the shape memory and the pseudoelasticity phenomena. **The aim** of the work is a determination of the ion implantation influence on NiTi functional properties. In my research the following results are analyzed: characteristic temperatures, microstructural changes, phase and chemical composition, mechanical properties. The following tests have been performed:

- nitrogen ion implantation of shape memory NiTi surface in order to obtain modified surface layers;
- participation in the experimental investigations focused on the diagnostics of the modified near-surface layers by means of fundamental investigations such as DSC, AES, SEM, HRTEM, SIMS, RBS, XRD;
- experimental study of the wear resistance of NiTi alloy before and after ion implantation as well as micro-hardness measurements;
- experimental investigation of the shape memory effect and pseudoelasticity phenomena of the NiTi applying the methods of micro-indentation, scanning profilometry and tension test.

The presented work has an experimental character and is composed of **5 chapters**. In **chapter 1**, the introduction into the problem and motivation of the proposed work is given. In **chapter 2**, the aim of the work and the scope of the investigations are presented. **Chapter 3** is an overview that includes a short characteristic of SMA and a description of ion implantation technique as a method, which is used in surface engineering for the generation of modified surface layers. The main goal of **chapter 3** was presentation the fundamentals of ion implantation technology and shape memory materials mechanics, as well as a review of reports and articles from these domains. **Chapter 4** contains the research program and results of experiments performed by the author. This chapter includes a selection optimal parameters of ion implantation, description of the applied implantation technique and used research methods. The load-penetration curves obtained in indentation test have been qualitative compared with the tension tests results. Profilometry test has been used to measure the evolution of residual imprints. Wear resistance has been determined by the “ball-on-flat” reciprocating wear test. This chapter also includes the results of fundamental tests: microstructure of implanted NiTi (substrate material and modified layer), phase and chemical composition, distribution of implanted nitrogen ions, measurements of the characteristic temperatures. **Chapter 5** includes conclusions and some remarks concerning the direction of the future works, which, in the author’s opinion, have to be done. The reference list is placed at the end of the work. In the presented work it was proved, that the proposed research methods can be applied for characterization of such a complicated system, as the composite “implanted surface layer + bulk“ of shape memory material.

*In everything I seek to grasp
The fundamental*

*To plumb the essence of the past,
The first foundations,
The crux, the roots, the inmost hearts,
The explanations.*

Boris Pasternak

SPIS TREŚCI

Spis najważniejszych oznaczeń	3
1. WSTĘP.....	4
2. CEL, ZAKRES PRACY I GENEZA PROBLEMU.....	6
3. ISTNIEJĄCY STAN WIEDZY W ZAKRESIE TEMATU BADAŃ, PRZEGLĄD LITERATURY.....	11
3.1. Implantacja jonowa jako sposób konstituowania warstwy wierzchniej w inżynierii powierzchni.....	11
3.2. Fizyczne podstawy i warunki przeprowadzenia implantacji jonowej.....	15
3.3. Własności eksploatacyjne warstwy wierzchniej po implantacji jonowej.....	20
3.4. Stopy z pamięcią kształtu (SMA) i ich zastosowanie.....	25
3.4.1. Mechanizmy, podstawy fizyczne, istota zjawisk efektu pamięci kształtu (EPK) i pseudosprężystości.....	26
3.4.2. Krótkie omówienie własności mechanicznych i obszarów zastosowań materiałów SMA (na przykładzie NiTi).....	33
3.5. Wykorzystanie metody implantacji jonowej w celu zmiany i polepszenia własności stopów SMA.....	38
3.6. Obróbka powierzchni SMA techniką jonową a zużycie materiału.....	57
3.7. Podsumowanie stanu zagadnienia.....	66

4.	WŁASNE BADANIA EKSPERYMENTALNE.....	72
4.1.	Zakres badań własnych.....	73
4.2.	Metodyka badań własnych.....	75
	4.2.1. Plan badań i przygotowanie próbek.....	75
	4.2.2. Stanowisko do obróbki implantacyjnej.....	77
	4.2.3. Przeprowadzenie implantacji jonowej.....	80
	4.2.4. Zastosowanie testu właczania węgelnika kulistego w powierzchnie (test mikroindentacji).....	82
	4.2.5. Zastosowanie profilometrii skaningowej.....	84
4.3.	Badanie wpływu implantacji jonowej azotem na własności stopu NiTi.....	85
	4.3.1. Wybrane własności modyfikowanych jonowo warstw na stopie NiTi.....	85
	4.3.2. Wpływ implantacji jonowej azotem na zjawisko EPK w stopie NiTi w stanie martenzytycznym.....	123
	4.3.2.1. Zmiana temperatur charakterystycznych (badania DSC) stopu NiTi po implantacji jonowej azotem.....	123
	4.3.2.2. Badanie lokalnego EPK w NiTi przed i po implantacji jonowej azotem.....	131
	4.3.3. Badanie wpływu implantacji jonowej azotem na zużycie stopu NiTi w stanie martenzytycznym.....	145
	4.3.4. Wpływ implantacji jonowej azotem na zjawisko pseudosprężystości stopu NiTi w stanie austenitycznym.....	155
	4.3.4.1. Zmiana temperatur charakterystycznych stopu NiTi po implantacji jonowej.....	155
	4.3.4.2. Wpływ implantacji jonowej azotem na przebieg krzywych rozciągania materiału NiTi.....	159
	4.3.4.3. Badanie wpływu implantacji jonowej azotem na przebieg krzywych siła- zagłębienie materiału NiTi w fazie austenitu.....	163
	4.3.5. Pomiary mikrotwardości stopu NiTi w stanie martenzytycznym i austenitycznym przed i po implantacji jonowej.....	179
5.	PODSUMOWANIE I WNIOSKI.....	184
	WYKAZ LITERATURY CYTOWANEJ.....	188

Spis najważniejszych oznaczeń

SMA	polskiej nazwie stopów z pamięcią kształtu odpowiada ogólnie przyjęta angielska nazwa Shape Memory Alloys
EPK	efekt pamięci kształtu
SE	angielska nazwa superelasticity
PSII	ogólnie przyjęta nazwa metody Plasma Source Ion Implantation
PIII	ogólnie przyjęta nazwa metody Plasma Immersion Ion Implantation
PIIID	ogólnie przyjęta nazwa metody Plasma Immersion Ion Implantation and Deposition
FIB	ogólnie przyjęta nazwa metody Focused Ion Beam
EDS	Energio-Dystrybucyjna Spektrometria Rentgenowska
TEM	Transmisyjny Elektronowy Mikroskop
SEM	Skaningowy Elektronowy Mikroskop
EDS	ogólnie przyjęta nazwa metody Energy Dispersive Spectroscopy
AES	Auger-elektronowa spektroskopia
RBS	ogólnie przyjęta nazwa metody badawczej Rutherford Backscattering Spectrometry
SIMS	ogólnie przyjęta nazwa metody Secondary Ion Measurement Spectroscopy
ERDA	Metoda sprężystego rezonansu Elastic recoil detection analysis
XRD	X-ray Diffractometry
EGW	Efektywna głębokość wnikania promieniowania rentgenowskiego
R_c	zasięg rzeczywisty jonu – odległość którą przebywa jon w materiale od powierzchni do osiągnięcia stanu spoczynku
N_{max}	maksimum koncentracji implantowanych jonów
Hv	twardość mierzona metodą Vickersa
E	moduł Younga
D	dawka jonów implantowanych (w jednostkach j/cm^2)
E	energia implantacji (w jednostkach keV)
DSC	Differential Scanning Calorimetry
A→M	przemiana austenitu w martenzyt
M→A	przemiana martenzytu w austenit
A_s	temperatura początku przemiany martenzytycznej w austenit
A_f	temperatura końca przemiany martenzytycznej w austenit
M_s	temperatura początku przemiany martenzytycznej w martenzyt
M_f	temperatura końca przemiany martenzytycznej w martenzyt
T_j	temperatura grzania próbek
σ_{p-m}	naprężenie początku przemiany wprost (austenitu w martenzyt)
σ_{m-p}	naprężenie początku przemiany odwrotnej (martenzytu w austenit)
$P-h$	krzywa siła-zagłębienie
$\sigma-\varepsilon$	krzywa naprężenie-odkształcenie

1. WSTĘP

Współcześnie w medycynie i technice obserwujemy duży wzrost zapotrzebowania na nowe techniki inżynierii powierzchni. Umożliwiają one otrzymanie stanu powierzchni modyfikowanej, odpowiadającego coraz bardziej złożonym wymaganiom eksploatacyjnym. Aby sprostać tym wymaganiom, techniki inżynierii powierzchni są stosowane w połączeniu z materiałami nowych generacji, umożliwiając innowacyjne ich zastosowania, jak również poszerzając zakresy tych zastosowań.

Stopy o właściwościach pamięci kształtu SMA* (w tym NiTi) należą do jakościowo nowej grupy materiałów konstrukcyjnych. Ze względu na unikalne własności – efekt pamięci kształtu (EPK) i pseudosprężystość, zwaną także supersprężystością (*superelasticity*, SE), ta klasa materiałów znalazła szerokie zastosowanie w nowoczesnej medycynie i technice. Różnorodny udział stopów NiTi na rynku materiałowym nie oznacza jednak, że procesy zachodzące podczas ich eksploatacji, zostały w pełni poznane. Mimo że technologia produkcji NiTi jest znana od lat, są one nadal, ze względu na skomplikowane zachowanie termo-mechaniczne, przedmiotem licznych badań i publikacji. Pomimo znaczącej ilości prac poświęconych zagadnieniom EPK i pseudosprężystości, ciągle istnieją obszary, w których nie ma zgodności co do przyczyn i charakteru niektórych zjawisk, szczególnie na poziomie struktury materiałów z pamięcią kształtu i na poziomie mechanizmów występowania tych zjawisk. Opublikowany kilka lat temu w czasopiśmie „Scripta Materialia” [1] zbiór artykułów odnoszących się do obecnego stanu wiedzy na temat stopów z pamięcią kształtu, wyraźnie wykazuje rozbieżności w poglądach autorów na ten temat. Znalazło to odzwierciedlenie w przedmowie autorstwa Jana Van Humbeecka do tego zbioru: **„Zaprosiliśmy szereg naukowców [...] do wyrażenia swoich poglądów na temat istotnych problemów związanych ze stopami z pamięcią kształtu [...]. Artykuły tu zawarte przedstawiają czasami sprzeczne punkty widzenia, co nasuwa wniosek, że przynajmniej jeden z nich nie jest w pełni poprawny. W wyniku tego, choć publikowane tu artykuły zostały uważnie zrecenzowane, nie ma całkowitej pewności, że zawarte w nich opinie są prawdziwe”** [2].

—
Polskiej nazwie stopów z pamięcią kształtu odpowiada angielska nazwa „Shape Memory Alloys”, w skrócie SMA. Ponieważ skrót ten powszechnie występuje w literaturze, to w dalszej części niniejszej pracy będzie używano również skrótu SMA.

Świadczy to nie tylko o nieustającym zainteresowaniu stopami z pamięcią kształtu, ale również o tym, że nie zostały jeszcze w pełni poznane i wyjaśnione zjawiska i procesy w nich zachodzące. Pomimo coraz większych zastosowań, wykorzystanie SMA ma, jednak, pewne ograniczenia. Szczególnie w przypadkach, kiedy elementy konstrukcyjne i akcesoria medyczne stosowane są, na przykład, w warunkach termo-cyklicznych obciążeń czy też w warunkach tarcia. Ponadto, duża zawartość niklu (stop NiTi jest stopem równoatomowym), będącego metalem alergio- i kancerogennym, wzbudza obawy lekarzy przed stosowaniem implantów z tych stopów.

Coraz częściej w działalności badawczej, poświęconej materiałom z pamięcią kształtu wyłania się problem wytwarzania na ich powierzchni specjalnej warstwy, która może poprawić własności eksploatacyjne tego materiału. Takie możliwości stwarzają jedynie metody inżynierii powierzchni, umożliwiające modyfikację obszarów przypowierzchniowych (na przykład, wzrost twardości, modułu sprężystości, odporności na zużycie i korozję i in.). Ważny jest wybór odpowiedniej metody konstytuowania warstwy. **Stosowana metoda powinna zapewnić poprawę własności w strefie przypowierzchniowej przy jednoczesnym zachowaniu własności EPK i pseudosprężystości.**

Jedną z korzystnych metod modyfikacji powierzchni materiału z pamięcią kształtu jest metoda implantacji jonowej, co wynika z następujących przesłanek:

- przy pomocy implantacji jonowej może być osiągnięta minimalnie możliwa grubość modyfikowanej warstwy, zapewniając jednocześnie wewnętrznej objętości (rdzeniu) materiału SMA zdolność do przemiany fazowej;
- jako sposób domieszkowania powierzchni - implantacja jonowa może znacząco wpłynąć na strukturę przypowierzchniowych obszarów w materiałach SMA, a znaczy i na cały kompleks własności tych materiałów: temperatury charakterystyczne przemian fazowych, zachowanie materiału podczas zachodzenia EPK i zjawiska pseudosprężystości.

Nowe wymagania materiałom SMA stawiane również ze względu na ich stosowanie – między innymi - to wzrost ich biogodności i odporności na korozję (w tym biologiczną to znaczy wyeliminowanie szkodliwych dla organizmu zjawisk przechodzenia składników stopu do tkanek), wzrost ich odporności na zużycie i zmęczenie. *Dla świadomego sterowania modyfikacją powierzchni materiałów z pamięcią kształtu i zapewnienia pożądanych zmian ich własności po implantacji jonowej konieczne jest zbadanie szerokiej gamy zjawisk, zachodzących w tak skomplikowanym systemie, jakim jest kompozyt „warstwa implantowana+rdzeń” materiału z pamięcią kształtu. W niniejszej rozprawie podjęto próbę analizy części problemów związanych z tym zagadnieniem.*

2. CEL, ZAKRES PRACY I GENEZA PROBLEMU

Celem niniejszej rozprawy jest:

ustalenie wpływu modyfikacji powierzchni stopu NiTi metodą implantacji jonowej na jego własności funkcjonalne na podstawie wyników badań temperatur charakterystycznych, opisu zmian mikrostruktury, składu fazowego i chemicznego modyfikowanej warstwy wierzchniej oraz własności mechanicznych.

Dla realizacji celu zostały postawione następujące zadania:

- wykonanie implantacji jonowej azotem powierzchni próbek NiTi o właściwościach pamięci kształtu dla uzyskania modyfikowanej warstwy wierzchniej;
- udział w przeprowadzeniu badań - diagnostyki wytworzonej warstwy modyfikowanej z załączeniem szerokiego zakresu fizycznych metod badawczych z dziedziny badań fundamentalnych;
- wykonanie eksperymentalnych badań odporności na zużycie i mikrotwardości stopu NiTi przed i po implantacji jonowej;
- wykonanie eksperymentalnych badań efektu pamięci kształtu i pseudosprężystości stopu NiTi przed i po implantacji jonowej azotem z wykorzystaniem metody mikro-indentacji, profilometrii skaningowej i próby rozciągania.

Zakres pracy

W niniejszej pracy **została podjęta problematyka** zastosowania implantacji jonowej jako techniki konstytuowania warstw wierzchnich, do modyfikacji własności stopu z pamięcią kształtu typu NiTi. **Przedmiotem badań jest identyfikacja i określenie zmian własności kompozytu „warstwa wierzchnia+rdzeń” po implantacji jonowej azotem na stopie NiTi oraz określenie wpływu implantacji jonowej na własności EPK i pseudosprężystości badanego stopu. Niniejsza rozprawa poszukuje odpowiedzi na pytania :**

Jaki wpływ ma implantacja jonowa na :

- temperatury charakterystyczne stopu NiTi;
- sekwencje przemian fazowych w implantowanym materiale NiTi;
- przebieg zjawisk efektu pamięci kształtu i pseudosprężystości;
- odporność na zużycie stopu NiTi;
- strukturę obszarów przypowierzchniowych w stopie NiTi

Praca podzielona jest na **5 rozdziałów**. We **wstępie** (rozdział 1) dokonano wprowadzenia w tematykę i problematykę podjętej pracy. W **rozdziale 2** określono cel i zakres rozprawy. **Rozdział 3** ma charakter przeglądowy i obejmuje krótką charakterystykę specjalnych własności stopów z pamięcią kształtu oraz opis zastosowań technologii implantacji jonowej w inżynierii powierzchni jako metody konstytuowania warstwy wierzchniej. Celem **rozdziału 3** było przedstawienie istniejącego stanu wiedzy z zakresu zarówno implantacji jonowej jak i materiałów z pamięcią kształtu, a także zreferowanie samodzielnych opracowań szeregu publikacji o wykorzystaniu implantacji jonowej do poprawy mechanicznych i fizyko-chemicznych własności stopów z pamięcią kształtu. **Rozdział 4** zawiera wyniki własnych badań eksperymentalnych. Opisano program badań: dobór parametrów procesu implantacji jonowej wraz z opisem stosowanej technologii implantacyjnej; wykorzystanie technik badawczych, stosowanych do diagnozowania cienkich warstw - pomiary krzywych siła-zagłębienie w teście indentacji, porównanie ich z krzywą rozciągania, a także pomiary profilometryczne odcisków trwałych wgłębnika z testu indentacji jak również określenie objętości zużytego materiału podczas przeprowadzonego testu na zużycie. Ocenę efektów wpływu implantacji jonowej azotem na własności stopu NiTi przedstawiono na podstawie badań mikrostruktury materiału NiTi (rdzeń i warstwa); analizy zmiany składu fazowego i chemicznego modyfikowanej warstwy wierzchniej; badań rozkładu implantowanych jonów azotu w głąb badanego materiału, a także zmian temperatur charakterystycznych stopu NiTi. **Rozdział 5** zawiera wnioski oraz kilka uwag odnośnie kierunku dalszych prac badawczych, jakie zdaniem autorki należało by podjąć. Na końcu pracy przedstawiono spis cytowanej literatury.

Geneza problemu

Szereg publikacji z ostatnich lat potwierdza opinie, że stopy na bazie NiTi o niekonwencjonalnych właściwościach pamięci kształtu i pseudosprężystości należą do grupy najlepszych materiałów z pamięcią kształtu. Znalazły już szerokie zastosowanie w medycynie i technice, o czym świadczy istniejąca obecnie liczba kilku tysięcy patentów.

Pomimo braku zadowalających teoretycznych modeli ich zachowania, największe komercyjne znaczenie mają stopy na bazie NiTi [3], [4], [5]. Różnorodny udział stopów NiTi na rynku materiałowym nie oznacza jednak, że zachodzące w nich procesy zostały w pełni poznane. Pomimo, że technologia produkcji NiTi jest znana od lat siedemdziesiątych ubiegłego wieku, są one, ze względu na skomplikowane zachowanie termo-mechaniczne, nadal przedmiotem licznych badań i publikacji. W dodatku, wykorzystanie tych stopów podlega ograniczeniom, szczególnie w przypadkach, kiedy elementy konstrukcyjne i akcesoria medyczne stosowane są w warunkach termo-cyklicznych obciążeń czy też warunkach tarcia [6], [7]. Oprócz tego duża zawartość niklu (stop NiTi jest stopem równoatomowym), będącego metalem alergio- i kancerogennym, wzbudza obawy lekarzy przed stosowaniem implantów z tych stopów [8], [9], [10].

Coraz bardziej ważnym staje się problemem wytwarzania na powierzchni tego typu materiału warstwy, która może poprawić jego własności eksploatacyjne.

Dlatego modyfikacja powierzchni i wytwarzanie warstwy ochronnej na powierzchni NiTi za pomocą implantacji jonowej azotem może być przydatna i pożyteczna z następujących powodów:

1. możliwość uzyskania minimalnej grubości warstwy modyfikowanej, przy jednoczesnym zachowaniu zdolności pozostałego materiału do przemiany fazowej;
2. dla takiej warstwy mało istotnym jest zjawisko adhezji, ponieważ nie występuje wyraźna granica rozdziału pomiędzy warstwą modyfikowaną a rdzeniem materiału, daje to możliwość złuszczenia się warstwy;
3. implantacja jonowa, jako sposób domieszkowania powierzchni, znacząco wpływa na zmiany struktury i składu fazowego, *a znaczy i na całą gamę własności mechanicznych i eksploatacyjnych zarówno cienkiej warstwy jak i kompozytu warstwa+rdzeń – na temperatury charakterystyczne, sekwencję przemiany fazowej i parametry efektu pamięci kształtu, a także przebieg zjawiska pseudosprężystości;*

Jest bardzo niewiele badań dotyczących tego wpływu.

Teoretyczne i eksperymentalne badania procesów, zachodzących podczas przemiany martenzytycznej w stopach typu NiTi, realizowane są także w Polsce [11-15].

Natomiast tematyka modyfikacji (z wykorzystaniem implantacji jonowej) powierzchni materiałów tego typu w Polsce nie była jeszcze badana. Spowodowane jest to tym, że modyfikacja powierzchni materiałów z pamięcią kształtu jest stosunkowo młodą dziedziną inżynierii materiałowej.

Główną uwagę dotychczas poświęcano rozwiązywaniu problemów technologicznych, związanych z wytwarzaniem stopów tej nowej grupy materiałów oraz badań ich własności. Prace zagranicznych autorów, dotyczące implantowanych warstw na materiałach z pamięcią kształtu, ograniczone są głównie do badań biogodności i odporności korozyjnej implantowanych elementów, a także do analizy z zakresu badań fundamentalnych. Oprócz tego, zasady doboru implantowanych pierwiastków, nie są precyzyjnie określone.

Problem zmiany całego kompleksu własności, typowych dla materiałów z pamięcią kształtu, tj. spowodowanych wpływem modyfikowanej jonowo warstwy zmian temperatur charakterystycznych przemian fazowych, efektu pamięci kształtu i zjawiska pseudosprężystości, **nie jest dostatecznie wyjaśniony.**

Skłoniło to, także ze względów poznawczych (a w przyszłości i aplikacyjnych), do podjęcia problematyki zastosowania implantacji jonowej (w naszym przypadku implantacja jonami azotu) jako techniki konstytuowania warstw wierzchnich do modyfikacji własności materiału NiTi.

Uważam, że technika implantacji jonowej stwarza możliwość polepszenia własności powierzchni elementów z NiTi bez pogorszenia ich właściwości pseudosprężystych i pamięci kształtu.

W świetle dotychczasowych badań brak jest precyzyjnej i klarownej odpowiedzi na pytanie w jakim stopniu implantowany materiał z pamięcią kształtu zachowuje swoje charakterystyczne właściwości. Wpływ cienkiej implantowanej warstwy na zachowanie precyzyjnych elementów, wykorzystywanych np. w medycynie, może nie być pomijalnie mały.

Stąd, konieczna jest analiza wpływu implantacji jonowej na zachowanie kompozytu warstwa+rdzeń w elementach konstrukcyjnych, wykonanych ze stopu NiTi. Umożliwiła by ona:

- ocenę wpływu implantacji jonowej na parametry modeli materiału z pamięcią kształtu typu NiTi
- lepsze przewidywanie zachowania implantowanych elementów, (ma to istotne znaczenie dla konstruowania takich elementów i opracowania technologii ich wytwarzania).

Wnioski, wyciągnięte po przeprowadzonych badaniach, będą mieć zasadnicze znaczenie, ponieważ pozwolą opracować wytyczne dla kryteriów doboru najkorzystniejszych parametrów obróbki implantacyjnej, optymalnych z punktu widzenia różnych zastosowań.

Może to posłużyć jako upowszechnienie wykorzystania metody implantacji jonowej do obróbki powierzchni NiTi, a także jako swoista uzupełniająca rekomendacja kompleksowej modyfikacji powierzchni stopów z pamięcią kształtu.

3. ISTNIEJĄCY STAN WIEDZY W ZAKRESIE TEMATU BADAŃ, PRZEGLĄD LITERATURY.

Rozdział obejmuje krótką charakterystykę zasad technologii implantacji jonowej i jej zastosowań w inżynierii powierzchni jako metody konstytuowania warstwy wierzchniej, a także opis najważniejszych własności stopów z pamięcią kształtu oraz wykorzystanie implantacji w celu polepszenia tych własności. Rozdział ma charakter przeglądowy i celem go było przedstawienie głównych wiadomości i stanu wiedzy o materiałach z pamięcią kształtu jak również o wykorzystaniu implantacji jonowej do poprawy mechanicznych i fizyko-chemicznych własności stopów z pamięcią kształtu.

3.1. Implantacja jonowa jako sposób konstytuowania warstwy wierzchniej w inżynierii powierzchni.

W celu modyfikacji własności powierzchni materiałów szeroko stosowaną metodą inżynierii materiałowej jest implantacja jonowa. Świadczy o tym duża liczba badań prowadzonych w wielu ośrodkach naukowych na świecie [16], [17], publikacji [18], [19], [20], tematycznych przeglądów [21], [22], a także konferencji naukowych. Przeglądy prac obejmują wyniki badań z różnych kierunków związanych z zastosowaniem implantacji jonowej. Można wyróżnić dwa podstawowe kierunki. **Po-pierwsze** -stosowanie w celu poprawy własności użytkowych implantowanych materiałów, a **po-drugie** - jako metody materiałoznawczych badań procesów, zachodzących podczas oddziaływań wysokoenergetycznej wiązki z ciałem stałym.

Implantacja jonów jest procesem domieszkowania materiałów, opartym na wykorzystaniu wysokiej energii kinetycznej. Atomy domieszki są jonizowane w źródle jonów, a następnie przyspieszane w polu elektrycznym do energii od kilkudziesięciu do kilkuset kiloelektronowoltów (odpowiadającej prędkości setek do tysięcy kilometrów na sekundę). Uformowana wiązka jonów kierowana jest na powierzchnię dowolnego materiału. Jony zostają wprowadzone (wbite, zaimplantowane) do bombardowanego materiału tarczy na głębokość do około jednego mikrometra. Kinetyczny charakter procesu powoduje, że dowolny materiał może być domieszkowany praktycznie dowolnym pierwiastkiem. Możliwe jest uzyskanie bardzo wysokiej koncentracji

domieszki implantowanej (nawet do 50%), a sam proces może być przeprowadzony w dowolnie niskiej temperaturze.

Technika implantacji jonów wywodzi się z amerykańskich programów wojskowych. Jako technologia zaczęła swój rozwój w przemyśle półprzewodnikowym, należąc później do rutynowych procesów domieszkowania elementów mikroelektronicznych. Przy produkcji układów scalonych technologia implantacji jonów umożliwia wprowadzenie domieszki w ściśle określonym zakresie jej koncentracji. Typowa objętościowa koncentracja implantowanej domieszki przy produkcji, na przykład, *p-n* złącz, nie przekracza 0,1 % at. Obecnie na świecie, na potrzeby przemysłu półprzewodnikowego pracuje około 3000 maszyn do przeprowadzenia implantacji jonowej – implanterów jonów. Po przeprowadzeniu wstępnych prac badawczych, okazało się że nierównowagowe, ale kontrolowane wprowadzenie jonów obcych pierwiastków w powierzchnie ciała stałego może być wykorzystane do uszlachetnienia materiałów polikrystalicznych. W latach 70-ych zastosowano w praktyce technikę implantacji jonowej metali i stopów. Od tego czasu rozpoczęto systematyczne badania nad modyfikacją materiałów innych niż półprzewodniki. Obecnie niepółprzewodnikowe technologie implantacyjne znajdują coraz szersze zastosowania w krajach wysokoprzemysłowych. Stawiane im wymagania pod względem precyzji objętościowego rozkładu domieszki są mniejsze niż w półprzewodnikach – typowa koncentracja objętościowa wynosi od kilku do kilkunastu i więcej procent. Natomiast pod względem głębokości implantacji – wymagania są większe. W wyniku implantacji jonowej materiałów metalicznych powstaje modyfikowana warstwa wierzchnia o grubości około 0,1 – 1 μm [17], [22] o innych niż podłoże własnościach i jest integralnie z nim związana.

Istotną i najważniejszą zaletą metody implantacji jest brak problemów adhezji między warstwą modyfikowaną a objętością (rdzeniem) materiału. Dla takiej warstwy mało istotnym jest samo zjawisko adhezji, ponieważ nie występuje tutaj wyraźna granica rozdziału pomiędzy warstwą modyfikowaną a rdzeniem materiału, bo implantacja jonowa nie jest metoda nakładania dodatkowej warstwy. Implantacja jonowa praktycznie nie zmienia rozmiarów detali implantowanych i często jest stosowana jako końcowa obróbka powierzchni. Do przewag implantacji jonowej nad innymi metodami modyfikacji powierzchni należy odnieść także fakt, że, będąc procesem nierównowagowym, - implantacja jonowa pozwala otrzymać warstwę modyfikowaną o takim składzie chemicznym, którego otrzymanie nie jest możliwe za pomocą innych

obróbek (jak również sposobów metalurgii) ze względu na ograniczenia parametrów rozpuszczalności czy stałych dyfuzji. Podczas implantacji występuje „wymieszanie” atomów materiału rodzimego i zaimplantowanych jonów, przy czym zjawiska dyfuzji mogą zachodzić szybciej 10^4 razy (i więcej) niż przy zwykłych procesach metalurgicznych. W wyniku tego procesu uzyskuje się takie fazy, które niemożliwe są do uzyskania metodami tradycyjnymi. W wielu przypadkach po implantacji udaje się otrzymać specyficzne „stopy na powierzchni”, dla których granice rozpuszczalności komponentów w fazie stałej są kilkakrotnie wyższe od współczynnika rozpuszczalności według diagramu równowagi faz.

Ogólnie zalety technologii implantacji jonowej to:

- możliwość implantowania każdego pierwiastka z układu okresowego do cienkiej strefy przypowierzchniowej niezależnie od warunków i ograniczeń termodynamicznych (wspomniane powiększenie rozpuszczalności w stanie stałym);
- uzyskanie koncentracji pierwiastka implantowanego przekraczającej jego rozpuszczalność w stosowanym materiale (zwykle około 20%);
- prowadzenie implantacji w temperaturze $\leq 200^\circ\text{C}$ pozwala uniknąć zmian rozmiarów czy kształtów badanych próbek;
- zmiany własności powierzchni są ograniczone do obszaru przypowierzchniowego (ze względu na grubość warstwy implantowanej), natomiast własności podłoża generalnie pozostają bez zmian;
- adhezja nie odgrywa znaczącej roli z powodu braku jawnej granicy rozdziału warstwy modyfikowanej od podłoża (implantacja nie jest procesem nakładania warstwy);
- czystość obróbki w warunkach próżni

Metodę implantacji jonowej cechują również pewne ograniczenia. Główna cecha negatywna - to brak możliwości obróbki detali o złożonych kształtach geometrycznych. Implantowana jest tylko ta część detali, która znajduje się bezpośrednio w zakresie wiązki jonów. Do innych ograniczeń można również odnieść małą głębokość wnikania jonów i wysoką cenę urządzeń do implantacji.

Mała głębokość wnikania jonów (0,1 – 1 μm) może powodować opinię o całkowitej bezużyteczności metody implantacji, ale jak pokazują liczne badania – wpływ implantacji jonowej (wpływ implantowanych jonów) ujawnia się na głębokościach znacznie większych niż obszar wnikania jonów. W literaturze ten efekt jest opisany jako „efekt zdalny” [22]. Zjawiska, zachodzące podczas implantacji jonów, a także skutki ich

występowania opisane są szeroko w literaturze [16], [17], ale nadal pozostają przedmiotem licznych badań i publikacji [23 – 26]. W 80-ych latach XX wieku pojawiły się dane o opracowaniu nowej metody implantacji, a mianowicie – implantacji w plazmie [27] PSSII-Plasma Source Ion Implantation (USA), i PIII – Plasma Immersion Ion Implantation (Australia). Technologie jonowe i plazmowe niekiedy są błędnie utożsamiane. Należą wspólnie do grupy metod inżynierii powierzchni, dlatego zasługują na bardziej szczegółowy ich opis. Istota różnicy tkwi w podstawach fizycznych tych metod, gdyż są one realizowane w innych zakresach ciśnień (próżni), energii, masy, koncentracji jonów, - i stąd inne jest ich oddziaływanie na materiał. Jony mogą być wytwarzane przez wyrzutnie jonów i wtedy mówi się o technologiach jonowych (np. implantacja jonowa, trawienie jonowe, rozpylanie jonowe) lub mogą pochodzić z wytworzonej w sąsiedztwie obrabianego przedmiotu plazmy, wtedy mówi się o technologiach plazmowych (rozpylanie plazmowe, nanoszenie plazmowe i in.). Różnica polega na tym, że :

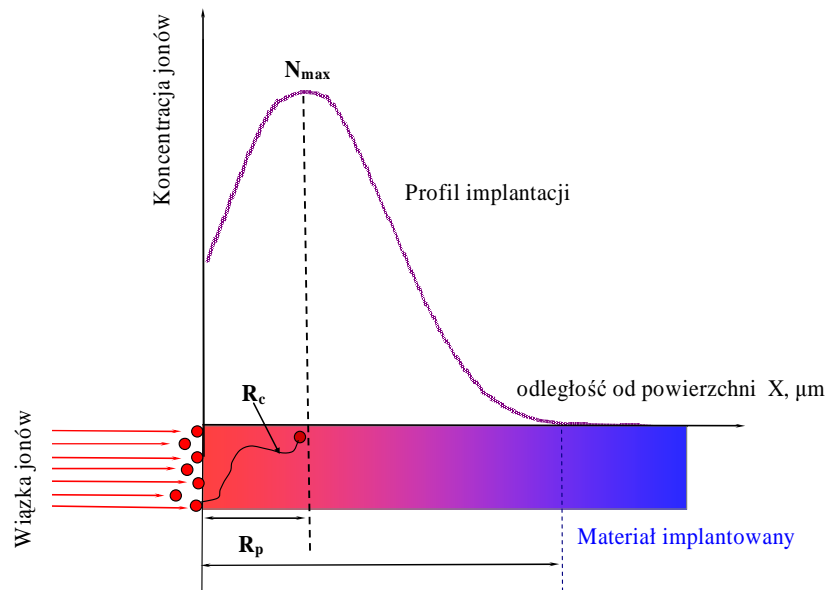
- plazmę tworzy zbiór jonów i elektronów o energii poniżej 1keV (najczęściej ~100eV) i ma on wszystkie cechy gazu – temperaturę, ciśnienie. Natomiast wiązkę jonów tworzą dodatnie jony o większym skupieniu i energii zwykle większej niż 1keV (do kilku MeV);
- przy obróbkach plazmowych (PSSII i PIII) stosowane są ciśnienia $30-1,5 \times 10^{-5}$ Pa, a przy implantacji jonowej – ciśnienia niższe jak 5×10^{-5} Pa;
- w technologiach plazmowych (PSSII i PIII) warstwy są nanoszone na materiał rodzimy i są związane z nim adhezyjnie, dyfuzyjnie lub – adhezyjno-dyfuzyjnie, natomiast w technologii implantacji jonowej są to warstwy materiału rodzimego z wbudowanymi nierównowagowo atomami pierwiastków implantowanych;
- w technologiach plazmowych warstwy modyfikowane można nanosić jednocześnie na całą obrabianą powierzchnie, a w technologiach implantacyjnych – tylko w miejscu padania wiązki jonowej;
- metoda PIIID pozwala otrzymywać warstwy modyfikowane grubości od 0,3 μm do 5 μm . W przypadku klasycznej implantacji jonowej otrzymujemy warstwę modyfikowaną rzędu 200-600 nm ($\leq 1\mu\text{m}$) z wbudowanymi nierównowagowo atomami pierwiastka implantowanego.

Mimo dużych perspektyw metody PSSII i PIII technologicznie nie są dostatecznie opanowane, a próby prowadzone są jako opracowania laboratoryjne.

3.2. Fizyczne podstawy i warunki przeprowadzenia implantacji jonowej.

Zjawiska zachodzące w warstwach implantowanych

Znane i stosowane dotychczas techniki implantacji – to implantacja w sposób ciągły i w sposób impulsowy. Ciągła implantacja jonowa polega na nieustannym wprowadzeniu (tzn. implantowaniu) do ciała stałego zjonizowanych atomów dowolnego pierwiastka o dużej energii kinetycznej, nabytej w próżni ($6-7 \times 10^{-5} \text{Pa}$) i przyspieszającym polu elektrycznym. Implantowane jony, wnikając w głąb ciała stałego na głębokość od 0,01 do 1 μm , stopniowo tracą swoją energię podczas oddziaływań z atomami siatki krystalicznej materiału podłoża i zostają w nim unieruchomione.



Rys.1. Schemat przebiegu implantacji jonowej

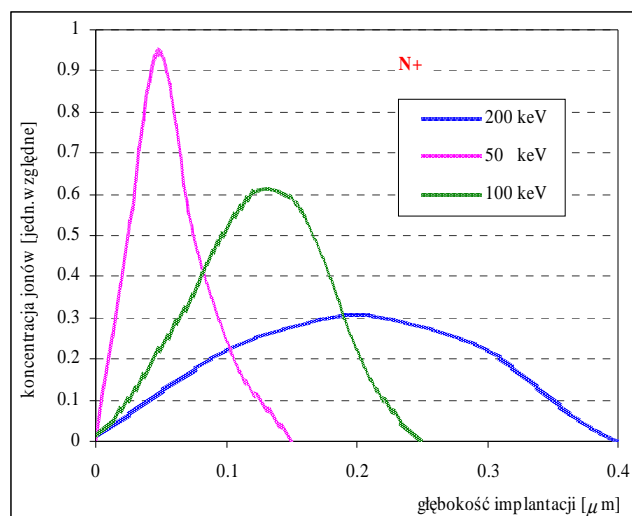
Schematycznie proces implantacji jonowej przedstawiono na rys.1. Jest to wprowadzanie jonów do ciała stałego dowolnego pierwiastka o dużej energii kinetycznej. Miarą grubości warstwy implantowanej jest **profil implantacji**. Jest to krzywa określająca rozkład koncentracji, czyli koncentrację jonów implantowanych na różnych głębokościach w materiale rodzimym (materiał tarczy) – rys.1, gdzie R_c - zasięg rzeczywisty jonu, czyli odległość, którą przebywa jon w materiale implantowanym – od powierzchni materiału do osiągnięcia stanu spoczynku. Zależy on zarówno od rodzaju materiału jak i od typu implantowanych jonów.

Implantacji jonowej towarzyszy powstawanie ściskających naprężeń na skutek tego, że w trakcie procesu implantacji do materiału tarczy wprowadzane są „obce” atomy, jednak w zasadzie bez wzrostu objętości materiału tarczy [17], [22]. Jak również występuje lokalny wzrost temperatury na powierzchni implantowanego materiału. W czasie krótszym niż 10^{-11} s bombardujący jon może wytwarzać w obszarze tak zwanej „kaskady wybiciowej” lokalną temperaturę około 1000°C . Nagrzewanie się materiału implantowanego zależy przede wszystkim od głównych parametrów implantacji – dawki i energii jonów i określane jest przez gęstość doprowadzanej mocy (W/m^2). Zwykle proces implantacji prowadzi się tak aby temperatura materiału implantowanego nie przekraczała 200°C , - pozwala to uniknąć nieodwracalnych zmian, na przykład, odkształcenia przy nagrzewaniu.

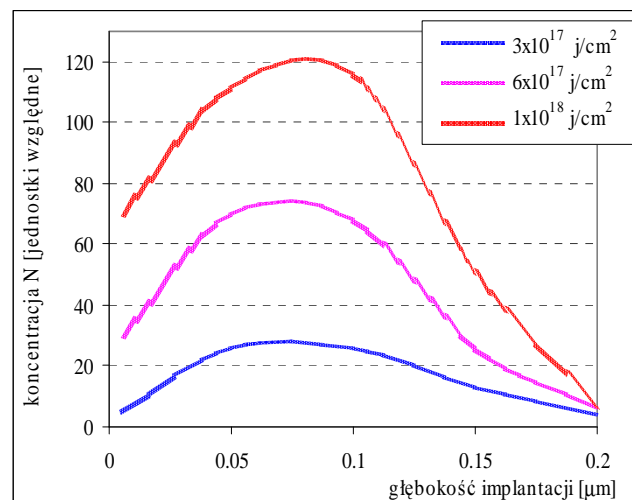
Implantacja jonowa charakteryzowana jest **parametrami procesu** implantacji. Podstawowe parametry implantacji jonowej – to dawka jonów i ich energia, a także gęstość wiązki jonów.

Zakres energii jonów do 100 keV cechuje implantacje jonową niskoenergetyczną, a przy wysokoenergetycznej implantacji – wymagane są energie dziesiątków keV – do kilku MeV. Dane eksperymentalne [16], [19], [23] pokazują, że powiększenie przyspieszającej energii jonów prowadzi do powiększenia głębokości wnikania jonów, ale traci na tym koncentracja implantowanego pierwiastka (rys.2). Istniejące dzisiaj wysokoenergetyczne implantery jonów, za zwyczaj są niskoprądowe, co zwiększa czas implantacji i tym samym może być ekonomicznie nieopłacalnym. W tym przypadku wysokoenergetyczne wiązki są stosowane dla „wymieszania” nałożonych innymi sposobami powłok, zapewniając tym samym pożądane koncentracje potrzebnej domieszki. Wtedy powstaje potrzeba implantacji wysokich dawek jonów.

Dawka jonów (doza) – jest to liczba implantowanych jonów na jednostkę powierzchni - j/cm^2 . W przypadku praktycznego wykorzystania implantacji jonów istotnym jest uzyskanie w obszarach przypowierzchniowych koncentracji domieszki implantowanej od kilku do kilkudziesięciu procent. Odpowiadające temu dawki – to 1×10^{16} – 1×10^{18} j/cm^2 . Dla małych dawek jonów (małej liczby jonów w jednostce pola) profil (rozkład) koncentracji pierwiastka w głąb materiału opisywany jest rozkładem gaussowskim z centrum po środku obszaru. W odróżnieniu od półprzewodników, - dla modyfikacji własności metali niezbędne są znacznie wyższe dawki implantowanych jonów (od 1×10^{16} – do $1-6 \times 10^{18}$ j/cm^2).



Rys. 2. Zależność profilu i głębokości implantacji od energii jonów azotu, implantowanych do stali [27].



Rys. 3. Zależność profilów rozkładu jonów o dawki implantacji (azot implantowany do żelaza przy 75 keV) [27].

Przy tak wysokich dawkach implantowanych jonów podczas napromieniowania wiązką jonów wszystkie atomy warstwy implantowanej mogą być wielokrotnie przemieszczone ze swych stanów równowagi. Kształt krzywej rozkładu, a znaczy i profil implantowanej domieszki ulega zmianie na skutek występowania **całego szeregu zjawisk podczas procesu implantacji**: rozpylania wiązki powierzchni, a także rozpraszania samej wiązki jonów, jonowego wymieszania, segregacji jonów i przyspieszonej tak zwanej dyfuzji radiacyjnej, powstawania nowych związków chemicznych (faz). W większości przypadków jedno albo dwa towarzyszące implantacji jonowej zjawiska dominują. Wtedy kształtu rozkładu jonów odbiega od klasycznego gaussowskiego. Ważnym

zagadnieniem wielu badań eksperymentalnych i teoretycznych jest opis profili rozkładów implantowanych jonów w obszarach przypowierzchniowych przy wysokich dawkach implantacji wraz z wyznaczeniem głębokości takich obszarów od powierzchni. Uzyskaniu większych głębokości implantacji oraz większych koncentracji implantowanej domieszki poprzez powiększenie energii i dawki implantacji przeciwdziała rozpylanie (sputtering) jonowe powierzchni (jeden jon może doprowadzić do wybicia z powierzchni kilkunastu atomów), powodujące „trawienie” materiału. Jest to jedno z podstawowych zjawisk, które jakościowo zmienia kształt profilu rozkładu jonów implantowanych. Przy czym stan nasycenia domieszki implantowanej następuje przy takich współczynnikach rozpylania powierzchni, kiedy ilość zaimplantowanych jonów będzie równa ilości rozpylonych z powierzchni atomów. Zjawisko to występuje szczególnie dla jonów pierwiastków ciężkich. W tym przypadku profil koncentracji implantowanych jonów wykazuje maksimum przy powierzchni implantowanego materiału [17]. Ostatnio projektowane są wysokoprądowe źródła jonów [21], [27] z wysoką gęstością wiązki ($\sim 1\text{mA}/\text{cm}^2$) przy stosunkowo niewielkich energiach wiązki jonowej (30-40 keV). Zazwyczaj są to źródła jonów stosowane w przemysłowych implanterach – z szeroką wiązką jonów, bez separatora mas, a także bez systemu omiatania wiązką powierzchni implantowanej. To znacznie upraszcza ich konstrukcję. Wysoka gęstość prądu wiązki powoduje możliwość osiągnięcia większych (od kilku do kilkunastu, a nawet kilkaset μm) głębokości implantacji bez konieczności stosowania wysokich energii. Jak pokazują dane literaturowe [17], [23] następuje to na skutek przyspieszonej dyfuzji radiacyjnej (która jest stymulowana szybkim powstawaniem defektów), jak również na skutek termodyfuzji. W wielu przeglądach literatury [16], [22] podane są obliczenia profili rozkładów zarówno pierwiastków implantowanych jak i pierwiastków tarczy z załączeniem analiz procesów dyfuzji, jonowego wymieszania materiału, rozpylania jego powierzchni podczas implantacji jonowej. Jednak obszernego teoretycznego **opisu rozkładów** implantowanych jonów, który by uwzględniał wpływ wszystkich zachodzących podczas implantacji zjawisk, na razie nie ma, ponieważ występuje tutaj bardzo skomplikowane oddziaływanie wspomnianych wyżej zjawisk między sobą. W dodatku duży wpływ na objętościowy rozkład implantowanej domieszki w obszarach przypowierzchniowych ma dynamika uderzeń atomowych jak również kinetyka gromadzenia spowodowanych implantacją defektów siatki krystalicznej. Maksimum koncentracji implantowanych jonów N_{max} (rys.1), znajduje się na małych głębokościach od powierzchni materiału ($\sim 20\text{-}70\text{ nm}$) z uwagi na wsteczne rozpraszanie

jonów wiązki. Implantowane jony, zderzając się z atomami materiału rodzimego, powodują ich przemieszczenie, w wyniku którego powstają defekty (uszkodzenia) radiacyjne. Ponieważ energia jonu (kilkadziesiąt keV) jest kilka tysięcy razy większa od energii wiązania atomów w sieci (w metalach około 25 eV), to jeden jon może doprowadzić do wybicia z pozycji węzłowej nawet do kilku tysięcy atomów. W ten sposób implantowany jon na swojej drodze generuje silnie zdefektowany obszar. Rozprzestrzenia się on poprzecznie do kierunku ruchu jonów dzięki wtórnemu oddziaływaniu wybitych już atomów z sieci, nazywany w literaturze kaskadą uderzeń (kaskadą wybić). Prawdopodobieństwo powstania defektu zależy od przekroju hamowania jądrowego, dlatego profil rozkładu defektów zazwyczaj jest bardzo podobny do profilu implantacji. Jednak z tym, że maksimum defektów występuje zawsze bliżej powierzchni.

Przy implantacji jonów lekkich pierwiastków niemetalicznych (azot, tlen i in.), zaimplantowane jony zajmują miejsca między węzłami siatki krystalicznej materiału tarczy. Zmiany własności powierzchni są spowodowane zmianami w strukturze i składzie chemicznym warstwy wierzchniej po implantacji jonowej. Nierównowagowy charakter procesu implantacji powoduje powstawanie struktur metastabilnych. Zawierają one, w zależności od implantowanego pierwiastka, na przykład, wydzielienia typu azotki, borki, węgliki czy też struktury amorficzne. Mimo dużej liczby potencjalnych kombinacji „metal–domieszka implantowana”, można wyróżnić pewne charakterystyczne strukturalno-fazowe przekształcenia, które zachodzą w metalach po implantacji jonowej. Poprzez proces bombardowania wiązką jonów zachodzi rozbijanie istniejących w materiale wtrąceń. Obserwuje się także zanikanie granic i dyslokacji. Implantacja powoduje na ogół rozdrobnienie (pomniejszanie rozmiarów ziaren) i ujednorodnienie struktury implantowanego materiału (w obszarze przypowierzchniowym). Obrazowo proces ten można porównać do mechanicznego wymieszania materiału, tyle że w skali atomowej [16].

Wszystkie wspomniane zjawiska, towarzyszące procesowi implantacji jonowej pozwalają na konstytuowanie w obszarach przypowierzchniowych rzędu od 0,01 μm do $\sim 1 \mu\text{m}$ „stopu” z różniącymi się od rdzenia materiału własnościami. Zmieniając typ pierwiastka implantowanego, jego dawkę, temperaturę tarczy, energię i gęstość wiązki jonów, można otrzymywać metastabilne, twarde, zamorfizowane przypowierzchniowe obszary. Jest to powodem do używania przez wielu autorów [17], [22], [23] terminologii „jonowa metalurgia” .

3.3. Własności eksploatacyjne warstwy wierzchniej po implantacji jonowej.

Głównym celem wykorzystania techniki implantacji jonowej jest polepszenie własności eksploatacyjnych obrabianych elementów. Efekty wpływu implantacji jonowej na własności warstwy wierzchniej badane są od trzydziestu lat w wielu ośrodkach naukowych na świecie. Na dzień dzisiejszy stwierdzono, że implantacja jonowa ma istotny wpływ na **mechaniczne własności** (zużycie, tarcie, twardość, zmęczenie, plastyczność, adhezję), **chemiczne** (korozję, utlenianie, katalizę), **elektromagnetyczne** (nadprzewodnictwo, własności magnetyczne, dielektryczne, fotoprzewodnictwo).

Przez dobór odpowiednich pierwiastków i właściwych parametrów procesu implantacji (dawki, energii wiązki, gęstości prądu wiązki) podczas stosowania tej metody można zmieniać właściwości powierzchni i uzyskać odpowiednie korzystne ich zmiany w zależności od wymagań eksploatacyjnych.

Dla każdego z implantowanych pierwiastków istnieje optymalna dawka i energia implantacji w celu uzyskania pożądanych właściwości materiału. Najczęściej metale i stopy są implantowane pierwiastkami niemetalicznymi (azot, węgiel, bor, tlen, argon), lub też jonami metali (tytanu, aluminium, miedzi, molibdenu, itr, tantalu, platyny, cyny i in.).

Prowadzone na świecie badania skoncentrowano na domieszkowaniu metali w celu uzyskania poprawy parametrów eksploatacyjnych, takich jak: odporność na zużycie, korozję oraz zmniejszenie współczynnika tarcia.

Większość przeprowadzonych dotychczas prac badawczych jak i zastosowań przemysłowych w tej dziedzinie wiąże się z implantacją jonów **azotu**, węgla, tlenu i innych pierwiastków w celu podwyższenia własności mechanicznych.

Implantowane materiały – to materiały konstrukcyjne – stale, a także tytan i jego stopy (stosowane często jako biomateriały). Domieszkowanie powierzchni metali „obcymi” jonami powoduje, że wraz z wprowadzonymi jonami w warstwach implantowanych powstaje duża ilość defektów struktury. Ma to zasadniczy wpływ na głębokość wnikania implantowanego pierwiastka, jak również na zmiany własności w obszarach przypowierzchniowych.

Własności mechaniczne i tribologiczne.

Największą uwagę w publikowanych pracach poświęcona jest mechanicznym badaniom implantowanych powierzchni. Obróbka powierzchni metodą implantacji jonowej prowadzi do zmian współczynników tarcia, odporności na zużycie, mikrotwardości, własności zmęczeniowym. Mechanizmy takich zmian są skomplikowane i nie do końca jeszcze wyjaśnione, dlatego brak jest na dzień dzisiejszy jedynej uniwersalnej teorii, która by opisywała przyczyny wzmocnienia powierzchni materiałów implantowanych. W wielu przeglądach literaturowych [17], [21] przedstawiano szereg zjawisk, które powodują zdaniem autorów wzmocnienie powierzchni po implantacji jonowej. Należą do nich:

- powstawanie twardych wtrąceń, które blokują ruch dyslokacji;
- hamowanie dyslokacji poprzez defekty powstałe po implantacji jonowej;
- zmniejszenie rozmiaru ziarna (z jednoczesnym powiększeniem granic ziaren, co też blokują ruch dyslokacji);
- powstawanie tlenków i węglików, które często występują w roli smaru (zmniejsza to współczynnik tarcia i zużycie);
- uplastycznienie powierzchni w przypadku implantacji jonów metali ciężkich (np. Sn, Mo) , co powoduje wygładzanie powierzchni tarcia;
- wytwarzanie warstwy smaru stałego poprzez implantacje jonów poprawiających własności smarne – S, Mo+S, N+Ca, O, N+Mo, C, albo prowadzących do powstania na powierzchni warstewek miękkich tlenków, które chronią głębiej położone warstwy od szybkiego zużycia.

Poprawa odporności na zużycie jest najbardziej spektakularnym wpływem implantacji jonowej na własności mechaniczne. Mniejsze zużycie materiałów po implantacji wynika w dużym stopniu z mniejszego współczynnika tarcia, aczkolwiek w początkowym stadium tarcia dla warstw implantowanych współczynnik ten jest niekiedy większy niż dla materiału nieimplantowanego, dopiero później jego wartość maleje. Wiadomo, że proces tarcia i zużycia jest procesem złożonym, jak wynika z przesłanek literaturowych – w procesie tarcia, na przykład, stali po implantacji jonowej następują mikrowykruszenia wierzchołków nierówności, rośnie zatem powierzchnia nośna trącej powierzchni, a utwardzone przez implantację wgłębienia wykazują większą odporność na zużycie materiału osnowy. Zużycie materiału implantowanego zależy od rodzaju implantowanych jonów i ich dawki. Pośród różnych implantowanych pierwiastków

(jonów węgla, tlenu, fosforu, wapnia, oraz metali szlachetnych) najlepiej zbadany jest wpływ azotu na poprawę własności tribologicznych [27]. Implantacja azotem poprawia odporność na zużycie w zasadzie wszystkich metali. Najwięcej danych w literaturze dotyczy implantacji stopów Ti. Większość prac, poświęconych wpływowi implantacji jonów na właściwości tribologiczne tytanu i jego stopów dotyczy implantacji jonów azotu. Podwyższenie odporności na zużycie związane jest ze wzrostem twardości strefy przypowierzchniowej wskutek utwardzenia przez wprowadzenie znacznych naprężeń ściskających, blokowania ruchu dyslokacji lub powstawania twardych wtrąceń. Wzrost twardości stopów Ti (Ti6Al4V, Ti_{0,7}Mn_{0,7}Al (OT-4-0), Ti i inne) po implantacji jonów azotu przypisuje się różnym czynnikom, między innymi: powstaniu utwardzonego roztworu stałego i obecności wydzieleni TiN; rozdrobnieniu ziaren w warstwie implantowanej, co z kolei prowadzi do skrócenia dróg poślizgu; obecności naprężeń własnych w warstwie implantowanej. Główna zależność odporności na zużycie i **powiększenia twardości** od dawki jonów azotu jest taka, że wraz z jej powiększeniem następuje poprawa własności mechanicznych. W literaturze można też spotkać odmienne opinie na temat przyczyn wzrostu mikrotwardości [26], a mianowicie, że jest on spowodowany zdefektowaniem sieci krystalicznej, a nie obecnością wydzieleni typu TiN. Im większa jest dawka jonów, tym większe są zniszczenia sieci i stąd otrzymuje się wyższe wartości mikrotwardości. Odrębnym tematem badań implantowanych warstw jest problem mechanizmów zużycia. Zmiany składu chemicznego warstwy wierzchniej mogą powodować zmianę mechanizmu zużycia z adhezyjnego, który jest generalnie obserwowany dla próbek nieimplantowanych, - do abrazyjnego lub utleniającego dla próbek implantowanych. Zmiana mechanizmu może być powodem obniżenia zużycia materiału [27], [28].

Interpretacja **zmian mikrotwardości** w wyniku implantacji jonowej jest trudnym zagadnieniem ze względu na to, że końcówka indentera często przebija grubość obszaru implantowanego. Na przykład, głębokość implantacji azotu w stal przy energii 70-100 keV nie przewyższa 250-300 nm, w ten czas, jak głębokość indentacji metodą Vickersa (Hv_{0,005}-Hv_{0,01}) wynosi 0,5-1,5 μm [22]. Zmierzona w ten sposób mikrotwardość odzwierciedla własności kompozytu „warstwa implantowana-rdzeń”. W wielu pracach obserwowano polepszenie mechanicznych własności, w tym, mikrotwardości, na głębokościach znacznie większych niż wnikanie implantowanych jonów. Taki efekt występował po implantacji azotu w stopy tytanu i stali, jak również jonów Cr. Autorzy przeglądowych prac, zawartych w [22] nawiązują do występowania wspomnianego już

efektu „zdalnego”. Istotna rola w powiększeniu mikrotwardości na takich głębokościach należy radiacyjno-stymulowanej dyfuzji pierwiastka implantowanego, a także oddziaływaniu powstałych po implantacji defektów siatki krystalicznej. W większości przypadków implantacji jonów metali (Ti, Ta, Mo, Pt) do stali także obserwuje się wzrost mikrotwardości. Najczęściej do podwyższenia mikrotwardości stali stosowano jony azotu, boru, krzemu, węgla w zakresie dawek $D=1,2 - 5 \times 10^{17} \text{ j/sm}^2$ przy energii implantacji 70-160 keV, a grubość implantowanej warstwy wynosiła 0,4-0,7 μm [22]. Modyfikacja mechanicznych i tribologicznych własności za pomocą implantacji jonowej obejmuje cały kompleks zjawisk, które oddziałują między sobą. Są one, a także skutki ich występowania szeroko opisane w literaturze, ale nadal pozostają przedmiotem licznych badań i publikacji [20], [26], [27]. Rozpatrywano najważniejsze mechanizmy polepszenia tych własności. W przypowierzchniowym obszarze (warstwie modyfikowanej) powstają twarde wtrącenia typu azotki, borki, węgliki i in., które zapewniają podwyższenie odporności na zużycie. Nie zawsze dla pary trącej istotnym i decydującym jest podwyższenie twardości po implantacji jonowej. W wielu przypadkach implantacja jonowa sprzyja powstawaniu na powierzchni powłok tlenków i węglików (swoistej substancji smarującej) zmniejszających siłę tarcia (współczynnik tarcia) i chroniących powierzchnie od zużycia. Obecnie w literaturze szeroko są opisane korelacje pomiędzy własnościami mechanicznymi i tribologicznymi wraz z pozytywnym wpływem na nie procesu implantacji jonowej. \

Własności chemiczne.

Ze względu na stosowanie tytanu i jego stopów w jakości implantów, wszelkie modyfikacje powierzchni nie powinny pogarszać ich odporności korozyjnej. Jest to parametr decydujący o ich biogodności i możliwości stosowania w medycynie. Wzrost odporności na korozję metali można uzyskać przez: wytwarzanie warstwy wierzchniej zawierającej nawet 40% implantowanego pierwiastka (implantować jony azotu, tlenu); implantację pierwiastków powodujących amorfizację warstwy wierzchniej (jony wapnia, fosforu, krzemu); implantację pierwiastków powodujących pasywację metalu (jony chromu, żelaza); implantację pierwiastków powodujących zmianę kinetyki reakcji katodowej i obniżenie prądu korozji (platyny, palladu). Zmiany odporności na korozję przypisano zmianom struktury i składu chemicznego warstwy, spowodowanym istnieniem wydzieleni TiN. Stwierdzono [19] i [29], [30], że istnieje optymalna dawka jonów azotu, przy której odporność korozyjna jest najwyższa. W zależności od stopu

tytanu oraz innych parametrów implantacji taka dawka znajduje się w zakresie 10^{16} - 10^{17} j/cm².

Wszystkie zmiany własności implantowanych materiałów ściśle są związane ze spowodowanymi implantacją jonową zmianami mikrostruktury, składu chemicznego w obszarach przypowierzchniowych [19] i [29], [30]. Po implantacji, na przykład, azotem, w zależności od parametrów procesu (dawka, energia, gęstość wiązki) mogą powstać wydzielenia ϵ -Ti₂N i TiN, rozproszone w α -Ti w zależności od dawki. Z kolei implantacja jonów węgla powoduje powstawanie TiC. Ponieważ rozpuszczalność węgla w α -Ti jest mniejsza niż azotu, to wydzielenia TiC tworzą się przy mniejszych dawkach. Implantacja jonów tlenu powoduje powstawanie TiO czy też TiO₂ także w zależności od stosowanej dawki. Implantacja pierwiastków fosforu, krzemu prowadzi do wytwarzania fosforków czy krzemków, jak również do amorfizacji powierzchni. Nastęstwem zmian składu chemicznego i struktury warstwy wierzchniej są zmiany właściwości powierzchni takich jak mikrotwardość i odporność na zużycie, odporność na korozję i in. Przy dużych dawkach implantacji ($D \geq N \times 10^{18}$ j/cm²) możliwe jest osiągnięcie przekształcenia warstwy wierzchniej w inny związek chemiczny. Szczególna uwaga wielu badaczy dotyczy zarówno rozkładu implantowanych jonów, jak i pierwiastków materiału tarczy. Koniecznym jest prowadzenie badań mikrostruktury przed i po implantacji jonowej, głębokości zasięgu implantowanych jonów, a także zmian struktury fazowej warstw implantowanych.

3.4. Stopy z pamięcią kształtu i ich zastosowanie.

W tym rozdziale będzie omówiona ogólna charakterystyka stopów z pamięcią kształtu (SMA). Polskiej nazwie stopu z pamięcią kształtu odpowiada angielska nazwa „Shape Memory Alloys”, w skrócie SMA. Skrót ten obecnie powszechnie występuje w literaturze, dlatego w dalszej części niniejszej pracy będzie również używane określenie SMA. Przedstawiono krótko mechanizm, fizyczne podstawy, istotę zjawisk pamięci kształtu i pseudosprężystości, a także własności mechaniczne i obszary zastosowań stopów z pamięcią kształtu na bazie NiTi.

Duża liczba publikacji [31], [32] i regularne badania nad własnościami stopów SMA świadczą o nieustannym zainteresowaniu ich unikalnymi własnościami [33], [34].

Do rozwiązania pozostaje jeszcze wiele zagadnień, związanych nie tylko z technologią ich wytwarzania, a również problem rozszerzenia granic zastosowań stopów SMA w zależności od zmian ich własności. Obecnie udoskonala się metalurgiczny proces wytapiania, zapewniając odpowiednie parametry i czystość stopów SMA, jak również wprowadzane są nowe technologie otrzymywania wyrobów gotowych.

Różnorodność funkcjonalnych możliwości stopów z pamięcią kształtu pozwala rozwiązywać wiele inżynierskich, materiałoznawczych czy też technologicznych zagadnień. Znajduje to swoje odzwierciedlenie w licznych dyskusjach obecnego stanu wiedzy, a także perspektyw badań nad stopami SMA oraz zastosowań tych materiałów w wielu krajach.

Zjawiska pseudosprężystości i pamięci kształtu w stopie NiTi badane są od kilkunastu lat [3], [4]. Jednak schemat zachodzenia przemiany martenzytycznej nie zawsze jest łatwy w zrozumieniu, ponieważ zależy od wielu czynników, takich jak : temperatura, przyłożone naprężenia, warunki deformacji sieci krystalicznej, a także własności krystalograficzne badanego materiału. Liczne ośrodki naukowe podejmują próby wyjaśnienia wzajemnych zależności pomiędzy tymi czynnikami [31], [34], [35]. W wielu pracach opisano wyniki badań odrębnych mechanizmów deformacji [12], [13], [36]. Obserwuje się dynamiczny wzrost zarówno prac doświadczalnych jak i teoretycznych w zagadnieniach aplikacyjnych [37], [38], [39].

3.4.1. Mechanizmy, podstawy fizyczne, istota zjawisk efektu pamięci kształtu (EPK) i pseudosprężystości.

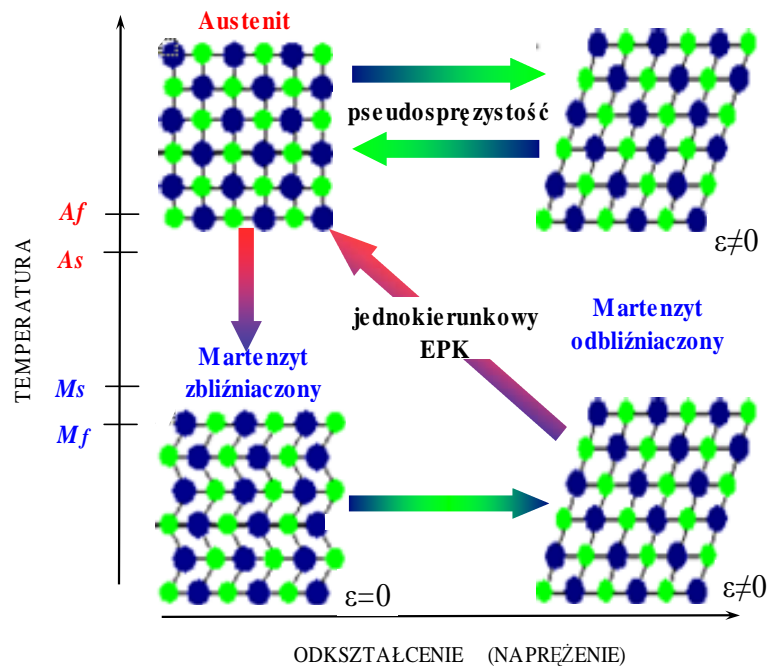
Materiały z pamięcią kształtu (SMA) należą do nowej, obiecującej grupy nowoczesnych materiałów konstrukcyjnych, nad którymi intensywnie prowadzone są badania w ramach inżynierii materiałowej i mechaniki materiałów. Związane to jest z unikalnymi własnościami, które posiadają te stopy – efektem pamięci kształtu i zjawiskiem pseudosprężystości [40], [41].

W stopach metalicznych zjawiska pamięci kształtu znane już od dość dawna. Szerokie zainteresowanie stopami z pamięcią kształtu jest wynikiem odkrycia tego zjawiska w stopie NiTi przez Buhlera i innych w roku 1963, a pierwsze komercyjne wykorzystanie tego stopu miało miejsce w roku 1971. Jednak zjawisko pamięci kształtu, a także pseudosprężyste zachowanie niektórych stopów zostało zaobserwowano przez wielu innych badaczy już od lat 30-tych (Ölander – stop AuCd, 1932; Scheil – stop FeNi, 1932; Greninger i Mooradian – stop CuZn, 1938; regularne badania nad strukturami martenzytycznym prowadzili Kurdjumov i Khandros w 1949; Chang i Read – stop Au., 1951; Reynolds i Beler – stop CuZn, 1952; Burkhart, Read, Basiński i Christian – stop InTi, 1953, 1954; Rachinger – stop Dualni, 1958) [31].

Obecnie znana jest duża liczba stopów metalicznych, wykazujących EPK na skutek zachodzenia w nich termosprężystej przemiany martenzytycznej lub reorientacji różnych wariantów martenzytu. Na rynku komercyjnym dominuje trzy grupy stopów SMA, a w chwili obecnej prace badawcze i aplikacyjne skupiają się przede wszystkim na stopach z bazą niklu (NiTi, NiAl, NiTiFe), a także miedzi i żelaza (CuZn, CuAl_x, CuAlZn_x, CuAlFe).

Niezwykłe zachowanie materiałów z pamięcią kształtu w pewnych ustalonych zakresach temperatur, tłumaczy się przemianami fazowymi, które zachodzą w strukturze poddanych obciążeniom termo-mechanicznym próbek. Jak będzie pokazane niżej – przemianom tym towarzyszy efekt odkształceniowy, który makroskopowo objawia się w bardzo złożonej formie związku pomiędzy silami, przemieszczeniami i temperaturą w wybranych punktach pomiarowych. Analiza silnych wzajemnych sprzężeń zjawisk termicznych i mechanicznych, jak również badania w ramach inżynierii materiałowej dają możliwość praktycznych zastosowań stopów SMA.

Efekt pamięci kształtu (EPK). Jak wiadomo martenzyt ma niższą symetrię niż faza austenityczna. W wyniku tego istnieje szereg możliwości tworzenia się fazy martenzytycznej różniącej się strukturą, ale istnieje tylko jedna możliwość powrotu martenzytu do fazy macierzystej (austenitu). Podczas chłodzenia fazy macierzystej powstaje szereg grup płytek martenzytu (martenzyt zbliźniaczony); po jego odkształceniu następuje migracja bliźniaczych granic (rys.4). W wyniku tego może powstać pojedynczy wariant orientacji martenzytu, a odciążenie go powoduje pozostałe trwałe odkształcenie materiału $\epsilon \neq 0$ – rys.4. Dopiero nagrzewanie w pewnym zakresie temperatur powoduje przejście odkształconego martenzytu w fazę macierzystą – austenit i związany z tym odzysk kształtu pierwotnego. **Efekt pamięci kształtu – jest to zjawisko, w którym odzysk pierwotnego kształtu materiału następuje podczas zmiany temperatury.** W materiałach SMA może występować **jedno-** i **dwu-**kierunkowy EPK. Jeśli odkształcona w temperaturze otoczenia próbka w stanie martenzytycznym podczas nagrzewania w pewnym zakresie temperatur powróci do swego kształtu pierwotnego – mamy do czynienia z jedno-kierunkowym EPK. Zatem - stop „pamięta” jedynie kształt fazy wysokotemperaturowej (rys.4). Podczas nagrzewania odkształconej próbki następuje odzysk pierwotnego kształtu, natomiast przy chłodzeniu żadne zmiany kształtu nie występują. Przy tym stopień odzysku kształtu zależy od wielkości odkształcenia zadawanego.

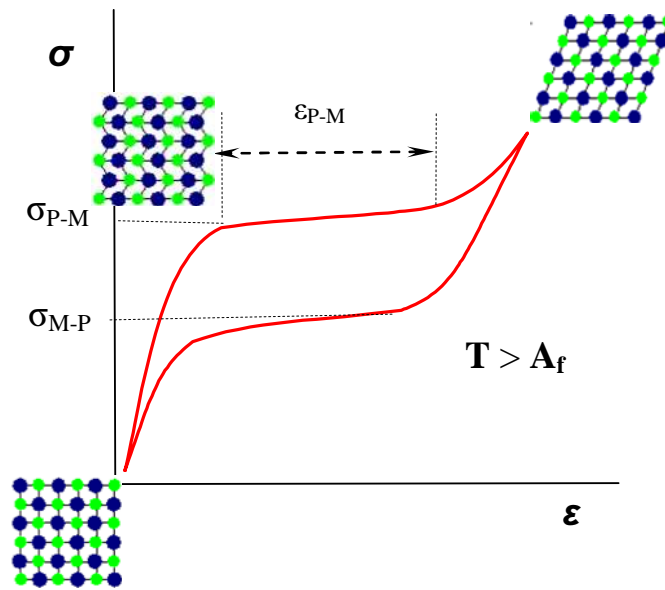


Rys.4. Schematyczna ilustracja mechanizmów zjawisk EPK i pseudosprężystości.

Istnieje ograniczona wartość odkształcenia zadawanego, przekroczenie której powoduje pogorszenie możliwości odzysku początkowego kształtu - po ogrzaniu próbki zostanie nieodwracalne odkształcenie. Przyczyną tego jest fakt, że odkształcenie martenzytu nie może przekroczyć wielkości odpowiadającej granicy plastyczności. W zależności od składu chemicznego i warunków obróbki stopów SMA wielkość granicznego odkształcenia waha się w granicach 4-10% [3]. Powtarzalność jednokierunkowego EPK podczas cyklicznej przemiany martenzytycznej ma duże praktyczne znaczenie. W miarę wzrostu liczby cykli występuje stopniowy spadek odzysku kształtu, przy czym dla większego zadawanego odkształcenia odzysk kształtu jest mniejszy. Przyczyna tego są nieidealne własności termosprężyste polikrystalicznych SMA na skutek istniejących granic ziaren fazy macierzystej.

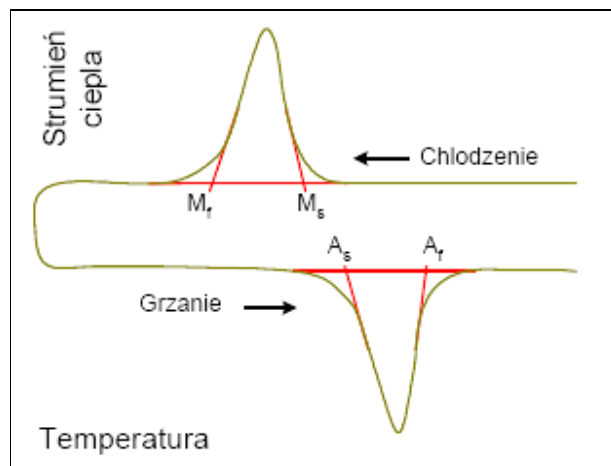
W dwukierunkowym EPK stop zachowuje się tak, jak by „zapamiętał” zarówno kształt wysokotemperaturowej fazy, jak i niskotemperaturowej. Dwukierunkowy EPK związany jest z cyklicznym przebiegiem w pewnym zakresie temperatur przemian fazowych, które wywołują odwracalne zmiany kształtu bez udziału zewnętrznego naprężenia. Mechanizm dwukierunkowego EPK nie został jeszcze w pełni wyjaśniony, a sposoby jego zaindukowania nadal są poszukiwane przez wielu badaczy [3].

Zjawisko pseudosprężystości. Efekt **pseudosprężystości** stopów SMA polega na tym, że po zdjęciu obciążenia odkształcony materiał całkowicie (prawie całkowicie) wraca do stanu wyjściowego, bez zmiany warunków zewnętrznych [3], [34]. Schemat zjawiska pseudosprężystości przedstawiono na rys.5.



Rys.5. Schematyczne przedstawienie zjawiska pseudosprężystości

Jak widać z rys.5, na wykresie naprężenie-odkształcenie zjawisko pseudosprężystości przedstawia się w postaci charakterystycznej pętli. Podczas obciążenia, przy naprężeniu σ_{P-M} inicjowana jest faza martenzytyczna (martenzyt termosprężysty) - jest to naprężenie początku przemiany martenzytycznej (będzie opisana niżej). Jeśli martenzyt termosprężysty zostanie zaindukowany poprzez przyłożone obciążenia w zakresie temperatur, gdzie fazą stabilną jest austenit, to w takim przypadku powstanie martenzyt zorientowany (odbliźniaczony) wykazujący makroskopowe odkształcenie rzędu kilka procent (rys.5). Powstanie martenzytu w wyższej od pewnej temperatury krytycznej (będzie omówiona wyżej) temperaturze związane jest z nieliniowym sprężystym odkształceniem wielkości od kilku do kilkunastu procent. Podczas odciążenia, w punkcie odpowiadającym naprężeniu σ_{M-P} zaczyna się odwracalna przemiana martenzytyczna, przy czym ilość martenzytu maleje aż do całkowitej przemiany w fazę macierzystą (austenit). Wtedy właśnie, gdy ustępuje obciążenie, zachodzi całkowite (prawie całkowite) **odzyskanie pierwotnego kształtu**. Efekt ten przypomina sprężystość stąd jego nazwa - pseudosprężystość. Poziom naprężenia σ_{M-P} niezbędny do zainicjowania odwrotnej przemiany martenzytycznej jest liniową funkcją temperatury (w przypadku braku stałego obciążenia mechanicznego), stąd istotnym parametrem badań jest temperatura [4], [31]. Przemiana martenzytyczna nie zachodzi w temperaturze stałej, lecz charakteryzuje się **czterema temperaturami krytycznymi** (charakterystycznymi). Są to temperatury - M_s , M_f , A_s i A_f , zazwyczaj są wyznaczone metodą kalorymetrii różnicowej (DSC – Differential Scanning Calorimetry). Na rys.6 pokazano typowy wynik testu DSC dla stopu z EPK z zaznaczonymi temperaturami charakterystycznymi.

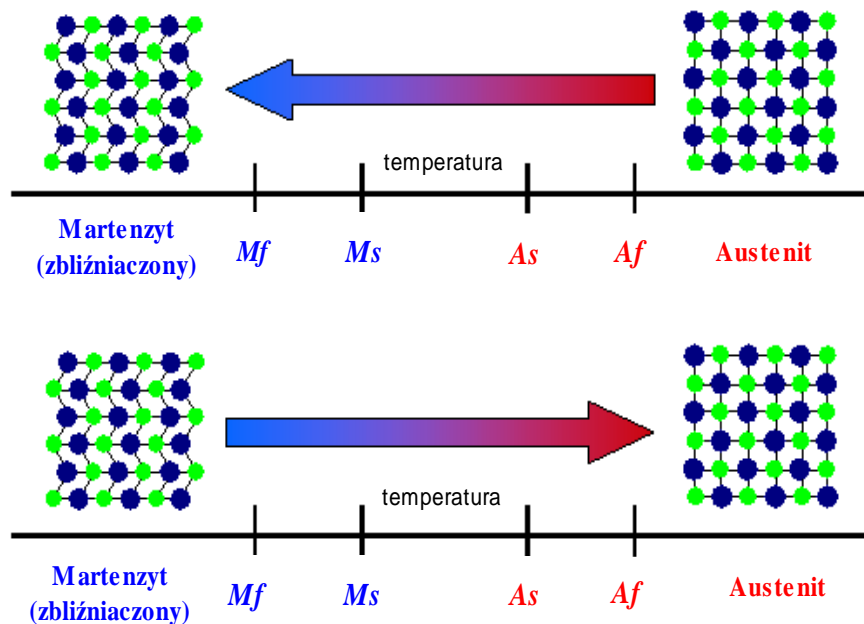


Rys. 6. Typowy wynik kalorymetrii różnicowej (DSC) dla materiału podlegającego martenzytycznej przemianie fazowej, w szczególności stopu z pamięcią kształtu [31].

Temperatura M_s oznacza temperaturę przy której podczas chłodzenia austenit zaczyna przekształcać się w martenzyt, jest to temperatura początku przemiany martenzytycznej, M_f – to temperatura, przy której proces przemiany wprost został całkowicie zakończony. Temperatury A_s i A_f oznaczają temperatury, przy których rozpoczyna się i odpowiednio kończy się przemian odwrotna – z martenzytu w austenit. Wartości tych temperatur : M_s (martensite start), M_f (martensite finish), A_s (austenite start), A_f (austenite finish) zależą od rodzaju materiału, szczególnie od składu chemicznego, jak również technologii oraz obróbki termicznej danego stopu.

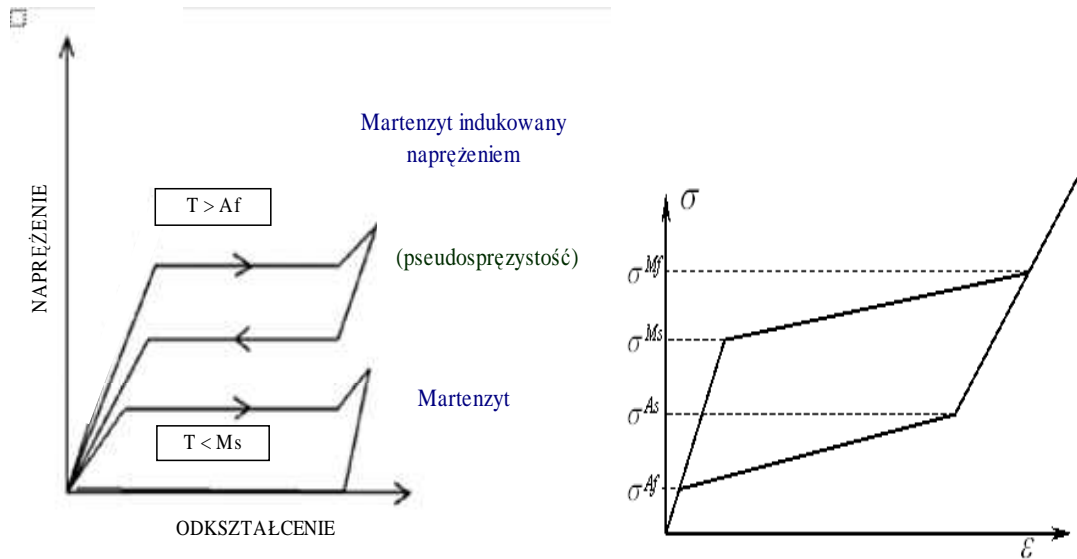
Zjawiskiem fizycznym, odpowiedzialnym za EPK i zjawisko pseudosprężystości jest **odwracalna termosprężysta przemiana martenzytyczna**. Polega ona na kooperatywnym przemieszczeniu atomów siatki krystalicznej. Przemiana taka może być wymuszona w stopach SMA w **sposób mechaniczny** przez przyłożenie odpowiednich sił lub w **sposób termiczny** – przez przyłożenie odpowiednich obciążeń termicznych.

Rys. 7 ilustruje przebieg inicjowanej zmianą temperatury przemiany martenzytycznej. W wyniku chłodzenia stabilna w wyższej temperaturze faza **austenit**, która ma sieć krystalograficzną typu B2 o wyższej symetrii, - po osiągnięciu temperatury M_s przekształca się w stabilną w niższych temperaturach (poniżej M_f) fazę **martenzyt**, posiadającą krystalograficzną sieć typu B19'' o niższej symetrii. Często jest to zapisywano w postaci $B2 \rightarrow B19''$, a odwrotna przemiana odpowiednio $B19'' \rightarrow B2$.



Rys. 7. Schematyczny przebieg przemiany fazowej inicjowanej zmianą temperatury.

Schemat inicjowanej przyłożonym naprężeniem przemiany martenzytycznej przedstawia rys.5. Zachowanie się stopu SMA we współrzędnych naprężenie-odkształcenie, a także schemat powiązań między powstającymi naprężeniami wraz z odpowiadającymi im temperaturami charakterystycznymi pokazano na rys.8. Jak widać: podczas obciążenia, przy naprężeniu σ_{P-M} (jak na rys.5) inicjowana jest przemiana martenzytyczna wprost. Po zdjęciu obciążenia, w punkcie odpowiadającym naprężeniu σ_{M-P} zaczyna się odwracalna przemiana martenzytyczna. Zawartość w materiale martenzytu maleje aż do całkowitej przemiany w austenit.



Rys. 8. Zachowanie się stopu z pamięcią kształtu we współrzędnych naprężenie-odkształcenie, a także ilustracja powiązań między powstającymi naprężeniami wraz z odpowiadającymi im temperaturami charakterystycznymi.

Jeśli martenzyt samoakomodujący się, który wykazuje zerowe makroskopowe odkształcenie, będzie odkształcany w temperaturze poniżej M_s , to na skutek reorientacji poszczególnych jego wariantów powstaje martenzyt zorientowany. Ujawnia się on poprzez makroskopową deformację. Zdjęcie obciążenia pozostawia trwałe odkształcenie materiału (rys.8). Dopiero nagrzewanie w temperaturze $\sim A_s$ powoduje zajście przemiany martenzytycznej, czyli przejście odkształconego martenzytu w fazę macierzystą (austenit) i związany z tym odzysk pierwotnego kształtu – EPK. Odwracalną termosprężystą przemianę martenzytyczną nazywano też przemianą bezdyfuzyjną, która ma charakter przemieszczeniowy. Bezdyfuzyjność przemiany oznacza, że nie wymaga ona dyfuzji atomów na duże odległości, a więc w jej trakcie nie zachodzi migracja atomów poprzez granice rozdziału faz martenzytu i austenitu. Przemieszczeniowy charakter przemiany przejawia się skoordynowanym przesunięciem atomów siatki krystalicznej w obszarze

przemiany. Każdy atom przemieszcza się w tym samym kierunku na odległość proporcjonalną do jego odległości od wspólnej z fazą macierzystą płaszczyzny. Jednocześnie zachodzi ścinanie poprzez poślizg lub bliźniakowanie, - przemieszczenie atomów odbywa się drogą jednorodnego odkształcenia sieci krystalicznej. Od rozpoczęcia do zakończenia przemiany względny ruch pojedynczego atomu, uczestniczącego w przemianie martenzytycznej, nie przekracza jednej odległości międzyatomowej. Na skutek tego faza martenzytyczna wykazuje ten sam stopień uporządkowania atomów, defektów sieci krystalicznej, a także identyczny skład chemiczny, co i austenit. '

Istota i mechanizm EPK, a także zjawiska pseudosprężystości obecnie wydają się być znane i zrozumiane, aczkolwiek opis teoretyczny sekwencji zachodzenia przemiany, a także jej ewolucji jest bardzo złożony, jest on wciąż przedmiotem intensywnych eksperymentalnych i teoretycznych badań w wielu ośrodkach naukowych [3], [12], [32], [33], [36], [37], [38].

Badania stopów z pamięcią kształtu prowadzone są również w Polsce. W wielu pracach gruntownie opisano mechanizmy przemiany martenzytycznej, stowarzyszone z deformacją, oraz przedstawiono teoretyczne modele zachowania tej grupy materiałów [13], [31]. Wyniki doświadczalnych badań własności stopów SMA [14] weryfikowano w zaproponowanych wcześniej modelach teoretycznych, przedstawionych w pracach B.Ranieckiego *et al.* [11], [12], a także A. Ziółkowskiego [31], [35]. Oddzielny kierunek stanowią doświadczalne badania zarówno struktury stopów SMA, jak i osobliwości wytwarzania stopów z pamięcią kształtu, zapoczątkowane w Polsce przez naukowe zespoły H. Morawca i Z. Bojarskiego [4], [6]. Tematykę sprzężeń termomechanicznych, a także lokalizacji przemiany martenzytycznej w stopach NiTi, CuAlBe opisują wspomniane już prace zespołów badaczy z IPPT PAN, jak również prace opisujące od lat prowadzone badania SMA w Czechach przez zespół P. Sitnera [39].

Przebieg zjawiska pseudosprężystości i efektu pamięci kształtu jest niezwykle wrażliwy na czynniki zewnętrzne - temperaturę i przyłożone naprężenia, skład chemiczny badanego stopu i stosowaną obróbkę termomechaniczną. Dla grupy najczęściej stosowanych stopów SMA – NiTi niewielka zmiana składu chemicznego nawet o 0,1% wagowo – prowadzi do zmian temperatur charakterystycznych prawie o 10°C, a zatem i do zmian w przebiegu krzywych naprężenie-odkształcenie, jak również zjawiska EPK i pseudosprężystości. Jednak informacja wyłącznie o składzie chemicznym nie pozwala w wystarczającym stopniu wnioskować o własnościach danego stopu. Bardzo ważnym jest posiadanie

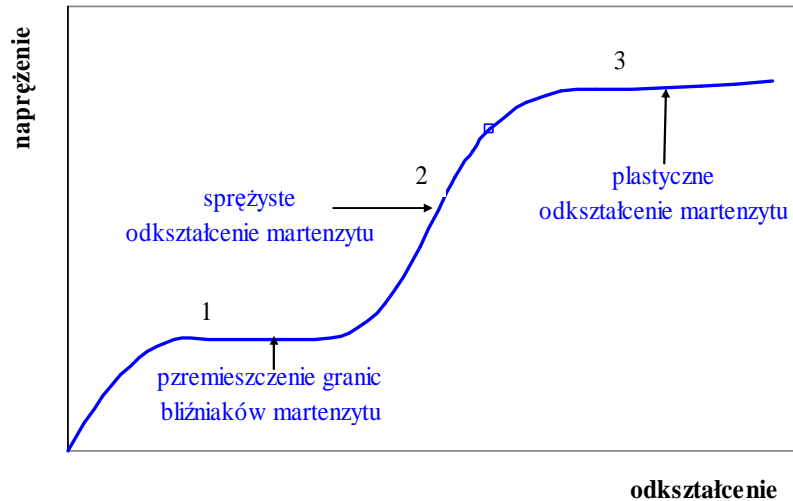
szczegółowych informacji odnośnie wszelkich operacji technologicznych przeprowadzonych na badanym stopie. Zazwyczaj powstają trudności w ustaleniu – jaki materiał (na którym etapie obróbki wstępnej i końcowej) jest materiałem wyjściowym. Szczególną ostrożność, na przykład, należy zachować przy ocenie modułu Younga E stopu NiTi: wartość E silnie zależy od temperatury i w stanie austenitycznym może się zmieniać z 60 GPa do 70 GPa przy zmianie temperatury o 15°C. Stąd, przy badaniach własności stopów SMA istotnym jest właściwe postępowanie w wykonaniu różnych operacji obróbki tego materiału, jak również przemyślane planowanie eksperymentu.

3.4.2. Krótkie omówienie własności mechanicznych i obszarów zastosowań materiałów SMA (na przykładzie NiTi).

Ze względu na unikalne własności – efekt pamięci kształtu (EPK) i pseudosprężystość, klasa materiałów SMA znalazła szerokie zastosowanie w nowoczesnej medycynie (implanty, stenty, druty ortodontyczne, instrumenty chirurgiczne i dentystryczne) i technice – jako czynniki robocze w konstrukcjach silników (silnikach Iwanagi, Tobushi’ego), różnego rodzaju złączki, czujniki cieplne i siłowniki (actuatory), jak również układy do tłumienia wstrząsów sejsmicznych [3].

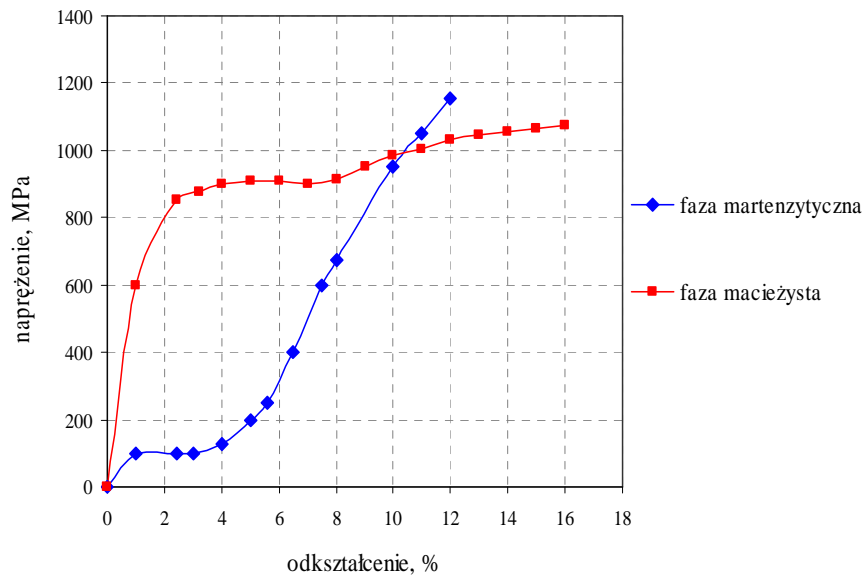
W ostatnich latach potwierdzono opinię, że stopy z osnową NiTi należą do grupy najlepszych materiałów z pamięcią kształtu [3], [6]. Jak wiadomo – mają największe komercyjne znaczenie i znalazły szerokie zastosowanie w medycynie i technice, o czym świadczy istniejąca obecnie liczba kilku tysięcy patentów [3], [5], [10]. Rynek elementów, wytwarzanych ze stopów na bazie NiTi, rośnie rocznie o 30%. Różnorodny udział stopów NiTi na rynku materiałowym nie oznacza jednak, że zachodzące w nich procesy zostały w pełni poznane. Pomimo, że technologia produkcji NiTi jest znana od lat siedemdziesiątych ubiegłego wieku, są one, ze względu na skomplikowane zachowanie termomechaniczne, nadal przedmiotem wielu publikacji. Prowadzone są liczne badania własności mechanicznych i fizycznych tych stopów. Wysokotemperaturowa faza macierzysta (austenit) i niskotemperaturowa – martenzytyczna, - posiadają różne **własności mechaniczne**. Na rys.9 przedstawiono typową krzywą rozciągania stopu NiTi w stanie martenzytycznym. Widoczne są trzy charakterystyczne zakresy: 1–swoiste plateau–

opowiada przemieszczeniu granic bliźniaków i reorientacji płytek martenzytu; 2–sprężyste odkształcenie martenzytu wyraża się liniowym wzrostem naprężenia. 3 – ten zakres na krzywej odpowiada procesowi plastycznego odkształcenia martenzytu.



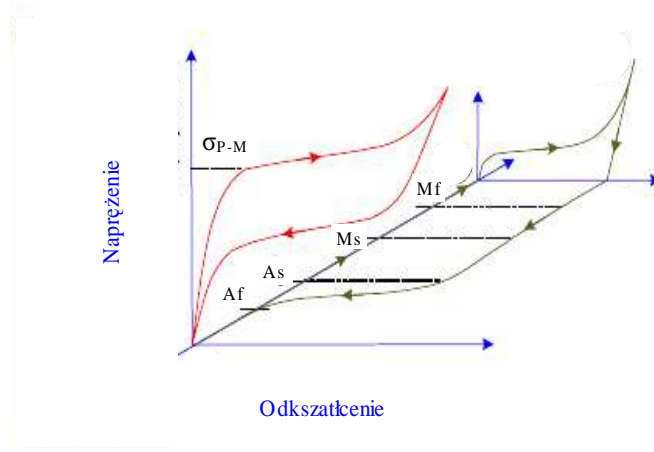
Rys. 9. Krzywa umocnienia fazy martenzytycznej stopu SMA [3].

Porównanie krzywych umocnienia austenitu i martenzytu przedstawia rys.10. Na uwagę zasługuje wielokrotna różnica wielkości naprężeń dla fazy macierzystej (austenitu) w stosunku do martenzytu. Różnica naprężeń dla obu faz jest szczególnie duża dla stopów NiTi z dodatkiem miedzi (rys.10).



Rys. 10. Krzywe umocnienia stopu SMA (NiTi10%Cu) dla fazy macierzystej i martenzytycznej [3].

Własności mechaniczne materiałów SMA bardzo są czułe na zmiany temperatury otoczenia, struktury, składu chemicznego, i szczególnie na skład fazowy w danej temperaturze. Docelowym dlatego jest przedstawienie charakterystycznych procesów odkształcenia SMA w zależności od temperatury, - jak na rys.11.



Rys. 11. Krzywe naprężenie-odkształcenie stopu SMA w różnych temperaturach [31].

Jak widać z rys.11, - jeżeli w fazie austenitu materiał zostanie schłodzony, to uformuje się samoakomodująca faza martenzytu (z zerowym odkształceniem), która pozostaje w takim stanie, lub w mieszanym stanie dwufazowym [31]. Można go łatwo zdeformować przy stosunkowo niskich naprężeniach. Po zdjęciu naprężenia wykazuje on „kształt niskotemperaturowy”. – na wykresie naprężenie-odkształcenie –reszkowe odkształcenie. Przy ogrzaniu próbki do temperatury powyżej A_f , - odzyskuje się kształt wysokotemperaturowy. Jest to wspomniany wyżej EPK (jednokierunkowy). Aby utrzymać materiał w postaci austenitu – należy próbki, zamocowane w specjalistycznym uchwycie w pożądanym kształcie, nagrzać do temperatury znacznie wyższej jak A_f (~60 min). Często stosuje się tak zwany trening. Jeśli materiał w fazie austenitu zostanie obciążony mechanicznie lub termomechanicznie w temperaturze wyższej jak A_f , - wtedy, po przekroczeniu pewnego krytycznego naprężenia rozpocznie się przemiana martenzytyczna – w postaci pseudosprężystego płynięcia materiału przy stosunkowo niewielkim wzroście naprężenia. Dalej materiał w stanie martenzytycznym zaczyna zachowywać się sprężysto. Przy zdejmowaniu obciążenia znowu płynie pseudosprężysto, zachodzi odwrotna przemiana martenzytyczna, - i zostaje uzyskany początkowy kształt. Jest to wspomniane i przedstawione na rys. 5 zjawisko pseudosprężystości. Własności mechaniczne i fizyczne stopów SMA na ogół nie są publikowane, gdyż silnie zależą od składu chemicznego oraz parametrów procesu

wytwarzania i końcowej obróbki cieplnej, dlatego często podawane dane należy traktować jako przybliżone (tabela 1):

Tabela 1.	NiTi		Stale	Tytan	Ti-6Al-4V
	Austenit	Martenzyt			
Wytrzymałość na rozciąganie (MPa)	100-800	50 - 300	190-1213	390	830 - 1070
Moduł sprężystości (GPa)	70 - 110	21 - 69	190 - 200	105 - 110	100 - 110
Wydłużenie przez rozerw. (%)	1 - 20	Do 60	12 - 40	16	8

W dodatku, stopy te cechują pewne ograniczenia, szczególnie w przypadkach, kiedy elementy konstrukcyjne i akcesoria medyczne stosowane są w warunkach termocyklicznych obciążeń czy też warunkach tarcia. Oprócz tego duża zawartość niklu (stop NiTi jest stopem równoatomowym), będącego metalem alergio- i kancerogennym, wzbudza obawy lekarzy przed stosowaniem implantów z tych stopów [10], [40], [41], [42], [43]. Ważną zaletą grupy stopów z pamięcią kształtu na osnowie NiTi w porównaniu, na przykład, ze stopami z układu Cu-Zn-Al, jest możliwość poddawania ich wyższym temperaturom (w tym i implantacji) bez obawy rozpadu struktury, a wadą są niższe własności plastyczne.

Ogólnie znanym jest fakt, że efekt pamięci kształtu stopu NiTi zastosowano pierwszy raz w celach komercyjnych w 1971 roku. Była to hydrauliczna złączka z NiTi zastosowana w instalacji hydraulicznej samolotu F-14. Możliwość wykorzystanie stopów SMA, w tym NiTi, w różnorodnych dziedzinach techniki i medycyny obszernie jest dyskutowane na naukowych forum na całym świecie. Zastosowanie stopów SMA w przemyśle szeroko jest omawiane w literaturze technicznej i naukowej, a przykładów tych zastosowań jest tak dużo, że niecelowym jest wymienianie ich wszystkich.

Oto najważniejsze przykłady rozwiązań aplikacyjnych z wykorzystaniem stopów SMA.

- Jako **aktuatory** – do uruchomienia lub wytworzenia naprężeń przy powrocie do poprzedniego kształtu. Aktuatory SMA pasywne (wytwarzają ruch, kiedy temperatura otoczenia osiągnie odpowiednią wartość) i aktywne (ruch spowodowany jest ogrzaniem przez przepływ gazu, cieczy czy też prądu). W tym przypadku duże znaczenie ma

temperaturowa histereza materiału SMA. Dotychczas pętla histerezy stosowanych SMA wynosi od 1°C do 100°C.

- Jako **urządzenia zapewniające bezpieczeństwo** – są to **zawory** zamykające przepływ cieczy po przekroczeniu zadanej temperatury, czujniki przeciwpożarowe, termiczne wyłączniki, zmieniające długość łańcuchy, bezpieczniki linii komunikacyjnych, klapy pojemników na odpady przemysłowe, zamykające się w przypadku zapalenia się i inne.
- W **przemysle samochodowym** – jako **zawory** ciśnieniowe, podkładki tłumiące drgania, uruchamiające mechanizmy i inne.
- W **technice kosmicznej** – do łączenia rur i innych połączeń, uruchamiania osłon baterii słonecznych, jako materiał na samorozkładające się anteny, inteligentne systemy zmiany geometrii skrzydeł samolotów, do redukcji drgań w statkach kosmicznych.
- W **elektronice i innych urządzeniach przemysłowych** – jako mikroaktuatory, złącza elektryczne, urządzenia tłumiące energie w budownictwie, ściskające rdzenie transformatorów, a także jako systemy monitorowania temperatury i ciśnienia.
- W **medycynie** – druty ortopedyczne, implanty długo- i krótkookresowe, igły do lokalizacji zmian onkologicznych, napinacze – do rozszerzania żył, filtry krwi, klamry i płytki ortopedyczne, tulejki dystansowe do leczenia schorzeń kręgosłupa, zaciski i narzędzia chirurgiczne, aktywne endoskopy, instrumenty stomatologiczne i przyrządy w ortodontacji do korekty uzębienia i inne.
- W **powszechnym użytku** – oprawki okularów, przenośne anteny telefoniczne, piszące końcówki rejestratorów, termostatyczne zawory grzejników mieszkaniowych, zawory klimatyzacji i inne.

Duże znaczenie aplikacyjne mają prace nad wykorzystaniem polimerów posiadających EPK, a także nad zawierającymi SMA kompozytami. Interesujące są zwłaszcza zestawienia z innymi materiałami inteligentnymi, np. piezoelektrycznymi. Ważnym zagadnieniem w nowoczesnej inżynierii materiałowej jest tworzenie cienkich warstw na powierzchni SMA materiałów w celu polepszenia ich własności powierzchniowych, jak również nakładanie cienkich SMA-folii na inne materiały – głównie, w celu opracowania nowych konstrukcyjnych rozwiązań aplikacyjnych.

Pośród wielu ostatnio wprowadzonych zastosowań stopów SMA w medycynie i technice aktualna sytuacja w tematyce materiałów z pamięcią kształtu wymaga wysiłku w kierunku popularyzowania tych materiałów, także w innych dziedzinach, oraz zachęcenia kolejnych potencjalnych użytkowników. Wpłynie to na doinwestowanie badań naukowych w kierunku wzrostu ilości prac teoretycznych i eksperymentalnych, jak również udoskonalenia technologii produkcji nowych materiałów SMA, a w perspektywie zaowocuje kolejnymi aplikacjami.

3.5. Wykorzystanie metody implantacji jonowej w celu zmiany i polepszenia własności stopów SMA.

Stopy z pamięcią kształtu należą do nowej generacji materiałów, wykazujących niekonwencjonalne własności-efekt pamięci kształtu (EPK) i pseudosprężystość [3]. W ostatnich latach potwierdzono opinie, że stopy z osnową NiTi należą do grupy najlepszych materiałów metalicznych o właściwościach pamięci kształtu. Różnorodny udział tych stopów na rynku materiałowym nie oznacza jednak, że zachodzące w nich procesy zostały w pełni poznane. Skomplikowane termo-mechaniczne zachowanie powoduje, że są one nadal przedmiotem badań w wielu ośrodkach naukowych [7] [31-38]. Mimo braku zadowalających teoretycznych modeli zachowania mają największe komercyjne znaczenie spośród innych materiałów tego typu. Znalazły już szerokie zastosowanie w nowoczesnej medycynie i technice, o czym świadczy istniejąca obecnie liczba kilku tysięcy patentów [4], [41].

Istota i mechanizm efektu pamięci kształtu (EPK), zjawiska pseudosprężystości, a także technologia produkcji SMA są znane od lat siedemdziesiątych ubiegłego wieku. Jednak stopy te cechują pewne ograniczenia, szczególnie w przypadkach, kiedy elementy konstrukcyjne i akcesoria medyczne stosowane są w warunkach termo-cyklicznych obciążeń czy też warunkach tarcia. W dodatku duża zawartość niklu (stop NiTi jest stopem równoatomowym), będącego metalem alergio- i kancerogennym, wzbudza obawy lekarzy przed stosowaniem implantów z tych stopów [9], [10], [42]. Ze względu na szerokie zastosowanie w nowoczesnej medycynie i technice stopów z EPK (w tym stopy na osnowie NiTi), **aktualny staje się problem wytwarzania na ich powierzchni warstwy ochronnej**, czy też specjalistycznej bariery na powierzchni, **która może poprawić własności eksploatacyjne stopu NiTi** [40]. Prowadzone są badania nad rozwiązaniem problematyki zastosowania technik wiązkowych, w tym implantacji jonowej, - jako technik konstytuowania warstw wierzchnich, do modyfikacji własności stopu z pamięcią kształtu NiTi. Problem polepszenia własności warstwy wierzchniej materiałów z pamięcią kształtu (odporności korozyjnej i na zużycie, biogodności, twardości) przy jednoczesnym zachowaniu ich funkcjonalnych własności (EPK i pseudosprężystość) stawiany jest coraz częściej. Jak wiadomo z inżynierii powierzchni, obróbka powierzchni metodą implantacji jonowej powoduje powstawanie warstwy

wierzchniej o odmiennych od rdzenia materiału własnościach fizycznych i mechanicznych [8]. Z literatury wiadomo też, że implantacja jonowa zwiększa odporność na zużycie stosowanych materiałów konstrukcyjnych, metali i ich stopów. Większość prac, poświęconych korzystnemu wpływowi implantacji na własności tribologiczne dotyczy implantacji powierzchni różnych gatunków stali i stopów Ti. Po implantacji jonowej charakteryzują się one większą odpornością na zużycie, a także zmniejszoną skłonnością do zatarcia. Najczęściej do polepszenia własności tribologicznych stosowane są jony lekkie (azot, bor, węgiel) i jony gazów obojętnych, a także ich kombinacje (ion-mixing).

W literaturze problem konstytuowania warstw wierzchnich na materiałach z pamięcią kształtu nie jest wystarczająco opisany. Dane o modyfikacji powierzchni SMA obecnie przedstawione są w sposób ograniczony. Może to wynikać stąd, że inżynieria powierzchni materiałów z pamięcią kształtu jest stosunkowo młodą dziedziną inżynierii materiałowej. Większość dotychczas opublikowanych prac poświęcono rozwiązywaniu problemów technologicznych, związanych z wytwarzaniem stopów tej grupy materiałów. Stąd liczba dostępnych prac, dotyczących konstytuowania warstw wierzchnich na NiTi nie jest zbyt duża. Nieliczne prace zagranicznych autorów, dotyczące implantowanych warstw na materiałach z pamięcią kształtu, ograniczone są głównie do badań biogodności i odporności korozyjnej implantowanych elementów.

Warstwy implantowane są badane nie tylko pod względem własności użytkowych, ale również są przedmiotem badań fundamentalnych, takich jak analizy zmian składu, struktury i zawartości faz (stosowanie metod AES- Auger Elektron Spectroscopy, RBS- Rutherford Backscattering Spectroscopy, XRD- X-ray diffraction, GIXRD- Grating Incidence X-ray diffraction i in.).

Celem tego podrozdziału jest przedstawienie głównych, najważniejszych wiadomości z literatury w zakresie badań wpływu implantacji jonowej na zachowanie materiałów o właściwościach pamięci kształtu, a także próba oceny stanu wiedzy z tego zakresu.

Na początku zostanie omówiona praca o badaniu mechanicznych własności stopu NiTi (nieimplantowanego) za pomocą metod doświadczalnych często stosowanych do cienkich warstw. Autorzy pracy [44] przedstawiają wyniki badań własności mechanicznych materiału z pamięcią kształtu NiTi (w postaci dwóch faz - austenitu i

martenzytu) o różnym składzie: (1) to Ti-49,2at.%Ni i, (2) to Ti-51,0at.%Ni. W celu krystalizacji i „zapamiętania” kształtu próbki były wyżarzone w temperaturze 773 K. Próbki (1) i (2) w postaci cienkich folii, otrzymane metodą rozpylania magnetronowego, miały kształt krążków o grubości odpowiednio 6,5 μm i 6 μm dla dwóch rodzajów. Temperatury przemiany martenzytycznej zostały określone metodą DSC (Differential Scanning Calorimetry) i dla dwóch typów próbek wynosiły:

dla (1) : $M_s = 65^\circ\text{C}$, $M_f = 60^\circ\text{C}$, $A_s = 87^\circ\text{C}$, $A_f = 95^\circ\text{C}$ (MARTENZYT)

dla (2) : $M_s = -38^\circ\text{C}$, $M_f = -59^\circ\text{C}$, $A_s = 3^\circ\text{C}$, $A_f = 97^\circ\text{C}$ (AUSTENIT).

Przedstawiono wyniki testu nanoindentacji (Nano Indenter II^R, końcówka Berkowich) i testu wyciskania membrany (bulging test). Szczegóły techniczne i parametry pomiarowe tych testów w pracy nie są dokładnie opisane. Wynik indentacji (w zakresie głębokości od 30 nm – do 1000 nm) powierzchni **martenzytu** pokazuje, że w miarę zwiększenia głębokości indentacji wartość modułu Younga **E** stopniowo maleje od **45-50 GPa** (dla głębokości penetracji 80-100 nm) do **20-15 GPa** (dla 500 nm). Autorzy zwracają uwagę na to, że każdy z 8 punktów krzywej indentacji odpowiada średniej z 15 pomiarów tego samego typu. Dalsze powiększenie głębokości penetracji indentera (~1000 nm) powoduje, że wartość modułu Younga staje się bliska wartości makroskopowej uzyskanej z testu wyciskania membrany, -rzędu **12-15 GPa**. Analiza wykresu zmiany modułu Younga względem głębokości penetracji indentera dla próbek **austenitu** w temperaturze pokojowej wskazuje na to, że nanoindentacja wywołuje lokalną przemianę fazową A→M. Dla małej głębokości penetracji wgłębnika - moduł Younga **E** wynosi **110 GPa** i jest bliski wartości **E** z testu wyciskania. Analogicznie jak dla fazy martenzytycznej wraz z powiększeniem głębokości penetracji wartość **E** zmniejsza się do **E=20 GPa**, mierzonej także metodą „bulging test”. Z powiększeniem głębokości penetracji wgłębnika, zmniejsza się również twardość **H** materiału. Dla próbki **martenzytu** - od wartości **14 GPa** (dla 80-100 nm) do **4 GPa** dla głębokości 700-800 nm. Dla **austenitu** – od **1,2-1,3 GPa** (przy 100 nm) do **0,1-0,6** przy głębokości penetracji rzędu 700-900 nm. Autorzy pracy sugerują możliwość generowania wysokich naprężeń wokół końcówki indentera podczas indentacji, co powoduje zachodzenie przemiany martenzytycznej A→M (dotyczy to próbki austenitu). Jak widać z wykresu zmiany modułu Younga względem głębokości wgniatania indentera - ze wzrostem głębokości następuję ciągłe obniżenie wartości **E**. Autorzy przypuszczają, że obniżenie **E** odzwierciedla lokalny rozwój przemiany martenzytycznej w materiale NiTi w stanie austenitu. Dla NiTi w stanie martenzytycznym moduł **E** również maleje. Autorzy pracy

sugerują, że pod wpływem obciążenia lokalnie może się zmieniać także stan martenzytyczny. Zachodzi proces reorientacji martenzytu czy też lokalnego powstawania nowego stanu martenzytycznego.

Głównym wnioskiem pracy jest twierdzenie o możliwości stosowania opisanych metod jako sposobów do testowania termomechanicznych właściwości cienkich warstw jak również w celu identyfikacji lokalnej przemiany martenzytycznej w stopie NiTi. Nanoindentacja powoduje powstawanie wysokiego poziomu naprężeń wokół końcówki indentera, a także znaczącego gradientu temperatur, na skutek czego następuje lokalna przemiana fazowa (dla fazy austenitycznej), albo reorientacja martenzytu (dla fazy martenzytycznej).

Problem polepszenia charakterystyk warstwy wierzchniej materiałów z pamięcią kształtu (twardość, moduł sprężystości, odporność na zużycie i korozję, biogodność i in.) przy jednoczesnym zachowaniu funkcjonalnych własności stopu NiTi stawiany jest coraz częściej w wielu pracach naukowych.

Pośród nielicznych prac poświęconych badaniom implantowanych stopów na osnowie NiTi w fazie austenitycznej są prace [45] i [46]. Autorzy [45] podjęli próbę wyjaśnienia wpływu podwójnej implantacji jonów Cu^+ ($0,7 \times 10^{17}$, $1,4 \times 10^{17}$, $2,1 \times 10^{17}$ j/cm²) i Ti^+ (1×10^{17} j/cm²) na własności mechaniczne i przebieg EPK w stopie na osnowie NiTi. Stosowano próbki $\text{Ni}_{49,5}\text{Ti}_{50,5}$ o rozmiarach 1x15x15 mm – dla analizy składu fazowego na Rentgenowskim dyfraktometrze DRON-2.0 i 1x1x40 mm – dla testów mechanicznych. Poprzednio zostały wyżarzane w piecu próżniowym przy $T=1073$ K w ciągu 1 godziny. Powierzchnia próbek była elektrochemicznie trawiona w roztworze kwasu octowego i 10% HClO_4 . Rentgenowska analiza fazowego składu wyjściowego stopu NiTi wykazała 97% vol B2-fazy i 3% wtórnej fazy Ti_2Ni . Temperatury charakterystyczne wynosiły $M_s=283\text{K}$, $M_f=261\text{K}$, $A_s=299\text{K}$, $A_f=322\text{K}$. Badania mechaniczne wyglądały następująco: próbki $\text{Ni}_{49,5}\text{Ti}_{50,5}$ były obciążane stałym momentem skręcania w temperaturze powyżej A_f , następnie w stanie obciążonym schładzane poniżej M_f , a wtedy odciążane i znowu nagrzewane powyżej A_f . Mierzono kąt skręcania po obciążeniu γ_{total} i po odciążeniu $\gamma_{\text{B2-B19}}$. Wielkości kątów γ_{total} i $\gamma_{\text{B2-B19}}$ przedstawiane w pracy jako parametry EPK. Stwierdzono polepszenie parametrów odkształcenia - w próbkach po implantacji jonowej kąty γ_{total} i $\gamma_{\text{B2-B19}}$ są większe niż w próbkach nieimplantowanych. Autorzy tłumaczą ten efekt większą ilością reorientowanego martenzytu (w porównaniu z materiałem nieimplantowanym),

powstającego podczas przemiany w wyniku obciążenia. Według autorów, znaczyło by to, że pod cienką warstwą implantowaną powstała przyległa do niej podpowierzchniowa warstwa z wyższym wewnętrznym poziomem naprężeń, które, jak należałoby oczekiwać, towarzyszą powstawaniu reorientowanego martenzytu. Stwierdzono też, że temperatury przemiany martenzytycznej po implantacji jonowej Cu^+Ti^+ uległy zmianie. Efekt ten przedstawiono w postaci zależności wielkości pętli histerezy temperatury ΔT od obciążenia. Na przykład, dla próbki nieimplantowanej, przy obciążeniu 100 MPa $\Delta T=32$ K, a dla implantowanej Cu^+ ($2,1 \times 10^{17} \text{ j/cm}^2$) - $\Delta T=15$ K.

Autorzy pracy wnioskują, że wpływ podwójnej implantacji jonowej na własności stopu NiTi polega nie tylko na zmianie składu chemicznego, fazowego i strukturalnego warstwy implantowanej, ale również na zmianie mikrostruktury bardziej głębszych warstw.

W pracy [46] stosowano implantację jonową (Mo^+ , dawki $D1=1,8 \times 10^{17} \text{ j/cm}^2$ i $D2=5 \times 10^{17} \text{ j/cm}^2$, energią $E=50$ keV) powierzchni potrójnego stopu $\text{Ni}_{50}\text{Ti}_{40}\text{Zr}_{10}$. Przemiana martenzytyczna zachodzi w nim według prostego schematu $B2 \leftrightarrow B19'$, a temperatury charakterystyczne są w zakresie temperatury pokojowej. Przedstawiana praca poświęcona jest głównie badaniom ewolucji zmiany struktury materiału $\text{Ni}_{50}\text{Ti}_{40}\text{Zr}_{10}$ na różnych poziomach deformacji i opisowi powierzchni złomu tego materiału. Próbki $\text{Ni}_{50}\text{Ti}_{40}\text{Zr}_{10}$ w postaci igły ($1 \times 1 \times 20$ mm) i płaskich płytek ($1 \times 10 \times 20$ mm) były polerowane w gorącym roztworze $89 \text{ ml H}_2\text{O} + 2 \text{ ml HF} + 2 \text{ ml HNO}_3$. Pomiar mikrotwardości metodą Vickersa (obciążenie 0,02-0,3 N) ujawnił wzrost mikrotwardości dla powierzchni implantowanej Mo^+ ($H_{v\text{imp}}=440-450$ MPa) w stosunku do nieimplantowanej ($H_{v\text{nonimp}}=390$ MPa). Podano wykres zależności H_v względem głębokości penetracji węgelnika h (μm). Jak widać z przedstawionego w pracy [46] wykresu - H_v implantowanych próbek maleje w miarę zagłębienia indentera. Na odcinku zagłębienia 0,4 – 0,7 μm wartość H_v gwałtownie spada od 450 MPa do 390 MPa. Przy dalszym powiększeniu siły indentacji (powyżej 0,2 N i dalej, co odpowiada głębokości penetracji od 1 μm do 2 μm) mikrotwardość implantowanego i wyjściowego materiału są jednakowe. Dla dwóch dawek implantacji $D1$ i $D2$ charakter tej zależności jest jednakowy. Autorzy wnioskują, że grubość modyfikowanej warstwy po implantacji wynosi 0,4-0,7 μm . Przy większych obciążeniach ($\geq 0,1 \text{ N}$) zauważalnym jest wpływ głębszych warstw, których mikrostruktura zmieniła się wskutek zachodzącego po implantacji jonowej tak zwanego efektu zdalnego. Powstaje strefa o innych mechanicznych własnościach i strukturze. Świadczą o tym przedstawione w pracy

wyniki strukturalnych badań powierzchni złomu próbek po rozerwaniu (NEOFOT-32, SEM(REM-200)). Implantowane i nieimplantowane próbki $\text{Ni}_{50}\text{Ti}_{40}\text{Zr}_{10}$ w postaci austenitu były cyklicznie obciążane przy pomocy przyrządu „wsteczne wahadło obrotowe” do momentu urwania próbki przez skręcanie. Aby zapewnić przeważanie fazy B2 – temperatura podczas testu wynosiła 170°C . Zbadano powierzchnie złomu materiału implantowanego i nieimplantowanego. Według autorów zdjęcia mikroskopowe powierzchni złomu pokazują, że dla próbek nieimplantowanych w obszarach podpowierzchniowych deformacja odbywa się wzdłuż granic międzyfazowych albo międzyziarnowych. Dla próbki implantowanej, natomiast, charakter powierzchni złomu w przylegającym do warstwy wierzchniej obszarze świadczy o kruchym pękaniu ziaren macierzystej B2-fazy. Rozmiar takiej przylegającej podwarstwy (autorzy nazywają ją mezo-warstwą) zależy od dawki jonów: dla D1 ma ona grubość ziarna wyjściowej B2-fazy i wynosi około $30\ \mu\text{m}$, a dla dawki D2 – trzykrotnie większą.

Podczas testu skręcaniem, za schematem opisanym w [45], były mierzone kąty skręcani po obciążeniu i odciążeniu. W próbkach implantowanych odkształcenie plastyczne pojawia się przy mniejszych obciążeniach niż w próbkach nieimplantowanych. Powiększeniem kąta skręcania doprowadzono do pęknięcia próbki. Zaobserwowano, że pęknięcie w próbkach implantowanych następuje przy 10%-15% większych kątach skręcania niż dla próbek nieimplantowanych. Ponadto, - powiększyło się odkształcenie, towarzyszące zerwaniu próbki. Autorzy pracy uważają, że zwiększenie zakresu odkształceń plastycznych wyjściowej B2-fazy po implantacji jonowej prowadzi do powiększenia wytrzymałości materiału $\text{Ni}_{50}\text{Ti}_{40}\text{Zr}_{10}$. Autorzy określają to jako rozszerzenie granic deformacji - zakres odkształceń plastycznych implantowanych próbek znacznie wzrósł w porównaniu z materiałem wyjściowym.

Kontynuacją poprzednich badań autorów L.Mejsner, V.Sivokha, A.Lotkova, L.Derevyagina wpływu implantacji jonowej na własności fizyczne i mechaniczne modyfikowanej warstwy wierzchniej na stopach z osnową NiTi jest praca [47]. Stosowano podwójną implantację jonów Cu^+ (zakres dawek $0,7 \times 10^{17}$, $1,4 \times 10^{17}$, $2,1 \times 10^{17}$ j/cm^2) i Ti^+ (dawka 1×10^{17} j/cm^2) stopu $\text{Ni}_{49,5}\text{Ti}_{50,5}$. Badania spektroskopowe (AES, Auger Elektron Spectroscopy) wykazały, że implantowana podwójnie warstwa ma grubość około 200 nm. Dla głębokości mniejszej niż 25 nm stwierdzono całkowity brak Ni. Następnie, na głębokości 30-40 nm od powierzchni zaobserwowano bardzo niską jego zawartość. W zakresie do 50 nm od powierzchni przeważa TiO_2 . Badania mechaniczne polegały na przeprowadzeniu testu rozciągania materiału (w fazie martenzytycznej) w

warunkach temperatury pokojowej. Analiza krzywych naprężenie-odkształcenie dla implantowanego i nieimplantowanego stopu $Ni_{49,5}Ti_{50,5}$ wykazała, że materiał implantowany jest mniej sztywny niż nieimplantowany. Na przykład, przy odkształceniu $\varepsilon=8\%$ naprężenie wynosiło 600 MPa w materiale wyjściowym i 500 MPa dla materiału implantowanego. Stwierdzono wzrost zakresu odkształceń plastycznych próbek implantowanych w porównaniu z materiałem wyjściowym.

Wpływ implantacji jonowej na własności pamięci kształtu stopu NiTi, związane z cykliczną deformacją pokazano w pracy [48]. Badano implantowany wysoką dawką jonów Al^+ stop NiTi (Ti-49,8%, Ni-50,2%). Przed implantacją cięte z taśmy walcowanej próbki o rozmiarach 5x30x1 mm zostały wyżarzone w temperaturze $T=673$ K.

Badania kalorymetryczne (DSC) wykazały następujące temperatury charakterystyczne: $M_f=279$ K, $R_s=332$ K, $A_s=339$ K, $A_f=363$ K. Inne temperatury charakterystyczne nie są podane. Na dwóch seriach próbek NiTi implantację jonową Al^+ przeprowadzono następującymi parametrami obróbki:

Seria 1: dawka jonów $D_1=1 \times 10^{21}$ j/cm², energia implantacji $E_1=50$ keV;

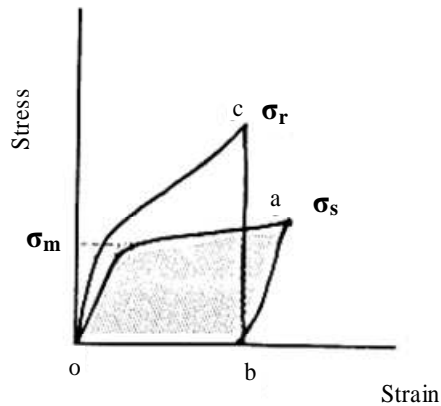
Seria 2: dawka jonów $D_2=3 \times 10^{21}$ j/cm², energia implantacji $E_2=150$ keV.

Dla wyjaśnienia wpływu jonowej modyfikacji powierzchni na zjawisko pamięci kształtu był wykonany test rozciągania, zwany testem na EPK. W teście stosowano dwie temperatury: $T_1=293$ K i $T_2=373$ K. Autorzy podają schemat eksperymentu wraz z definicjami nazw przyłożonych i powstających naprężeń na wykresie naprężenie-odkształcenie, a także sekwencję zachodzenia przemian fazowych podczas tego testu. Schemat jednego cyklu testu na EPK przedstawiono na rys. 12 i wyglądał on następująco:

- 1) odcinek „**o-a**”: w temperaturze $T_1=293$ K (struktura NiTi jest mieszana – głównie przeważa faza martenzytyczna z małą zawartością R-fazy) próbka martenzytu była obciążana do uzyskania odkształcenia 4%. Wartość naprężenia σ_m podczas pierwszego cyklu obciążenia autorzy nazywają naprężeniem akomodacji wariantów martenzytu czy też pojawiania się R-fazy. Naprężenie σ_s zdefiniowano jako naprężenie odpowiadające 4% odkształcenia. W obciążonym stanie próbka była w postaci martenzytu.
- 2) odcinek „**a-b**”: próbka-martenzyt została odciążona, ale zostawiona w szczękach maszyny. Zostało odkształcenie resztkowe.
- 3) odcinek „**b-c**”: w stanie z odkształceniem resztkowym próbkę-martenzyt (w uchwytach maszyny) nagrzano do temperatury $T_2=373$ K, w której nastąpiła przemiana -

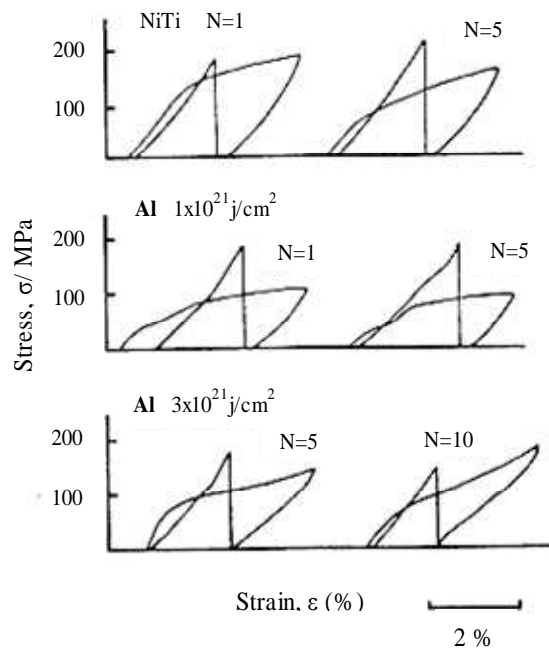
zmiana struktury martenzytycznej w austenityczną. Naprężenie wewnętrzne σ_r wywołane tą przemianą zdefiniowano jak naprężenie odzysku kształtu (recovery stress).

4) odcinek „c-o”: próbka w stanie austenitycznym została odciążona i następnie schłodzona do temperatury $T_1=293K$. W materiale ponownie ukształtowała się struktura martenzytyczna (z małą zawartością R-fazy) .



Rys. 12. Schemat przeprowadzenia testu na EPK, według [48].

Otrzymane krzywe testu na EPK (rys. 13) wyraźnie wskazują na istotną różnicę między nieimplantowanym a implantowanym materiałem NiTi.



Rys.13. Przykładowe krzywe testu na EPK dla stopu NiTi przed i po implantacji jonowej Al^+ dawkami $D_1=1 \times 10^{21} j/cm^2$, $D_2=3 \times 10^{21} j/cm^2$ [48].

Jak widać z rys.13 powiększenie ilości cykli zachodzenia EPK prowadzi do zmian w przebiegu krzywych σ - ϵ zarówno dla nieimplantowanego jak i dla implantowanego stopu NiTi. Dla wyjściowego NiTi powiększenie ilości cykli prowadzi do obniżenia wartości naprężenia akomodacji wariantów martenzytu – naprężenia powstania R-fazy - σ_m . Przy pięciu cyklach EPK σ_m w próbkach wyjściowych wynosi 80 MPa i jest niższe niż σ_m dla jednego cyklu EPK – 140 MPa. W implantowanych dawką D1 próbkach NiTi przy pierwszym cyklu obciążenia naprężenie powstania R-fazy σ_m jest prawie dwukrotnie mniejsze (wynosi około 60 MPa) niż w materiale nieimplantowanym (~140 MPa). Natomiast po pięciu cyklach deformacji R-fazy dla materiału implantowanego dawką D1 trudnym jest oszacowanie wartości σ_m , na skutek zniekształcenia krzywej zależności σ - ϵ . Po implantacji dawką D1 zmianie uległy również wartości naprężenia σ_s – odpowiadające odkształceniu 4%. Dla jednego cyklu zachodzenia EPK σ_s jest prawie dwukrotnie mniejsze jak dla materiału nieimplantowanego (~200MPa) i wynosi ~100MPa, a dla pięciu cykli EPK σ_s jest jeszcze niższe i wynosi około 80MPa. Natomiast wartość σ_r dla dawki implantacji D1 jest prawie jednakowe jak dla materiału nieimplantowanego i wynosi około 200MPa (dla jednego cyklu EPK) i ~190MPa (dla pięciu cykli EPK). Po implantacji większą dawką D2 kształt krzywych naprężenie-odkształcenie silnie odbiega od typowych dla materiału nieimplantowanego (rys.13). Zarówno dla pięciu jak i dla dziesięciu cykli EPK obserwuje się zwiększenie sztywności implantowanego dawką D2 stopu NiTi. Taki charakter krzywych σ - ϵ autorzy pracy tłumaczą jednoczesnym występowaniem trzech faz: R-fazy, martenzytu i austenitu. Jak widać z rys.13 wartość naprężenia σ_m jest trudno oszacować: na krzywej naprężenie-odkształcenie brak charakterystycznego dla procesu rozciągania stopu SMA plateau. Po dziesięciu cyklach EPK obserwowane jest jeszcze większe usztywnienie niż dla pięciu cykli jak również dla materiału implantowanego dawką D1 i nieimplantowanego. Zarówno naprężenie σ_s jak i σ_r uległy zmianie po implantacji dawką D2. Dla pięciu i dziesięciu cykli EPK wynoszą one odpowiednio 140MPa i 180MPa. Jeśli dla dawki D1 wartości naprężenia odzysku kształtu σ_r prawie nie uległy zmianom, to dla wyższej dawki D2 - σ_r jest mniejsze i wynosi odpowiednio ~175 MPa i 120 MPa. Według autorów zmiany σ_m , σ_s , σ_r występują z przyczyn znacznych zmian struktury i składu chemicznego obszarów implantowanej warstwy wierzchniej, zachodzących przy tak dużych dawkach implantacji ($D2=3 \times 10^{21}$ j/cm²). Prowadzi to do istotnych zmian w przebiegu efektu pamięci kształtu, ale występowanie EPK został.

Stosowane w referowanej pracy metody RBS (Rutherford backscattering spectroscopy) i XRD wskazują, że grubość modyfikowanych jonowo warstw w stosowanym zakresie dawek wynoszą 0,5-0,6 μm .

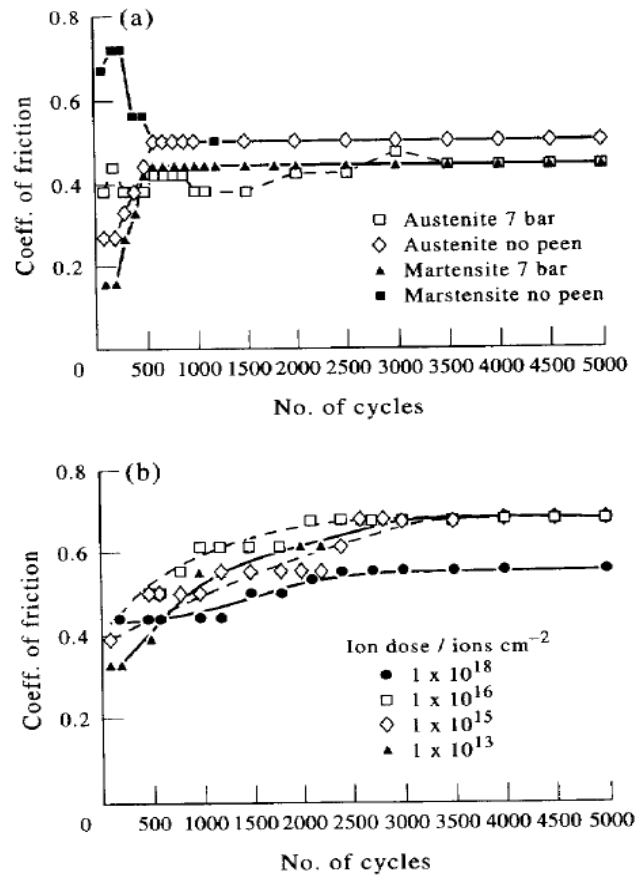
Autorzy wnioskują, że implantacja jonów Al zmieniła charakter zachodzenia EPK w stopie NiTi w taki sposób, że przy mniejszej dawce implantacji D1 naprężenie akomodacji σ_m martenzytu w próbkach implantowanych było niższe w porównaniu z nieimplantowanymi. Dla próbek z wyższą dawką implantacji D2 wartość σ_m także jest niższa niż dla materiału wyjściowego, w dodatku krzywe naprężenie–odkształcenie wykazywały charakterystyki materiału o większej sztywności jak wyjściowy, który by miał strukturze mieszaną: fazę R, fazę martenzytyczną i fazę austenityczną, szczególnie ten efekt ujawnia się dla większej ilości cykli deformacji.

Badania właściwości materiałów z pamięcią kształtu pod względem zmian stanu powierzchni po jej modyfikacji opisane są również w pracach [49] i [50].

W pracy [49] w celu polepszenia własności mechanicznych powierzchni stopu NiTi modyfikowano dwoma sposobami : kulkowaniem i implantacją jonową azotem. Autorzy wybrali dwie metody obróbki powierzchni jako sposoby lokalnego wprowadzenia defektów do siatki krystalicznej, niezbędnych dla amorfizacji powierzchni. W badaniach zostały wykorzystane dwie serie próbek NiTi (Furukawa Electric Co.) - (1) w postaci austenitu (Ni at.% 48,9Ti), i (2) w postaci martenzytu (Ni-at.% 50,9Ti). Temperatura A_f dla serii (1) wynosi 314 K, a dla serii (2) $A_f=329$ K. Po implantacji materiał zachował temperatury charakterystyczne. Pozostałe temperatury charakterystyczne nie były podane. W celu odprężenia próbki w postaci krążków o średnicy 3 mm zostały wyżarzone w temperaturze 873 K (30 min) i wypolerowane pastą diamentową (6 μm i 1 μm). Kulkowanie (średnice kulek szkła od 50 μm do 300 μm) odbywało się w warunkach regulowanego ciśnienia i czasu działania strumienia. Próbki podczas kulkowania były utrzymywane w stałej odległości od wyjścia strumienia. Podczas implantacji azotem stosowano energię implantacji $E=100$ keV, a dawka jonów azotu zmieniała się w zakresie 2×10^{12} - 1×10^{18} j/cm². Pomiar mikrotwardości metodą Knoopa (obciążenie 10g) ujawnił zależność mikrotwardości modyfikowanych powierzchni od siły nacisku strumienia i od dawki jonów azotu. Dla próbek wyjściowych (zarówno martenzyt jak i austenit) mikrotwardość wynosi 150 KHN_{10g}. Dla powierzchni kulkowanej wraz ze wzrostem ciśnienia strumienia mikrotwardość stopniowo powiększa się i przy 7 bar (dla 60 sek obróbki) wynosi 500 KHN_{10g}. Mikrotwardość implantowanych powierzchni także zmienia się : od 200 KHN_{10g} dla dawki 5×10^{16} j/sm²

do 350 KHN_{10g}. dla dawki $2 \times 10^{17} \text{ j/cm}^2$ w przypadku próbek austenitu. Od 180 KHN_{10g} dla dawki $5 \times 10^{16} \text{ j/cm}^2$ do 270 KHN_{10g} dla dawki $2 \times 10^{17} \text{ j/cm}^2$ w przypadku próbek martenzytu.

Badania wpływu implantowanej i kulowanej warstwy na zużycie ściernie i wyznaczenie współczynnika tarcia były przeprowadzone na urządzeniu testowym typu „kulka-tarcza”. Kulka z węgliku wolframu o średnicy 5 mm była dociskana do płaszczyzny próbki siłą 1,8 N i przesuwała się po niej ruchem oscylacyjnym o amplitudzie 100 μm i częstotliwości 8 Hz. Stwierdzono, że dla powierzchni kulowanej (austenit i martenzyt) najniższą wartość współczynnika tarcia osiągnięto (dla 1000 cykli tarcia) przy największej sile strumienia kulowania 7 bar. Początkowo wyższą wartość współczynnika tarcia (rys.14) dla wyjściowej próbki martenzytu (do ~450 cykli) autorzy tłumaczą prawdopodobnym powstawaniem lokalnego martenzytu podczas uderzenia kulek o powierzchnię. Ze wzrostem ilości cykli współczynnik tarcia osiąga stan nasycenia i nie zmienia się.



Rys. 14. Współczynnik tarcia dla NiTi w postaci austenitu i martenzytu : materiał wyjściowy i po kulowaniu (a); po implantacji jonowej azotem (b) [49].

Wyniki, uzyskane podczas badania wpływu implantacji jonowej na współczynnik tarcia pokazują, że podwyższenie dawki jonów do $1 \times 10^{18} \text{ j/cm}^2$ powoduje obniżenie wartości współczynnika tarcia. W porównaniu z próbkami po kulkowaniu, w materiale implantowanym zmiany współczynnika tarcia występują wolniej. Jeśli dla obu typów próbek z kulkowaną powierzchnią stan nasycenia wartości współczynnika tarcia następuje już po 1200 cyklach, to dla powierzchni implantowanych dopiero po 2500 cyklach. Autorzy omawianego artykułu stwierdzili, że bardziej odporną na zużycie w zakresie do 2500 cykli tarcia jest powierzchnia implantowana ($1 \times 10^{18} \text{ j/cm}^2$) w porównaniu do powierzchni kulkowanej, pomimo tego, że współczynnik tarcia kulkowanych próbek generalnie jest niższy (0,3 dla kulkowania i 0,43 dla implantacji, w obu przypadkach do 500 cykli). Natomiast od 1000 cykli do 2500 cykli współczynnik tarcia tak dla implantowanej jak i dla kuleczkowanej powierzchni nie zmienia się. Badania mikroskopowe TEM (JEOL-2000FX) kulkowanej i implantowanej powierzchni martenzytu i austenitu ujawniły występowanie zamorfizowanych obszarów w warstwie modyfikowanej: kulkowaniem - przy stosowaniu ciśnienia 6 i 7 bar, a implantacją - przy stosowaniu dawki $D=2 \times 10^{16} \text{ j/cm}^2$. Stwierdzono także wysoką gęstość dyslokacji. Świadczy to o obszernej plastycznej deformacji podczas kulkowania, szczególnie dla miejsc wgniecionych. Autorzy odwołują się do innych źródeł literaturowych, wskazując, że powierzchnia stopu NiTi jest bardzo podatna na amorfizację poprzez liczne sposoby obróbki, łącznie z wymieszaniem jonowym, stopowaniem mechanicznym, a także implantacją jonową. Amorfizacja występuje na skutek wprowadzenia defektów do siatki krystalicznej. Stąd, dla powierzchni kulkowanej w rejonach najbardziej uplastycznionych strefa zamorfizowana była najbardziej widoczna na zdjęciach TEM. Analogicznie jest w przypadku implantacji jonowej. Powiększenie dawki do $1 \times 10^{18} \text{ j/cm}^2$ w oczywisty sposób powoduje powstawanie defektów. W pracy zostały przedstawione następujące wnioski: modyfikacja powierzchni stopu NiTi implantacją jonową i kulkowaniem korzystnie wpływa jego mechaniczne własności; próbki wykazują podobne powiększenie twardości powierzchni i obniżenie powierzchniowego współczynnika tarcia; modyfikowana metodami implantacji jonowej i kulkowania warstwa nie ma wpływu na temperatury charakterystyczne. Takie wyniki są istotne, bo pozwalają rozpatrywać możliwość stosowania danych metod w celu polepszenia właściwości powierzchni materiału NiTi bez pogorszenia jego właściwości funkcjonalnych. Umożliwia to dalsze badania w zakresie modyfikacji powierzchni NiTi.

W pracy [49] zabrakło, jednak, danych o wyznaczaniu grubości warstwy modyfikowanej, aczkolwiek prowadzenie badań z wykorzystaniem TEM pozwala na to. Miało by to istotne znaczenie dla korelacji między własnościami kompozytu "warstwa modyfikowana – rdzeń materiału" a typem i parametrami obróbki powierzchni.

Uzupełnieniem wniosków pracy [49] są wyniki, zawarte w pracy [50] tych że autorów. Przedstawiono analizę własności fizycznych modyfikowanych opisanymi w [49] metodami warstw na powierzchni NiTi pod kątem stosowania tego stopu w biomedycynie. Głównym celem było zbadanie zachowania takich warstw w środowisku wilgotnym (stopień zwilżania powierzchni).

Próbki stopu NiTi w postaci austenitu ($A_f=298K$, $Ni_{51,1}Ti_{48,9}$) i martenzytu ($A_f=351K$, $Ni_{48,2}Ti_{51,8}$) poddano dwóm niezależnym obróbkom powierzchni – implantacji jonowej azotem (N^+ $D=2 \times 10^{17} j/cm^2$, $E=100 keV$) i kulkowaniu (analogicznie jak w pracy [49], a wartość rozmiaru kulek zmieniała się od 50 μm do 300 μm). Wykorzystana metodyka XPS (Rentgenowska fotoelektronowa spektroskopia) pozwala stwierdzić, że dla obu stosowanych metod modyfikacji powierzchni NiTi charakterystycznym jest występowanie na niej powłoki TiO_2 . W dodatku implantowana powierzchnia zawiera azotek tytanu TiN. Oprócz tego zaobserwowano występowanie związków pierwiastków Ca, Si, Na. Analiza nie wykazała zmian w zawartości Ni w modyfikowanej warstwie po żadnej z zastosowanych obróbek.

Według autorów, ujawnione zmiany składu chemicznego (powstawanie TiO_2 , TiN, związków Ca, Si, Na) na powierzchni po jej modyfikacji nie zakłócały by zachodzenia efektu pamięci kształtu w materiale NiTi, aczkolwiek eksperymentalnych badań na zachodzenie EPK w pracy, jednak, nie przedstawiono. Zakres badań omawianej pracy nie obejmuje również analizy grubości modyfikowanych warstw i rozkładu pierwiastków chemicznych w funkcji odległości od powierzchni.

Autorzy zakładają, że pomimo zamorfizowanej warstwy, powstałej po implantacji i kuleczkowaniu [50], – na powierzchni próbek NiTi występuje powłoka TiO_2 co świadczy o ich dostatecznej biogodności. Stopień zwilżania podczas kontaktu z wodą destylowaną powierzchni NiTi był oceniany poprzez optyczny pomiar kąta styku „powierzchnia-kropla cieczy” w temperaturze pokojowej za pomocą goniometru. Badania pokazują, że dla dwóch sposobów modyfikacji powierzchni, mierzony kąt dla próbek austenitu jest większy niż dla próbek martenzytu. Prace zakończono wnioskiem o zdolności stopu NiTi do zwilżania, co zapewnia możliwość jego wykorzystania jako biomateriału.

Badaniami zmiany struktury i mechanicznych własności stopu NiTi (Ni-wt%46, Ti-wt%54) po implantacji jonowej azotem i borem zajmowali się autorzy H. Pelletier, D. Muller, P. Mille, J. Grob w pracy [51]. Próbki NiTi (w postaci austenitu) o długości 20 mm były wycinane z drutu NiTi (Φ 1,5 mm). Przyklejone do metalowej podstawki zostały zeszlifowane, a następnie wypolerowane pastą diamentową (9, 3, 1 μ m). Przeprowadzono implantacje jonową jonami boru B i azotu N. Zakres dawek i energii implantacji był jednakowy dla dwóch typów jonów i wynosił: D1=1x10¹⁶j/cm², D2=5x10¹⁶j/cm², D3=1x10¹⁷j/cm², E=150 keV. Pokazano, że w całym zakresie stosowanych dawek implantacji chropowatość (pomiar topografii wykonywano na optycznym profilometrze Micromesure CHR150, Aix en Provence, France) powierzchni nie zmieniła się. Nie podano, jednak, żadnych parametrów. Zmianę fazowego składu i mikrostruktury badano metodą dyfrakcji Rentgenowskiej (GIXRD-Grasing Incidence X-ray diffraction, Siemens-D500). Urządzenie to pozwala badać na głębokości do 0,56 μ m od powierzchni i 2,8 μ m od powierzchni – w zależności od kąta padania wiązki rentgenowskiej. Stwierdzono powstanie warstwy wierzchniej wzbogaconej w tlenki, borki i azotki tytanu. Grubość implantowanej warstwy wynosi 0,35 μ m i 0,4 μ m odpowiednio dla implantowanego azotu i boru. Pokazano, że mikrostruktura i skład fazowy implantowanej warstwy zależą od dawki implantowanych jonów : po implantacji azotem N⁺ (1x10¹⁶, 5x10¹⁶, 1x10¹⁷j/cm²) w warstwie wierzchniej występuje austenityczna B2-faza, ale dla każdej z tych dawek jej zawartość jest różna. Dla niskiej dawki azotu (1x10¹⁶j/cm²) na dyfraktogramie obserwuje się energryczny pik odpowiadający strukturze fazy B19'. Powiększenie dawki jonów azotu do 5x10¹⁶j/cm² sprawia, że orientacja fazy macierzystej jest uprzywilejowana. Natomiast przy najwyższej dawce azotu (1x10¹⁷j/cm²) w warstwie modyfikowanej występuje tak martensytyczna B19' jak i austenityczna faza B2.

Autorzy [51] wnioskują, że implantowana azotem warstwa o wspomnianej już grubości 0,3 μ m zawiera prawie jednakowe ilości dwóch faz orientacji B2 i B19' (z niewielką różnicą zawartości w zależności od dawki jonów azotu). Dla wszystkich dawek implantacji jonów boru (1x10¹⁶, 5x10¹⁶, 1x10¹⁷j/cm²), jak i w przypadku implantacji azotem, w modyfikowanej warstwie występuje B2-faza. Ale w odróżnieniu od azotu ta sama dawka boru (1x10¹⁶j/cm²) powoduje, że w fazowym składzie warstwy wierzchniej przeważa faza B19'. Przy najwyższej dawce jonów boru 1x10¹⁷j/cm² faza B19' w ogóle nie występuje. Własności mechaniczne (twardość H(GPa), moduł Younga E(GPa)) implantowanych N⁺ i B⁺ warstw zbadano za pomocą nanoindentera (Nano Indenter XP

MTS Corp) z diamentową głowicą typu Berkovich przy obciążeniach od 0,5 do 20 mN. Jak widać z wykresów zmiany twardości H i modułu sprężystości E względem obciążenia, - typ implantowanego jonu (N, B) zasadniczo nie zmienia ogólnego charakteru tych zależności. Dla nieimplantowanej powierzchni moduł sprężystości E wynosi 65 GPa (dla maksymalnego obciążenia 2 mN), a twardość H równa się 4,2 GPa. Po implantacji azotem wartość E obniża się od 105 GPa do 75 GPa (wraz z powiększeniem

siły obciążenia od 0,5 do 2 mN). Analogicznie jest w przypadku implantacji borem: w tym że zakresie siły wartość E zmienia się od 110 GPa do 75 GPa. Przy dalszym powiększeniu obciążenia krzywa zmiany modułu Younga wychodzi na charakterystyczne plateau. A przy maksymalnej sile obciążenia 20 mN $E=70$ GPa dla dwóch typów implantowanych jonów. Wielkość twardości H(GPa) dla implantowanych N^+ i B^+ warstw różni się tym, że w przypadku implantacji azotem przy powiększeniu obciążenia na wglębnik od 0,5 mN do 2 mN występuje niewielkie podwyższenie H od 6,5 GPa do 7,6 GPa, ale stopniowo spada wraz z powiększeniem siły obciążenia i przy maksymalnym obciążeniu wynosi 4,6 GPa. Dla implantowanej borem powierzchni NiTi taki „pik” nie występuje i przy sile obciążenia 0,5 mN $H=7,6$ GPa. Przy dalszym powiększeniu obciążenia H stopniowo spada i przy maksymalnej sile 20mN także wynosi 4,6 mN. Istotne znaczenie ma dawka implantowanych jonów N^+ i B^+ . Mianowicie: przy dawkach implantacji azotem $1 \times 10^{16} \text{ j/cm}^2$ i $1 \times 10^{17} \text{ j/cm}^2$ następuje powiększenie twardości, ale wspomniane maksimum występuje tylko dla dawki jonów azotu $5 \times 10^{16} \text{ j/cm}^2$. Taka dawka jest także optymalną dla podwyższenia wartości modułu sprężystości. W przypadku implantacji jonami boru maksymalne wartości H i E występują przy dawce $1 \times 10^{17} \text{ j/cm}^2$. Autorzy podają zmiany parametrów H i E (z testu nanoindentacji) względem dawki stosowanych jonów w postaci podanej niżej tabeli. Natomiast wykresów H i E względem głębokości otrzymanych z testu nanoindentacji w omawianej pracy nie przedstawiono.

W tabeli 2, podanej niżej przedstawione są koncentracje (C_{max} , at.%) implantowanych pierwiastków, uzyskane z badań rentgenowskich GIXRD.

Zmiany mechanicznych właściwości (H i E) autorzy korelują z wynikami analizy GIXRD i twierdzą, że utwardzenie powierzchni NiTi występuje głównie na skutek powstawania rozwiniętego i skomplikowanego systemu defektów siatki krystalicznej po implantacji jonowej.

Tabela 2.

ION	Dawka, j/cm ²	C _{MAX} (at.%)	H(GPa)	E(GPa)
brak	Brak	-	4,2	65
B	1x10 ¹⁶ j/cm ²	0,64	7,00	103
B	5x10 ¹⁶ j/cm ²	3,10	7,25	95
B	1x10 ¹⁷ j/cm ²	6,01	7,70	110
N	1x10 ¹⁶ j/cm ²	0,94	6,30	91
N	5x10 ¹⁶ j/cm ²	4,53	7,55	104
N	1x10 ¹⁶ j/cm ²	8,66	7,30	102

Ze względu na wykorzystanie stopów z pamięcią kształtu w biomedycynie coraz bardziej aktualnym staje się problem polepszenia jego odporności korozyjnej. Stopy z pamięcią kształtu z osnową NiTi generalnie posiadają wysokie własności antykorozyjne i dobry współczynnik biogodności. Jednak wykorzystanie ich jako implantów powoduje wydłużenie czasu ich przebywania w agresywnym środowisku. Duża zawartość alergio- i kancerogennego niklu ogranicza stosowanie implantów z tych stopów. W dodatku, jak wiadomo, - proces korozji zależy od stanu warstwy wierzchniej. W dużym stopniu dotyczy to stopu NiTi, powierzchnia którego ma skomplikowany i rozwinięty martensyticzny relief. Dlatego w celu polepszenia odporności na korozję modyfikacja powierzchni jest ważna dla tego stopu.

W pracach [52], [53] omawia się wpływ implantacji jonowej na przebieg efektu pamięci kształtu (częściowo było to już omawiane wyżej) i odporność na korozję stopu NiTi. Główną uwagę autorzy tych prac udzielają zmianom fazowego składu, mikrostruktury implantowanych stopów NiTi.

W pracy [52] stop NiTi był poddany implantacji jonowej azotem. Parametry implantacji, a także obliczana przy pomocy komputerowego programu TRIM'91 głębokość wnikania implantowanej domieszki (h, μm) podane są w tabeli 3. Dla badań korozyjnych do imitacji agresywnego środowiska wykorzystano mieszanę trawiącą w składzie: 10mlHF+30mlHNO₃+50mlH₂O, w której próbki znajdowały się 20 sek. Jak pokazują badania z wykorzystaniem SEM - nieimplantowany materiał został bardziej uszkodzony przez korozję. Zostało wykonane porównanie odporności korozyjnej implantowanych różnymi dawkami i energiami powierzchni NiTi.

Tabela 3.

Dawka jonów azotu ($D, j/cm^2$)	Energia E keV	Głębokość (średnia) wnikania jonów ($h, \mu m$)
5×10^{17}	50	0,063
5×10^{17}	100	0,123
1×10^{17}	50	0,063
1×10^{17}	100	0,123
1×10^{16}	50	0,063
1×10^{16}	100	0,123
1×10^{15}	100	0,123
1×10^{15}	250	0,280

Największą odporność na korozję wykazały próbki implantowane energią 100 keV i dawkami $1 \times 10^{17} j/cm^2$ i $5 \times 10^{17} j/cm^2$. Zaobserwowane po implantacji jonowej podwyższenie odporności korozyjnej autorzy przypisują powstawaniu poprzecznych naprężeń ściskających w warstwie implantowanej, ale bardziej dokładnej analizy tego efektu w przedstawionej pracy nie podano.

Zmiany własności korozyjnych pod wpływem implantacji powierzchni przedstawione także w pracy [53]. Autorzy przedstawili wyniki kompleksowych badań fizyko-chemicznego stanu powstałej po implantacji jonowej tytanem i molibdenem stopu NiTi, a także jakościową ocenę jej odporności na korozję w biośrodku. Badaniom były poddane próbki podwójnych i potrójnych stopów na podstawie NiTi: $Ti_{49,5}Ni_{50,5}$, $Ti_{50}Ni_{44}Zr_6$, $Ti_{40}Ni_{50}Zr_{10}$, $Ti_{50}Ni_{50-x}Au_x$ ($x=1,5,10,15,20$ at%), $Ti_{50}Ni_{50-x}Pd_x$ ($x=2,6,10$ at%). Próbki miały rozmiar $1 \times 1 \times 20$ mm. Początkowo wszystkie zostały wyżarzone w próżni 10^{-3} Pa w ciągu 1 godziny przy temperaturze 1073 K. Próbki były polerowane pastą diamentową, a następnie poddane polerowaniu w mieszaninie 10% kwasu chlorowego i 90% octowego. Implantacja jonowa przeprowadzona została na implanterze typu „DIANA-2” w trybie impulsowym z częstotliwością impulsów 50 Hz. Próbki $Ti_{49,5}Ni_{50,5}$ implantowane jonami Ti^+ przy energii $E=60$ keV i dawce $1 \times 10^{17} j/cm^2$. Przy takiej energii implantacji, ale jonami Mo^+ dawkami rzędu $2,5 \times 10^{16} j/cm^2$ i $2,5 \times 10^{17} j/cm^2$ zaimplantowane zostały próbki $Ti_{50}Ni_{44}Zr_6$, i $Ti_{40}Ni_{50}Zr_{10}$. Jakościową ocenę odporności na korozję szacowano przy pomocy metody grawimetrycznej. Na wadze analitycznej WLR-200G-M z dokładnością $\pm 1 \times 10^{-5} g$ próbki były ważone, a

rozmiary liniowe określono na mikroskopie optycznym z dokładnością pomiaru $\pm 1 \times 10^{-3}$ mm. Współczynniki masy korozyjnej wyznaczone były jako iloraz ubytku masy próbki $\Delta m = m_0 - m_1$ i całkowitego pola powierzchni S (m_0 i m_1 – początkowa i końcowa masa próbki po każdym pomiarze). Test na korozję przeprowadzono w dwóch typach roztworów imitujących środowiska agresywne. Pierwszy - to roztwór 0,9 % NaCl. Drugi - to plazma krwi (9 g/l NaCl+0,42 g/l KCl+0,24 g/l CaCl₂+2 g/l NaHCO₃+2 g/l glukozy). W pierwszym roztworze próbki przebywały w temperaturze pokojowej w ciągu 1800 godzin, a w drugim – przy 310 K w ciągu 3442 godzin. Zmiana masy próbek była mierzona po 1,3,5,7 dniach, a potem po 2,3,4,6,8 i 12 tygodniach. Do pierwszego roztworu zostały włożone nieimplantowane i implantowane próbki Ti_{49,5}Ni_{50,5} i Ti₅₀Ni₄₄Zr₆. W roztworze plazmy krwi, natomiast, były badane implantowane i nieimplantowane próbki Ti_{49,5}Ni_{50,5}. W termostatach próbki znajdowały się w ciągu roku, a obserwację morfologii powierzchni przeprowadzono z regularnym pomiarem ich masy (nie podano częstotliwości testów wagi). Z wykresów zmiany współczynnika korozji $\Delta m/S$ względem czasu wynika, że dla wszystkich badanych próbek występuje istotna zależność zmiany masy od chemicznego składu próbek, czasu ich przebywania w roztworach chemicznych, składu tych roztworów, a także od parametrów implantacji (typ implantowanych jonów, ich dawka). Stwierdzono podwyższenie odporności na korozję po implantacji jonowej. Najlepszy efekt osiągnięto po implantacji Mo⁺($2,5 \times 10^{16}$ j/cm², i $2,5 \times 10^{17}$ j/cm²) próbek Ti₅₀Ni₄₄Zr₆. Odporność na korozję próbek implantowanych prawie dwukrotnie wyższa niż nieimplantowanych. Metalograficzne badania potwierdzają otrzymane wyniki. Dla nieimplantowanych próbek, jak widać z przedstawionych w pracy zdjęć mikroskopu optycznego, zaobserwowano ślady wżerów korozji na granicach ziaren. W implantowanych próbkach mikrotopograficzny stan powierzchni praktycznie nie zmienił się. Podwyższenie odporności na korozję po implantacji autorzy nawiązują do wyników badań składu pierwiastków chemicznych wyznaczonych za pomocą Augerspektroskopii (AES). Pokazano, że po implantacji Ti⁺ tworzy się warstwa tlenku o grubości około 20 nm, która jest całkowicie pozbawiona Ni. Natomiast dla nieimplantowanej próbki taka warstwa tlenku ma grubość ~10 nm i zawiera około 20at.% Ni. W implantowanych próbkach zauważono powstanie przyległej do warstwy tlenku swoistej podwarstwy z minimalną zawartością Ni. Tylko na głębokości około 50 nm od powierzchni koncentracja Ni nabiera wartości typowej dla tego pierwiastka w rdzeniu materiału. Autorzy twierdzą, że decydującym czynnikiem w podwyższeniu odporności na korozję jest właśnie brak zawartości (albo znikoma zawartość) Ni w

modyfikowanej warstwie wierzchniej. Praca zakończona wnioskami, że stosowanie wysokich dawek jonów Ti^+ i Mo^+ korzystnie wpływa na własności korozyjne stopu NiTi, umożliwiając wykorzystywanie tego materiału w biomedycynie.

Warstwy implantowane są badane nie tylko pod względem własności użytkowych, ale również są przedmiotem badań fundamentalnych takich jak analizy zmian składu, struktury i zawartości faz (stosowane są metody AES, RBS, XRD, GIXRD). Na przykład, w pracy [54] przedstawiono wyniki badań warstw implantowanych ($N^+ 5 \times 10^{17} j/cm^2$, $Ar^+ 3 \times 10^{17} j/cm^2$ i $N^+ + Ar^+$) o grubości około 500 nm na NiTi. Implantowana azotem warstwa zawiera azot (~40at%) w strefie o głębokości 55 nm od powierzchni, a implantowana podwójnie $N^+ + Ar^+$ zawiera azot (35at%) w strefie o głębokości 75 nm od powierzchni. W wyniku implantacji jonowej zachodzi również zmiana rozkładu względem głębokości pierwiastków materiału rodzimego, tworząc tak zwane podwarstwy wzbogacone w pierwiastki podłoża (enriched buried layer). Implantowana N^+ warstwa na głębokości 50-70 nm od powierzchni nie zawierała Ni, natomiast wzbogacone w ten pierwiastek są obszary poniżej tej głębokości, - rzędu 80-100, a nawet 500 nm. Jak pokazano w pracy [54] - podwójna implantacja $N^+ + Ar^+$ spowodowała powstanie związków typu Ti-N-O na głębokości 70 nm od powierzchni. Pojawiło się także zaledwie kilka prac, dotyczących badań własności tribologicznych stopu NiTi, włącznie z warstwą modyfikowaną metodami obróbek wiązkowych (prace zostaną omówione w następnym podrozdziale). Problem zmiany całego kompleksu własności materiałów z pamięcią kształtu (temperatury charakterystyczne, przebieg EPK, zjawisko pseudosprężystości), spowodowanych wpływem procesu implantacji jonowej nie jest dostatecznie wyjaśniony. Oprócz tego, zasady doboru implantowanych pierwiastków, nie są klarowne i precyzyjnie określone.

3.6. Obróbka powierzchni SMA techniką jonową a zużycie materiału.

Z literatury wiadomo, że implantacja jonowa zwiększa odporność na zużycie stosowanych materiałów konstrukcyjnych, metali i ich stopów [17], [23]. Większość prac, poświęconych korzystnemu wpływowi implantacji na własności tribologiczne, dotyczy różnorodnych materiałów konstrukcyjnych, a także różnych gatunków stali. Szereg prac opisuje również badania implantowanego tytanu i jego stopów [28], [55]. Po implantacji jonowej charakteryzują się one mniejszym zużyciem, zmniejszoną skłonnością do zatarcia, a także zmianami współczynnika tarcia. Najczęściej do polepszenia własności tribologicznych stosowane są jony lekkie (N, B, C), jony gazów obojętnych, a także ich kombinacje (ion-mixing).

W ostatnich latach pojawiło się zaledwie kilka prac, poświęconych badaniom wytworzonych warstw antyzużyciowych na podłożu NiTi. Przedstawiane w nich metody obróbki powierzchni NiTi – to technologie jonowe i plazmowe, które niekiedy są błędnie utożsamiane. W drugiej połowie lat osiemdziesiątych pojawiły się pierwsze informacje o opracowaniu nowej metody implantacji – implantacji w plazmie (plasma immersion ion implantation–**PIII**), która, mimo dużych perspektyw, technologicznie nie jest dostatecznie opanowana, a próby prowadzone są jako opracowania laboratoryjne. Bardziej dokładnie metoda **PIII** była opisana w 3.1. W wyniku obróbki **PIII** powstaje inny rodzaj warstwy wierzchniej niż w przypadku klasycznej implantacji jonowej, - bo jest ona nanoszona na materiał rodzimy i związana jest z nim adhezyjnie, dyfuzyjnie lub adhezyjno-dyfuzyjnie. Metoda **PIII** pozwala otrzymywać warstwy modyfikowane grubości do 5 μm . A w przypadku klasycznej implantacji jonowej otrzymujemy znacznie płytszą warstwę modyfikowaną - rzędu 200-600 nm ($\ll 1 \mu\text{m}$) z wbudowanymi nierównowagowo atomami pierwiastka implantowanego. Obydwie te metody należą wspólnie do grupy metod inżynierii jonowej, a korzystne skutki wykorzystania takich technologii zasługują na bardziej szczegółowy opis i analizę.

W pracy [56] przedstawiono wyniki badań odporności na zużycie stopu NiTi (Ni-50,8 at.%Ti) po stosowaniu metody **PIII** (zakres dawek azotu i napięcia przyspieszającego, - to $0,4 \times 10^{16}$ – $1,6 \times 10^{16}$ j/cm², 10, 20, 30 i 40 kV). Przed obróbką **PIII**

próbki o średnicy 10 mm i grubości 2mm były polerowane mechanicznie, a następnie płukane w acetonie. Za pomocą mikroskopu sił atomowych (AFM – Atomic Force Microscopy) zmierzono chropowatość powierzchni, $R_a=1,61$ nm. Test odporności na zużycie modyfikowanej warstwy NiTi przeprowadzono według standardowej metodyki na urządzeniu typu „kula-tarcza” (pin-on-disc) w temperaturze pokojowej. Stosowano kulkę WC-Co o średnicy 5 mm, i obciążenia 1N, 2N, 4N. Wyniki spektralnej analizy (XPS) w postaci profili składu chemicznego warstwy wskazują na to, że warstwa implantowana ma grubość około 90-110 nm (przy 40 kV), a mniejsze wartości napięcia przyspieszającego (10 kV, 20 kV, 30 kV) powodują wnikanie jonów azotu na 60 nm - 90nm od powierzchni. Jak pokazują wykresy rentgenogramów - na głębokościach rzędu ~30 nm od powierzchni obserwowano obniżenie zawartości Ni. Autorzy tłumaczą to większym rozpyleniem atomów Ni niż atomów Ti, a także większą stabilnością wiązań Ti-N, niż wiązań Ni-N. W opinii autorów, może to mieć korzystny wpływ na stopień biogodności takich warstw. Obserwowany na 50-60 nm od powierzchni lekki wzrost zawartości Ni świadczy o występowaniu zjawiska przyspieszonej dyfuzji na skutek wysokiej temperatury podczas implantacji, a także powstawania znacznych defektów struktury.

Test na zużycie ujawnił różnice w mechanizmie zużycia dla próbek implantowanych i nieimplantowanych. Na potwierdzenie tego podano wykresy zmiany współczynnika tarcia względem czasu tarcia. W początkowym stadium procesu zużycia, na przykład, w przypadku obciążeń 1N i 2N implantowane próbki wykazywały niski poziom współczynnika tarcia w porównaniu z próbkami nieimplantowanymi, odpowiednio 0,2-0,4 i 0,7-0,8. Zaobserwowano powiększenie zakresu występowania niskiego współczynnika tarcia w czasie, w dodatku jest on większy dla wyższej energii implantacji. Największą odporność na zużycie stwierdzono dla próbek implantowanych energią 30 kV i 40 kV przy obciążeniu 1N. Wzrost obciążenia do 2N i 4N powoduje podwyższenie współczynnika tarcia do wartości odpowiadającej współczynnikowi tarcia materiału podłoża.

Obserwacja na elektronowym mikroskopie skaningowym (SEM, JEOL JSM-5200) morfologii śladów po zużyciu wykazała, że na próbkach nieimplantowanych przeważa **abrazyjny** mechanizm zużycia dla całego zakresu obciążeń. Podczas gdy na próbkach implantowanych dla obciążeniach niższych jak 1N przeważa **adhezyjny** mechanizm zużycia, a dla większych obciążeń przeważającym staje się mechanizm

abrazyjny. W pracy zostały również podane szybkości zużycia nieimplantowanej i implantowanej warstwy. Szybkość zużycia W ($\mu\text{m}^3/\text{mmN}$) obliczono według wzoru: $W=V/PL$, gdzie V – objętość zużytego materiału (μm^3), P - siła obciążenia (N, w kierunku prostopadłym), a L - droga tarcia (mm). Metoda pomiaru i obliczenia objętości zużytego materiału, niestety nie została w pracy opisana. Stwierdzono, że powiększenie napięcia przyspieszającego (30 kV, 40 kV) obniża szybkość zużycia W , szczególnie dla małych obciążeń (1N, 2N). Tak, na przykład, dla próbek implantowanych przy energii 40 kV i (obciążenie 1N) występuje dziesięciokrotny wzrost odporności na zużycie W ($20 \mu\text{m}^3/\text{mmN}$) w stosunku do próbek nieimplantowanych ($200 \mu\text{m}^3/\text{mmN}$). Prace zakończono wnioskiem, że obróbka powierzchni metodą PIII powoduje powstawanie modyfikowanej warstwy gradientowej odpornej na zużycie. Grubość tej warstwy powiększa się wraz ze wzrostem napięcia przyspieszającego.

Badania własności warstw modyfikowanych metodą obróbki plazmowej (plasma surface alloying) na NiTi przedstawiono również w pracy [57]. Powierzchnie NiTi poddano obróbce napyłania plazmowego w atmosferze mieszaniny powietrze-wodór (o różnym składzie procentowym) w temperaturach 400°C i 500°C . Przeprowadzono analizę własności mechanicznych i korozyjnych warstwy modyfikowanej oraz zbadano zmiany jej mikrostruktury i składu fazowego. Grubość modyfikowanej warstwy wynosiła 1,5 μm .

Badania zglądów SEM wraz z rentgenowskim analizatorem EDS pozwoliły stwierdzić, że warstwa modyfikowana składa się z dwóch podwarstw: jedna jest wzbogacona w fazę TiO_2 , a druga- w fazę TiNi_3 . Oprócz tego, analogicznie jak w pracy [56], pokazano, że na małych głębokościach (0,16 μm od powierzchni) występuje obniżenie zawartości Ni.

Zmiany mechanicznych własności obserwowano poprzez test na zużycie (tradycyjny test „pin-on-disc”, obciążenie 3N, kulka ze stali hartowanej SAE 52100, średnica kulki nie podana), a także test nanoindentacji (nanoindenter NANO 600). Twardość wyznaczono z testu nanoindentacji dla głębokości 200, 400, 600 i 800 nm, przy czym pomiar był powtarzany ośmiokrotnie dla każdej maksymalnej głębokości na każdej próbce, a wyniki podano jako wartości średnie. Na głębokości 50-60 nm od powierzchni dla próbek NiTi po obróbce plazmowej w ciągu 9 godzin przy 500°C twardość $H=23,31$ GPa. Dla 4 godzin obróbki przy 400°C $H=13,34$ GPa, podczas gdy dla materiału wyjściowego $H=7,75$ GPa. Analiza przedstawionych nanotwardości dla wszystkich implantowanych w plazmie próbek ujawnia tendencję obniżenia twardości

wraz z powiększeniem głębokości penetracji węgelnika. Pośród stosowanych parametrów obróbki powierzchni jako optymalne dla podwyższenia twardości zostały wybrane takie : temperatura 500°C, czas obróbki 9 godzin. Zużycie powierzchni oszacowano za pomocą pomiaru profilometrycznego. Bezpośrednia korelacja pomiędzy twardością warstwy modyfikowanej a jej odpornością na zużycie nie jest omawiana w tej pracy. Fakt podwyższenia twardości i odporności na zużycie autorzy korelują ze zmianami strukturalnymi w warstwie implantowanej, a także powstawaniem w niej dwóch podwarstw, wzbogaconych w fazę TiO₂ i fazę TiNi₃. Jako optymalne parametry polepszenia własności antyzużyciowych autorzy podają temperaturę 400°C i czas obróbki 4 godziny. Ubytek zużytej powierzchni w wyniku testu „pin-on-disc” po obróbce plazmowej wynosi 0,03-0,05 mm³, a dla próbek wyjściowych odpowiednio 0,07 – 0,09 mm³. Metoda pomiaru ubytku powierzchni zużytej w pracy nie przedstawiona. Badania korozyjne w roztworze Ringsa wykazały obniżenie prądu korozji dla próbek po obróbce plazmowej, co świadczy o lepszej odporności na korozję w stosunku do materiału bez warstwy modyfikowanej. Głównym wnioskiem pracy jest twierdzenie, że implantacja powierzchni NiTi w plazmie spowodowała powstanie modyfikowanej warstwy wierzchniej o lepszych właściwościach mechanicznych i chemiofizycznych jak powierzchnia próbek NiTi bez obróbki: stwierdzono podwyższenie twardości, odporności na zużycie i odporności korozyjnej.

Autorzy pracy [58] zaprezentowali metodę implantacji i osadzania powłoki TiC/Ti w plazmie (plasma immersion ion implantation and deposition, PIID). Celem takich obróbek była poprawa biogodności i odporności na korozję powierzchni stopu NiTi (Ti-50,6 at%Ni). Osadzona powłoka TiC/Ti miała grubość około 2 μm. Mechaniczne własności zostały zbadane za pomocą dwóch testów: zarysowania powierzchni (scratch test) i nanoindentacji. Stosowano szybkość przesuwu węgelnika-2 mm/min, a szybkość wciskania-50 N/min. Test nanoindentacji nie był opisany szczegółowo. Przedstawiono jedynie wykresy zmiany twardości H (GPa) i modułu sprężystości E(GPa) w funkcji zagłębienia węgelnika. Dla próbki z powłoką TiC/Ti maksymalna twardość (34,5 GPa) i maksymalny moduł sprężystości (234 GPa) występują na głębokości około 200 nm. Dla materiału wyjściowego H=3,55 GPa i E=85,59 GPa. Z testu „scratch test” podano jedynie zdjęcia śladów zarysowania (scratch track). Zdaniem autorów, wskazują one na odrywanie się warstwy od podłoża, czy też rozwarstwianie się, („delamination”). Charakterystycznym dla takiego rozwarstwienia jest występowanie po obu stronach rysy rozszerzających się pęknięć.

Jako uzupełnienie tego testu zastosowano metodę emisji akustycznej podczas „scratch” testu. Z zależności intensywności emisji od obciążenia podczas „scrach” testu stwierdzono krytyczną wartość obciążenia - 17,8 N.

W artykule [58] brak jest porównania „scratch” testu dla powierzchni bez naniesionej powłoki, jak również uwzględnienia powstałych rozszerzających się pęknięć w analizie mechanicznych własności powierzchni. Nie wyjaśniono również znaczenia wspomnianego obciążenia krytycznego. W pracy przedstawiono również badania warstwy modyfikowanej metodą PIIID pod względem jej biogodności w kontakcie z krwią (hemocompatibility). Specjalistyczny test przyczepności i kształtu płytek krwi, umieszczonych na powierzchni NiTi z powłoką TiC/Ti bez niej wykazał większą ilość i przyczepność płytek krwi dla warstwy implantowanej. We wnioskach stwierdzono wyższe parametry mechaniczne naniesionej powłoki TiC/Ti, jak również wyższy stopień jej biogodności.

Metodę implantacji jonowej w plazmie wraz z osadzaniem (jony O i N, dawki: $3,75 \times 10^{11} \text{ j/cm}^2 - 5,0 \times 10^{18} \text{ j/cm}^2$) w celu uzyskania utwardzonej i odpornej na zużycie warstwy zaprezentowano w pracy [59]. Ze względu na specyfikę obróbki PIII, jako parametry procesu autorzy podają temperaturę i czas obróbki. Jest to uwarunkowane opracowaniem i adaptacją przez różne środowiska badaczy sposobu zadawania i obliczenia ilości domieszkowanych pierwiastków podczas implantacji.

Jest to praca przeglądowa, opisująca w większym stopniu własności modyfikowanej powierzchni pod kątem jej biogodności, z uwzględnieniem zmian składu chemicznego, fazowego, a także mikrostruktury. Do badań wybrano szeroko stosowane w medycynie stopy: Tigrade2, Tigrade5 (Ti6Al4V), a także stopy z pamięcią kształtu $\text{Ni}_{54.5}\text{Ti}_{45.5}$ i $\text{Ni}_{55.8}\text{Ti}_{44.2}$. Opisu fizycznych własności modyfikowanych warstw dokonano korzystając z następujących badań: badanie składu fazowego określono przy pomocy metody dyfrakcji rentgenowskiej (XRD-X-ray diffraction), badanie rozkładu koncentracji pierwiastków domieszkowanych O i N (at.%) po głębokości - poprzez ostatnio często stosowaną metodę analizy sprężystego rozpraszania jonów Au (ERDA—elastic recoil detection analysis) i metody rozpraszania jonów wtórnych (SIMS-secondary ion mass spectrometry). Stwierdzono zależność pomiędzy parametrami procesu PIII a grubością warstwy, ocenioną na podstawie zmiany jej składu chemicznego i fazowego. Pokazano, że w stopach Ti maksymalna głębokość zasięgu (340 nm) i koncentracja (40at.%-37at.%) azotu występuje przy temperaturze 750°C i 45 min obróbki. Przy 300°C i 30 min otrzymano 30-35at% tego pierwiastka w warstwie o grubości około 70 nm. W

wyniku implantacji tlenem stopu Ti przy temperaturze 750°C otrzymujemy warstwę o grubości ~470 nm i koncentracji tlenu 70at%. A implantacja tlenem powierzchni NiTi w warunkach 600°C i 25 min spowodowała otrzymanie nasyconej (72at%-68at% tlenu) warstwy o grubości 200 nm. Z podanej w pracy obszernej analizy widm dyfrakcji rentgenowskiej wynika, że przy wyższych temperaturach implantacji azotu dominującym jest powstawanie azotków typu δ -TiN i ϵ -Ti₂N. Badania mikroskopowe ujawniły zmianę rozmiaru ziarna w warstwie modyfikowanej: dla Ti+O parametry ziarna zmieniają się od 10-30 nm przy 265°C do 40-100 nm przy 550°C, podobna jest ewolucja zmiany rozmiaru ziarna dla stopu Ti6Al4V+O. W próbkach NiTi zaobserwowano wzrost rozmiaru ziarna od 40 nm przy 400°C do 100 nm przy 600°C. Zmianę właściwości mechanicznych podano w postaci zależności zużycia właściwego („specific wear”, mm³/mGPa) od siły nacisku podczas testu „ball-on-disc”. Stosowano kulkę szafirową o średnicy 0,47 mm, i obciążenie od 0,66 do 9,07N, odpowiadające 0,42 -1,0 GPa. O metodyce pomiaru i obliczenia zużycia właściwego w pracy wspomniano, odwołując się do opisu algorytmu symulacji procesu zużycia stawów biodrowych w innych źródłach literaturowych. Z podanych wykresów zależności zużycia właściwego od siły nacisku wyraźnie widać, że warstwa implantowana O⁺ i N⁺ na próbkach Tigrade2, Tigrade5 (Ti6Al4V), a także Ni_{54,5} Ti_{45,5} i Ni_{55,8} Ti_{44,2} wykazuje zwiększenie odporności na zużycie w porównaniu z materiałem podłoża. Na przykład, dla wyjściowej powierzchni Ti6Al4V wielkość zużycia właściwego wynosi od 3x10⁻⁵ mm³/mGPa do 3x10⁻² mm³/mGPa przy obciążeniu od 0,6 GPa do 1,4 GPa. Natomiast po implantacji tlenem zużycie właściwe jest równe od 1x10⁻⁶ mm³/mGPa do 1x10⁻⁵ mm³/mGPa dla tegoż zakresu obciążeń. Maksymalną odporność na zużycie implantowanej tlenem i azotem powierzchni stopów Ti i NiTi osiągnięto odpowiednio dla dawek 7x10¹⁷ j/cm² i 1x10¹⁸ j/cm².

Stop Ti6Al4V jest szeroko stosowanym stopem w przemyśle lotniczym, medycynie. Ma dużą wytrzymałość, lekkość, natomiast posiada słabe własności tribologiczne, co uzasadnia stosowanie metod modyfikacji i wzmacniania powierzchni.

Pracy [60] i [61] poświęcone są problemom własności tribologicznych warstw implantowanych (wspomnianymi wyżej metodami implantacji) na stopie Ti6Al4V, z uwzględnieniem zmian mikrostruktury i składu chemicznego takich warstw. W pracy [60] okrągłe próbki Ti6Al4V (Ø 30 mm x 1,5 mm) były polerowane (Ra=3,78 nm), po czym zostały zaimplantowane tlenem (O⁺) w następujących warunkach procesu

implantacji : czas implantacji 2 godz., energia implantacji zmieniała się w zakresie od 10 keV do 50 keV. Spektroskopia rentgenowska (XPS, PHI 5700 ESCA, rozpraszanie wiązka Ar^+ o napięciu 3 kV) stosowana była dla określenia profili rozkładu i zawartości pierwiastków. Wykonano pomiary nanotwardości (Nano Indenter XP) oraz test zużycia (obciążenie 0,784 N) w warunkach temperatury pokojowej na urządzeniu „ball-on-disc” (kulka ze stali AISI, średnica 6 mm). Morfologię powierzchni po zużyciu obserwowano na mikroskopie elektronowym. Profile rozkładu z analizy rentgenowskiej pokazują, że przy 30 keV implantacji warstwa modyfikowana ma grubość ~120 nm, a przy 50 keV – około 185 nm. Zawartość implantowanego tlenu na głębokościach 50-70 nm od powierzchni dla obu energii wynosi 65-70 at%. Taki charakter rozkładu domieszki i grubość warstwy implantowanej dobrze koreluje z rozkładem twardości otrzymanym z testu nanoindentacji – efekt utwardzania powierzchni widoczny jest na głębokości, dla której obserwowano maksymalne wartości koncentracji (at%) implantowanej domieszki. Niestety krzywych siła-zagłębienie z testu nanoindentacji w pracy nie przedstawiono. Jak widać z wykresu zmiany twardości względem głębokości penetracji indentera, największą twardość ma warstwa implantowana przy 40 keV i 50 keV. Są to wartości 12,5 GPa i 13GPa, którym odpowiada głębokość około 30 nm. Dalej mikrotwardość stopniowo spada wraz z powiększeniem głębokości i na 120 nm dla 30keV lub 175 nm dla 40keV, 50keV i osiąga wartość 4,5 GPa, to jest twardość materiału wyjściowego. Analiza wykresów współczynnika tarcia względem czasu tarcia (przedstawiona dla próbek po obróbce i wyjściowej) pozwala autorom twierdzić, że stosowanie niższych energii implantacji (10 keV i 20 keV) praktycznie nie zmienia wartości współczynnika tarcia. Lekka zmiana zaobserwowana przy 30 keV, ale dla 400 sek tarcia ta różnica zanika, - współczynnik materiału przed i po implantacji wynosi 0,40. Natomiast powiększenie energii implantacji prowadzi do prawie dwukrotnego zmniejszenia współczynnika tarcia. Tak dla 40 keV i 50 keV wynosi on odpowiednio 0,18 i 0,20. Autorzy przedstawili profile śladów po zużyciu, ale nie podano informacji o stosowaniu metody profilometrycznej. W pracy podane są wartości szybkości zużycia ($\times 10^{-6} \text{mm}^3/\text{Nm}$). Obliczenie objętości zużytego materiału wykonano metodą profilometryczną. Wyniki tego eksperymentu podane są w tabeli 4:

Tabela 4.

	głębokość śladów zużycia, nm	szybkość zużycia, $10^{-6}\text{mm}^3/\text{Nm}$
Materiał wyjściowy	2800	0,77
Implantowany 10 keV	2500	0,56
Implantowany 30 keV	2100	0,47
Implantowany 50 keV	1800	0,39

W pracy [61] badano stop Ti6Al4V z implantowaną azotem warstwą wierzchnią. Wybrany zakres dawek jonów azotu (5×10^{16} – 1×10^{18} j/cm²) odpowiadał czasom implantacji 30, 45, 60, 90 i 120 minut. Grubość warstwy implantowanej i rozkład pierwiastków względem głębokości określono spektroskopią Auger-elektronów (AES, Microlab 310-F). Kształt gaussowskiego profilu rozkładu implantowanego azotu (at%) zmienia się w zależności od czasu implantacji w taki sposób : przy 5×10^{16} j/cm² w ciągu 30 min. napromieniowania osiąga się 36 at% azotu na głębokości 18-20 nm, dla 60 minut implantacji występuje charakterystyczne plateau na głębokości 10-35 nm (38-40 at%), które stopniowo zanika na 55 nm. Natomiast przy 5×10^{17} j/cm² w ciągu 90 min. napromieniowania profil rozkładu „przesuwa się” w stronę większej głębokości i ma charakterystyczne maksima po obu stronach. A maksymalna koncentracja (40 at%) azotu odpowiada głębokości 30 nm, z wygasaniem na głębokości 50 nm. Dla 120 minut implantacji i odpowiadającej najwyższej dawce implantacji 1×10^{18} j/cm² danych nie przedstawiono. Dodano również dokładną informację o rozkładzie pierwiastków domieszki i pierwiastków materiału podłoża Ti6Al4V w warstwie modyfikowanej (także według AES) i dotyczy ona 60 minut procesu implantacji azotem. Z zestawu krzywych rozkładu można wnioskować że na głębokościach 5-7 nm dominującymi pierwiastkami są O i C, o zawartości ~38at% i ~56 at% odpowiednio. Koncentracja azotu stopniowo wzrasta od 5 at% (5-8 nm) do 35 at% - jako plateau na głębokości 10 nm-35 nm, stopniowo maleje i zanika na 55 nm. Zawartość pierwiastków Al i V jest prawie stała (2-3 at%) na całej głębokości (60 nm) w przedstawionej spektroskopowej analizie, z lekkim podwyższeniem koncentracji na głębokości 35-40 nm. Ilość bazowego pierwiastka Ti wynosi (ze stopniowym wzrostem) 30at%-40at% w obszarze do 30 nm i dalej do wartości 80 at% w obszarach od około 30 nm i wгłęb próbki. Niestety analiza z głębszych obszarów nie była podana w pracy, wymagało by to

powiększenia czasu rozpraszania badanej powierzchni. O bardziej pełnej informacji trudno mówić w tym przypadku. Jako uzupełnienie w pracy przedstawiono wyniki pomiaru twardości (H, GPa) na urządzeniu Triboindenter (Hysitron Incorporated). Niestety brak jest danych technicznych tego urządzenia, jak również nie podano szczegółów samej indentacji (rodzaju wgłębnika, wartości obciążenia, krzywej siła-zagłębienie). Jak widać z wykresu, - występuje znaczny wzrost twardości powierzchni implantowanej w porównaniu z nieimplantowaną (3,5 GPa). W dodatku – zwiększenie czasu napromieniowania wiązką azotu (a zatem dawki implantacji) pogłębia efekt wzrostu twardości warstw implantowanych. Tak, przy dawce $5 \times 10^{16} \text{ j/cm}^2$ odpowiadającej 30 minutom implantacji twardość jest 4,5 GPa, przy 60 minutach ($1 \times 10^{17} \text{ j/cm}^2$ – 5,0 GPa, a przy dawkach $5 \times 10^{17} \text{ j/cm}^2$ i $1 \times 10^{18} \text{ j/cm}^2$ odpowiadającym odpowiednio 90 i 120 minutom napromieniowania, - 5,7 GPa 6,25 GPa. Podane w tym przypadku wartości dotyczą głębokości w zakresie 20-80 nm. Wraz z powiększeniem penetracji indentera, wartość twardości stopniowo spada. Umożliwia to przybliżone oszacowanie grubości warstwy implantowanej, jako 220-350 nm w zależności od dawki implantacji. Pracę zakończono wnioskiem o możliwości konstytuowania warstwy modyfikowanej z wyższą twardością niż materiał wyjściowy i korelacji krzywych rozkładu pierwiastków w warstwie modyfikowanej a rozkładem twardości.

3.7. Podsumowanie stanu zagadnienia.

Przegląd literaturowy świadczy o nieustającym zainteresowaniu stopami z pamięcią kształtu, jak również o tym, że nie zostały jeszcze w pełni poznane i wyjaśnione zjawiska i procesy w nich zachodzące. Publikacje z ostatnich lat potwierdzają opinie, że stopy z osnową NiTi należą do grupy najlepszych materiałów z pamięcią kształtu. Pomimo coraz większej liczby zastosowań, wykorzystanie stopów SMA ma pewne ograniczenia, szczególnie w przypadkach, kiedy elementy konstrukcyjne i akcesoria medyczne stosowane są, na przykład, w warunkach termocyklicznych obciążeń czy też w warunkach tarcia. Nowe wymagania stawiane tym materiałom również ze względu na ich stosowanie – to między innymi wzrost ich biogodności i odporności na korozję (w tym biologiczną co oznacza wyeliminowanie szkodliwych dla organizmu zjawisk przechodzenia składników stopu do tkanek), wzrost ich odporności na zużycie i zmęczenie. Duża zawartość niklu (stop NiTi jest stopem równoatomowym), będącego metalem alergio- i kancerogennym, wzbudza obawy lekarzy przed stosowaniem implantów z tych stopów.

Sprawia to, że **problem wytwarzania na ich** powierzchni specjalistycznej **warstwy ochronnej** (bariery), która może poprawić własności eksploatacyjne stopu NiTi, **staje się co raz bardziej aktualny**. Takie możliwości stwarzają jedynie metody inżynierii powierzchni, umożliwiające modyfikację obszarów przypowierzchniowych (na przykład wzrost twardości, modułu sprężystości, odporności na zużycie i korozję i in.). Jednak dotychczas główną uwagę skupiano na rozwiązywaniu problemów technologii wytwarzania stopów tej grupy materiałów. Obecnie obserwujemy powstawanie nowego obszaru z zakresu inżynierii materiałowej – inżynierii powierzchni materiałów z pamięcią kształtu. Dlatego liczba dostępnych prac, dotyczących konstituowania warstw wierzchnich na NiTi nie jest zbyt duża.

Na podstawie przedstawionego w niniejszej pracy przeglądu literatury można stwierdzić, że pomimo nielicznych prac z okresu końca lat 90-tych ubiegłego wieku na temat stosowania wiązkowych technik modyfikacji powierzchni stopów z pamięcią kształtu (pierwsze prace o implantacji powierzchni SMA powstały w 90-tch latach), tematyka poprawy własności powierzchni tych materiałów poprzez wytwarzanie modyfikowanej warstwy wierzchniej podejmowana jest w wielu ośrodkach badawczych na całym świecie. Ważny jest wybór odpowiedniej metody

konstituowania takiej warstwy. Stosowana metoda powinna zapewnić poprawę własności w strefie przypowierzchniowej materiału SMA przy jednoczesnym zachowaniu własności EPK i pseudosprężystości. W okresie pierwszej dekady XXI wieku obserwuje się wzrost liczby publikacji opisujących zastosowania technik wiązkowych, w tym **implantacji jonowej** jako techniki konstituowania warstw wierzchnich do modyfikacji własności stopów z pamięcią kształtu. Wskazuje to na istotną wagę tego zagadnienia i podkreśla niezaprzeczalną rolę stanu powierzchni tych materiałów. Mimo prowadzonych licznych badań teoretycznych i eksperymentalnych w wielu ośrodkach naukowych Polski na temat zjawisk zachodzących w stopach SMA typu NiTi, **problem modyfikacji powierzchni tych materiałów przy pomocy techniki implantacji jonowej nie był jeszcze w kraju podejmowany.**

Jak wiadomo obróbka powierzchni metodą implantacji jonowej powoduje powstawanie warstwy wierzchniej o odmiennych od rdzenia materiału własnościach fizycznych i mechanicznych. Większość prac, poświęconych korzystnemu wpływowi implantacji na własności powierzchni dotyczy implantacji powierzchni różnych gatunków stali i stopów Ti. Po implantacji jonowej charakteryzują się one większą twardością, odpornością na korozję, zużycie, a także zmniejszoną skłonnością do zatarcia. Najczęściej do polepszenia własności mechanicznych (w tym tribologicznych) stosowane są jony lekkie (azot, bor, węgiel) i jony gazów obojętnych, a także ich kombinacje (ion-mixing).

W większości prac, relacjonowanych w przeglądzie literaturowym, zakres badań implantowanych stopów z pamięcią kształtu prowadzony jest pod kątem zastosowania ich w biomedycynie, i obejmuje badania **biozgodności czy też odporności na korozję** implantowanych elementów. Szereg doświadczeń prowadzono na takich stopach jak: $Ti_{49,5}Ni_{50,5}$, $Ti_{50}Ni_{44}Zr_6$, $Ti_{40}Ni_{50}Zr_{10}$, $Ti_{50}Ni_{50-x}Au_x$ ($x=1, 5, 10, 15, 20$ at.%), $Ti_{50}Ni_{50-x}Pd_x$ ($x=2, 6, 10$ at.%), Ni-50,8at.%Ti, $Ni_{54,5}Ti_{45,5}$, $Ni_{55,8}Ti_{44,2}$, Ti-50,6at.%Ni, $Ni_{49,5}Ti_{50,5}$. W większości prac stosowano klasyczną metodę implantacji takich jonów jak Mo^+ , Cu^+ , Ti^+ , N^+ , O^+ , a także podwójną implantację N^+Ar^+ , jak również implantację w plazmie z osadzaniem powłok TiC/Ti, w atmosferze mieszaniny powietrze-wodór i in. Zakres stosowanych dawek implantacji – to od 3×10^{11} do $2 \times 10^{18} j/cm^2$. Podwyższenie odporności na korozję po implantacji autorzy wiążą ze zmianami chemicznego składu (zawartości pierwiastków) obszarów podpowierzchniowych. W większości przypadków, niezależnie od typu implantowanych jonów, w próbkach po obróbce jonowej tworzy się warstwa tlenku o grubości około 20 nm, która jest całkowicie pozbawiona niklu. Natomiast dla

nieimplantowanej próbki taka warstwa tlenku ma grubość ~10 nm i zawiera około 20-25at.% Ni. W implantowanych próbkach zauważono powstanie przyległej do warstwy tlenku swoistej podwarstwy z minimalną zawartością Ni. Grubość warstwy pozbawionej niklu zależy od parametrów procesu implantacji. Autorzy cytowanych prac twierdzą, że decydującym czynnikiem w podwyższeniu odporności na korozję jest właśnie brak zawartości (albo znikoma zawartość) Ni w modyfikowanej warstwie wierzchniej. W głównych wnioskach tych prac stwierdzono podwyższenie odporności na korozję po implantacji jonowej, co umożliwia wykorzystywanie stopów SMA w biomedycynie. Mimo obszernie przedstawionych wyników analizy zmian składu, struktury i zawartości faz po implantacji jonowej, zakres badań w przedstawionych pracach nie zawsze obejmował korelację między parametrami procesu implantacji (dawka, energia, prąd wiązki) a grubością warstwy modyfikowanej i rozkładem pierwiastków chemicznych w funkcji odległości od powierzchni.

Część referowanych prac dotyczy badań **mechanicznych własności** stopów SMA (podwójnych typu $Ni_{49,5}Ti_{50,5}$, $Ti_{49,8}Ni_{50,2}$, $Ni_{51,1}Ti_{48,9}$, $Ni_{46}Ti_{54}$, jak również potrójnych typu $Ni_{50}Ti_{40}Zr_{10}$) przed i po implantacji jonowej. Stosowano implantacje zarówno jonów lekkich pierwiastków (N^+ , B^+ , Ar^+), jak i jonów metali - takich jak Mo^+ , Cu^+ , Ti^+ , Al^+ . W pracach opisujących badania mechanicznych własności stosowano implantacje jonów o wyższych dawkach niż w badaniach biozgodności. Mieszczą się one w zakresie $1 \times 10^{16} - 5 \times 10^{18} j/cm^2$ (dla jonów N^+ i B^+) i $1 \times 10^{16} - 1 \times 10^{21} j/cm^2$ dla jonów metali. W opisywanych eksperymentalnych pracach stosowano następujące metody badań mechanicznych własności: stopów SMA: pomiar mikrotwardości Vickersa, test nanoindentacji, test na skręcanie, a także rozciąganie. Istotnym zagadnieniem tych prac było badanie możliwości stosowania opisanych metod jako sposobów testowania zarówno termomechanicznych własności stopów SMA, jak i właściwości cienkich warstw. Należy brać pod uwagę, że nanoindentacja powoduje powstawanie wysokiego poziomu naprężeń wokół końcówki indentera, a także znaczącego gradientu temperatur, na skutek czego następuje lokalna przemiana fazowa (dla fazy austenitycznej) albo reorientacja martenzytu (dla fazy martenzytycznej). Badania wpływu implantacji jonowej na mechaniczne własności stopów SMA wskazują na wzrost twardości i modułu sprężystości po implantacji. Zaobserwowano, że pękanie w próbkach implantowanych następuje przy 10%-15% większych kątach skręcania niż dla próbek nieimplantowanych. Ponadto, zwiększyło się odkształcenie towarzyszące zerwaniu próbki. Autorzy takich badań uważają, że zwiększenie zakresu odkształceń plastycznych wyjściowej B2-fazy po implantacji

jonowej (Mo^+ , dawki $D1=1,8 \times 10^{17} \text{ j/cm}^2$ i $D2=5 \times 10^{17} \text{ j/cm}^2$, energia $E=50 \text{ keV}$) prowadzi do wyższej wytrzymałości materiału $\text{Ni}_{50}\text{Ti}_{40}\text{Zr}_{10}$ i określają to jako rozszerzenie granic deformacji. Zakres odkształceń plastycznych implantowanych próbek znacznie wzrósł w porównaniu z materiałem wyjściowym. Analiza krzywych naprężenie-odkształcenie wykazała, że materiał SMA implantowany (Mo^+) jest mniej sztywny niż nieimplantowany. Stwierdzono wzrost zakresu odkształceń plastycznych próbek implantowanych w porównaniu z materiałem wyjściowym. Inna sytuacja występuje w przypadku implantacji stopu NiTi jonami Al^+ ($1 \times 10^{21} \text{ j/cm}^2$, $3 \times 10^{21} \text{ j/cm}^2$). Charakter zachodzenia EPK zmienił się w taki sposób, że przy mniejszej dawce implantacji naprężenie akomodacji martenzytu w próbkach implantowanych było niższe w porównaniu z nieimplantowanymi. Dla próbek z wyższą dawką implantacji jego wartość także jest niższa niż dla materiału wyjściowego. Dodatkowo, krzywe naprężenie-odkształcenie wykazywały charakterystyki materiału o strukturze mieszanej : fazie R, fazie martenzytycznej i fazie austenicyzacji.

Wyniki przedstawianych prac są często sprzeczne, odnoszą się do implantacji wybranych pierwiastków i nie pozwalają wyciągnąć jednoznacznych wniosków o wpływie implantacji jonowej na zachowanie stopu SMA. Ponadto, jak wiadomo z literatury, najmniejsze zmiany zawartości pierwiastków bazy stopu SMA prowadzą często do radykalnych zmian jego własności. W niemal wszystkich wymienionych pracach podejmowano próby przedstawienia korelacji pomiędzy zmianami mechanicznych własności a osobliwościami mikrostruktury, składu fazowego warstw przypowierzchniowych, jak również rozkładów implantowanych pierwiastków, a także pierwiastków macierzy po implantacji jonowej. Stosowano standardowe metodyki z dziedziny badań fundamentalnych : AES- Auger Elektron Spectroscopy, RBS- Rutherford Backscattering Spectroscopy, XRD- X-ray diffraction, GIXRD- Grazing Incidence X-ray Diffraction. Zabrakło jednak pełnych danych o grubości warstwy modyfikowanej i głębokości wnikania implantowanych jonów, a także zależności między parametrami procesu implantacji a wielkością obszarów modyfikowanych w stopach SMA. Cytowane wyniki grubości modyfikowanej warstwy wierzchniej – to 100-500 nm. Tylko w nielicznych z referowanych pracach autorzy opisują temperatury charakterystyczne stopów z pamięcią kształtu po implantacji jonowej.

W przeglądzie literatury zaprezentowano także kilka prac dotyczących badań własności **tribologicznych** stopu NiTi po modyfikacji jego powierzchni. Przedstawiono takie metody obróbki: klasyczną metodę implantacji jonowej

(pierwiastki N^+ , B^+ , O^+ , H^+ , Ar^+), metodę implantacji w plazmie (plasma immersion ion implantation), a także osadzanie powłok TiC/Ti. W badaniach na zużycie implantowanych elementów ze stopu NiTi zazwyczaj stosowano tribotestery typu „pin-on-disc” i „ball-on-disc”. Dawki implantowanych jonów stosowano w zakresie od $2 \times 10^{12} \text{ j/cm}^2$ do $1 \times 10^{18} \text{ j/cm}^2$, przy energiach implantacji od 50 keV do 150 keV. W pracach o badaniach zużycia na stopach SMA po implantacji jonowej obszernie pokazano, że mikrostruktura i skład fazowy implantowanej warstwy zależą od dawki implantowanych jonów. Stwierdzono powiększenie odporności na zużycie i obniżenie współczynnika tarcia po implantacji jonowej, a ponadto przedstawiono szeroki zakres badań w doborze optymalnych parametrów implantacji (dawka i energia), jak również w wyborze implantowanych pierwiastków. Wyniki zwiększenia odporności na zużycie autorzy tłumaczą głównie powstawaniem po implantacji jonowej modyfikowanej warstwy gradientowej, zawierającej rozwinięty i skomplikowany system defektów siatki krystalicznej. W większości prac fakt podwyższenia twardości i odporności na zużycie po implantacji azotem autorzy korelują ze zmianami strukturalnymi w warstwie implantowanej, a także powstawaniem w niej dwóch podwarstw, wzbogaconych w fazę TiO_2 i fazę $TiNi_3$. W niektórych pracach zabrakło jednak danych o grubości warstwy implantowanej, pomimo wykorzystania metodyk badań pozwalających na jej określenie. Miało by to istotne znaczenie dla korelacji między własnościami kompozytu ”warstwa modyfikowana – rdzeń materiału” a typem i parametrami obróbki powierzchni. Zaslugują na uwagę badania, które ujawniły różnice w mechanizmie zużycia dla próbek implantowanych i nieimplantowanych. Na materiale bez obróbki przeważa abrazyjny mechanizm zużycia, a na implantowanych dla obciążeń mniejszych od 1N - adhezyjny, natomiast dla większych obciążeń przeważającym staje się mechanizm abrazyjny.

W większości prac, przedstawionych w przeglądzie literatury pokazano, że po implantacji jonowej stopów z pamięcią kształtu powstaje modyfikowana warstwa wierzchnia, która swoimi własnościami różni się od materiału podłoża. W wyniku implantacji jonowej zachodzi zmiana rozkładu pierwiastków materiału rodzimego względem głębokości, tworząc tak zwane podwarstwy wzbogacone w pierwiastki podłoża (enriched buried layer). Niezależnie od implantowanego pierwiastka, na głębokości 25-60 nm (w zależności od dawki) od powierzchni warstwa nie zawiera (albo zawiera znikome ilości) Ni, natomiast wzbogacone w ten pierwiastek są obszary poniżej tej głębokości, - rzędu 70-100, a nawet 500 nm. Profile rozkładu

implantowanych jonów miały charakter quasi-gaussowski, z wyraźnym maksimum bliżej powierzchni. Maksymalna głębokość implantacji (głębokość zalegania implantowanego pierwiastka) wynosiła od 170 nm do 500 nm dla różnych implantowanych stopów SMA, stosowanych jonów implantacji, a także parametrów procesu implantacji.

W świetle przedstawionych wyników dotychczasowych badań można wnioskować, że przy pomocy implantacji jonowej może być osiągnięta minimalnie możliwa grubość modyfikowanej warstwy, zapewniając jednocześnie wewnętrznej objętości (rdzeniowi) materiału SMA zdolność do przemiany fazowej. Ciągłe jednak jest dużo obszarów badań, w których nie ma zgodności co do przyczyn, charakteru i mechanizmów niektórych zjawisk, szczególnie na poziomie struktury materiału. Ze względu na bardzo złożony charakter procesów, zachodzących w tak skomplikowanym systemie, jakim jest kompozyt „warstwa implantowana–rdzeń” materiału z pamięcią kształtu, problem zmiany całego kompleksu własności, spowodowanych wpływem modyfikowanej jonowo warstwy - zmian temperatur charakterystycznych, sekwencji przemian fazowych, przebiegu zjawisk pamięci kształtu i pseudosprężystości, **nie jest dostatecznie wyjaśniony**. Oprócz tego, zasady doboru implantowanych pierwiastków, nie są klarowne i precyzyjnie określone. Jak widać, badania implantowanych stopów z pamięcią kształtu znajdują się jeszcze na początkowym stadium, są one intensywnie rozwijane zarówno od strony zrozumienia zachodzących w strefie przypowierzchniowej zjawisk fizycznych jak i z punktu widzenia praktycznych zastosowań.

Skłania to, także ze względów poznawczych (a w przyszłości i aplikacyjnych), do podjęcia problematyki zastosowania implantacji jonowej (w naszym przypadku implantacji jonami azotu) jako techniki konstytuowania warstw wierzchnich do modyfikacji własności materiału NiTi aby w badaniach własnych poszukiwać odpowiedzi na pytanie jaki wpływ ma implantacja jonowa na temperatury charakterystyczne przemian fazowych materiału NiTi; zjawiska EPK i pseudosprężystości, odporność na zużycie, strukturę obszarów przypowierzchniowych stopu NiTi.

Badania literaturowe oraz przeprowadzona dyskusja nad wynikami tych badań pozwalają twierdzić, że sformułowanie celu niniejszej rozprawy wydaje się być uzasadnione.

4. WŁASNE BADANIA EKSPERYMENTALNE

Podstawowym **celem** niniejszej rozprawy jest **ustalenie wpływu modyfikacji powierzchni stopu NiTi metodą implantacji jonowej na jego własności funkcjonalne** na podstawie wyników badań temperatur charakterystycznych, opisu zmian mikrostruktury, składu fazowego i chemicznego modyfikowanej warstwy wierzchniej oraz własności mechanicznych.

Szerokie zastosowanie stopów na osnowie NiTi które posiadają EPK i pseudosprężystość uwarunkowane jest własnościami i stanem ich powierzchni. Przedstawiony przegląd prac pokazał, że problem zmian wynikających z implantacji jonowej całego kompleksu typowych dla materiałów z pamięcią kształtu własności, tj. temperatur charakterystycznych przemian fazowych, efektu pamięci kształtu i zjawiska pseudosprężystości, nie jest dostatecznie wyjaśniony.

Dla realizacji celu zostały postawione następujące zadania w badaniach własnych:

- -wykonanie implantacji jonowej azotem powierzchni próbek w celu uzyskania modyfikowanej warstwy wierzchniej
- -udział w przeprowadzeniu badań - diagnostyki wytworzonej warstwy (strukturalne, rentgenowska analiza składu, DSC, rozkładu implantowanej domieszki) - z załączeniem fizycznych metod badawczych z dziedziny badań fundamentalnych.
- -wykonanie eksperymentalnych badań na zachodzenie efektu pamięci kształtu i pseudosprężystości stopu NiTi przed i po implantacji azotem z wykorzystaniem metody mikroindentacji i profilometrii powierzchni.
- -wykonanie eksperymentalnych badań na zużycie stopu NiTi zarówno implantowanego jak i nieimplantowanego
- -korelacja wyników badanych zmian strukturalnych w warstwach implantowanych z własnościami mechanicznymi stopu NiTi

4.1. Zakres badań własnych.

Zakres badań własnych obejmuje problematykę zastosowania implantacji jonowej jako techniki konstytuowania warstwy wierzchniej do modyfikacji własności stopu z pamięcią kształtu NiTi.

Realizacja zadań, postawionych w badaniach własnych daje możliwość ukierunkowanej modyfikacji całej gamy własności mechanicznych i eksploatacyjnych zarówno cienkiej warstwy jak i kompozytu warstwa-rdzeń na NiTi (na temperatury charakterystyczne, sekwencję przemiany fazowej i parametry efektu pamięci kształtu, a także przebieg zjawiska pseudosprężystości).

W niniejszej pracy przedstawiono próbę określenia zmian własności mechanicznych stopu z pamięcią kształtu NiTi implantowanego azotem, a także scharakteryzowano wybrane własności implantowanych warstw na stopie NiTi (zakres dawek 1×10^{16} – 5×10^{18} j/cm²). Przedstawiono badania charakterystyk funkcjonalnych, głównie zmian odkształceń odzyskiwanych i trwałych podczas zachodzenia efektu pamięci kształtu i zjawiska pseudosprężystości, a także temperatur charakterystycznych implantowanego stopu NiTi.

Synteza badań własnych polega na identyfikacji i analizie zmian własności warstwy wierzchniej po implantacji jonowej azotem na stopie NiTi oraz wyjaśnieniu wpływu tej warstwy na funkcjonalne własności stopu NiTi i zachowanie kompozytu warstwa-rdzeń badanego materiału.

Efekty wpływu implantacji jonowej, a także jej parametrów technologicznych na własności NiTi oceniano również na podstawie wyników badań podstawowych (przedstawionych w podrozdziale 4.3.1). Wraz z nimi, przeprowadzone badania mają odpowiedzieć na następujące pytania:

- jak zmieniają się temperatury charakterystyczne materiału NiTi po implantacji jonowej azotem;
- jaki jest wpływ implantacji jonowej na przebieg zjawiska pamięci kształtu w materiale NiTi;
- jaki jest wpływ implantacji jonowej azotem na pseudosprężystość stopu NiTi.

Zakres badań własnych obejmuje szeroki program prac i badań eksperymentalnych:

dobór parametrów procesu implantacji jonowej oraz wykorzystanie technik badawczych, stosowanych do diagnozowania cienkich warstw, pomiary krzywych siła-zagłębienie w teście indentacji (indentation test) i pomiary profilometryczne odcisków trwałych wgłębniaka. Test indentacji był prowadzony także i w podwyższonych (bliskich do temperatury As) temperaturach, co umożliwiło obserwację zjawiska pseudosprężystości. Badania profilometryczne posłużyły do pomiarów odcisków trwałych po kontrolowanym nagrzewaniu próbki podczas obserwacji EPK w strefie przypowierzchniowej o małej grubości, a także do pomiarów i obliczeń zużycia materiału NiTi podczas testu na zużycie.

Przeprowadzone badania pozwalają opracować wytyczne dla kryteriów doboru najkorzystniejszych parametrów obróbki implantacyjnej, optymalnych z punktu widzenia różnych zastosowań. Może to posłużyć jako uzupełniająca rekomendacja, dotycząca kompleksowej modyfikacji powierzchni stopów NiTi.

4.2. Metodyka badań własnych.

4. 2. 1. Plan badań i przygotowanie próbek .

Badania eksperymentalne polegały na :

- modyfikacji warstwy wierzchniej stopu NiTi za pomocą implantacji jonowej azotem
- wykorzystaniu technik badawczych, stosowanych do diagnozowania cienkich warstw:
 - pomiarów krzywych siła-zagłębienie w teście indentacji w różnych temperaturach, co umożliwiło obserwację EPK i zjawiska pseudosprężystości
 - profilometrycznych pomiarów odcisków trwałych wgłębniaka po kontrolowanym nagrzewaniu próbki posłużą dla zbadania EPK w strefie przypowierzchniowej
 - przeprowadzenia testu na zużycie z załączeniem profilometrycznych pomiarów śladów po zużyciu, a także obliczenia objętości zużytego podczas testu na zużycie materiału zarówno implantowanego jak i nieimplantowanego.

Przedmiot badań stanowi komercyjny równo-atomowy stop z pamięcią kształtu NiTi - „Nitinol” (Shape Memory Corporation, Japan). Badano dwie serie próbek NiTi :

Seria 1. NiTi w postaci MARTENZYTYCZNEJ o składzie Ni51%-Ti

Seria 2. NiTi w postaci AUSTENITYCZNEJ o składzie Ni49%-Ti

Próbki NiTi **Serii 1** (MARTENZYT) za pomocą piły tarczowej z automatycznym chłodzeniem były cięte na paski z taśmy walcowanej. Rozmiary próbek wynosiły 0,25x5x22 mm. W załączonym przez producenta liście danych technicznych stopu NiTi, zaznaczona była temperatura wyżarzania 530° C. Powierzchnia próbek dla badań była przygotowywana poprzez chemiczne polerowanie płukanie w roztworze 10HF+30HNO₃+50H₂O w celu oczyszczenia powierzchni ze zgorzelin, a następnie myta spirytusem i gorącym acetonem.

Próbki **Serii 1** stosowano do badań lokalnego efektu pamięci kształtu, a także w teście na zużycie (p. 4.3.1, 4.3.2 i 4.3.3). Badania kalorymetryczne (DSC, Pyris-1, IPPT PAN)

wykazały następujące temperatury charakterystyczne dla wyjściowego materiału NiTi **Serii 1**: $M_s=26^{\circ}\text{C}$, $M_f=3,7^{\circ}\text{C}$, $A_s=52^{\circ}\text{C}$, $A_f=60^{\circ}\text{C}$.

Próbki NiTi **Serii 2** (w fazie wysokotemperaturowej, AUSTENIT) w kształcie prostokątów o rozmiarach 1,5cm x 1cm, grubość 0,7 mm zostały wypolerowane mechanicznie na papierze o granulacji 2000 w wodzie, a następnie umyte spirytusem i gorącym acetonem.

Badania DSC wykazały następujące temperatury charakterystyczne dla wyjściowego materiału NiTi **Serii 2**: $M_s=15^{\circ}\text{C}$, $M_f=-1^{\circ}\text{C}$, $A_s=0^{\circ}\text{C}$, $A_f=15^{\circ}\text{C}$.

Próbki **Serii 2** stosowano do badań pseudosprężystych własności stopu NiTi (p.4.3.1. i 4.3.4.).

4.2.2. Stanowisko do obróbki implantacyjnej.

Do realizacji implantacji jonów powierzchni stopu NiTi posłużył półprzemysłowy implanter jonów IMJON-1 znajdujący się w Pracowni Warstwy Wierzchniej, IPPT PAN. IMJON-1 (Rys.15) pracuje w trybie wiązki ciągłej i nie jest wyposażony w separator mas. Jest to prototyp implantera przemysłowego, który został zaprojektowany i wykonany w ramach Centralnego Programu Badawczo-Rozwojowego 6.1. Ogólny widok IMJON-1 pokazano na zdjęciu niżej.

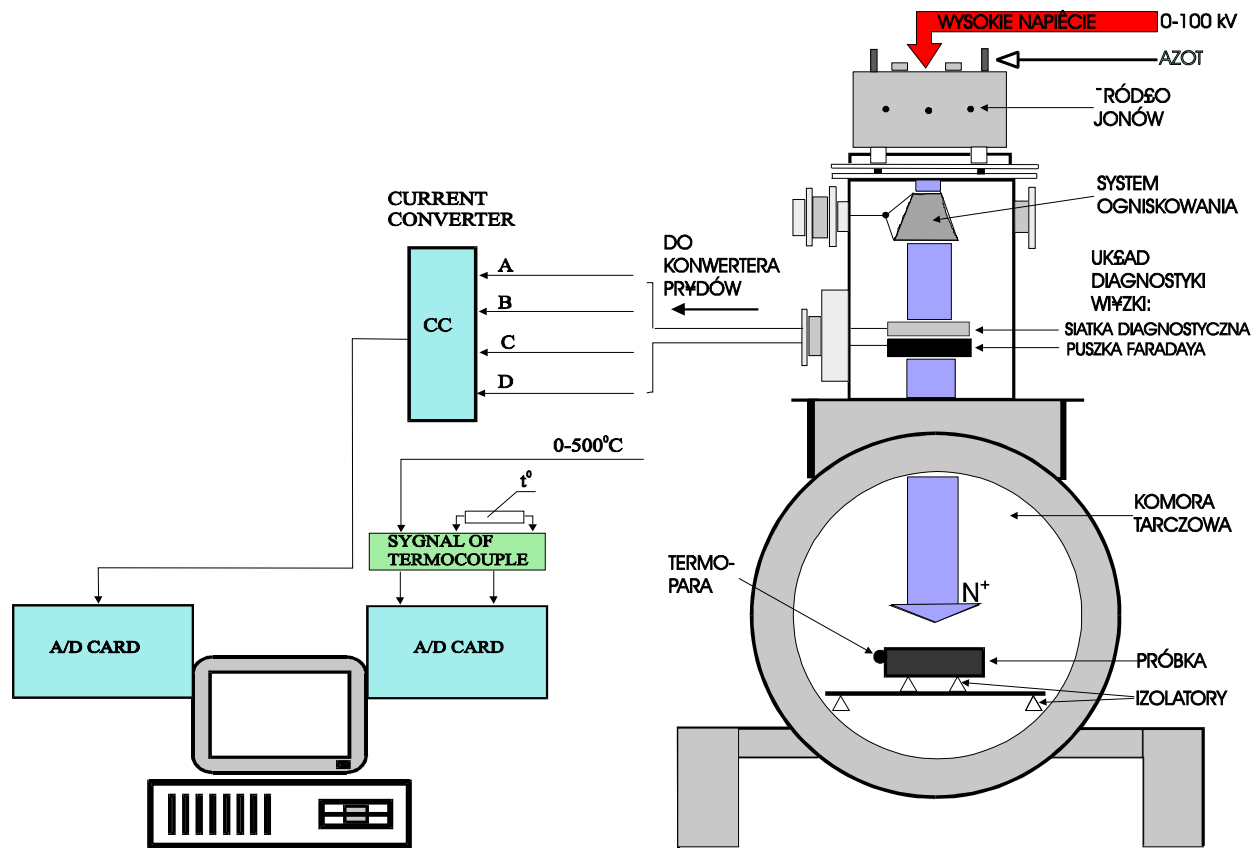


Rys. 15. Widok ogólny implantera IMJON-1, IPPT

W ramach realizacji wspólnego Polsko-Ukraińskiego projektu (Porozumienie o współpracy naukowej między PAN i NANU) badawczego, implanter jonów IMJON-1 został wyposażony w programowo-aparaturowy zespół kontroli i diagnostyki wiązki jonowej (PAZKiD). Obecnie PAZKiD pozwala na stałą obserwację i pomiar gęstości jonów w wiązce i wypełnienie jej jednorodności. Daje to możliwość interaktywnej kontroli i regulacji systemów implantera. PAZKiD pozwala także na bieżąco wyznaczać sumaryczną dawkę jonów, po czym, - po osiągnięciu zadanej do programu całkowitej dawki jonów, zatrzymuje proces implantacji. Jest to bardzo ważnym elementem automatyzacji procesu implantacji, który zapewnia uzyskanie powtarzalności i precyzyjnej kontroli ilości zaimplantowanych jonów.

Na Rys.16 przedstawiono schemat stanowiska do stosowania technologii implantacyjnej. Implanter jonów IMJON-1 jest integralnie połączony z systemem kontroli i diagnostyki PAZKiD. Najistotniejszym elementem każdego implantera jest źródło jonów – służy do wytwarzania wstępnie uformowanej wiązki dodatnich jonów określonego rodzaju. Źródło jonów składa się z komory wyładowczej, w której odbywa się jonizacja gazu (lub gazowych związków ciała stałego) oraz systemu ekstrakcji – stosowanego do wyciągania jonów z obszaru jonizacji, formowania ich w wiązkę i kierowania do układu ogniskująco-przyspieszającego. Tutaj wiązka jest ogniskowana i kierowana do próżniowej komory roboczej, gdzie umieszczone są próbki. Wiązka przechodzi przez diafragmę (w przypadku IMJON-1 przez siatkę diagnostyczną). Właściwości źródła jonów są decydującymi w określeniu możliwości technologicznych i eksploatacyjnych implantera. Konstrukcja źródła i systemu ekstrakcji jonów IMJON-1 pozwala na uzyskanie dużych, w porównaniu z pracującymi implanterami w kraju, wartości roboczego prądu wiązki jonów (~10 mA).

IMJON-1 wyposażony jest w źródło jonów z niskonapięciowym wyładowaniem łukowym w polu magnetycznym (typu Freemana), w którym katoda z drutu wolfrامowego znajduje się w bardzo bliskiej odległości od otworu ekstrakcyjnego w kształcie szczeliny, co – w połączeniu z silnym prądem żarzenia katody (około 100 A) i oddziaływaniem pola magnetycznego prostopadłego do kierunku ekstrakcji wiązki jonów – pozwala otrzymać dużą gęstość plamy naprzeciw szczeliny ekstrakcyjnej, a zatem i duży prąd wiązki. Do implantacji stosujemy gaz – azot. Obecnie produkowane są przemysłowe implantery (około 350 typów), a także naukowe – wyłącznie do badań naukowych.



Rys.16. Ogólny schemat budowy implantera IMJON-1 wraz z systemem PAZKiD

4.2.3. Przeprowadzenie implantacji jonowej.

Implantacja jonowa azotem została przeprowadzona na półprzemysłowym implanterze jonów IMJON-1, znajdującym się w Pracowni Warstwy Wierzchniej, IPPT PAN (Rys. 15, Rys.16)

Podczas badań własnych stosowano następujące zakresy parametrów implantacji jonowej: dawki jonów azotu w zakresie - 1×10^{16} j/cm²- 5×10^{18} j/cm²; energia wiązki jonów - od 50 keV do 65keV, prąd wiązki jonów ~0,8-1,8 mA. Poziom próżni w komorze roboczej był podtrzymywany w zakresie $5,6 \times 10^{-5}$ – $6,2 \times 10^{-5}$ hPa

W Tabeli 5 podano wszystkie stosowane w badaniach własnych technologiczne parametry procesu implantacji.

Obliczenia dawki implantacji prowadzono za pomocą programowo-aparaturowego zespołu kontroli i diagnostyki wiązki jonowej (PAZKiD).

Stosowanie PAZKiD pozwoliło na stałą obserwację intensywności i kształtu wiązki jonów, zapewnienie jej jednorodności, a także na wyznaczenie gęstości jonów w wiązce. Daje to możliwość interaktywnej kontroli i regulacji nie tylko systemów implantera, a i podtrzymywanie pożądanych parametrów na wskaźnikach pomiarowych. PAZKiD pozwala także na bieżąco wyznaczać sumaryczną dawkę jonów, po czym, - po osiągnięciu zadanej do programu całkowitej dawki jonów, zatrzymuje proces implantacji. Stosowanie systemu PAZKiD zapewnia uzyskanie powtarzalności i precyzyjnej ilości zaimplantowanych jonów.

Dla porównania właściwości implantowanego i nieimplantowanego stopu NiTi, próbki w czasie implantacji przykrywano do połowy materiałem przewodzącym. Miało by to umożliwić (jak będzie pokazano niżej) przeprowadzenie pomiarów porównawczych na powierzchni implantowanej i nieimplantowanej bez konieczności wymiany próbki. Dzięki temu uniknięto też błędów, wynikających z ewentualnych różnic w przygotowaniu powierzchni próbek, na co stop NiTi jest niezwykle czuły i wrażliwy.

Tab..5. Stosowane parametry implantacji jonowej. Litery A i M odpowiednio austenit i martenzyt

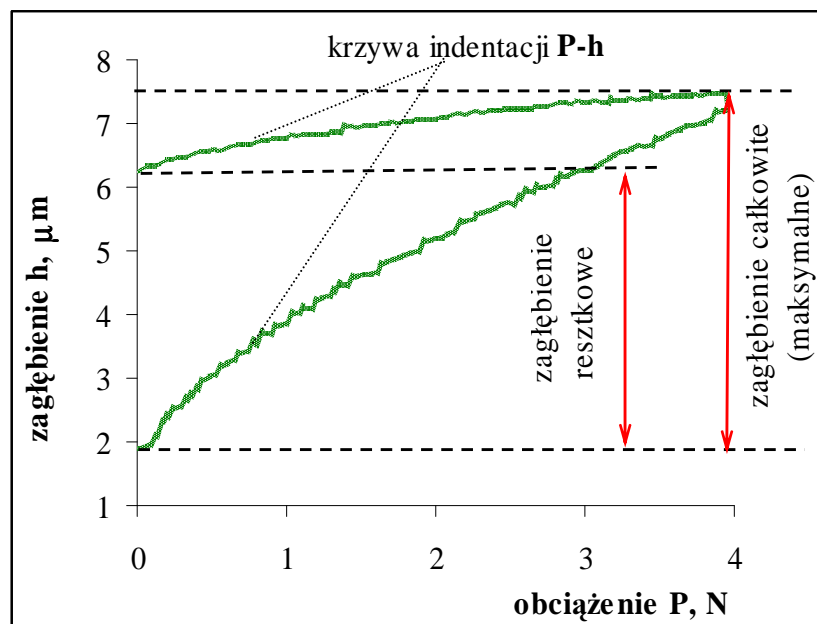
Testowane własności NiTi	Parametry procesu implantacji jonowej azotem			
	Dawka jonów $D, j/cm^2$, materiał badany	Energia E, keV	Prąd wiązki jonów I, mA	Poziom próżni w komorze P, hPa
EPK	$1 \times 10^{18} NiTi(M)$	65	0,8–1	$5,6 \times 10^{-5}$
DSC	$1 \times 10^{18} NiTi(M)$	55	0,8–1,3	6×10^{-5}
	$1 \times 10^{17} NiTi(A)$	50		
	$5 \times 10^{17} NiTi(A)$	50		
	$1,5 \times 10^{18} NiTi(A)$	50		
AES	$1 \times 10^{18} NiTi(M)$	55	1–1,7	$5,7 \times 10^{-5}$
ERDA	$2,5 \times 10^{18} NiTi(M)$	55	0,8–1	$5,7 \times 10^{-5}$
	$2,5 \times 10^{18} Ti$	55		
RBS	$1 \times 10^{18} NiTi(M)$	60	0,8–1	$6,2 \times 10^{-5}$
SIMS	$1 \times 10^{16} NiTi(M)$	55	0,8–1,8	$5,7 \times 10^{-5}$
	$1 \times 10^{17} NiTi(M)$	55		
	$1 \times 10^{18} NiTi(M)$	55		
	$5 \times 10^{18} NiTi(M)$	55		
	$1 \times 10^{17} NiTi(A)$	55		
	$5 \times 10^{17} NiTi(A)$	55		
	$1,5 \times 10^{18} NiTi(A)$	55		
	$1 \times 10^{18} Ti$	60		
Badania mikrostrukturalne	$3 \times 10^{17} NiTi(M)$	50	0,8–1	$5,8 \times 10^{-5}$
	$5 \times 10^{18} NiTi(M)$	55		
	$1 \times 10^{18} NiTi(M)$	55		
	$2 \times 10^{17} NiTi(M)$	60		
	$2 \times 10^{18} NiTi(M)$	65		
	$1,5 \times 10^{18} NiTi(A)$	55		
Pseudosprężyste własności NiTi	$1 \times 10^{17} NiTi(A)$	50	0,8–1	$5,8 \times 10^{-5}$
	$5 \times 10^{17} NiTi(A)$	50		
	$1,5 \times 10^{18} NiTi(A)$	50		
	$3 \times 10^{18} NiTi(A)$	50		
	$5 \times 10^{18} NiTi(A)$	55		
Test na zużycie	$1 \times 10^{17} NiTi(M)$	55	0,8–1,3	$5,7 \times 10^{-5}$
	$2 \times 10^{17} NiTi(M)$	65		
Mikro- twardość	$2 \times 10^{17} NiTi(M)$	55	0,8-1	$5,6 \times 10^{-5}$
	$2 \times 10^{18} NiTi(M)$	55		
	$1,5 \times 10^{18} NiTi(A)$	55		

4.2.4. Zastosowanie testu właczania wgłębnika kulistego w powierzchni (test mikroindentacji).

W niniejszej pracy stosowano metodę wgniatania wgłębnika kulistego (test mikro-indentacji).

Jest to jedna z niewielu metod wyznaczenia, praktycznie jednocześnie, zmian po głębokości warstwy właściwości sprężystych i plastycznych. Test wykonano na mikro-indenteryze, gdzie diamentowa końcówka wgłębnika (indentera)-kulki o średnicy 400 μm – analogicznie jak w teście twardości Brinella – jest wciskana w powierzchnie badanego materiału z regulowaną siłą.

W miarę wzrostu obciążenia na wgłębnik zagłębienie kulki powiększa się na skutek sprężystego i plastycznego odkształcenia materiału tuż pod nią. W wyniku testu mikroindentacji otrzymuje się zależność (rys.16, a) zagłębienia kulki $h(\mu\text{m})$ w funkcji zadanej siły $P(\text{N})$ - krzywa $P-h$.



Rys. 16 a. Zależność zagłębienia kulki $h(\mu\text{m})$ w funkcji zadanej siły $P(\text{N})$ - krzywa $P-h$, otrzymana w teście właczania wgłębnika kulistego w powierzchni (test mikroindentacji).

Maksymalne zagłębienie (zagłębienie całkowite) kulki nie przekraczało kilku μm . Analiza otrzymanej w teście krzywej $P-h$ umożliwia określenie własności mechanicznych materiału.

W omawianych badaniach zagłębienie kulki nie przekraczało kilku mikrometrów, a zatem otrzymana krzywa $P-h$ może być miarą lokalnych własności materiału w strefie przypowierzchniowej. Dlatego metodę wgniatania wgłębnika kulistego uważano za metodę identyfikacji lokalnych własności materiałów, w szczególności własności strefy przypowierzchniowej elementów konstrukcyjnych.

W niniejszej pracy test mikro-indentacji stosowano podczas badań lokalnego EPK na próbkach NiTi (**Serii 1**, MARTENZYT). Nieimplantowana i implantowana powierzchnie próbki NiTi zostały poddane opisanemu wyżej testowi wgniatania wgłębnika. Podczas testu rejestrowano krzywą siła-zagłębienie. Porównano wartości całkowitego i reszkowego zagłębienia dla powierzchni przed i po implantacji jonowej, odpowiadające stosowanym siłom wciskania wgłębnika. Wgniataniem kulki w powierzchnie uzyskiwano zmianę pierwotnego lokalnego kształtu materiału NiTi podczas testu na lokalny EPK (opisany w p.4.3.2.1).

W badaniach własnych metodę mikro-indentacji połączono z metodą profilometrii skaningowej. Umożliwiło to analizę krzywych siła-zagłębienie oraz pomiary i obserwację ewolucji odcisków trwałych wgłębnika po kontrolowanym ogrzewaniu próbki w temperaturach bliskich do temperatur charakterystycznych.

Metodę wgniatania wgłębnika kulistego również wykorzystano dla badań wpływu implantacji jonowej na własności pseudosprężyste stopu NiTi (**Seria 2**, AUSTENIT). Test mikro-indentacji był prowadzony w dwóch temperaturach - bliskiej pokojowej $T_1=22^{\circ}\text{C}$ i podwyższonej $T_2=28^{\circ}\text{C}$. Stosowano następujące obciążenia wgłębnika 4N, 7N, 10N i 13N.

4.2.5. Zastosowanie profilometrii skaningowej.

Profilometr skaningowy zbudowano w Pracowni Warstwy Wierzchniej IPPT PAN na bazie profilometru TALYSURF 5M-120 firmy Rank Taylor Hobson, igła stylusa o średnicy 2,5 μm Profilometr skaningowy odwzorowuje badaną powierzchnię "linia po linii", jako układ równoległych, jednakowo odległych profili. Pomiar, gromadzenie danych i ich przetwarzanie jest sterowane komputerowo. Przebieg pomiaru jest następujący: próbka, której struktura geometryczna powierzchni jest mierzona, umieszczana jest na stoliku pomiarowym. Igła stylusa profilometru przesuwana jest po powierzchni próbki. Sygnał analogowy, proporcjonalny do pionowych przemieszczeń igły, przetwarzany jest na postać cyfrową (próbki z odstępem próbkowania Δx). Igła profilometru wraca w położenie początkowe. Stolik pomiarowy napędzany silnikiem krokowym wraz z badaną powierzchnią przesuwany jest o odstęp próbkowania Δy w kierunku y . Komputer ponownie wysyła sygnał startu pomiaru i następuje pomiar następnego profilu. Taka sekwencja czynności wykonywana jest aż do momentu odwzorowania żądanej liczby profili. Po zakończeniu pomiaru informacja o topografii powierzchni otrzymywana jest w postaci mapy. Wykonanie profilometrycznych pomiarów i obserwacja ewolucji odcisków trwałych po kontrolowanym ogrzewaniu próbki posłużyło do zbadania efektu pamięci kształtu (EPK). Umożliwiło to oszacowanie stopnia powrotu do poprzedniego kształtu odcisków trwałych na powierzchni implantowanej i nieimplantowanej po ogrzaniu próbki w poszczególnych temperaturach. Temperatury ogrzewania są wyższe od A_s (początku przemiany fazy martenzytycznej w austenit) i wyższe A_f (temperatury, powyżej której macierzysta faza jest w stanie stabilnym). Ogrzewanie próbek odbywało się w wodzie. Niezbędną temperaturę utrzymywano przy pomocy termoregulatora. Odciski trwałe, powstałe w teście indentacji, mierzono przy powiększeniu 5000 razy. Profilometryczny pomiar zapewnił skanowanie ścieżki na powierzchni ze śladami indentacji (odciskami trwałymi o różnych rozmiarach na skutek różnych sił indentacji). W wyniku pomiaru otrzymano mapy warstwiczne z powierzchni ze śladami indentacji, a także profile odcisków trwałych. Pierwszy pomiar profilometryczny tuż po indentacji wykonano w temperaturze pokojowej (25°C), a każdy następny- po kolejnym ogrzaniu. W dodatku, metodą profilometryczną mierzono ślady po zużyciu, a także obliczano objętość zużytego materiału (po przeprowadzeniu testu na zużycie).

4.3. Badania wpływu implantacji jonowej azotem na własności stopu z pamięcią kształtu NiTi.

W tym rozdziale podjęto próby określenia wpływu implantacji jonowej azotem na podstawowe własności stopu NiTi. Przedstawiono opis wyników własnych badań wpływu implantacji na efekt pamięci kształtu i pseudosprężystość stopu NiTi (**Seria 1** – MARTENZYT, **Seria 2** – AUSTENIT), a także wyników prowadzonych z innymi ośrodkami naukowymi wspólnych badań osobliwości modyfikowanych jonowo warstw na NiTi.

4.3.1. Wybrane własności modyfikowanych jonowo warstw na stopie NiTi

Badania osobliwości struktury i własności modyfikowanych jonowo warstw przywidują stosowanie i adaptacje istniejących eksperymentalnych metod badawczych (z dziedziny badań fundamentalnych (podstawowych)), a także szerokie wykorzystanie programów komputerowych dla obróbki i analizy otrzymanych wyników. Dają one informację o zmianach struktury, stanu fazowego, a szczególnie o rozkładach zarówno implantowanego pierwiastka jak i pierwiastków podłoża.

Dla badań zjawisk, zachodzących w takim skomplikowanym systemie jakim jest materiał implantowany, w dodatku, – materiał z pamięcią kształtu, - koniecznym jest posiadanie informacji o zmianach w strukturze, chemicznym i fazowym składzie implantowanej warstwy, rozkładzie implantowanych jonów, jak również rozkładzie pierwiastków materiału podłoża w głąb tarczy po implantacji jonowej.

Podczas napromieniowania powierzchni wiązką jonów zachodzi szereg zjawisk i procesów, które powodują powstawanie modyfikowanej warstwy, różniącej się właściwościami fizycznymi i mechanicznymi od rdzenia materiału. Najważniejsze z nich to: tak zwane kaskady uderzeń (czas ich trwania 10^{-11} sekund) jonów wiązki z atomami siatki krystalicznej, tworzenie się rozwiniętej struktury radiacyjnych defektów (defekty punktowe, dyslokacje, klastery i in.), jonowe wymieszanie materiału, tworzenie się nowych faz i chemicznych związków, wtrąceń, roztworów, tworzenie się wywołanych

napromieniowaniem wewnętrznych deformacji – na poziomie zmian parametrów siatki krystalicznej, zmiana morfologii powierzchni na skutek jej rozpylania wiązką jonową (sputtering), jak również rozpraszanie samej wiązki (backscattering).

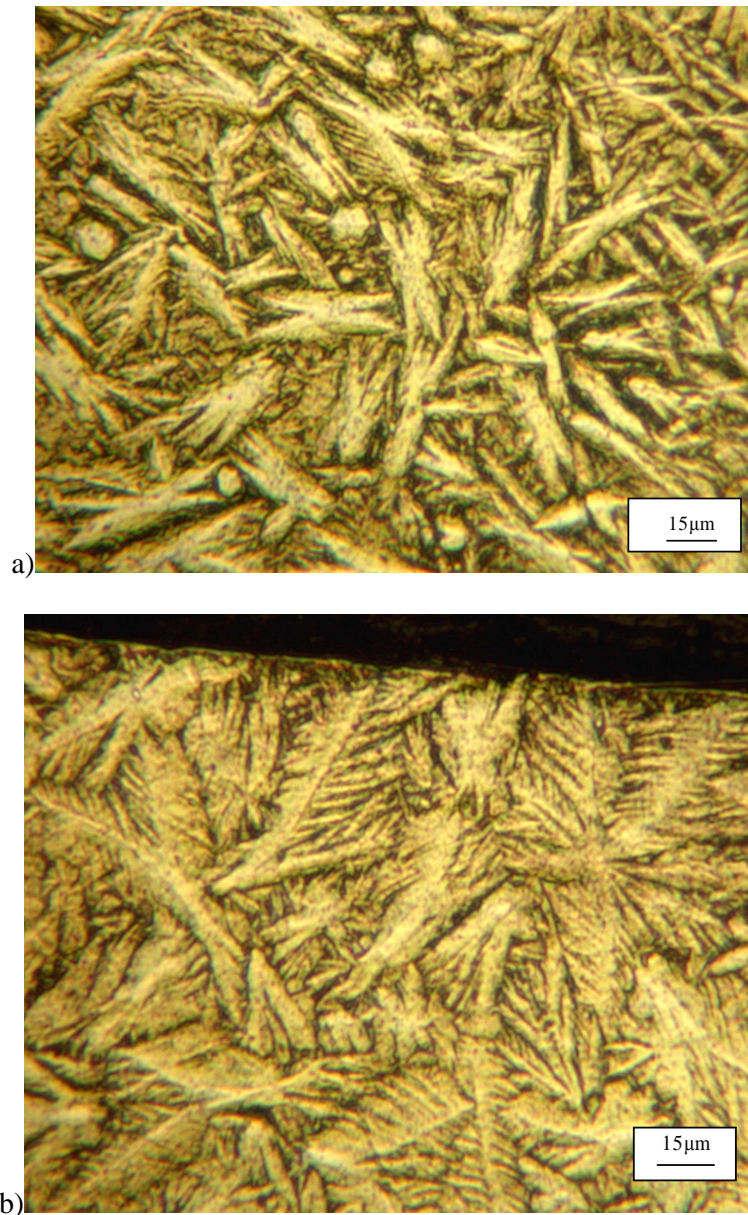
W niniejszej pracy badano zmiany w warstwie wierzchniej stopu NiTi, spowodowane implantacją jonową na próbkach **Serii 1** (MARTENZYT) i **Serii 2** (AUSTENIT).

Istotną część tego podrozdziału stanowią wyniki badań z wykorzystaniem fizycznych metod badawczych (z zakresu badań fundamentalnych). **Znaczna część prezentowanych wyników została otrzymana w ramach prowadzonych wspólnych badań z naukowymi ośrodkami:** University of Technology, Chemnitz Germany; Instytut Metalurgii PAN, Kraków; Instytut Metalofizyki, Akademii Nauk Ukrainy (NANU) Kijów; Instytut Modyfikacji Powierzchni, NANU Sumy; Instytut Podstawowych Problemów Mechaniki i Matematyki NANU, Lwów).

Badanie mikrostruktury.

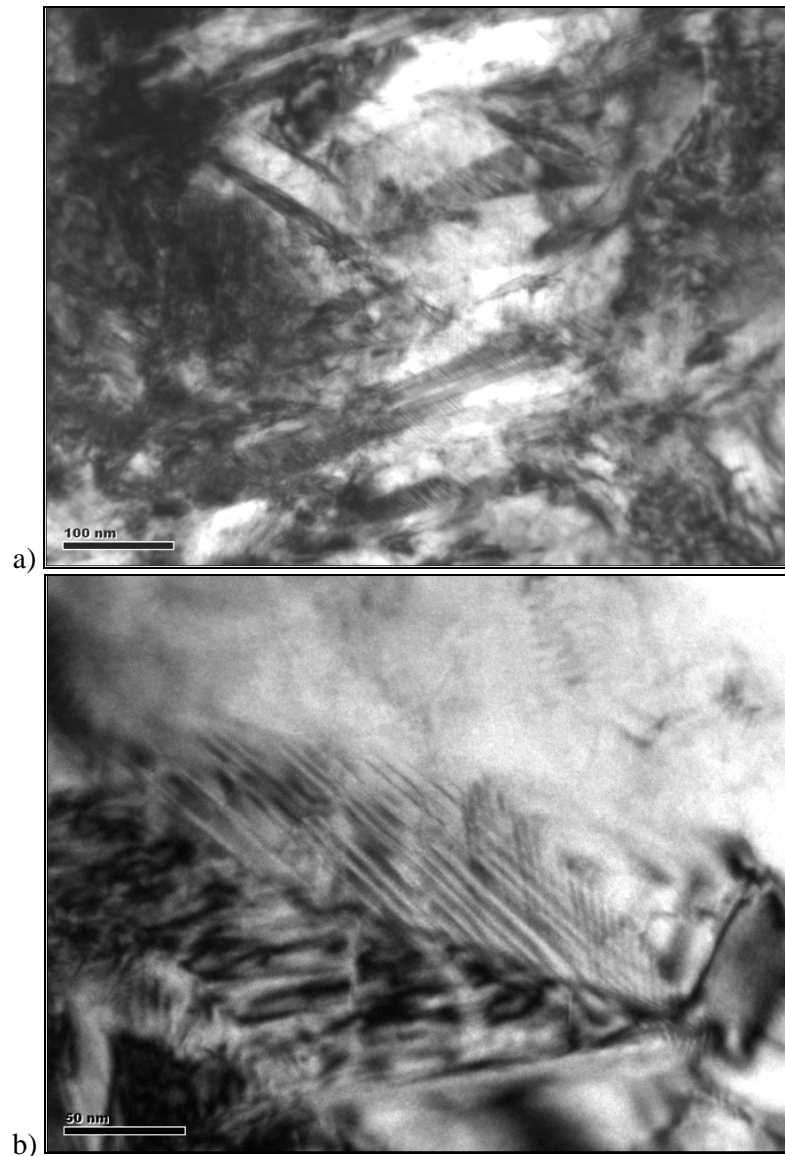
Mikrostruktura NiTi - Seria 1 (MARTENZYT).

Badano próbki **Serii 1** przed i po implantacji jonowej. Stosowano standardową preparatykę próbek do badań mikrostrukturalnych : powierzchnia zglądu była polerowana według standardowej metodyki (szlifierko -polerka Struers, IPPT) zawieszoną diamentową (9 μm , 3 μm , 1 μm), a następnie trawiona trawnikiem selektywnym do ujawnienia mikrostruktury (roztwór 7% HClO_4 w CH_3COOH) w temperaturze 60°C, a następnie poddana obserwacjom na mikroskopie optycznym, stosując 500 krotne powiększenie. Na rys.17 przedstawiono typową strukturę martenzytyczną (mikroskop optyczny Neophot-2, IPPT) dla stopu NiTi [62]. Zdjęcie mikrostruktury zglądu NiTi (rys. 17, a) przedstawia mikrostrukturę rdzenia materiału, a rys. 17, b przypowierzchniowej warstwy po implantacji azotem ($D=3 \times 10^{17} \text{ j/sm}^2$, $E=50 \text{ keV}$). Jak widać z rys.17 - ujawniona została typowa dla martenzytu mikrostruktura. Można zaobserwować bardzo charakterystyczną mikrostrukturę płytkową, składającą się z naprzemian skośnych płytek z charakterystycznymi przeplatającymi się „listewkami” martenzytu. Jest to martenzyt typowo gruboiglasty. W przypadku implantowanej próbki - w warstwie przypowierzchniowej widoczna jest tendencja do rozrastania się „listew” martenzytu (rys.17, a), które występują w postaci „pakietów”, składających się z wielu mniejszych „listków”.



Rys.17. Mikrostruktura stopu NiTi (**Seria 1**, MARTENZYT) wyżarzonego w temperaturze 600°C - rdzeń materiału (a); przypowierzchniowa warstwa po implantacji azotem ($3 \times 10^{17} \text{ j/sm}^2$, 50keV) –(b). (Mikroskop optyczny Neophot 2, IPPT).

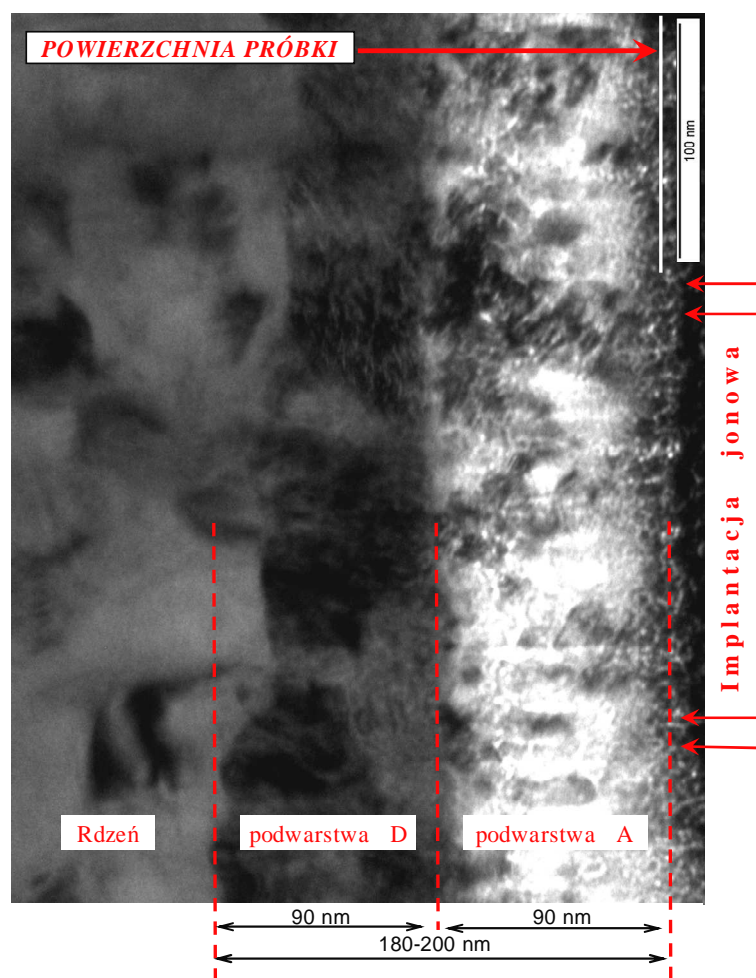
Typowe dla stopów NiTi płytki martenzytu obserwowano również w cienkich foliach badanego stopu NiTi **Serii 1** (rys.18), specjalnie preparowanych (FIB, - Focused Ion Beam System, FEI QUANTA 3D) próbkach NiTi przy użyciu transmisyjnego mikroskopu elektronowego - TEM, Tecnai G², FEI Company, Instytut Metalurgii PAN, Kraków.



Rys. 18. Obraz martenzytycznej struktury rdzenia materiału NiTi **Serii 1**, MARTENZYT (TEM, Tecnai G², FEI Company)

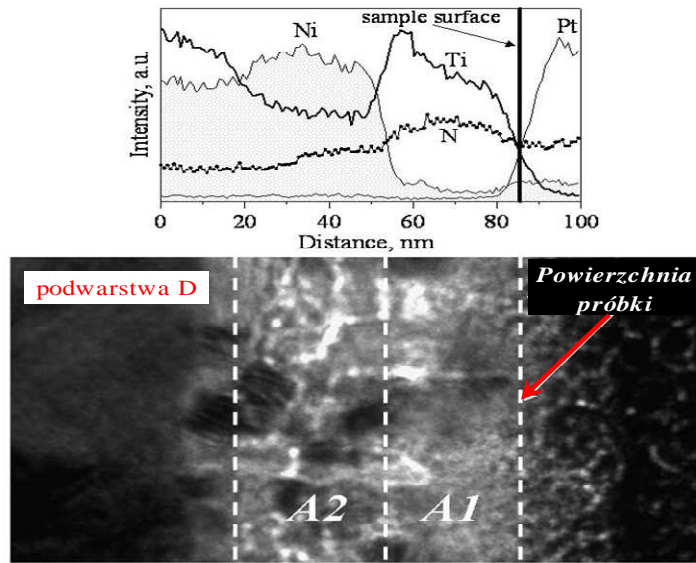
Po implantacji dawką azotu 1×10^{18} j/cm² otrzymano modyfikowaną warstwę o innej mikrostrukturze, składzie chemicznym i fazowym niż rdzeń materiału. Warstwa modyfikowana jest integralnie związana z podłożem (rdzeniem), a grubość jej wynosi około 180-200 nm (rys.19). Na skutek oddziaływania wiązki jonowej i materiału tarczy, jak widać ze zdjęcia mikroskopu TEM, - w warstwie modyfikowanej powstały dwie podwarstwy: podwarstwa A i podwarstwa D (rys.19), które stopniowo przechodzą jedna w drugą. Obszar zdefektowany jest rozległy, a jego skład chemiczny stopniowo zmienia się w głąb materiału. Jak widać z wykresu analizy składu chemicznego (EDS, Energio-Dyversyjna Spektrometria Rentgenowska) względem głębokości i zdjęć mikrostruktury

odpowiednich obszarów – obszar A można podzielić umownie na dwa podobszary: A1 i A2 (rys.20, a). W obszarze A1 na głębokości ~30-35 nm od powierzchni obserwujemy zanik (śladowe ilości) występowania Ni, natomiast rozkład Ti ma charakterystyczny pik (rys.20, a). Począwszy od głębokości ~35 nm (obszar A2, rys.20, a) zawartość Ni stopniowo wzrasta do poziomu bazy, a Ti – spada i dopiero na głębokości 80 nm osiąga wartości zawartości Ni w bazie. Z analizy składu chemicznego wynika, że implantowany azot w warstwie modyfikowanej ma swoje maksimum rozkładu względem głębokości w obszarze, gdzie występuje zanik Ni i zwiększona zawartość Ti (w porównaniu z bazą), a dalej w głąb próbki zawartość N stopniowo spada. Analiza rentgenowska umożliwia jakościową ocenę zawartości pierwiastków w warstwie modyfikowanej. W dodatku, do wyniku intensywności krzywej azotu należy podejść z pewną rezerwą, gdyż, jak wiadomo, identyfikacja metodami rentgenowskimi lekkich pierwiastków jest kłopotliwa [63].



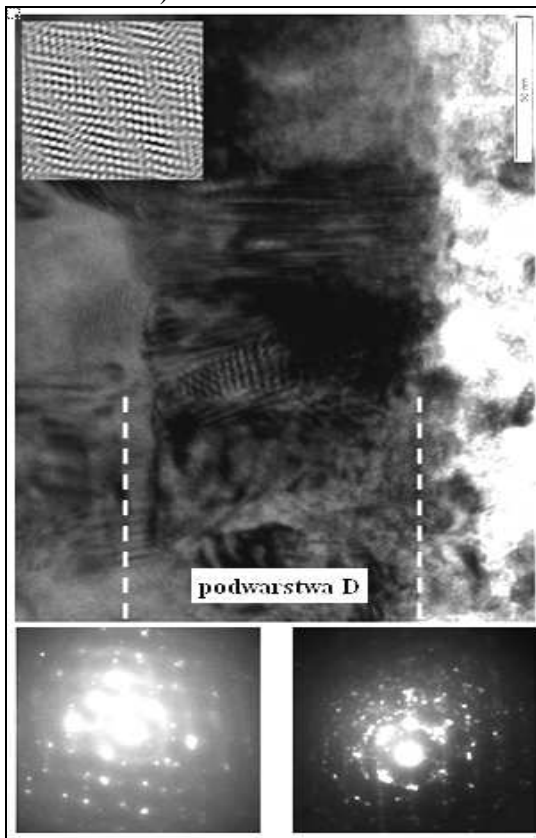
Rys. 19. Warstwa modyfikowana (podwarstwy A i D) stopu NiTi (**Seria 1**, MARTENZYT) po implantacji jonowej ($1 \times 10^{18} \text{ j/cm}^2$), obraz w jasnym polu (TEM).

a)

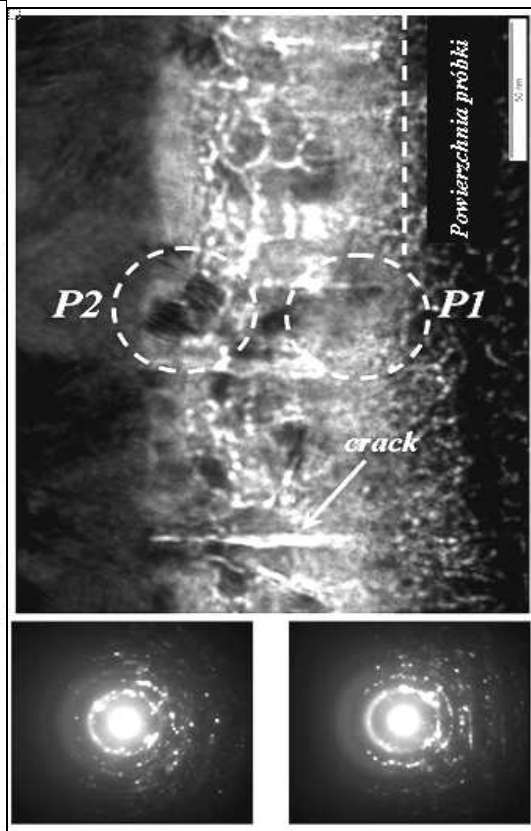


podwarstwa A

b)



c)



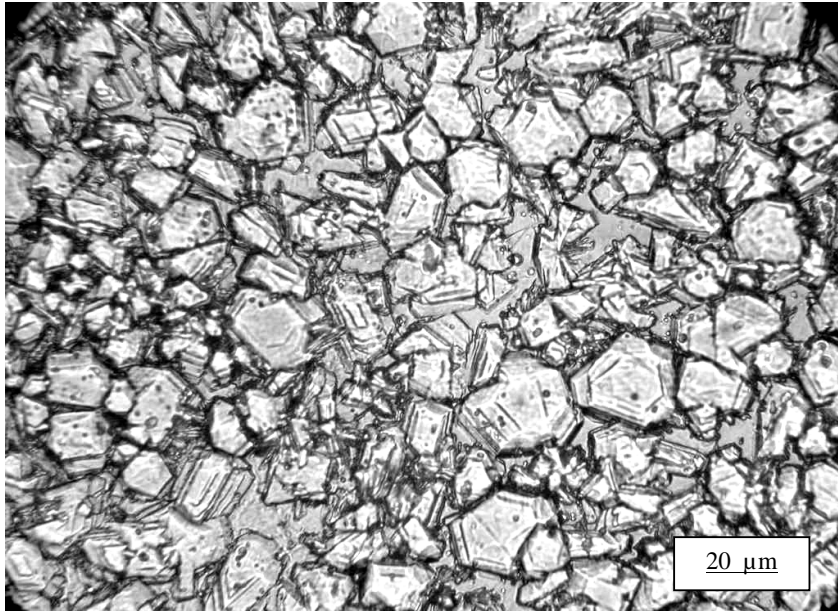
Rys. 20. Struktura (w jasnym polu, TEM) podwarstw modyfikowanego obszaru (b, c) na NiTi (Seria 1, MARTENZYT) po implantacji jonowej ($1 \times 10^{18} \text{ j/cm}^2$) wraz ze składem chemicznym (a).

Na skutek implantacji jonowej w warstwie modyfikowanej powstała zamorfizowana struktura, o czym świadczą refleksy rentgenowskie (rys.20, b, c). Jak widać ze zdjęć TEM i odpowiednich im refleksów rentgenowskich (rys.20 b, c) – obszarów P1 i P2 – podwarstwa A jest bardzo zamorfizowana, szczególnie w obszarze „dna” zaznaczonej części A2. Obserwujemy również występowanie zamorfizowanych obszarów w podwarstwie D (rys.20, c) - widać zdefektowaną mikrostrukturę krystaliczną na głębokości 80-160 nm w kierunku od powierzchni w głąb materiału. W dodatku, skutki implantacji jonowej widoczne są w obszarach , gdzie nie występuje już azot – w podwarstwie D. Jak było wspomniano wyżej, efekty tego typu zachodzą na skutek tak zwanego „efektu zdalnego”.

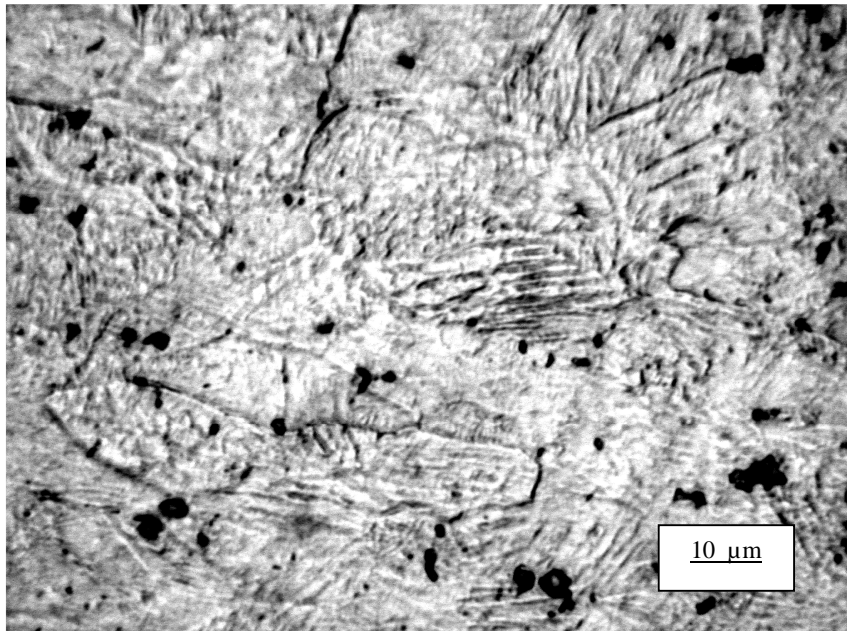
Mikrostruktura NiTi - Seria 2 (AUSTENIT).

W badaniach mikrostruktury powierzchni próbek NiTi (**Seria 2**) stosowano standartową metodykę preparatyki próbek do badań. Przygotowane zglądy próbek NiTi polerowano na szlifierko-polerce Struers, IPPT zawieszoną diamentową (9 μm , 3 μm , 1 μm), a następnie powierzchnię trawiono trawnikiem selektywnym do ujawnienia mikrostruktury. Zglądy były poddane obserwacjom na mikroskopie optycznym Neophot 2, IPPT przy 500 krotnym powiększeniu. Na rys. 21 pokazana mikrostruktura stopu NiTi w fazie austenitycznej (optyczny mikroskop Neophot-2, IPPT). Ujawniono ziarnistą mikrostrukturę - typową dla fazy austenitycznej. Można zaobserwować ziarna austenitu, z dobrze wytrawionymi granicami.

Mikrostruktura zglądu próbki NiTi (**Seria2**, AUSTENIT) implantowanej ($D=1,5 \times 10^{18} \text{ j/sm}^2$, $E=55 \text{ keV}$) pokazana na rys.22. Implantacja spowodowała zmianę mikrostruktury – z typowo ziarnistej na mieszaną, austenityczno-martenzytyczną. Jak widać ze zdjęcia – rys.22 - że na tle martenzytycznym lekko widoczne są ziarna austenitu, których granicy miejscami nie trawią się, albo trawią się nierównomiernie. Zaobserwowano szczątkowy martenzyt. W centralnej części zdjęcia widoczne są skupiska budowy martenzytycznej - charakterystyczne ułożenia płytek martenzytu. A drobne ciemne punkty to powstałe podczas trawienia wżery.



Rys. 21. Mikrostruktura wyjściowego NiTi (Seria 2, AUSTENIT), Mikroskop optyczny Neophot 2, IPPT).

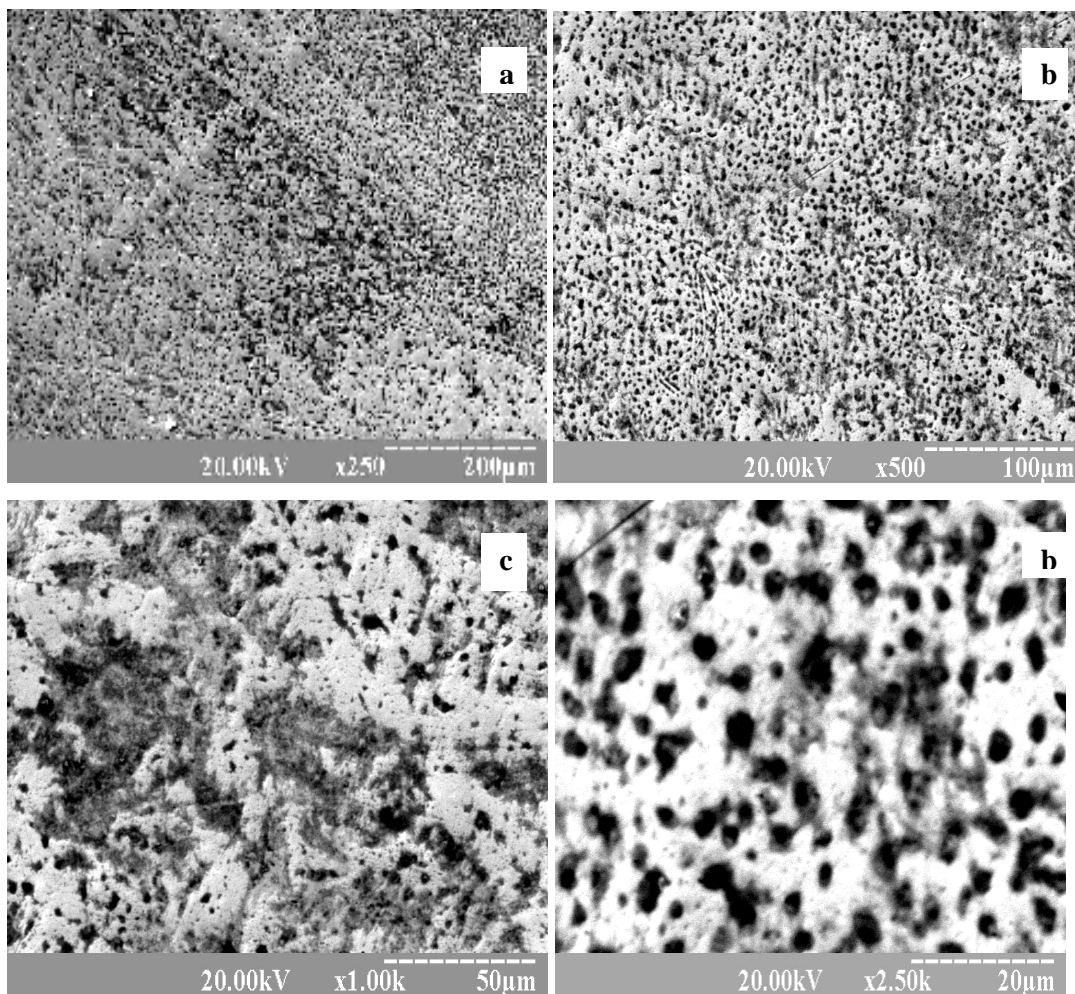


Rys. 22. Mikrostruktura stopu NiTi (Seria 2, austenit) po implantacji jonowej azotem $D=1,5 \times 10^{18} \text{ j/sm}^2$, $E=55 \text{ keV}$

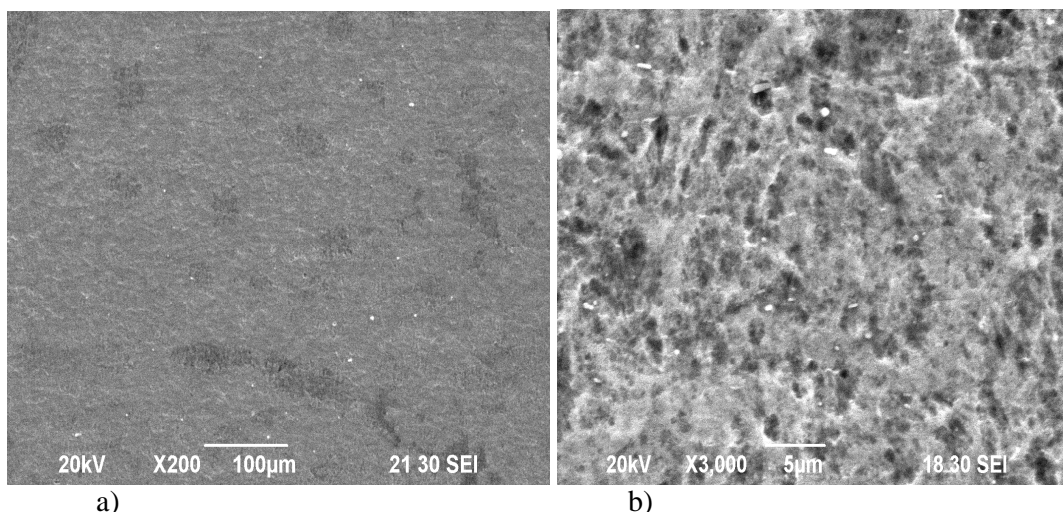
Widok powierzchni i analiza lokalna na NiTi Serii1, MARTENZYT.

W dalszych badaniach implantowanej warstwy próbek NiTi (Serii1, MARTENZYT) był wykorzystany skaningowy mikroskop elektronowy (SEM, REMMA-102 Selmi)). Na rys.23 a, b, c przedstawiono wygląd powierzchni próbki po implantacji wysoką ($5 \times 10^{18} \text{ j/cm}^2$) dawką jonów azotu, przy energii 55 keV. Jak widać ze zdjęć (rys.23 a, b)– implantowana powierzchnia NiTi w odróżnieniu od powierzchni nieimplantowanej (rys.24) jest bardziej niejednorodna.

Występuje na niej duża ilość charakterystycznych drobnych „kraterów” o rozmiarach 0,3 – 0,6 μm , które powstają na skutek oddziaływania jonów o wysokiej energii z powierzchnią materiału. Pojawienie się „kraterów” jest typowym zjawiskiem przy stosowaniu wysokich dawek implantacji jonów, a także przy wysokich wartościach prądu wiązki jonowej.



Rys. 23. Powierzchnia implantowanego **wysoką** dawką azotu ($D=5 \times 10^{18} \text{ j/sm}^2$, $E=55 \text{ keV}$) stopu NiTi – Serii1, MARTENZYT. (SEM REMMA-102 Selmi, Kijów) a- powiększenie 250 razy, b-500 razy, c-1000 razy, d-2500 razy.



Rys. 24. Powierzchnia nieimplantowanej powierzchni stopu NiTi **Serii 1** (MARTENZYT) powiększenie : a) 200 razy, b-3000 razy.

Taki charakter powierzchni świadczy o tym, że w obszarze działania wiązki jonów zachodzi jej nagrzewanie, a nawet topienie [17], [22], a po wyłączeniu wiązki jonów szybka krystalizacja i „zamarznięcie” struktury. Pojawienie się „kraterów” na takich defektach powierzchni jak na przykład rysy (rys.23 , a) świadczy o lokalnym charakterze tego zjawiska, co może być spowodowane niejednorodnością gęstości wiązki jonów (a także rozwarstwianiem się wiązki – znanym jako zjawisko filamentacji, spowodowanej osobliwościami konstrukcji źródła jonów).

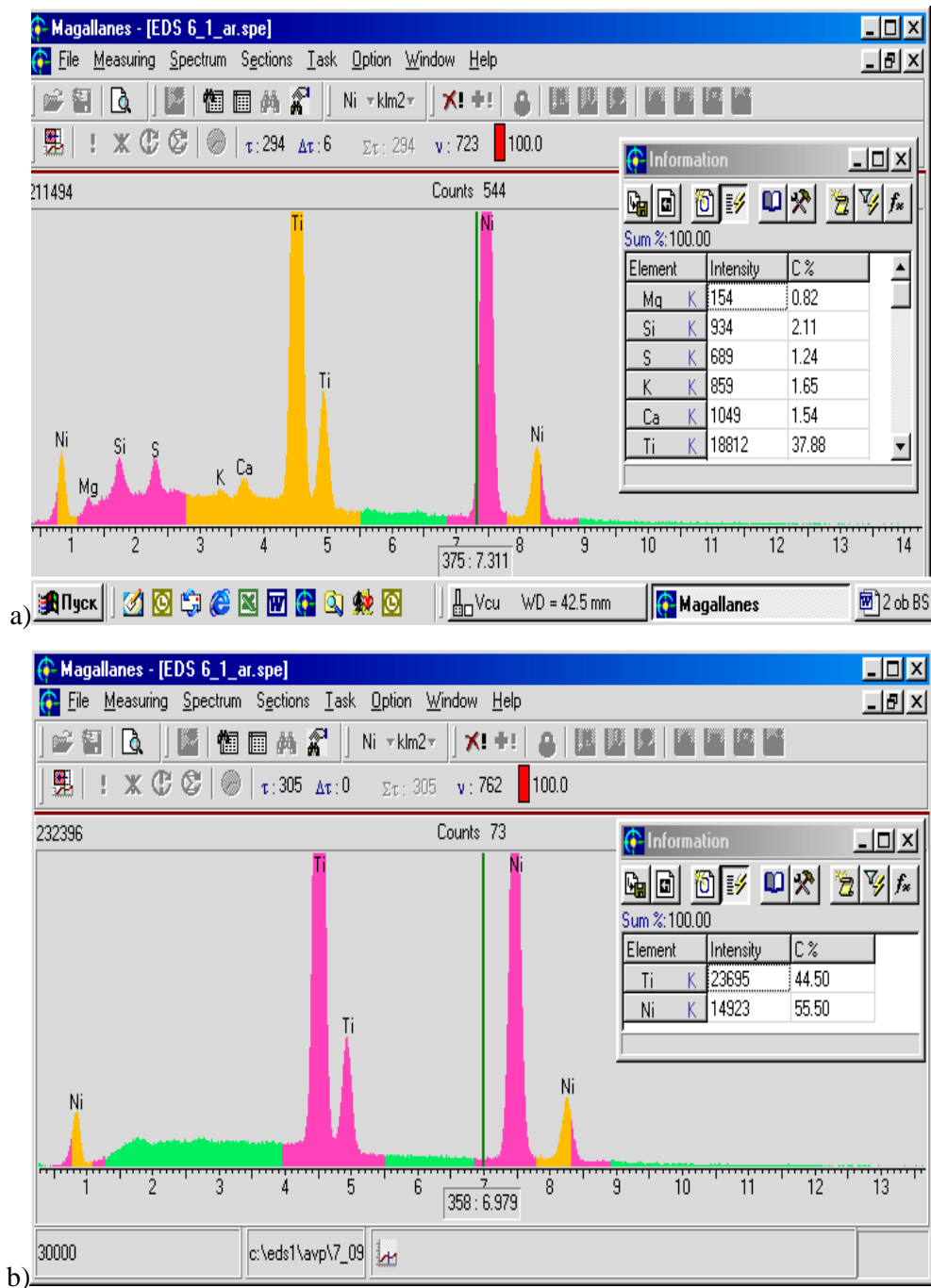
Na badanych próbkach **Serii 1** (MARTENZYT) przed i po implantacji jonowej podczas obserwacji na SEM przeprowadzono **mikroanalizę z lokalnych punktów powierzchni NiTi**. Mikroskop zintegrowany jest z mikroanalizatorem rentgenowskim (EDS - Energy Dispersive Spectroscopy Roentec, Berlin) pozwalającą na dokonywanie analizy elementarnej składu obserwowanych przedmiotów. Teoretycznie możliwa jest analiza zawartości wszystkich pierwiastków począwszy od boru. Praktycznie wyznaczenie zawartości najbliższych pierwiastków: B, C, N, O, jest trudne, a uzyskane dane należy traktować z dużą rezerwą. Przy użyciu przystawki EDS można wykonywać mapy składu powierzchni. W mikroskopach skaningowych wiązka elektronów bombarduje próbkę, skanując jej powierzchnie linia po linii. Pod wpływem wiązki elektronów próbka emituje m. in. elektrony wtórne, elektrony wstecznie rozproszone, charakterystyczne promieniowanie rentgenowskie, które są rejestrowane za pomocą odpowiednich detektorów, a następnie przetwarzane na obraz powierzchni próbki lub widmo promieniowania rentgenowskiego. Przystawka (EDS) wyposażona w spektrometr rentgenowski, który rejestruje charakterystyczne promieniowanie rentgenowskie. W

naszym przypadku nie była wykonywana analiza na zglądzie wzdłuż linii skanowania, lecz z **lokalnych punktów** na powierzchni. Wyznaczenie zawartości lekkich pierwiastków takich jak C, N, O w wykorzystywanej przystawce nie było możliwe. Dla rejestracji pierwiastków począwszy od B potrzebny jest detektor (EDAX) o większym natężeniu wiązki i większej czułości rozdzielczej. Do tego typu badań również służą bardziej subtelne metody typu AES -Auger-elektronowa spektroskopia, metoda rezonansu reakcji jądrowych (ERDA), jak również metoda RBS (Rutherford Backscattering Spektrometry), czy też spektrometria mas jonów wtórnych (SIMS, Second Ions Measurement Spectroscopy).

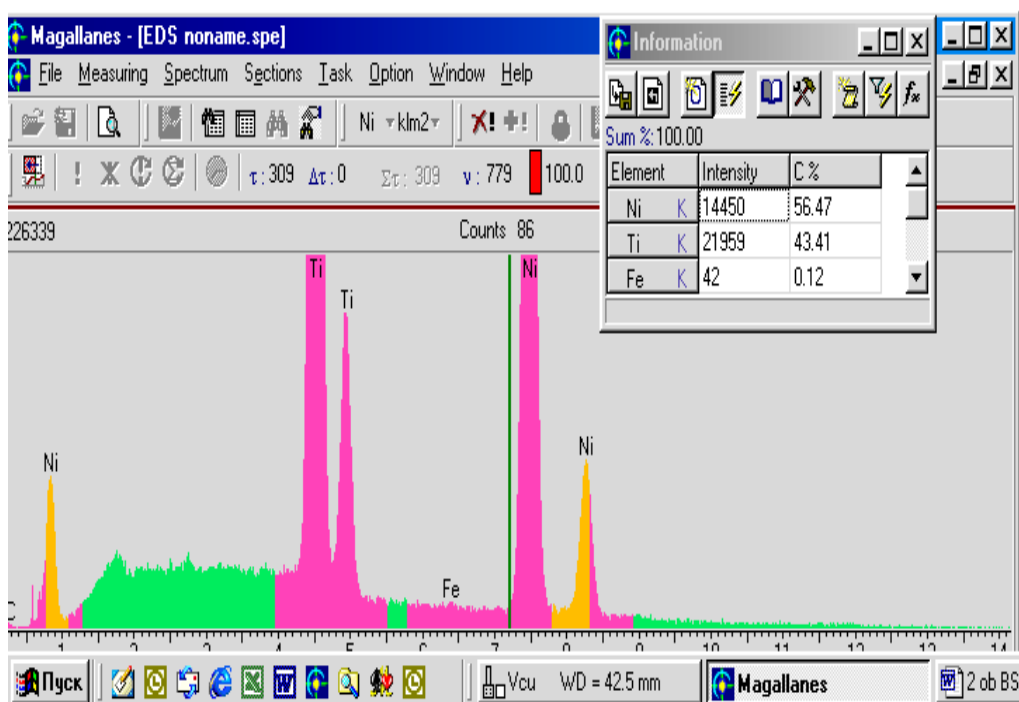
Została przeprowadzona mikroanaliza z powierzchni implantowanych i nieimplantowanych próbek NiTi **Serii 1** (MARTENZYT). Daje ona możliwość zaobserwowania zmian zawartości pierwiastków w **lokalnych punktach** powierzchni, (wartości są uśrednione są w obszarze objętości rzędu $\sim 0,9 \mu\text{m}^3$). Wyniki tej analizy przedstawiono na rys.25 i rys.26.

Jak wiadomo, jednym ze zjawisk, towarzyszących implantacji jonowej, jest rozpylanie wiązką jonową powierzchni tarczy (wybijanie atomów z powierzchni). Dla ilustracji tego zjawiska przygotowano próbki NiTi poprzez polerowanie (szlifierko-polerka Struers, IPPT) zawieszoną diamentową (9 μm , 3 μm , 1 μm). Jak widać z rys.25, a (tabela przy EDS analizie) - na nieimplantowanej (po polerowaniu) powierzchni NiTi występowały takie pierwiastki jak Si, S, K, Ca, Mg – jako reszkowe produkty, pozostałe po obróbce powierzchni polerowaniem. Po implantacji jonowej pierwiastki te nie występują (rys.25, b). Zostały one usunięte w procesie rozpylania jonowego. Stąd, jak wiadomo z literatury [22] - implantacja jonowa jest często stosowana do „czyszczenia” i trawienia jonowego, a w rezultacie występuje jako końcowa obróbka powierzchni. Implantacja jonowa próbek NiTi wykonywana była na implanterze jonów (IMJON, IPPT PAN), który nie jest wyposażony w separator mas (**p. 4.2.2**). Podczas procesu implantacji do powierzchni NiTi zostały zaimplantowane między innymi jony żelaza. Zaobserwowano sporadyczne występowanie żelaza Fe(0,12%) (rys.26), co mogło być spowodowane rozpylaniem bocznych ścian komory próżniowej, albo stosowanego w tym eksperymencie specjalistycznego ekranu nad próbką. Jak było wspomniano wyżej – do analiz EDS, przedstawionych na rys.25 i rys.26 należy podchodzić z pewną rezerwą ze względu na niedoskonałość tej metody. Nie daje ona możliwości identyfikacji pierwiastków lekkich takich jak H, O, C, N, które mało się różnią swoją masą od masy atomów macierzy. Dla tej metody (jak i dla innych metod rentgenowskich) te pierwiastki są „niezauważalne”.

Uzyskane daną metodą wyniki są uśrednione z dużego w porównaniu do głębokością implantacji obszaru objętościowego. W dodatku metoda ta nie ujawnia implantowanego do NiTi azotu.



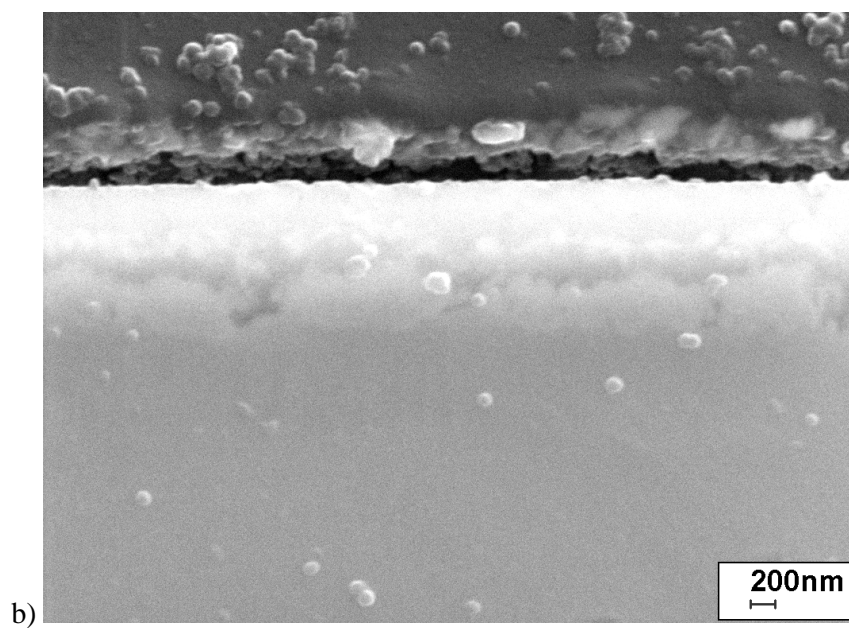
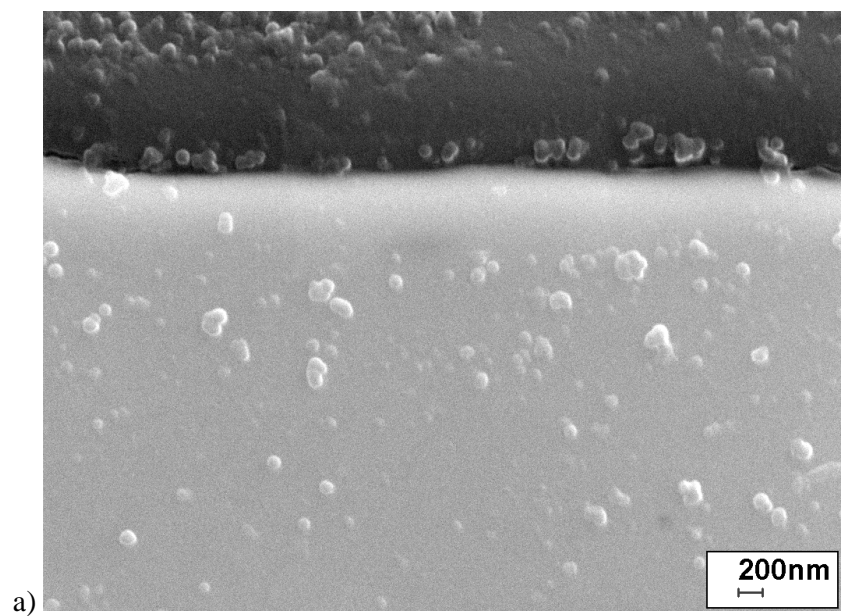
Rys. 25. Mikroanaliza z lokalnych punktów powierzchni NiTi **Serii1**, MARTENZYT przed (a) i po (b) implantacji jonowej azotem $D=1 \times 10^{18} \text{ j/cm}^2$, $E=55 \text{ keV}$ (analyzer rentgenowski EDS SEM, REMMA-102, Selmi, Instytut Metalofizyki, NANU, Kijów)



Rys. 26. Mikroanaliza z lokalnego punktu implantowanej azotem ($1 \times 10^{18} \text{ j/cm}^2$, $E=55 \text{ keV}$) powierzchni NiTi Serii1, MARTENZYT. Analizator rentgenowski EDS (SEM, REMMA-102, Selmi, Instytut .Metalofizyki, NANU, Kijów)

Dla oszacowania grubości implantowanej warstwy zostały wykonane **badania złądów metalograficznych z wykorzystaniem SEM** na implantowanych różnymi dawkami azotu próbkach NiTi Serii1, MARTENZYT. Obserwację złądów przeprowadzono na Skaningowym Mikroskopie Elektronowym, pracującym w trybie elektronów wtórnych (SEM SE Perkin, Elmer, Chemnitz) przy powiększeniu – 20 000 razy.

Zdjęcia (rys.27 a, b) ilustrują powstałą po implantacji jonowej (dawka jonów azotu $2 \times 10^{17} \text{ j/cm}^2$ przy 60 keV, i $2 \times 10^{18} \text{ j/cm}^2$ przy 65 keV) warstwę modyfikowaną na NiTi. Zmiana barwy wskazuje na zmianę składu chemicznego tej warstwy. Nie wykonywano jednak analizy składu chemicznego na badanych złądach, gdyż stosowany SEM nie był wyposażony był w detektor EDS. Stopniowa zmiana barwy na zdjęciach (rys.27 a, b) od jaśniejszej (górna część warstwy) do ciemniejszej (dolna część warstwy) podkreśla typowy dla modyfikowanych za pomocą implantacji jonowej warstw, - brak wyraźnej granicy między modyfikowaną jonowo warstwą wierzchnią a rdzeniem materiału NiTi. Orientacyjna grubość warstwy modyfikowanej szacowana jest od 270 do 350 nm.



Rys. 27. Widok zglądów NiTi **Serii1**, MARTENZYTY implantowanych azotem o różnych parametrach implantacji (a) dawka $D=2 \times 10^{17} \text{ j/sm}^2$, energia $E=60 \text{ keV}$, (b) dawka $D=2 \times 10^{18} \text{ j/cm}^2$, energia $E=65 \text{ keV}$. Powiększenie 20 000 razy. (SEM SE Perkin, Elmer, Chemnitz).

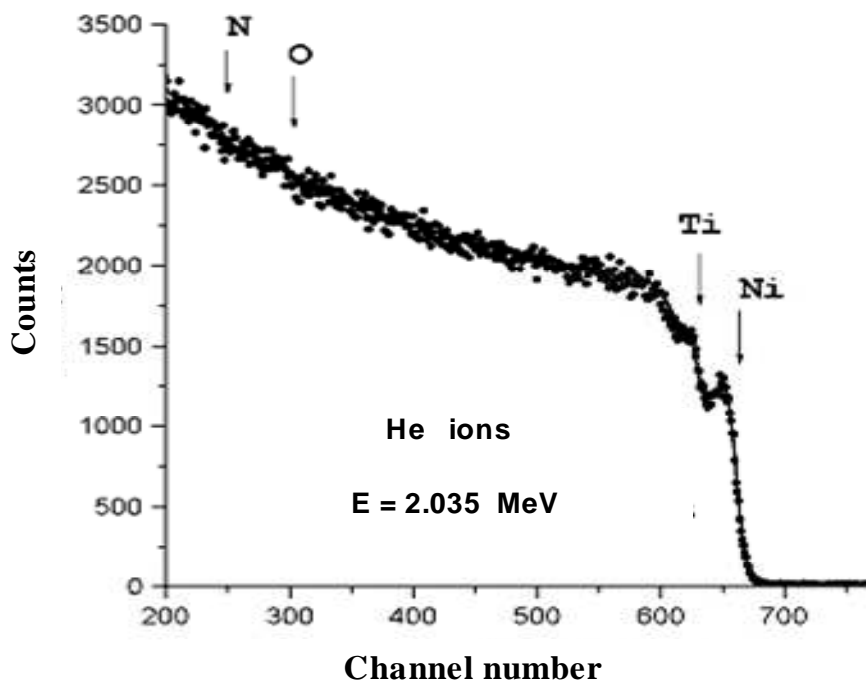
Analiza składu warstwy modyfikowanej na NiTi (Seria 1, MARTENZYT) metodą RBS (Rutherford Backscattering Spektrometry)

W odróżnieniu od bardziej tradycyjnych metod, pracujących na podstawie oddziaływań elektronowych (takich jak Auger-elektronowa spektroskopia) stosunkowo niedawno rozwinęły się metody pracujące na bazie spektroskopii jądrowej. Są to metody jądrowe (RBS, NRA, ERDA, channeling), które umożliwiają nieniszczącą analizę składu pierwiastków warstw wierzchnich ciał stałych.

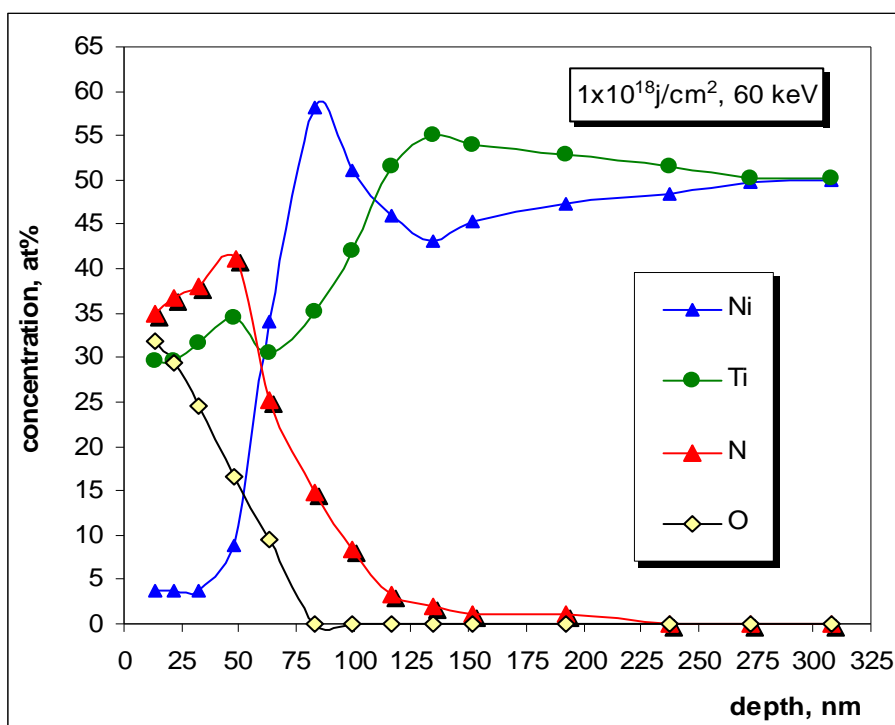
Przeprowadzono badania warstw modyfikowanych jonowo na NiTi (Serii1, MARTENZYT) metodą RBS (Rutherford Backscattering Spektrometry, akcelerator JINR, Instytut badań Jądrowych, Dubna, Rosja). W stosowanej metodzie do analizy wykorzystywane są wiązki protonów o energiach od 1 MeV do 2,5 MeV lub jonów He^+ o energiach od 1 MeV do 2,4 MeV. Metoda charakteryzuje się doskonałą głębokościową zdolnością rozdzielczą (rzędu kilku nanometrów). Umożliwia jednoczesne określanie rozkładów głębokościowych koncentracji praktycznie wszystkich pierwiastków z których zbudowana jest warstwa wierzchnia analizowanej substancji. Dla analizy wykorzystano wiązkę jonów helu z energią 2,035 MeV i protonów z energią 2,012 MeV, energetyczna rozdzielczość detektora wynosiła 20 keV.

Na rys.28 przedstawiono energetyczne widma wstecznie rozproszonych protonów dla implantowanej dawką jonów $1 \times 10^{18} \text{ j/cm}^2$ i energią 60 keV powierzchni NiTi.

Analiza spektrów energetycznych za pomocą specjalistycznych modeli i odpowiednich programów komputerowych ([64] M. Mayer. SIMNRA Sears Guide Technical Report IPP 9/113 Max-Planck – Institute fur Plasma Physik, Garching. Germany, 1997) przedstawiona w postaci wykresów koncentracji pierwiastków (at %) względem głębokości. Jak widać z rys.29, po implantacji jonowej azotem powierzchni NiTi (dawka $1 \times 10^{18} \text{ j/cm}^2$, energia 60 keV), wielkość koncentracji azotu wynosi 41 at% na głębokości 50 nm, stopniowo spada w głąb warstwy i zanika na głębokości 225 nm. Rozkład pierwiastków Ni i Ti po implantacji jonowej także uległ zmianie. Charakter krzywej zmiany koncentracji Ni świadczy o tym, że na głębokości do około 50 nm od powierzchni występuje znikoma ilość tego pierwiastka. Dalej koncentracja Ni stopniowo wzrasta i na głębokości 75 - 100 nm od powierzchni występuje podwyższenie jego koncentracji do 59-60 at%, a następnie - stopniowe obniżenie do ilości, odpowiadającej koncentracji Ni w materiale bazy ~50at% (rdzenia). Natomiast zawartość Ti zmieniała się od 30 at% do 52at% na głębokości około 150 nm od powierzchni.



Rys. 28. Energetyczne widma rozpraszonych wstecznie jonów -RBS - jonów He dla powierzchni NiTi Serii1, MARTENZYT implantowanej azotem ($1 \times 10^{18} \text{ j/cm}^2$, 60 keV).



Rys. 29. Profile koncentracji pierwiastków w warstwie implantowanej azotem ($1 \times 10^{18} \text{ j/cm}^2$, 60 keV na NiTi Serii1, MARTENZYT, otrzymane z energetycznych spektrów wstecznego rozpraszania (RBS, protonów).

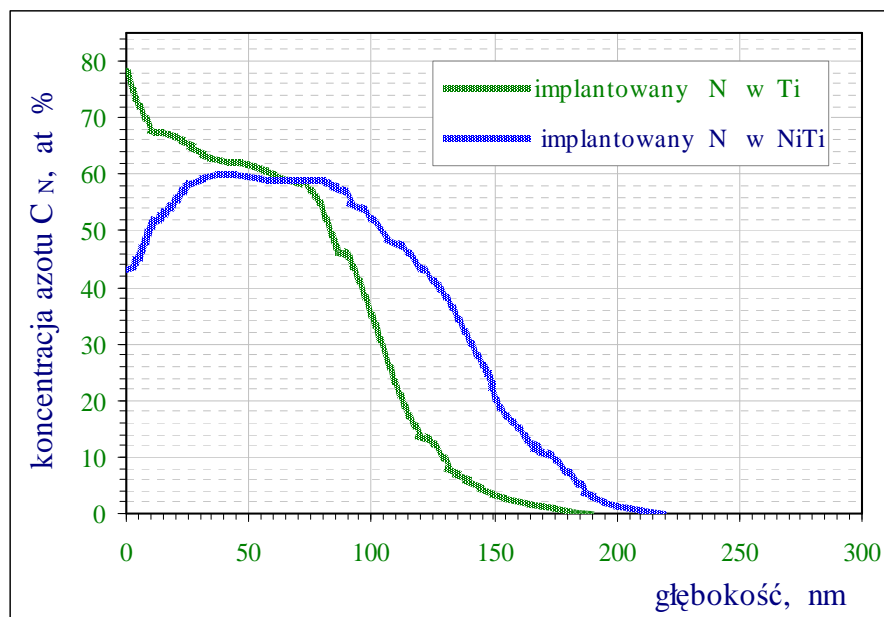
Metoda sprężystego rezonansu ERDA (Elastic recoil detection analysis) w badaniach implantowanego stopu NiTi Serii1 (MARTENZYT).

Wykorzystywana metoda ERDA – Elastic recoil detection analysis także jak i metoda RBS należy do grupy tak zwanych jądrowych metod badania cienkich warstw. Przy pomocy spektrometrycznego wielokanałowego analizatora umożliwia ona jednoznaczne określenie składu chemicznego badanego materiału.

Metoda ERDA polega na rejestrowaniu energetycznych spektrów szybkich naładowanych cząsteczek, powstałych w wyniku reakcji jądrowych i sprężystego rozpraszania protonów i α -cząsteczek (z wiązki jonów $^{197}\text{Au}^{15+}$ o energii 192-200 MeV, kat padania wiązki 19° , a kąt jej rozpraszania rejestrowany detektorem – to 37°) na atomach tarczy (badanego materiału) i pozwala otrzymywać profile rozkładu poszczególnych pierwiastków względem głębokości, a także ich koncentrację w badanej objętości. Główną zaletą tej metody jest możliwość wyznaczenia rozkładów właśnie lekkich pierwiastków (które mało się różnią swoją masą od masy atomów macierzy) takich jak H, O, C, N – w przypadku, kiedy dla innych mikroanalitycznych metod (na przykład, rentgenowskiej) te pierwiastki są „niezauważalne”.

Informacja o rozkładzie implantowanego pierwiastka względem głębokości wгłęb próbki jest decydująca w badaniach implantowanych warstw wierzchnich. Wykorzystana metoda sprężystego rezonansu jądrowego pozwoliła otrzymać profile rozkładu implantowanych jonów azotu w powierzchnię materiału NiTi przy dawce $2,5 \times 10^{18} \text{ j/cm}^2$ i energii 50 keV (rys.30).

Jak widać z rys.30 – maksymalna koncentracja implantowanych jonów azotu odpowiada głębokości 75-90 nm. Dla porównania na wykresie przedstawiono również rozkład jonów N implantowanych do powierzchni technicznego stopu Ti (dawka $2,5 \times 10^{18} \text{ j/cm}^2$, energia 55 keV). Maksimum koncentracji (rys.30) implantowanego azotu dla próbki Ti występuje na powierzchni. Różnorodność lokalizacji maksimum koncentracji (tzn. i kształtu krzywej rozkładu) świadczy o występowaniu różnych zjawisk towarzyszących procesowi implantacji jonowej materiału NiTi i Ti. Metodą sprężystego rezonansu oszacowano, że wartość maksymalnej koncentracji implantowanych jonów azotu wynosi $0,85 \times 10^{23} \text{ j/cm}^3$, a grubość implantowanej warstwy w NiTi, jak widać na rys.30 wynosi około 220 nm.

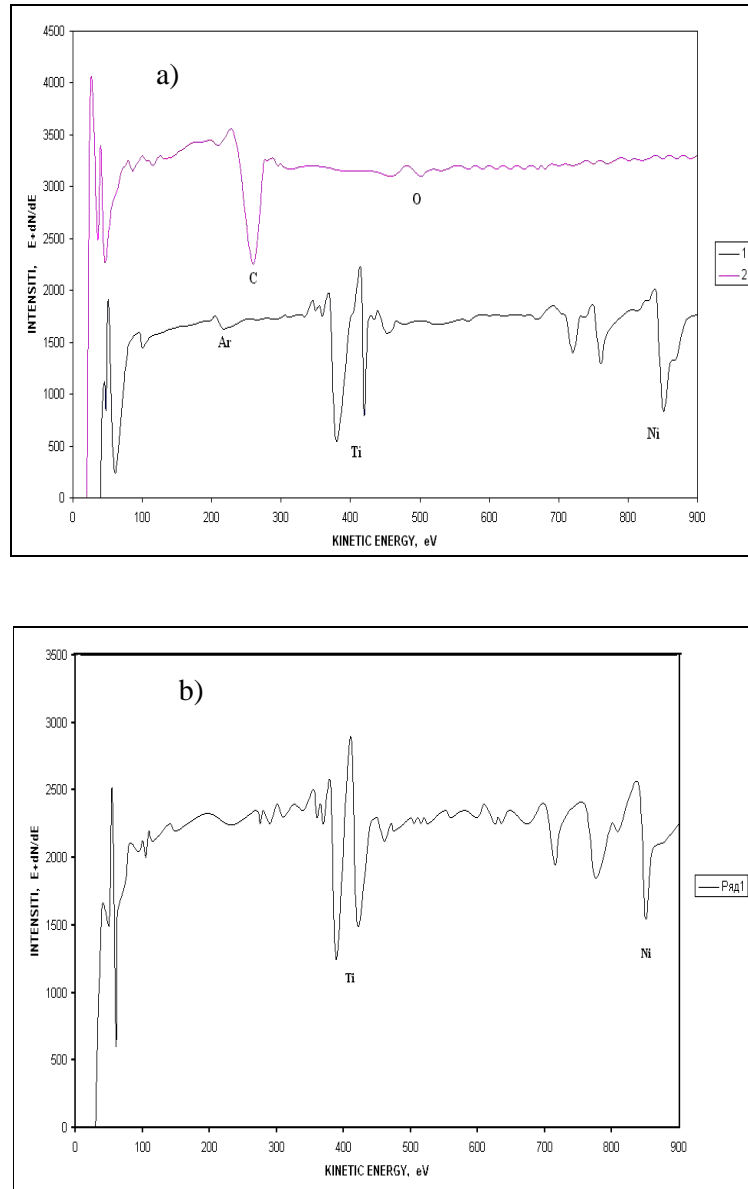


Rys. 30. Profile rozkładu jonów azotu implantowanych do powierzchni stopów NiTi ($D=2,5 \times 10^{18} \text{ j/cm}^2$, $E=55 \text{ keV}$) i stopu Ti ($D=2,5 \times 10^{18} \text{ j/cm}^2$, $E=55 \text{ keV}$), otrzymane metodą sprężystego rezonansu jądrowego ERDA (Instytut Metalofizyki, NANU, Kijów).

Auger - elektronowa spektroskopia (AES) w badaniach warstwy implantowanej na NiTi Serii1, MARTENZYT.

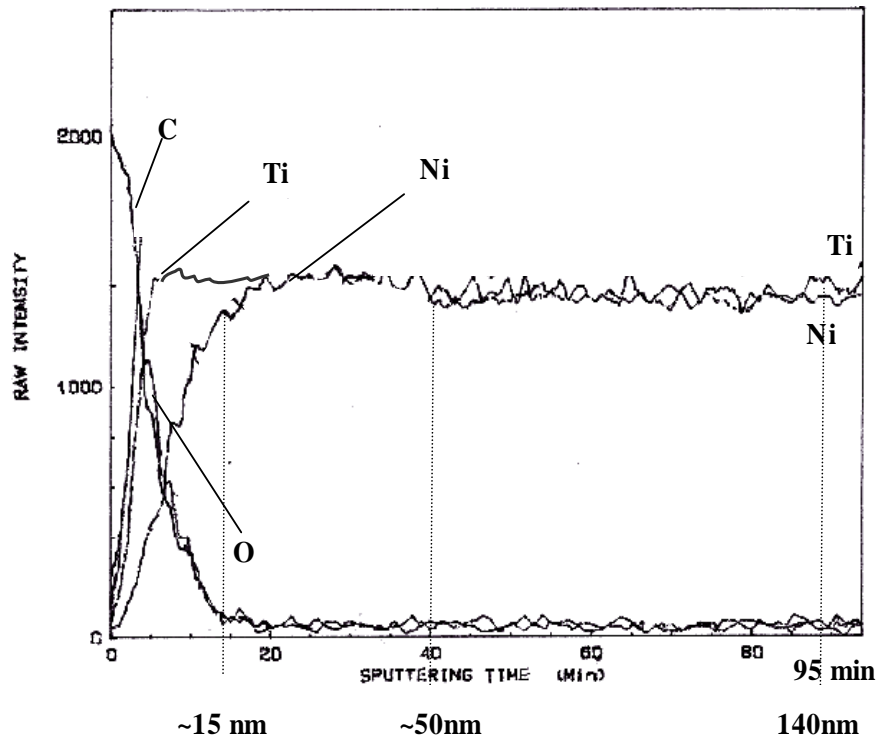
W dalszych badaniach zawartości pierwiastków w implantowanej warstwie na NiTi została wykorzystana Auger-elektronowa spektroskopia (AES, Spektrometr PHI-600 Perkin Elmer, USA). Metoda AES jest metodą pomiarową i służy do ilościowej i jakościowej analizy chemicznego składu powierzchni badanych materiałów. Pozwala ona otrzymać informację o zawartości pierwiastków względem głębokości w cienkich warstwach i obszarach przypowierzchniowych. Rozkład pierwiastków otrzymano poprzez analizę linii spektralnych, rejestrowanych podczas jonowego rozpylania (powierzchni bombardowana jest wiązką elektronów pierwotnych) kolejnych warstw badanego materiału NiTi (**MARTENZYT**) implantowanego i nieimplantowanego z periodyczną rejestracją Auger-elektronów (elektronów wtórnych które emituje bombardowana powierzchnia). Elektrony Augera mają dyskretne wartości energii, charakterystyczne dla poszczególnych pierwiastków i dlatego są używane do identyfikacji pierwiastków występujących w warstwie powierzchniowej badanej próbki. Stosowano jony Ar^+ o energii 3,5 keV. Wykorzystano standardową metodę (metoda „czystych standardów”) analizy ilościowej zawartości pierwiastków, gdzie intensywność

prądu Auger-elektronów jest korelowana ze współczynnikiem rozdzielczości reakcji (czułości) przyrządu detektora na energetyczne spektra określonych pierwiastków chemicznych. Wyniki Auger- elektronowej spektroskopii (AES) przedstawione są na rys.31, rys.32. Na rys.31 przedstawione są spektra Auger – elektronów z powierzchni i z głębokości 140 nm dla nieimplantowanej próbki NiTi (a), a także z głębokości 270 nm dla implantowanej $2 \times 10^{18} \text{ j/cm}^2$ próbki NiTi (b).

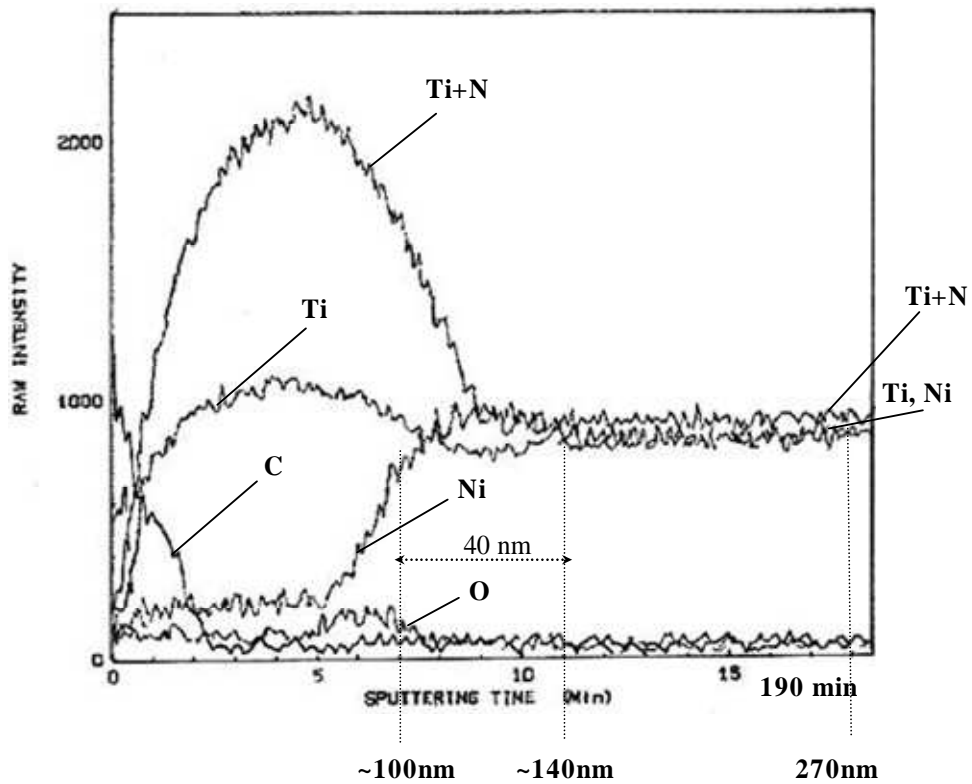


Rys. 31. Auger-spektra dla stopu TiNi **Serii1**, MARTENZYT: z powierzchni i z głębokości 140 nm dla nieimplantowanej próbki NiTi (a); dla implantowanej $2 \times 10^{18} \text{ j/cm}^2$ próbki NiTi z głębokości 270 nm (b).

Ze spektrów AES były otrzymane profile rozkładu pierwiastków po głębokości (rys.32 a, b). Dla materiału nieimplantowanego zawartość Ti i Ni po 20 minutach rozpylania powierzchni mają niezmienną koncentrację (rys.32, a). Na skutek procesów towarzyszących implantacji jonowej (rozpylania powierzchni, przyspieszona dyfuzja) przy wysokiej dawce jonów azotu ($2 \times 10^{18} \text{ j/cm}^2$) koncentracja Ni jest znacznie mniejsza od Ti. Jak widać z rys.32, b - koncentracja C wynosi około 5,6 at.%. Na głębokości 25 nm ujawniono zawartość węgla C~27,7at.%, tlenu O~9,3at.%, Ti około 48,3% (należy rozumieć wspólna koncentracja Ti+N) około 50%, a Ni tylko około 14,7at.%. Na powierzchni próbki NiTi po implantacji jest około 91,4% C i około 8,6% tlenu. Na wyjściowej próbce NiTi na powierzchni ujawniono C~89,5%, O~5,5at.% i Ti około 5 at.%, a Ni 44,8 at.%. Za pomocą AES stwierdzono, że w wyniku implantacji jonowej zachodzi adsorpcja gazów z resztkowej atmosfery w komorze próżniowej. W wyniku rozkładu pary węglowodanów (na przykład, oleju do pompy dyfuzyjnej) do komory roboczej trafiają resztkowe gazy. Dlatego nawet przy wysokiej próżni podczas implantacji modyfikowana warstwa zostaje częściowo wzbogacona węglem C i oczywiście, tlenem O. Jak widać na powierzchni implantowanego NiTi występuje znaczna koncentracja węgla C, a trochę niżej –tlenu. Otrzymane profile składu chemicznego warstwy wskazują na to, że wzbogacona azotem (przy $D=2 \times 10^{18} \text{ j/cm}^2$, $E=55 \text{ keV}$) warstwa ma grubość około 270 nm. Zestaw spektrów Auger-elktronów pokazuje obniżenie zawartości Ni na głębokościach rzędu ~35-40 nm. Może to być skutkiem przeważającego rozpylenia atomów Ni niż atomów Ti. Obserwowany w obszarze 100-140 nm (na odcinku około 40 nm) lekki wzrost zawartości Ni świadczy o występowaniu zjawiska przyspieszonej dyfuzji na skutek wysokiej temperatury podczas implantacji, a także powstałych defektów struktury.



a)



b)

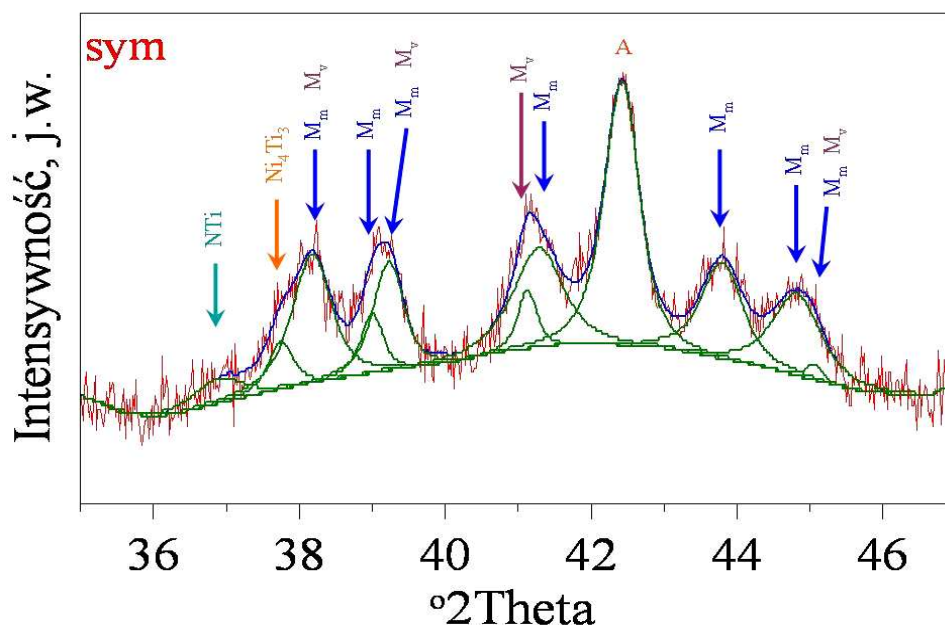
Rys. 32. Spektra Auger-elektronów z NiTi **Seria 1** (MARTENZYT) przed (a) i po (b) implantacji jonowej azotem $D=2 \times 10^{18} \text{ j/cm}^2$, $E=55 \text{ keV}$. AES, PHI-600 Perkin Elmer (Instytut Metalofizyki NANU, Kijów)

Analiza fazowego składu implantowanego azotem stopu NiTi Seria1, MARTENZYT

Tworzenie się nowych faz i związków chemicznych w warstwie modyfikowanej jonowo jest jednym z podstawowych skutków implantacji jonowej. W wielu pracach [50, 51] przedstawiono wyniki badań wpływu implantacji jonowej na skład fazowy warstw implantowanych.

W materiałach SMA z osnową NiTi fazowy skład warstw implantowanych ma charakter złożony i oprócz związków chemicznych, zawierających pierwiastek implantowany, składa się głównie z wtórnych faz pierwiastków bazy – Ni i Ti.

Przeprowadzono analizę fazową implantowanego (1×10^{18} j/cm², 50 keV) stopu NiTi **Serii1**, (MARTENZYT) za pomocą badań rentgenowskich (XRD-X-ray Diffractometry, Philips X'Pert, w geometrii Bragg-Bretano, promieniowanie CuK α , $\lambda=0.154184$ nm). Analizę rentgenostrukturalną prowadzono w oparciu o najnowszą bazę danych PDF#4 (*Powder Data File-4*, 2008 rok). Pomiarów wykonano według metody "po warstwach", w temperaturze pokojowej. **Stwierdzono zmiany składu fazowego w przypowierzchniowym obszarze materiału implantowanego.** Rys.33 przedstawia obraz dyfrakcyjny, rejestrowany w układzie symetrycznym tetha-2theta. Rozkład intensywności przedstawiony w skali logarytmicznej (ln(I)). Zaobserwowano, że warstwa podpowierzchniowa o grubości około 340 nm zawiera jednocześnie trzy fazy. Stwierdzono obecność austenitu **A** (krystalizującego w układzie regularnym), dwóch typów fazy martenzytycznej (dominującej fazy **M_m** i niewielkiej ilości fazy **M_v**, krystalizujących w układzie jednoskośnym), fazy **Ni₄Ti₃** (krystalizującej w układzie romboedrycznym) oraz **NTi** (krystalizującej w układzie regularnym).



Rys. 33. Obraz dyfrakcyjny dla implantowanego azotem (1×10^{18} j/cm², 50 keV) stopu NiTi, rejestrowany w geometrii Bragga-Brentana (promieniowanie CuK α).

Zmniejszając pomiarową grubość warstwy pomiarowej do około 170nm, zaobserwowano osłabienie intensywności pików, pochodzących od fazy M - martenzytycznej, natomiast intensywności (względne) pozostałych faz nie zmieniają się. Analiza wszystkich dyfraktogramów świadczy o tym, że wraz ze zmniejszaniem efektywnej grubości warstwy pomiarowej dającej obraz dyfrakcyjny, zmienia się skład fazowy stopu. Na dyfraktogramach obserwowany jest spadek intensywności, niewielkie przesunięcie i rozmycie linii dyfrakcyjnych pochodzących od fazy M_m przy jednoczesnym wzroście względnej intensywności linii dyfrakcyjnych fazy M_v, Ni₄Ti₃ i NTi. Ogólna charakterystyka zawartości faz „po warstwach” wygląda następująco: w warstwie o grubości ~ 340 nm faza martenzytu M_m już nie występuje, w warstwie o grubości ~170 nm mamy fazy M_v. Stwierdzono również przesunięcie dyfrakcyjnych pików wszystkich zidentyfikowanych faz, co świadczy o zdeformowaniu ich sieci krystalicznej. Na szczególną uwagę oprócz zdeformowanych faz NiTi, zasługuje występowanie fazy NTi, odpowiadającej strukturze azotku TiN. Dane krystalograficzne dotyczące typów struktur, w których krystalizują zidentyfikowane fazy zostały zebrane w Tabeli 6.

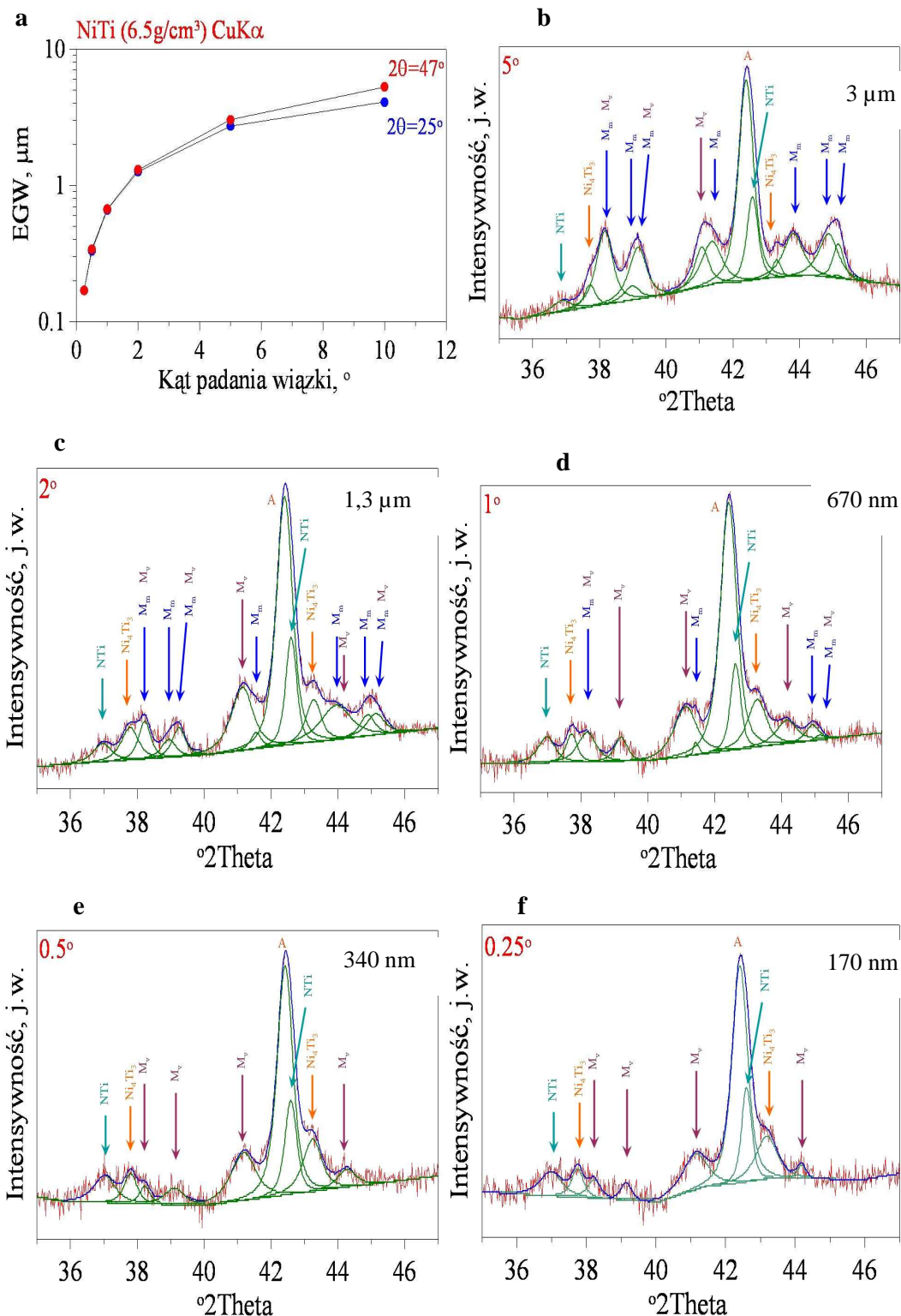
Tabela 6. Typy struktur zidentyfikowanych faz implantowanego azotem (50 keV, $1 \times 10^{18} \text{ j/cm}^2$) stopu NiTi. Przedstawione dane pochodzą z bazy danych PDF#4 (Powder Data File – 4).

Faza	A	M_m	M_v	Ni_4Ti_3	NTi
Typ struktury	TiNi	NiTi	NiTi	Ni_4Ti_3	TiN
Nr karty PDF	04-002-201	00-035-1281	04-007-1534	00-039-1113	00-006-642
Układ	regularny	jednoskośny	jednoskośny	romboedryczny	regularny
Grupa przestrzenna	Pm-3m (221)	P21/m (11)	P21/m (11)	R-3 (148)	Fm-3m (225)
Komórka	a=0.3012nm	a=0.4622nm	a=0.2898nm	a= 1.1235nm	a=0.424nm
		b=0.4120nm	b=0.4108nm		
		c=0.2885nm	c=0.50789nm	c= 0.4646nm	
		$\beta=96.80^\circ$	$\beta=97.78^\circ$	$\gamma= 120^\circ$	

Jak widać z rys.34 wraz ze zmniejszaniem efektywnej grubości warstwy pomiarowej dającej obraz dyfrakcyjny, zmienia się skład fazowy stopu. Na dyfraktogramach obserwowany jest spadek intensywności, niewielkie przesunięcie i rozmycie linii dyfrakcyjnych pochodzących od fazy M_m przy jednoczesnym wzroście względnej intensywności linii dyfrakcyjnych faz M_v , Ni_4Ti_3 i NTi.

W warstwie o grubości do około 340 nm faza martenzytu M_m już nie występuje, o czym świadczy brak linii dyfrakcyjnych od tej fazy (rys.34, e).

Dalsze zmniejszenie efektywnej grubości warstwy pomiarowej do około 170nm wywołuje niewielki spadek intensywności linii dyfrakcyjnych fazy M_v . Zaobserwowane przesunięcia linii dyfrakcyjnych świadczą o deformacji sieci krystalicznej występujących tam faz.

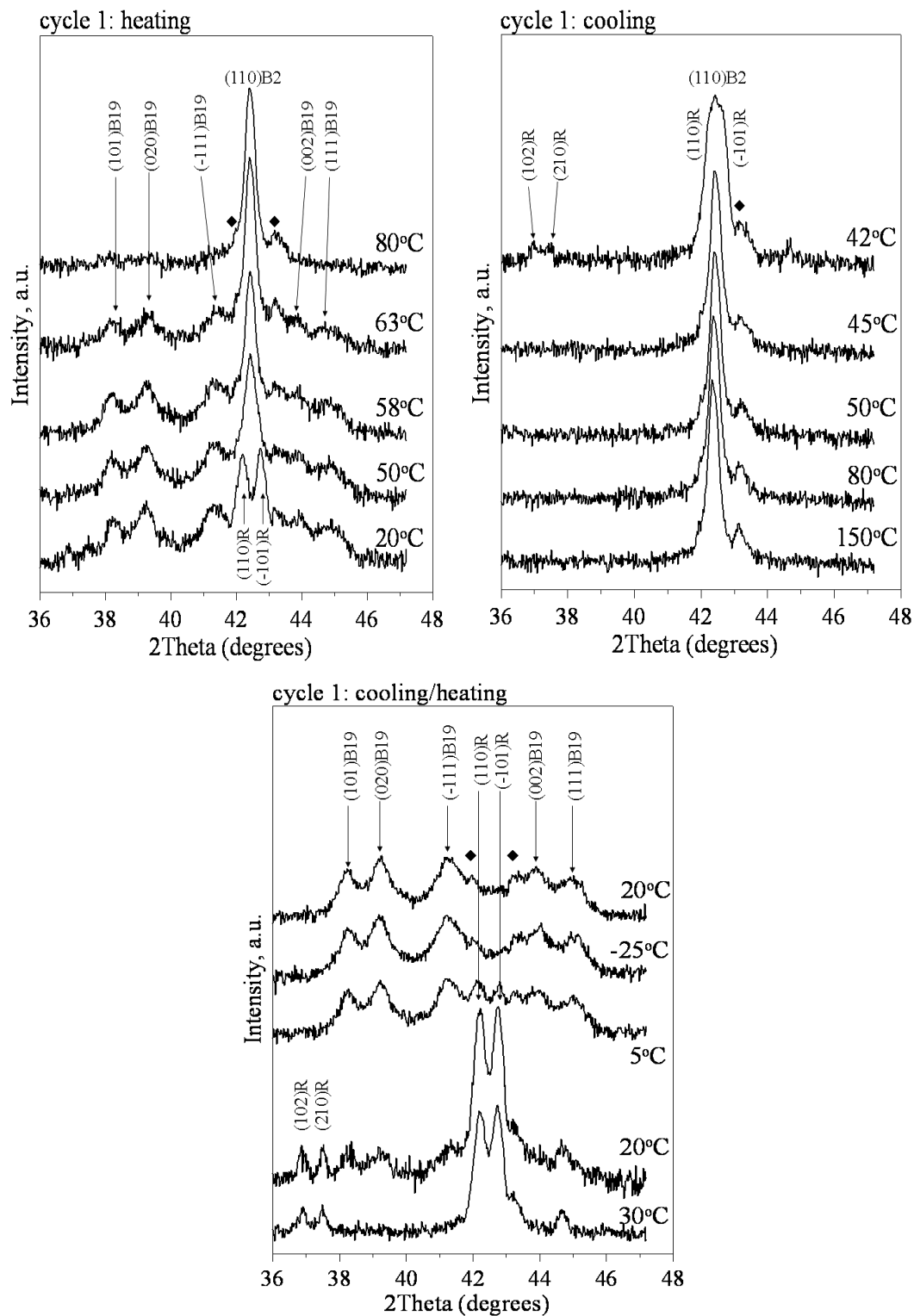


Rys. 34. Efektywna głębokość wnikania (EGW) promieniowania rentgenowskiego dla geometrii stałego kąta padania wiązki (a). Obrazy dyfrakcyjne implantowanego 10^{18} j/cm², 50keV stopu NiTi, rejestrowane w geometrii stałego kąta padania: 5° -EGW ≈ 3μm (b), 2° -EGW ≈ 1.3μm (c), 1° -EGW ≈ 670nm (d), 0.5° -EGW ≈ 340nm (e) i 0.25° -EGW ≈ 170nm (f). Promieniowanie CuKα.

W rentgenowskich badaniach (XRD, Philips X'Pert, geometria Bragg-Bretano, promieniowanie $\text{CuK}\alpha$, $\lambda=0.154184$ nm, monochromator grafitowy, napięcie w tubie 40 kV (25mA), czas naświetlania 10 s, mierzony kat 2θ – od 35° do 47° , krok skanowania $0,02^\circ$) składu fazowego stopu NiTi stosowano również **niskotemperaturowa kamerę** – TTK - Low Temperature Camera (Anton-Paar). Wyposażenie dyfraktometru w komorę termiczną pozwala obserwować zmiany składu fazowego stopu NiTi przed i po implantacji jonowej w różnych temperaturach i umożliwia porównanie występujących faz z wynikami testu DSC.

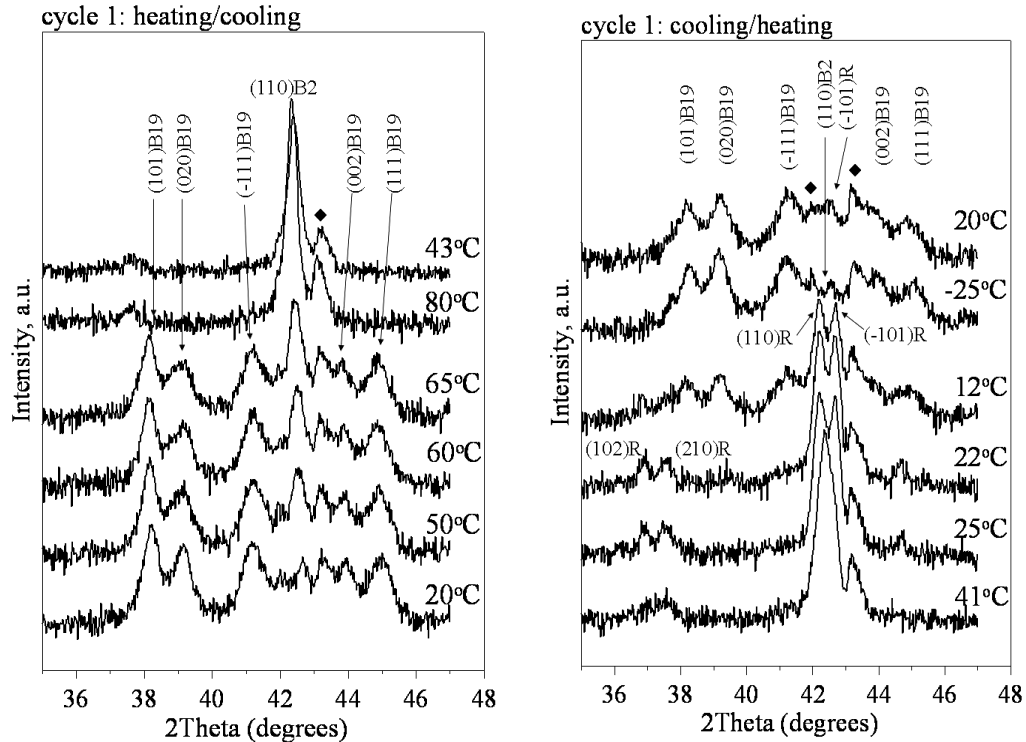
W specjalistycznej kamerze, w atmosferze argonu, próbki NiTi były nagrzane do 150°C . Obserwacja zawartości fazowej przeprowadzana była w punktach, odpowiadających temperaturom charakterystycznym (wyniki DSC przedstawiono w **4.3.2.2.**).

Na rys.35 przedstawiono rentgenogramy – tak zwane refleksy rentgenowskie wyjściowego materiału NiTi (nieimplantowanego) **Serii 1**, MARTENZYT dla różnych temperatur - podczas jednego termicznego cyklu grzanie-chłodzenie. Jak widać z rysunku – w warunkach temperatury pokojowej materiał wyjściowy NiTi zawiera dwie fazy: monokliniczną B19' i romboedryczną R-fazę. Podwyższenie temperatury powoduje zmiany w zawartości faz materiału NiTi wyjściowego: zamiast R-fazy pojawia się kubiczna struktura typu B2 (odpowiadająca fazie austenitu). Jednocześnie, bez pomniejszenia zawartości fazy B19' następuje wzrost zawartości fazy B2. Przy dalszym powiększeniu temperatury w pomiarowej kamerze dyfraktometra następuje stopniowy zanik fazy B19' i w całej objętości badanego stopu NiTi występuje wysokotemperaturowa faza B2. Stąd, test XRD pokazuje, że całkowita transformacja typu B19'→B2 kończy się powyżej 80°C . Dalsza analiza refleksów rentgenowskich wskazuje, że faza B2 jest stabilna w zakresie temperatur 80°C - 150°C . Podczas cyklu chłodzenia, przy temperaturze 42°C pojawia się R-faza, jest to temperatura transformacji struktury B2 w strukturę R. Dalsze obniżenie temperatury prowadzi do szczątkowych ilości fazy R, a faza niskotemperaturowa B19' zajmuje całą objętość badanego stopu i jest stabilna w niskotemperaturowym zakresie – do -25°C .



Rys. 35. Analiza XRD z udziałem kamery termicznej (Low Temperature Camera, Anton-Paar) **nieimplantowanego** stopu NiTi **Serii1**, MARTENZYT- dla różnych temperatur podczas jednego termicznego cyklu grzanie-chłodzenie

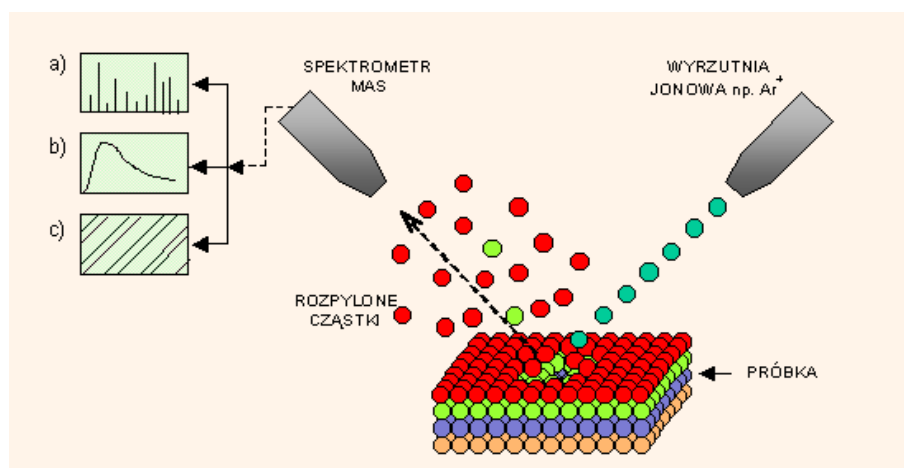
Zależność składu fazowego implantowanego (10^{18} j/sm², 50 keV) stopu NiTi przy różnych temperaturach przedstawiono na rys.36. W odróżnieniu od NiTi wyjściowego, - w temperaturze pokojowej materiał NiTi po implantacji jonowej zawiera trzy fazy: większość należy fazie B19', a fazy B2 i R występują w mniejszych ilościach. Pojawienie się struktury austenitycznej B2 w temperaturze bliskiej 20°C spowodowane jest zmianami mikrostruktury po implantacji jonowej. Dalsze podwyższenie temperatury (rys.36) powoduje powiększeni zawartości fazy B2. Charakter refleksów dyfrakcyjnych świadczy o tym, że zwiększenie temperatury do 65°C powoduje zwiększenie zawartości fazy B19'. Oprócz tego, powyżej tej temperatury obserwujemy wyraźny wzrost fazy B2 i całkowity spadek intensywności dyfrakcyjnych refleksów fazy B19'. W temperaturze 80°C kończy się transformacja struktury typu B19'→B2. Analiza XRD ujawniła, że w zakresie temperatur 80°C – 150°C występuje faza B2. Po obniżeniu temperatury poniżej 41°C wciąż występuje niewielka zawartość fazy B2 i pojawia się faza R. Przemiana typu R→B19' zachodzi w temperaturze 25°C i kończy się w temperaturze -25°C. Przy kolejnym obniżeniu temperatury dominuje faza B19' (z bardzo małą ilością B2 fazy). Brak rentgenowskich refleksów w kształcie wąskiego pika świadczy o występowaniu w implantowanym NiTi zamorfizowanych nanokrystalicznych struktur typu B2.



Rys. 36. Analiza XRD z udziałem kamery termicznej (Low Temperature Camera, Anton-Paar) implantowanego (10^{18} j/sm², 50 keV) stopu NiTi **Serii 1**, MARTENZYT.

Metoda spektrometrii mas jonów wtórnych –SIMS w badaniach implantowanych warstw na NiTi Serii 1 i Serii 2.

Badanie cienkich warstw, w tym warstw implantowanych, wymaga zastosowania specjalistycznych metod analitycznych, zdolnych do scharakteryzowania otrzymywanych struktur. Do badania składu pierwiastkowego służy jedna z nowoczesnych metod diagnostyki cienkich warstw - metoda spektrometrii mas jonów wtórnych (SIMS Second Ion Mass Spectroscopy). SIMS - jest metodą badania powierzchni ciał stałych umieszczonych w próżni, które poddaje się działaniu wiązki jonów pierwotnych (np. Ar^+). W wyniku wzajemnego oddziaływania jonów z atomami próbki (tarczy) następuje jej rozpylanie, jak pokazano na rys.37. Występuje emisja elektronów, neutralnych atomów i grup atomów, dodatnich i ujemnych jonów zarówno atomowych, jak i utworzonych z grup atomów oraz fotonów. Metoda SIMS polega na zebraniu i analizie przez spektrometr mas jonów wtórnych, niosących informacje o składzie analizowanego materiału.



Rys. 37. Zasada działania metody SIMS - wzajemne oddziaływanie jonów pierwotnych z atomami próbki (tarczy).

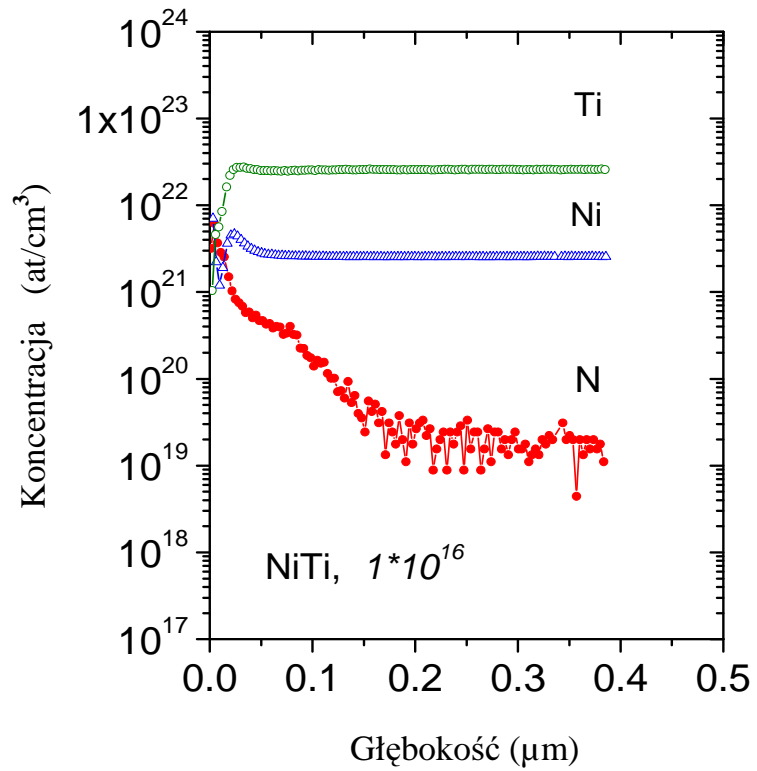
SIMS jest techniką "destrukcyjną" ze względu na rozpylanie próbki - trawienie jonowe. Metoda ta umożliwia analizę zarówno molekularną, jak i pierwiastkową badanej warstwy oraz zawartości pierwiastków śladowych w głębszych warstwach. Jest powszechnie

stosowana do analizy profilowej badanych warstw, która polega na określeniu, jak zmienia się koncentracja poszczególnych składników w trakcie usuwania (trawienia) kolejnych warstw atomowych badanej próbki. Wynik analizy profilowej uzyskuje się, kiedy w czasie rozpylania próbki spektrometr mas mierzy intensywność jonów wtórnych, rozpylanych z różnej głębokości analizowanej warstwy. Wykorzystanie metody jonów wtórnych było prowadzone dla oszacowania głębokości sięgania (głębokości implantacji) implantowanych jonów azotu w zależności od parametrów procesu implantacji. Zarówno dla próbek MARTENZYTU jak i AUSTENITU otrzymano profile rozkładów pierwiastków (implantowanego azotu i pierwiastków bazy) – koncentracji atomów w cm^3 względem głębokości – μm . W celu porównania głębokości implantacji dla dwóch typów - dodatkowo wykorzystano techniczny stop Ti. Powierzchni technicznego stopu Ti została zaimplantowana azotem dawką $1 \times 10^{18} \text{j/cm}^2$, przy energii wiązki jonów 60 keV. Próbkę martenzytu (**Seria 1**), stosowane w badaniach SIMS, zostały zaimplantowane następującymi dawkami jonów azotu: $1 \times 10^{16} \text{j/cm}^2$, $1 \times 10^{17} \text{j/cm}^2$, $1 \times 10^{18} \text{j/cm}^2$, $5 \times 10^{18} \text{j/cm}^2$. Stosowane energie to 55 keV. Materiał **Serii 2** w postaci austenitu został zaimplantowany następującymi dawkami jonów: $1 \times 10^{17} \text{j/cm}^2$, $5 \times 10^{17} \text{j/cm}^2$, $1,5 \times 10^{18} \text{j/cm}^2$, przy energii wiązki 55 keV. Na rys.38, rys.39, rys.40, rys.41 podano profile SIMS, otrzymane na próbkach NiTi **Serii 1** (MARTENZYT) dla różnych dawek implantacji azotem.

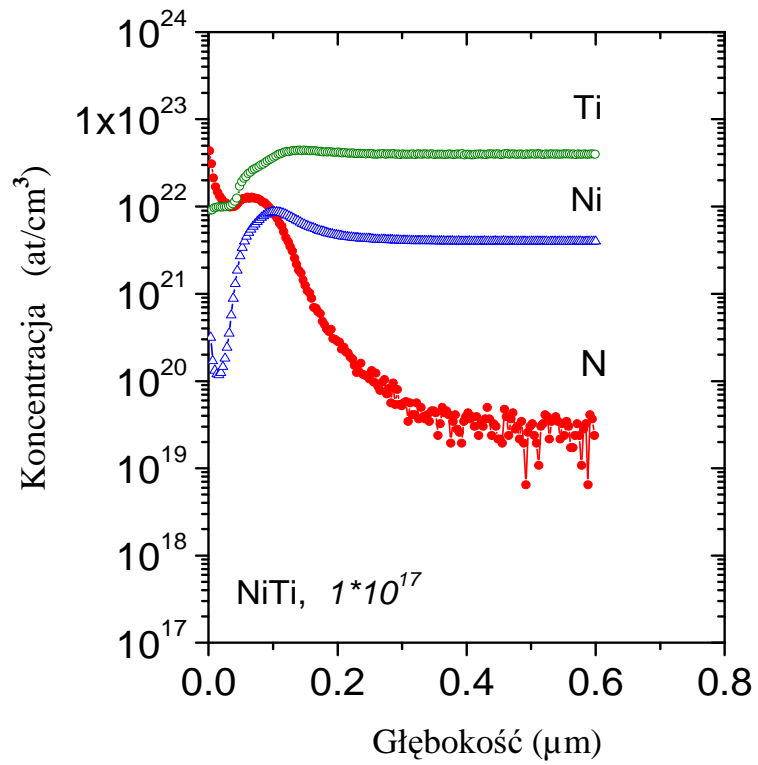
Analizując profile SIMS, można stwierdzić, że dla najniższej dawki implantacji $1 \times 10^{16} \text{j/cm}^2$ występuje najniższa koncentracja atomów azotu w cm^3 w porównaniu ze stosowanymi większymi dawkami implantacji. Rozkład implantowanej domieszki ma charakter quasi-Gaussowski, z wyraźnym spadkiem koncentracji azotu w głąb materiału. Głębokość implantacji dla dawki $1 \times 10^{16} \text{j/cm}^2$ jest $\sim 0,11-0,12 \mu\text{m}$. (Rys. 38).

Przy powiększeniu dawki implantacji do $1 \times 10^{17} \text{j/cm}^2$ (Rys. 39) głębokość implantacji zwiększa się. Na głębokości $0,05 \mu\text{m}$ obserwujemy maksymalną koncentrację azotu. Quasi-Gaussowski charakter rozkładu azotu pokazuje stopniowy spadek koncentracji azotu wgłąb próbki, zatem głębokość implantacji wynosi około $0,25 \mu\text{m}$.

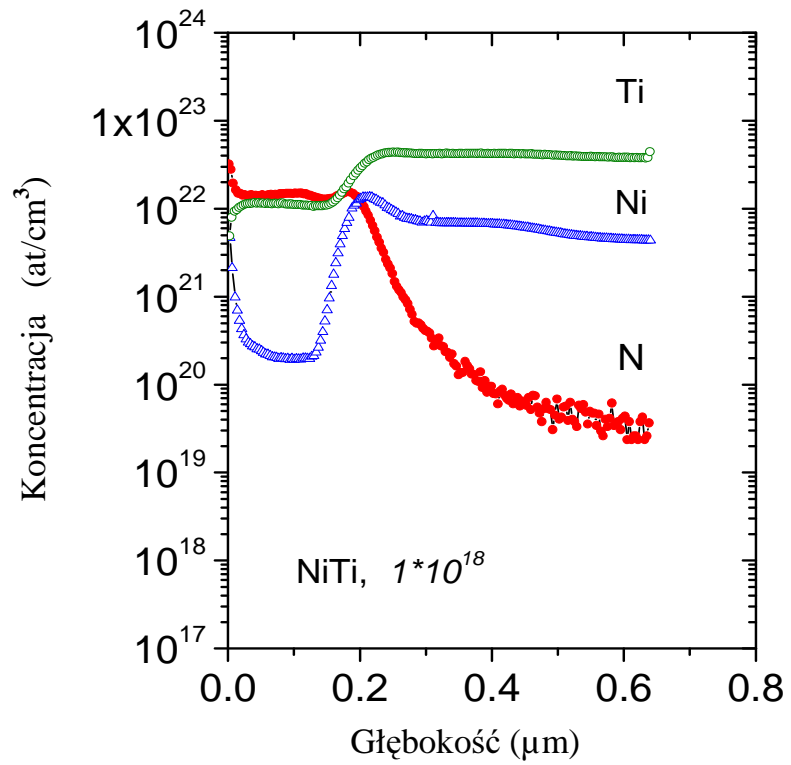
Stosowanie wysokich dawek implantacji ($1 \times 10^{18} \text{j/cm}^2$ i $5 \times 10^{18} \text{j/cm}^2$) prowadzi do rozszerzenia profilu SIMS, odpowiadającego azotu, w stronę większych głębokości i pojawienia się swoistego plateau (Rys. 40, Rys. 41) Głębokość implantacji dla wyższych dawek - $1 \times 10^{18} \text{j/cm}^2$ i $5 \times 10^{18} \text{j/cm}^2$ - jest większa i wynosi odpowiednio $\sim 0,38 \mu\text{m}$ $\sim 0,45 \mu\text{m}$.



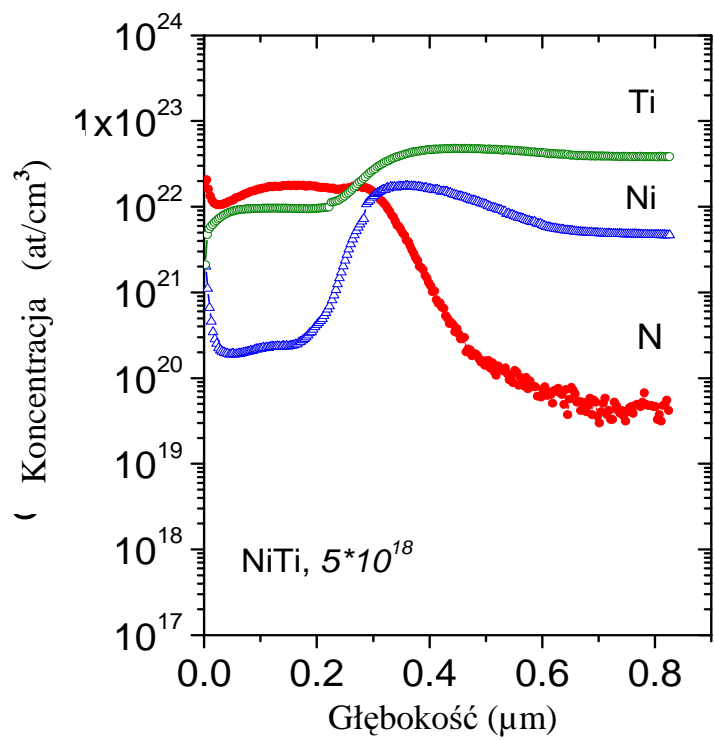
Rys. 38. Profile SIMS dla NiTi (MARTENZYT) implantowanego $1 \times 10^{16} \text{ j/cm}^2$, 55 keV



Rys. 39. Profile SIMS dla NiTi (MARTENZYT) implantowanego $1 \times 10^{17} \text{ j/cm}^2$, 55 keV

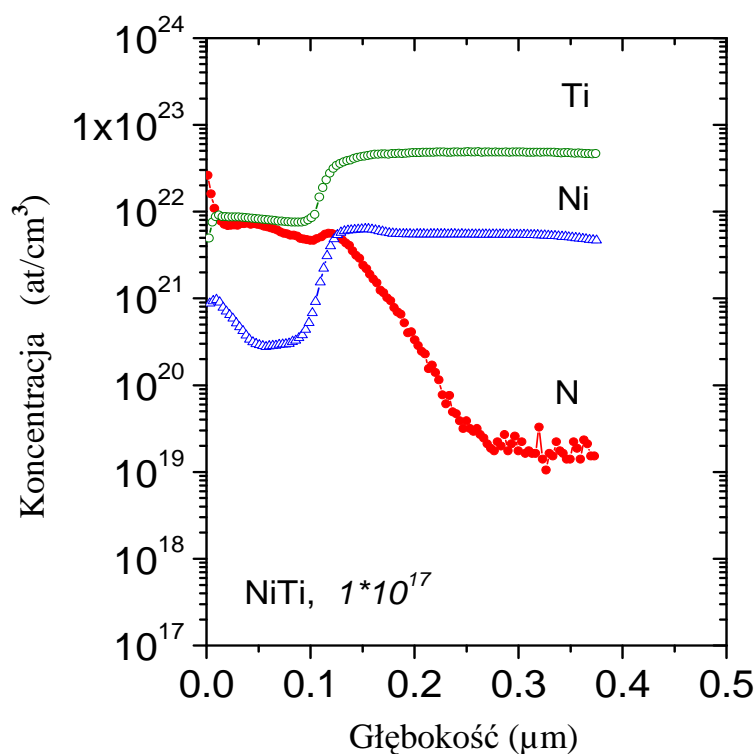


Rys. 40. Profile SIMS dla NiTi (MARTENZYT) implantowanego $1 \times 10^{18} \text{ j/cm}^2$, 55 keV

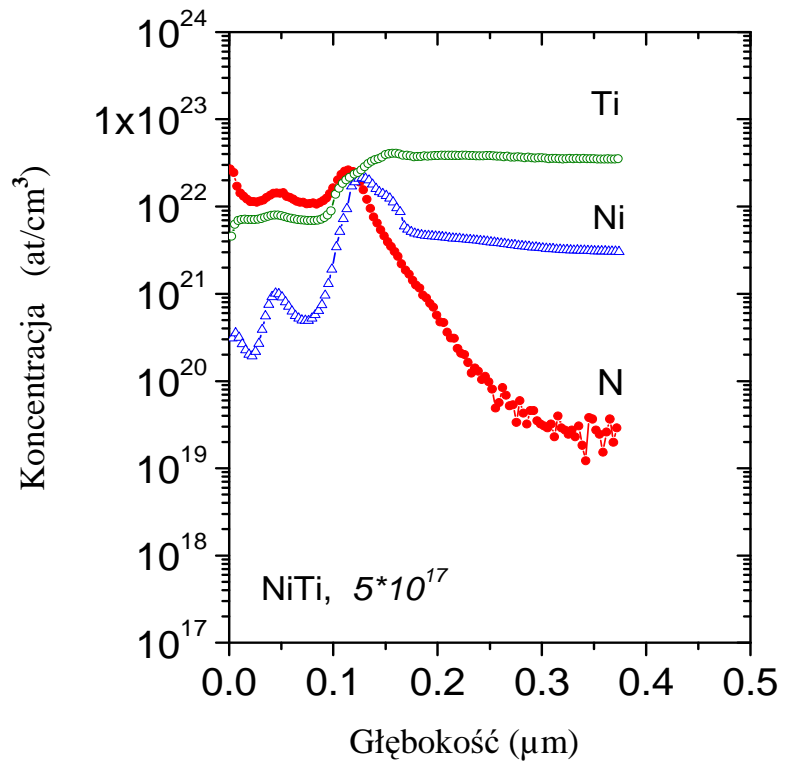


Rys. 41. Profile SIMS dla NiTi (MARTENZYT) implantowanego $5 \times 10^{18} \text{ j/cm}^2$, 55 keV

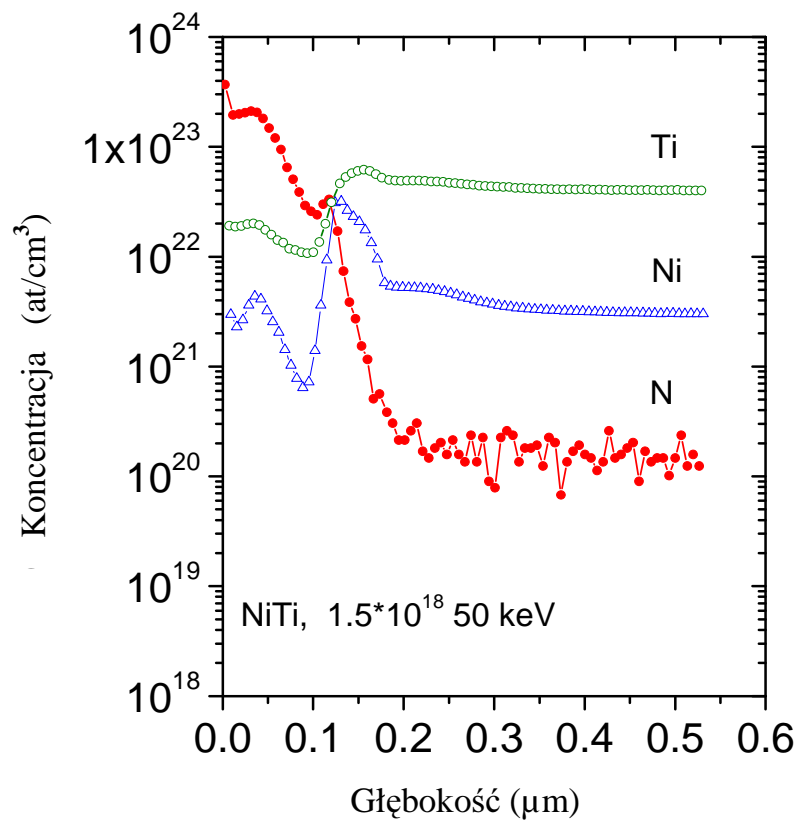
Profile SIMS dla próbek NiTi **Serii 2** pokazano na Rys. 42, Rys. 43, Rys. 44, Rys. 45. Rozkład implantowanego azotu po głębokości dla AUSTENITU również ma charakter quasi – Gaussowski, ale głębokości implantacji dla podobnych jak w MARTENZYCIE dawek implantacji są inne. Na przykład, dla dawki 1×10^{17} j/cm² widoczne jest plateau, które pojawia się w próbkach **Serii 1** dopiero przy dziesięciokrotnie większej dawce - 1×10^{18} j/cm². Głębokość implantacji dla dawki jonów 1×10^{17} j/cm² jest rzędu 0,28 μ m. Powiększenie dawki do 5×10^{17} i $1,5 \times 10^{18}$ spowodowało powiększenie głębokości implantacji, a w przypadku dawki $1,5 \times 10^{18}$ również powiększenie koncentracji domieszki azotu z 10^{22} at/cm³ do 10^{24} at/cm³ (Rys. 43, Rys. 44). Należy zaznaczyć, że podczas implantacji dawkami 5×10^{17} i $1,5 \times 10^{18}$ j/cm² prąd wiązki był duży (1,5-1,8 mA). Głębokość implantacji dla dawek 5×10^{17} i $1,5 \times 10^{18}$ j/cm² wynosi odpowiednio $\sim 0,27$ μ m i $\sim 0,2$ μ m.



Rys. 42. Profile SIMS dla NiTi (AUSTENIT) implantowanego 1×10^{17} j/cm², 55 keV

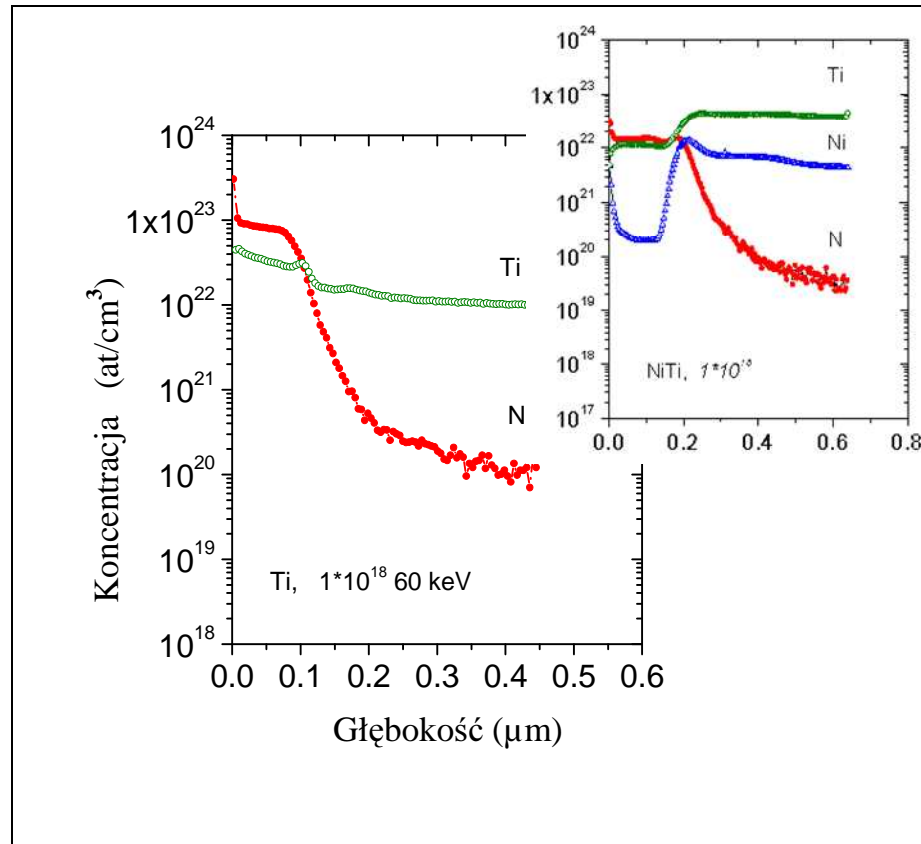


Rys. 43. Profile SIMS dla NiTi (AUSTENIT) implantowanego $5 \times 10^{17} \text{ j/cm}^2$, 55 keV



Rys. 44. Profile SIMS dla NiTi (AUSTENIT) implantowanego $1,5 \cdot 10^{18} \text{ j/cm}^2$, 55 keV

Porównując rozkłady implantowanych jonów azotu dla próbek NiTi i Ti (rys.45), można zauważyć, że przy jednakowych parametrach implantacji ($1 \times 10^{18} \text{ j/cm}^2$, 60 keV) głębokość wnikania jonów domieszki jest większa dla NiTi niż dla technicznego stopu Ti. Analogiczny wynik otrzymano podczas badań próbek tych że stopów metodą ERDA.



Rys. 45. Profile SIMS dla technicznego stopu Ti implantowanego $1 \times 10^{18} \text{ j/cm}^2$, 60 keV

Ze względu na złożony i skomplikowany charakter zjawisk, zachodzących w warstwach po implantacji jonowej, w dodatku, warstwach na materiale z pamięcią kształtu, - diagnostyka stanu modyfikowanej warstwy implantowanej jest zadaniem trudnym. W dodatku, grubość takich warstw jest bardzo mała.

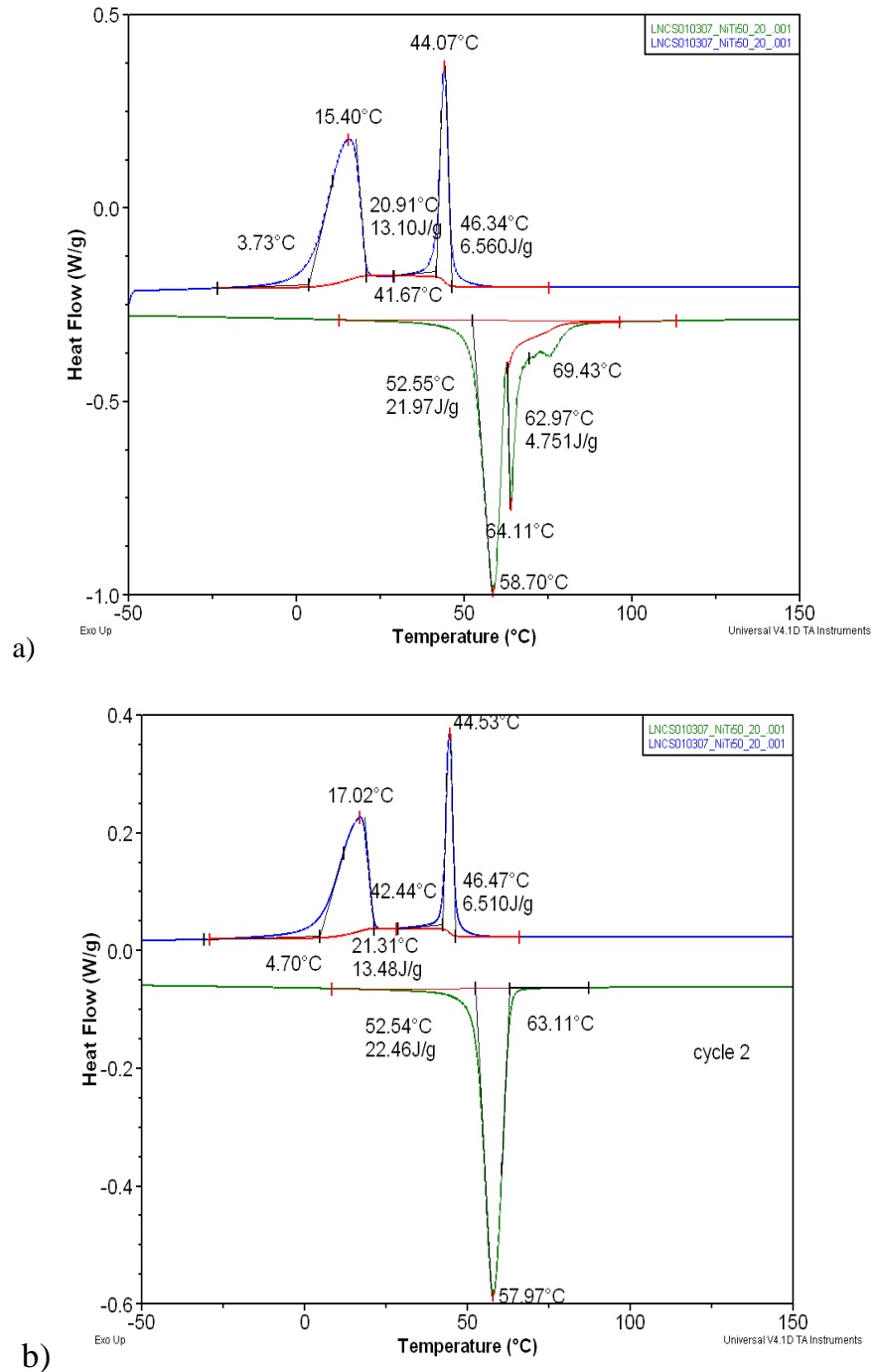
Na podstawie przedstawionych w tym podrozdziale wyników badań osobliwości struktury i własności modyfikowanych jonowo warstw można stwierdzić, że stosowane w niniejszej rozprawie eksperymentalne metody badawcze (z dziedziny badań fundamentalnych (podstawowych)) ujawniły zmiany struktury, chemicznego i fazowego składu implantowanej warstwy. Otrzymano wyniki rozkładu zarówno implantowanego azotu jak i pierwiastków podłoża wgłęb tarczy.

4.3.2. Wpływ implantacji jonowej azotem na zjawisko EPK w stopie NiTi w stanie martenzytycznym

4.3.2.1. Zmiana temperatur charakterystycznych (badania DSC) stopu NiTi Serii 1 (MARTENZYTY) po implantacji jonowej azotem.

Jak wiadomo przebieg przemiany martenzytycznej (wprost czy odwrotnej) odbywa się przy pewnych temperaturach krytycznych (M_s , M_f , A_s , A_f) i jest bardzo wrażliwy na najmniejszą zmianę każdej z poszczególnych temperatur charakterystycznych. Dlatego dla materiału NiTi istotnym jest przeprowadzanie każdego typu badań w określonym zakresie temperatur. Temperatury charakterystyczne wyznaczone są metodą kalorymetrii różnicowej (DSC, Differential Scanning Calorimetry). Wyniki badań metodą DSC przedstawia się w postaci krzywych obrazujących zależność intensywności strumienia cieplnego od temperatury. Uzyskane krzywe dla materiałów z pamięcią kształtu określają intensywność efektów termicznych jak również pozwalają na precyzyjne wyznaczenie temperatury przejść fazowych. Ogólnie zasadę tej metody można przedstawić następująco: próbkę badaną i wzorcową w której nie zachodzą żadne przemiany, ogrzewa się w jednakowych warunkach, mierząc różnicę temperatur dT próbki i wzorca. Zależność temperatury grzania od czasu powinna mieć charakter zbliżony do liniowego. Gdy w badanej próbce zachodzi będzie przemiana egzotermiczna to temperatura próbki badanej będzie większa od temperatury wzorca, a gdy zachodzi odwrotna sytuacja (tzn. temperatura badanej próbki jest niższa od temperatury wzorca) mamy do czynienia z przemianą endotermiczną. Temperatury charakterystyczne próbek NiTi Serii 1 wyznaczano poprzez metodę kalorymetrii różnicowej (DSC, TA Instruments, IMIM PAN, Kraków). Badania przeprowadzono w atmosferze helu, z prędkością chłodzenia (grzania) $20^{\circ}\text{C}/\text{min}$ w zakresie temperatur od -180°C do $+300^{\circ}\text{C}$. Na odpowiednich wykresach będą podane temperatury graniczne od -50°C do $+100^{\circ}\text{C}$, $+150^{\circ}\text{C}$ ze względu na brak występowania pików termicznych podczas testu DSC w zakresie -180°C do $+300^{\circ}\text{C}$. Na rys.46 przedstawiono temperatury charakterystyczne dla wyjściowych (nieimplantowanych) próbek NiTi Serii 1. W załączonym przez producenta liście danych technicznych stopu NiTi, zaznaczona była temperatura wyżarzania 530°C . Opis przygotowywania próbek przedstawiono w **4.2.1**. Jak widać z rys.46, a - podczas pierwszego cyklu chłodzenia próbki wyjściowego NiTi

występują dwa odseparowane od siebie egzotermiczne piki. Temperatuty charakterystyczne przy chłodzeniu są następujące: **Rs=46,34°C**, **Rf=41,67°C**, **Ms=20,91°C**, **Mf=3,73°C**.



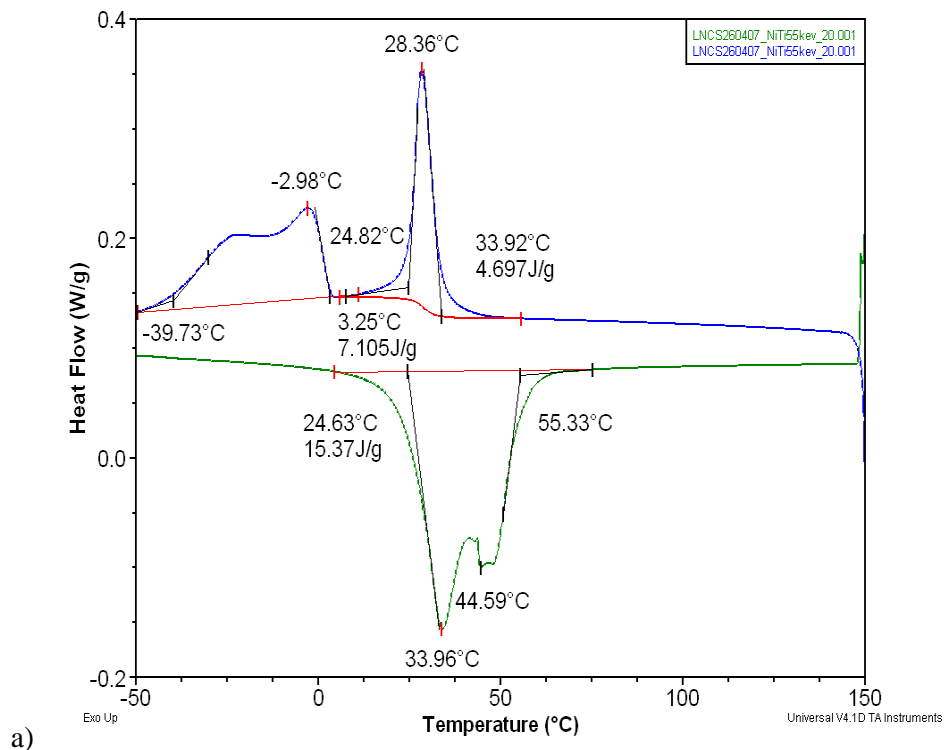
Rys. 46. Krzywe DSC dla wyjściowego (nieimplantowanego) materiału NiTi **Serii 1** (MARTENZYT): a) - 1-cykl chłodzenie (niebieski kolor)-grzanie (zielony kolor); b) – 2-cykl chłodzenie (niebieski kolor)-grzanie (zielony kolor).

Świadczy to o zachodzeniu przemian fazowych według schematu $A \rightarrow R$, $R \rightarrow M$, a także o występowaniu w zakresie temperatur od prawie $+50^{\circ}\text{C}$ do 0°C mieszanej struktury fazy-R i martenzytu.

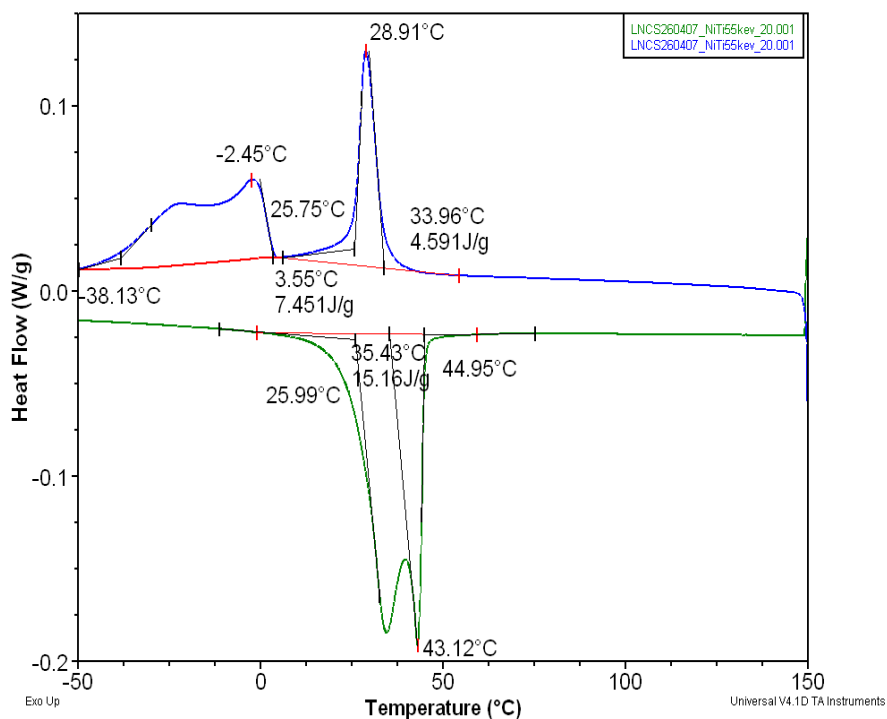
Podczas pierwszego cyklu grzania wyjściowego NiTi również występują dwa piki termiczne. Charakterystyczne rozczepienie pików termicznych nastąpiło po przekroczeniu temperatury $+58,7^{\circ}\text{C}$. Obserwowane w pomiarach DSC dwa piki termiczne podczas grzania świadczą o przemianie fazowej typu $M \rightarrow R$, $R \rightarrow A$. Krytyczne temperatury dla całej sekwencji tej złożonej przemiany wyjściowego materiału NiTi są: **$A_s=52,55^{\circ}\text{C}$, $A_f=69,43^{\circ}\text{C}$** .

Przy drugim, cyklu chłodzenie-grzanie rys.46, b) zaobserwowano zanik jednego z pików endotermicznych, - i w trakcie grzania występuje tylko jeden pik. Świadczy on o przemianie martenzytycznej w postaci $M \rightarrow A$, natomiast przy chłodzeniu w drugim cyklu testu DSC nadal są zachowane sekwencje przemian fazowych typu $A \rightarrow R$, $R \rightarrow M$. Stwierdzono następujące temperatury krytyczne dla drugiego cyklu chłodzenie-grzanie wyjściowego NiTi **Seria 1: $R_s=46,7^{\circ}\text{C}$, $R_f=42,44^{\circ}\text{C}$, $M_s=21,31^{\circ}\text{C}$, $M_f=4,7^{\circ}\text{C}$, $A_s=52,54^{\circ}\text{C}$, $A_f=63,11^{\circ}\text{C}$** .

Implantacja jonowa (1×10^{18} j/cm², 55 keV) spowodowała zmianę temperatur charakterystycznych dla stopu NiTi (**Serii 1**). Krzywe DSC dla implantowanego NiTi podano na rys.47. Implantowany materiał NiTi nadal wykazuje mieszaninę faz R- i martenzytycznej, ale temperaturowy zakres występowania tej mieszaniny jest znacznie większy niż dla NiTi nieimplantowanego i wynosi od $\sim -40^{\circ}\text{C}$ do $+35^{\circ}\text{C}$. Temperatury przejść fazowych są następujące: **$R_s=33,92^{\circ}\text{C}$, $R_f=24,82^{\circ}\text{C}$, $M_s=3,25^{\circ}\text{C}$, $M_f=-39,73^{\circ}\text{C}$** . Zakres temperatur charakterystycznych w pierwszym cyklu grzania dla implantowanego NiTi jest znacznie szerszy niż dla nieimplantowanego w 1-ym cyklu grzania. Zatem temperatura **$A_s=24,53^{\circ}\text{C}$, a $A_f=55,33^{\circ}\text{C}$** . Temperatury charakterystyczne podczas drugiego cyklu zarówno chłodzenia jak i grzania nieznacznie wzrosły w porównaniu z 1-ym cyklem. Ale szerokość piku termicznego podczas grzania jest węższa niż podczas 1-cyklu grzania. Sekwencja przemian fazowych podczas chłodzenia zastała bez zmiany. A zatem, temperatury krytyczne dla implantowanego stopu NiTi podczas drugiego cyklu chłodzenie -grzanie są następujące: **$R_s=33,96^{\circ}\text{C}$, $R_f=25,75^{\circ}\text{C}$, $M_s=3,55^{\circ}\text{C}$, $M_f=-38,13^{\circ}\text{C}$, $A_s=25,99^{\circ}\text{C}$, $A_f=44,95^{\circ}\text{C}$** . Krzywe DSC, demonstrujące sekwencję przemian fazowych w stopie NiTi (**Seria 1**) dla materiału wyjściowego i po implantacji jonowej azotem 1×10^{18} j/cm², 55 keV, pokazano na rys.48.

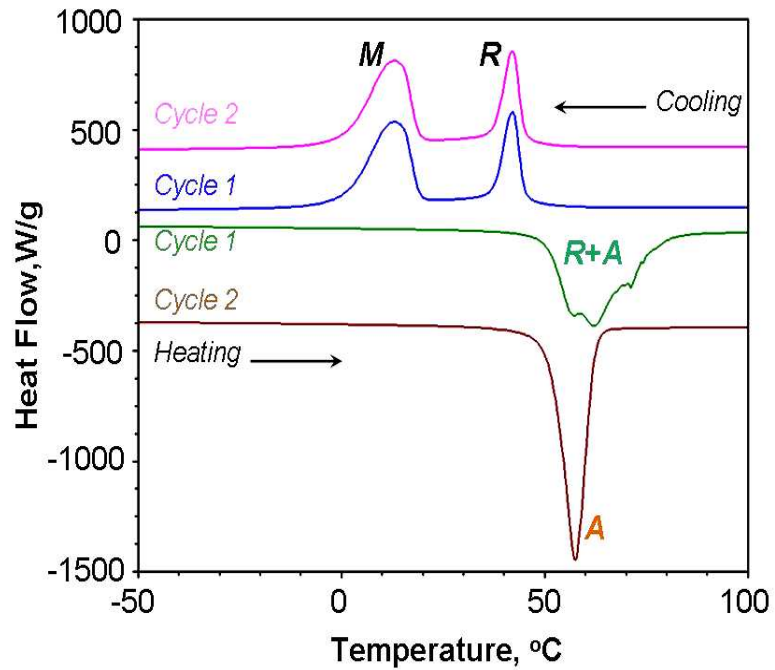


a)

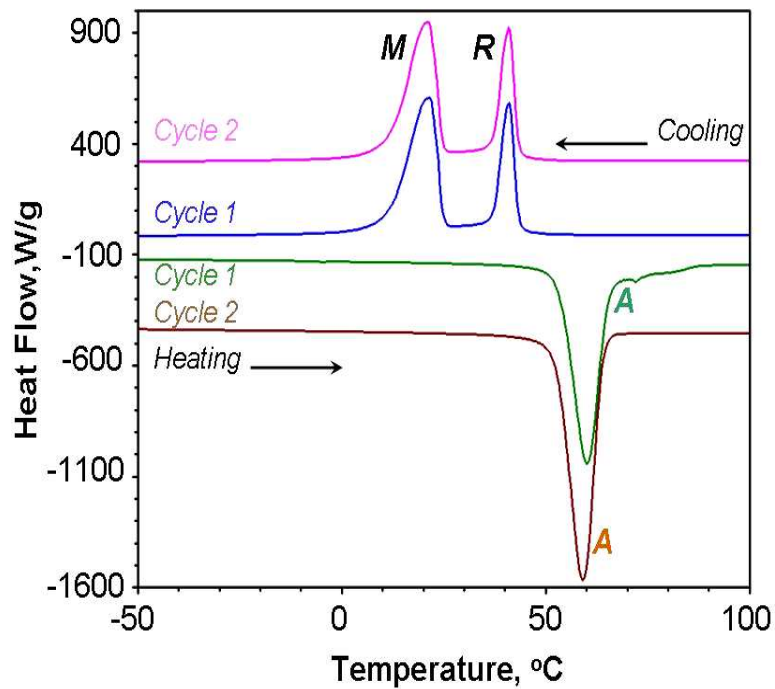


b)

Rys.47. Krzywe DSC dla implantowanego $1 \times 10^{18} \text{ j/cm}^2$, 55 keV stopu NiTi **Serii 1** a) – 1-cykl chłodzenie (niebieski kolor)-grzanie (zielony kolor); b) – 2-cykl chłodzenie (niebieski kolor)-grzanie(zielony kolor).



a)



b)

Rys. 48. Krzywe DSC, demonstrujące sekwencje przemian fazowych w stopie NiTi (**Seria 1, MARTENZYT**): dla materiału wyjściowego (a); po implantacji jonowej azotem $1 \times 10^{18} \text{ j/cm}^2$, 55 keV (b).

Dla zademonstrowania roli i udziału warstwy modyfikowanej jonowo w wynikach pomiarów temperatur charakterystycznych stopu NiTi z **Serii 1** zostały przygotowane specjalne próbki. Materiał NiTi był trawiony odczynnikami do redukcji materiału NiTi do momentu uzyskania pożądaných wartości grubości materiału.

Próbki NiTi miały grubość 0,07 mm, 0,05 mm i 0,025 mm.

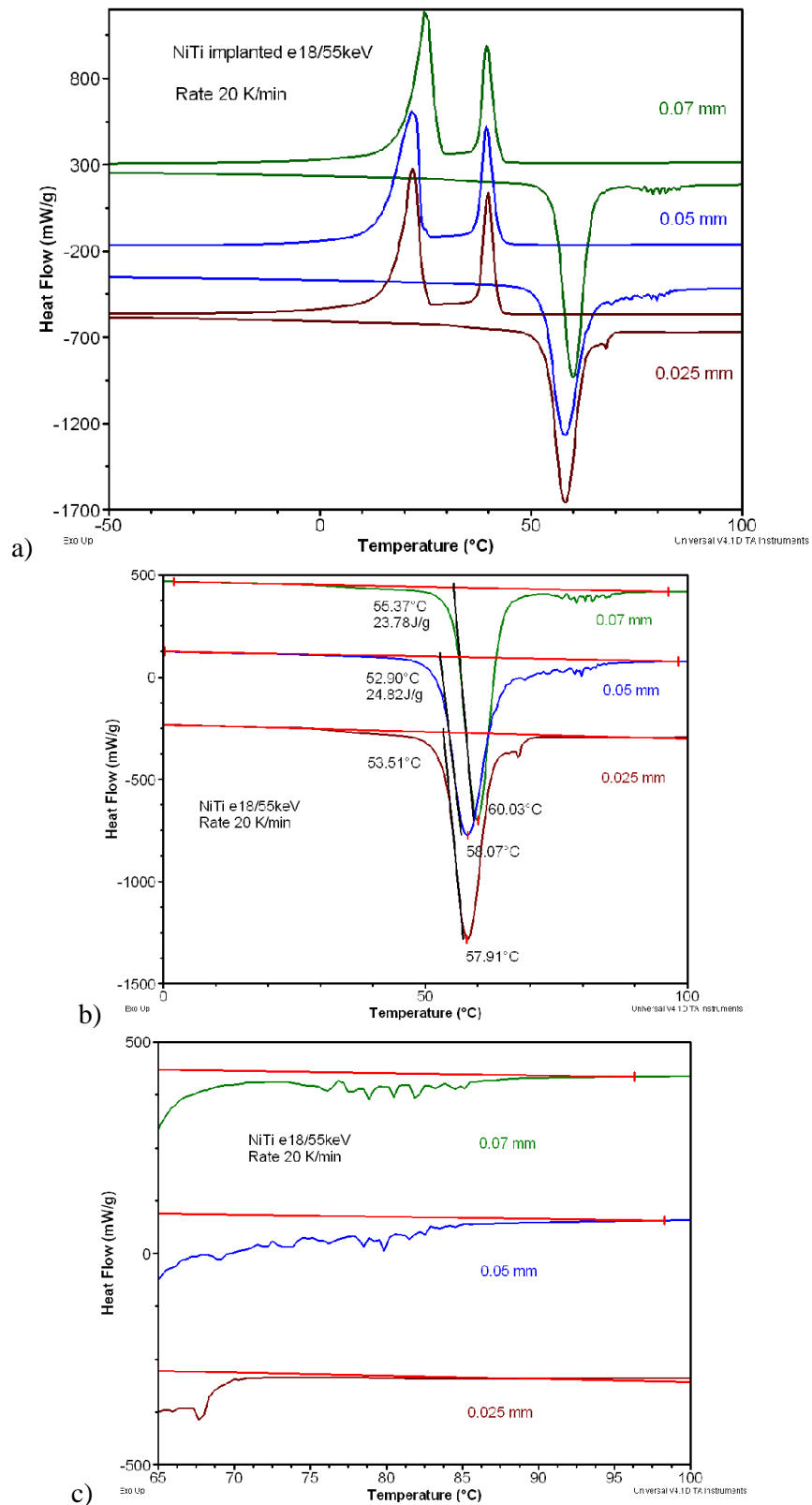
Jak pokazano w rozdziale **4.3.1**, - na próbkach NiTi-martenzytu (**Seria1**) otrzymano warstwy modyfikowane o grubości rzędu ~200-350 nm, a maksymalna głębokość wnikanía jonów domieszki (azotu) w zależności od parametrów implantacji była rzędu 80-200 nm. Były to próbki o grubości 0,25 mm (warstwa implantowana+rdzeń). Próbki NiTi (**Serii 1**) o tej grubości (warstwa implantowana+rdzeń) były badane w teście DSC w rozdziale **4.3.2.2**.

Stąd, zastosowanie specjalnej preparatyki próbek NiTi miało na celu pokazanie wpływu implantacji jonowej na zmiany krzywych DSC takich próbek NiTi, w których występuje różny udział warstwy modyfikowanej w całej objętości próbki implantowanej.

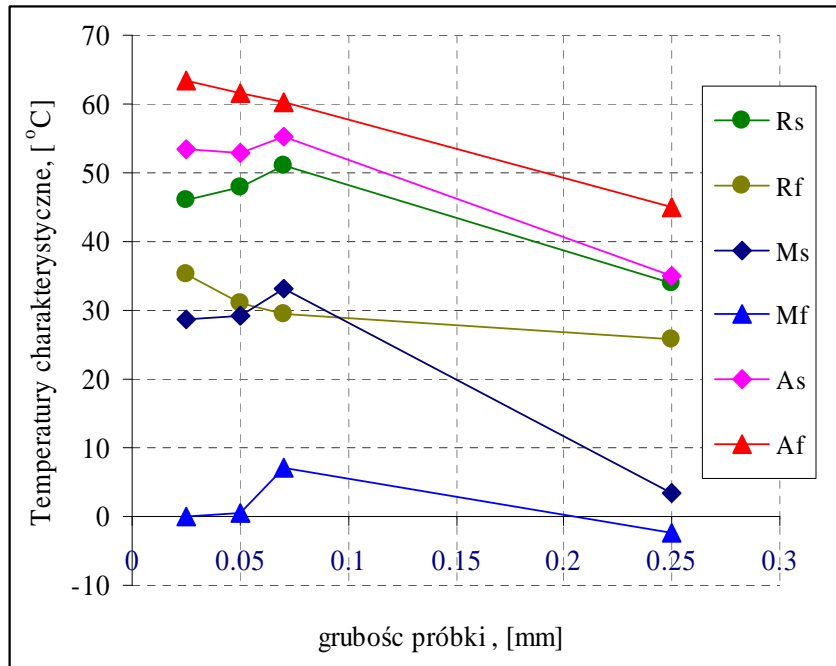
Otrzymane wyniki mogą być bazą do dalszych badań udziału **warstwy modyfikowanej** w zmianach nie tylko temperatur charakterystycznych, ale również innych własności kompozytu „warstwa implantowana+rdzeń” stopu SMA.

Na rys.49 pokazano krzywe DSC dla implantowanych azotem 1×10^{18} j/cm², 55 keV próbek o grubościach **0,07** mm, **0,05** mm i **0,025** mm. Możemy wnioskować, że powiększenie udziału warstwy modyfikowanej jonowo (przy zastosowanej procedurze stopniowego zmniejszania grubości próbki NiTi) prowadzi do zmiany temperatur charakterystycznych. Na szczególną uwagę zasługują krzywe grzania. Jak widać na rys.49 b, c występuje charakterystyczna zmiana intensywności strumienia ciepłego w zakresie 75°C-90°C. Wraz z zmniejszeniem grubości próbki od 0,07 do,025 mm ten efekt zanika, i ujawnia się szczałkowo przy ~65°C.

Można przypuszczać, że gdyby grubość próbek dla pomiarów DSC była jeszcze bardziej zredukowana i miała grubość rzędu rozmiaru warstwy modyfikowanej (około 200-300 nm), to temperatury charakterystyczne materiału NiTi modyfikowanego jonowo co raz bardziej zaznawały by zmian. Otrzymane wyniki odnoszą się zatem do kompozytu warstwa-rdzeń. Istotny wpływ na te wyniki ma udział objętości modyfikowanej warstwy w całkowitej objętości badanej próbki



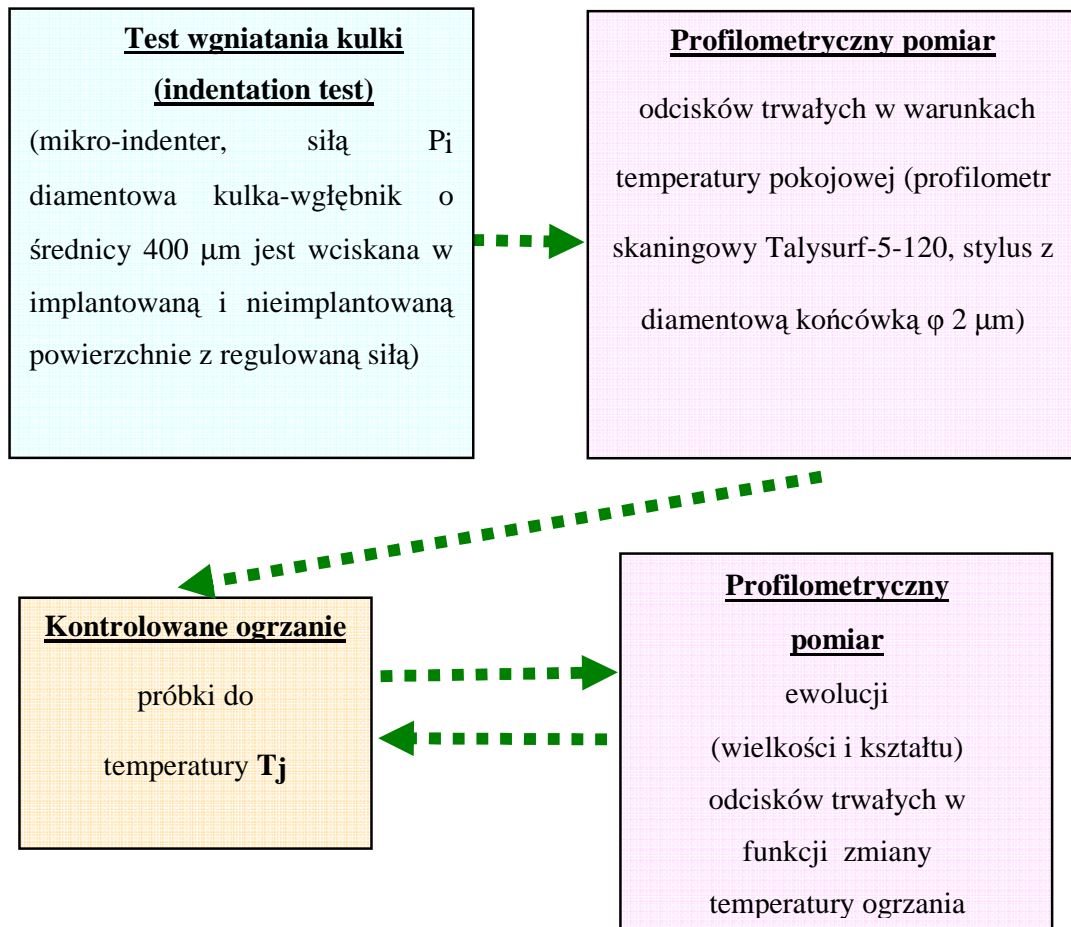
Rys. 49. Krzywe DSC dla implantowanych azotem $1 \times 10^{18} \text{ j/cm}^2$, 55keV próbek NiTi o różnej grubości. a) - cykl „grzanie-chłodzenie” dla próbek NiTi o grubości 0,07mm, 0,005, 0,025 mm; b) – cykl grzania dla tych że próbek; c) – szczegółowy obraz procesu grzania dla trzech grubości próbek NiTi.



Rys. 50. Temperatury charakterystyczne implantowanych azotem $1 \times 10^{18} \text{ j/cm}^2$, 55keV próbek NiTi o grubościach 0,25mm, 0,07 mm, 0,05 mm i 0,025 mm

4.3.2.2. Badanie lokalnego EPK w NiTi przed i po implantacji jonowej azotem.

Badanie lokalnego EPK w materiale NiTi (Seria 1) przeprowadzano według schematu podanego na rys.51.



Rys. 51. Schemat przeprowadzenia eksperymentu – badanie lokalnego EPK w NiTi.

Test wgniatania kulki (indentation test)

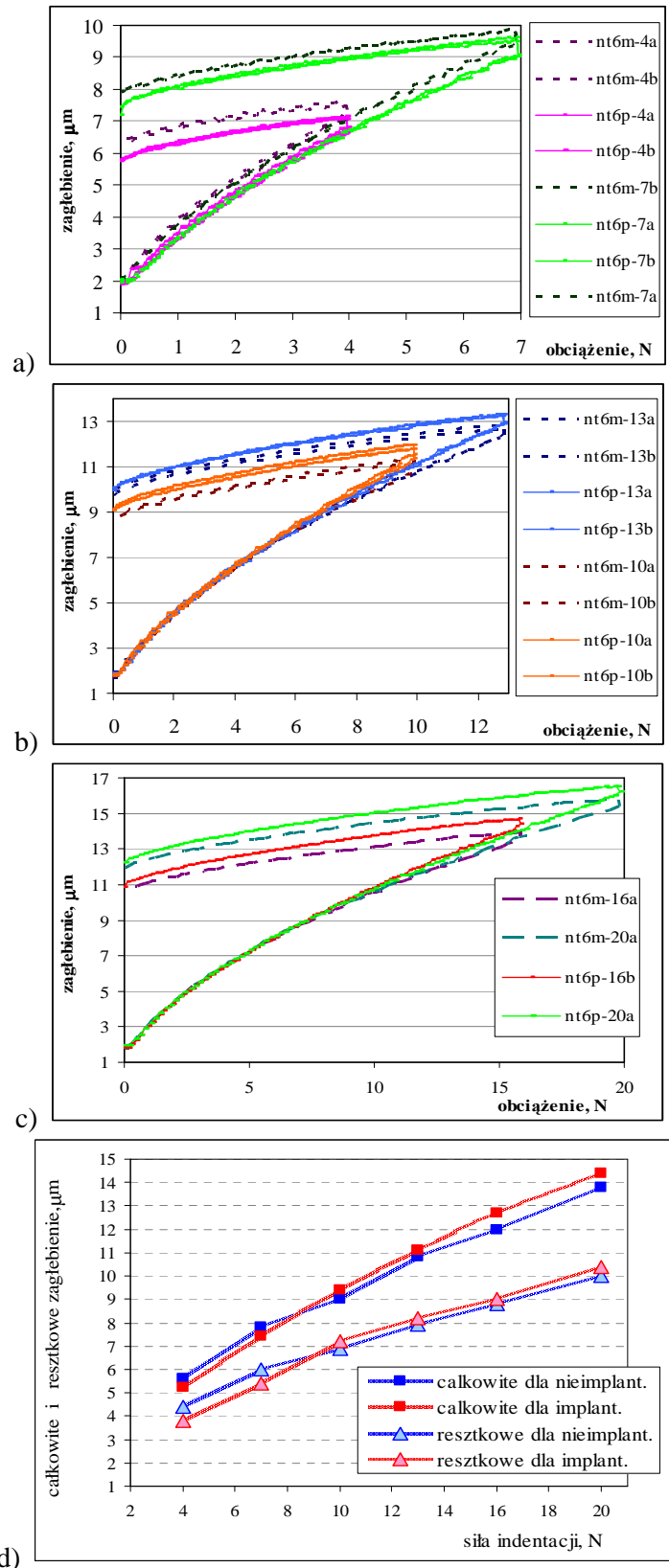
W badaniach został wykorzystany test wgniatania w powierzchnię wgłębnika kulistego o średnicy $400\ \mu\text{m}$ (metoda indentacji). Nieimplantowana i implantowana (dawka $1 \times 10^{18}\text{j/cm}^2$, energia wiązki jonów $65\ \text{keV}$) powierzchnie próbki NiTi zostały poddane opisanemu w 4.2.4. testowi wgniatania wgłębnika. Stosowane obciążenia na wgłębnik i odpowiadające im wartości całkowitego i resztkowego zagłębienia (definicje

tych parametrów pokazane narys.16, a – w podrozdziale 4.2.4) dla powierzchni przed i po implantacji jonowej przedstawione są w Tab.7. W ten sposób była uzyskiwana zmiana pierwotnego kształtu lokalnego obszaru powierzchni NiTi.

Tab.7. Całkowite i reszkowe zagłębienie dla powierzchni przed i po implantacji jonowej

Siła, N	Całkowite zagłębienie, μm		Reszkowe zagłębienie, μm	
	nieimplantowana	implantowana	nieimplantowana	implantowana
4	5,4	4,9	4,5	3,9
7	7,8	7,2	6,1	5,6
10	8,9	9,8	7,0	7,4
13	10,5	11,0	7,8	8,2
16	11,6	12,8	8,8	9,2
20	13,9	14,3	9,9	10,2

Z otrzymanych krzywych indentacji siła-zagłębienie (rys.47) dla nieimplantowanej i implantowanej powierzchni NiTi wynika, że dla wszystkich sił obciążenia charakter tych krzywych tak dla implantowanej jak i dla nieimplantowanej powierzchni jest podobny. Jednak w przypadku mniejszych obciążeń na wgłębnik (Tab.7 i rys.52,a) dla powierzchni implantowanej odcisk trwały (reszkowe zagłębienie) jest płytszy niż w przypadku powierzchni nieimplantowanej. Tak dla siły 4 N jego wartość wynosi odpowiednio 3,9 μm i 4,5 μm , a dla siły 7 N – 5,6 μm i 6,1 μm . Analogicznie jest dla wielkości zagłębienia całkowitego. Dla powierzchni implantowanej całkowite zagłębienie wynosi 4,9 μm , a dla nieimplantowanej 5,4 μm . W przypadku obciążenia 7N dla próbki implantowanej całkowite zagłębienie wynosi 7,2 μm , a dla nieimplantowanej – 7,8 μm . Taki przebieg krzywych przy obciążeniach 4N i 7N wskazuje na to, że implantacja jonowa spowodowała usztywnienie powierzchni NiTi. Z literatury wynika, że wpływ sztywnej warstwy na krzywe penetracji ujawnia się nawet wtedy, kiedy grubość tej warstwy t jest dużo mniejsza od promienia końcówki indentera R . W pracy [4] stwierdzono, że dla $t/R=1/150$ krzywe penetracji materiału ze sztywną warstwą różnią się od krzywych penetracji podłoża.



Rys.52. Krzywe siła-zagłębienie dla różnych sił indentacji(a,b,c) NiTi przed i po implantacji jonowej ($1 \times 10^{18} \text{ j/cm}^2$, 65keV) (implantowane - **p**, nieimplantowane - **m**); d – całkowite i reszkowe zagłębienie względem siły indentacji

W naszym przypadku, zakładając, że $t \leq 1 \mu\text{m}$, a $R=200 \mu\text{m}$, wartość $t/R=1/200$, a więc, jest porównywalna z wartością występującą w pracy [4]. Można przypuszczać, że wpływ warstwy implantowanej na przebieg indentacji będzie widoczny przy małych (poniżej 0,5 N) obciążeniach. Obciążenie poniżej 1N podczas testu indentacji w stosowanym mikroindenterze nie daje, jednak, możliwości dokładnej rejestracji przebiegu krzywej „siła-zagłębienie”.

W przypadku, natomiast, większych obciążeń na wgłębnik (Tab.7 i rys.52, b, c) występuje inny efekt : wartość maksymalnego zagłębienia indentera i powstałego odcisku trwałego jest większa dla powierzchni implantowanej w porównaniu z powierzchnią nieimplantowaną. Tak, na przykład, dla siły obciążenia 16 N (rys.52, c) w przypadku powierzchni nieimplantowanej odcisk trwały ma wartość 8,8 μm , a maksymalna wartość zagłębienia kulki wynosi 11,6 μm . Dla powierzchni po implantacji jonowej te wartości są większe i wynoszą odpowiednio 9,2 μm i 12,8 μm .

Implantacja jonowa spowodowała usztywnienie powierzchni próbki NiTi, które było zauważalne przy małych (4N i 7N) siłach działających na wgłębnik. Indentacja przy stosowaniu większych sił nie ujawnia ewentualnego usztywnienia powierzchni (rys.52, c). Świadczy to o tym, że dla większych sił indentacji (13N, 16N i 20N) deformacje resztkowe (zagłębienia resztkowe) powstałe na powierzchni implantowanej są większe niż w przypadku powierzchni nieimplantowanej. Wielkości całkowitych (maksymalnych) i resztkowych zagłębień po indentacji dla powierzchni NiTi (**Seria 1, MARTENZUYT**) przed i po implantacji jonowej pokazano na rys.52, d. Jak widać wartości zarówno całkowitego jak i resztkowego zagłębienia wgłębnika podczas indentacji siłą 4N i 7N dla powierzchni implantowanej są mniejsze niż dla powierzchni nieimplantowanej. Natomiast dla większych sił indentacji (10N, 13N, 16N i 20N) resztkowe i całkowite zagłębienie na powierzchni po implantacji azotem jest większe w stosunku do powierzchni nieimplantowanej.

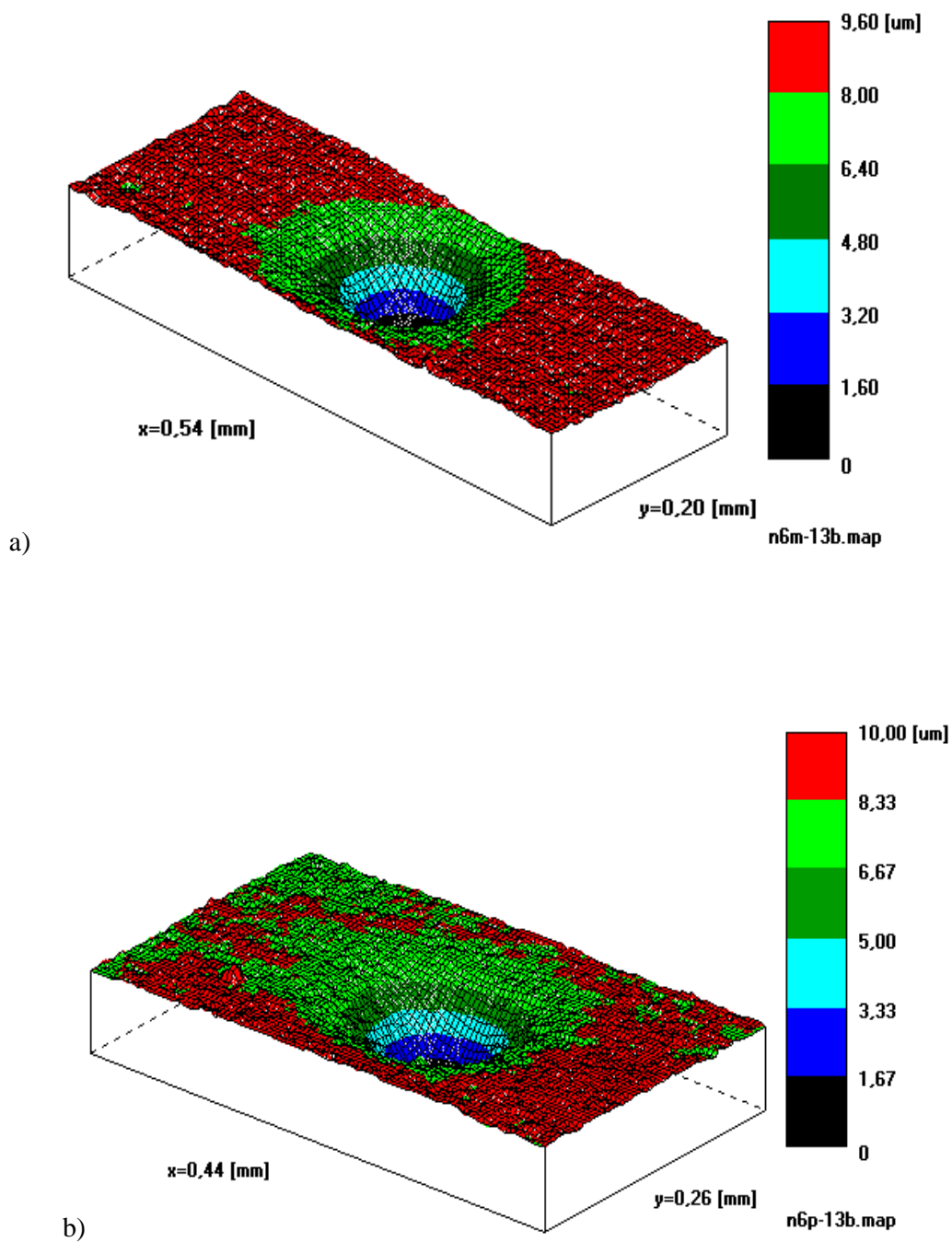
Profilometryczne badania odcisków trwałych.

Trwałe odciski są miarą odkształcenia, spowodowanego wtlaczaniem wgłębnika. W fazie martenzytycznej NiTi trwałe odkształcenia znikają w wyniku przemiany martenzytu w austenit, spowodowanej podwyższeniem temperatury powyżej A_s . Jest to efektem pamięci kształtu (EPK). W przypadku odkształcenia powierzchni w postaci trwałych odcisków pełny powrót do początkowego kształtu oznacza wyrównanie powierzchni – czyli całkowite zniknięcie odcisków. W praktyce, w zależności od wielkości

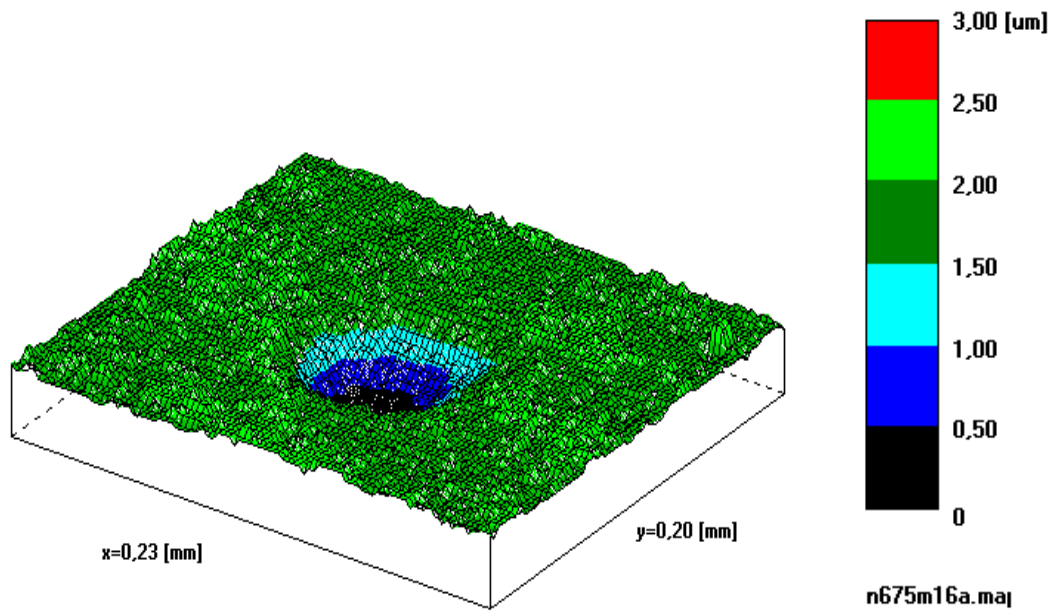
odkształcenia i zadanej temperatury przy ogrzaniu próbki całkowite odzyskiwanie kształtu może nie zachodzić, - wtedy w próbce pozostaną odciski o mniejszej głębokości niż głębokość początkowa (przed ogrzaniem). Wykonanie profilometrycznych pomiarów i analiza ewolucji kształtu odcisków trwałych po kontrolowanym ogrzewaniu próbki posłużyło do zbadania efektu pamięci kształtu (EPK). Temperatury ogrzewania T_j podane w Tab.8. Ogrzewanie próbek odbywało się w wodzie. Niezbędna temperatura utrzymywana była przy pomocy termoregulatora. Trwałe odciski z testu indentacji zmierzono przy powiększeniu 5000 razy na profilometrze skaningowym (Talysurf-5-120, igła stylusa o promieniu 2 μm). Indentacja każda z sześciu stosowanych sił była powtarzana trzy razy w celu uzyskania powtarzalności. Otrzymano swoiste ścieżki odcisków trwałych o różnych rozmiarach na skutek różnych sił indentacji. W wyniku pomiaru profilometrycznego otrzymano tak zwane mapy warstwiczne powierzchni ze śladami indentacji (rys.53, rys.54), a także profile odcisków trwałych (rys.55- rys.59). Pierwszy pomiar profilometryczny bezpośrednio po indentacji wykonany był w temperaturze pokojowej (25°C) (tys.55), a każdy następny- po kolejnym ogrzaniu próbek w temperaturach T_j (rys.56-rys.59). W Tab. 8 przedstawione są głębokości odcisków trwałych na badanych powierzchniach dla różnych sił indentacji, zmierzonych po ogrzaniu próbek w temperaturach T_j .

Tab.8. Głębokości odcisków trwałych na powierzchni implantowanej i nieimplantowanej dla różnych stosowanych sił indentacji

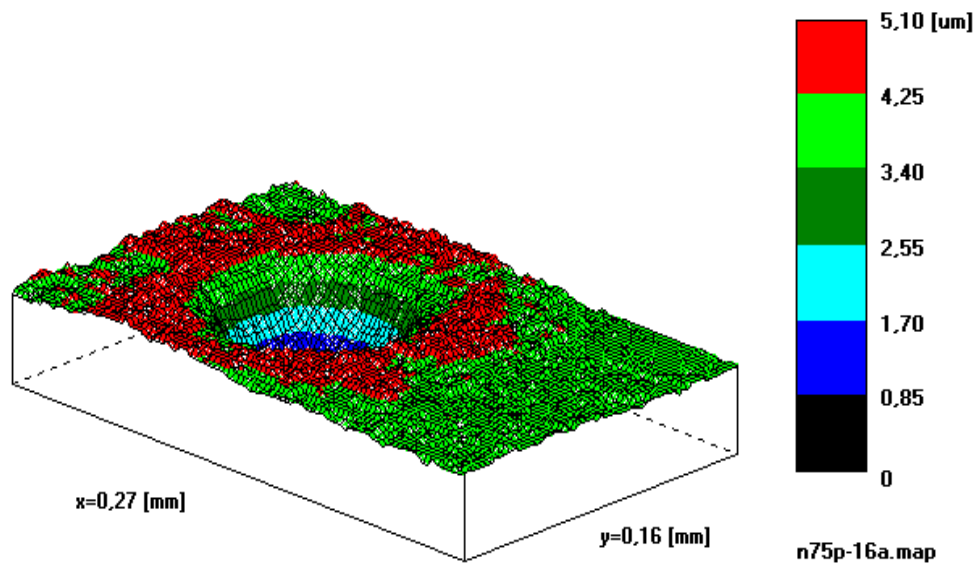
T_j , °C	Wartość odcisku trwałego (μm) dla stosowanych obciążeń (N)											
	Nieimplantowana powierzchnia						Implantowana powierzchnia					
	4N	7N	10N	13N	16N	20N	4N	7N	10N	13N	16N	20N
25	4,5	6,1	7,0	7,8	8,8	9,9	3,9	5,6	7,4	8,2	9,0	10,2
45	4,4	6,1	6,8	7,9	8,0	9,8	4,1	6,0	7,1	8,3	8,9	10,0
55	3,8	5,5	6,5	7,4	7,3	9,5	3,9	5,8	6,9	7,6	8,7	9,9
65	3,0	4,2	2,0?	2,7	3,0	3,2	3,5	4,6	5,1	6,0	7,5	8,8
75	-	-	-	-	2,8	3,3	-	-	-	-	4,2	5,5



Rys. 53. Odciski trwałe po indentacji siłą 13N na powierzchni NiTi z pomiaru profilometrycznym (temperatura pokojowa), a)- próbka nieimplantowana, b)- próbka implantowana dawką $1 \times 10^{18} \text{ j/cm}^2$, energia $E=65 \text{ keV}$.

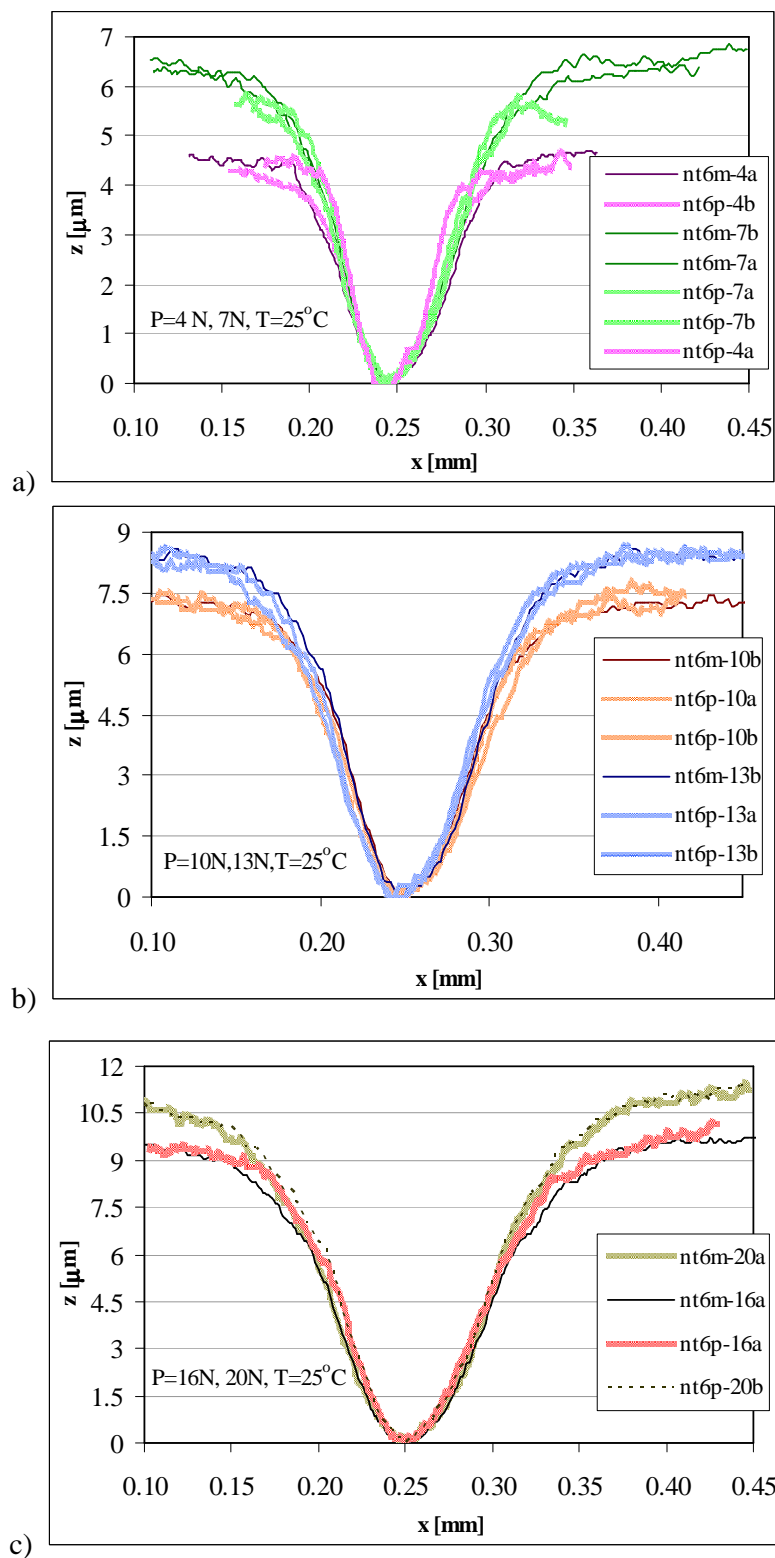


a)

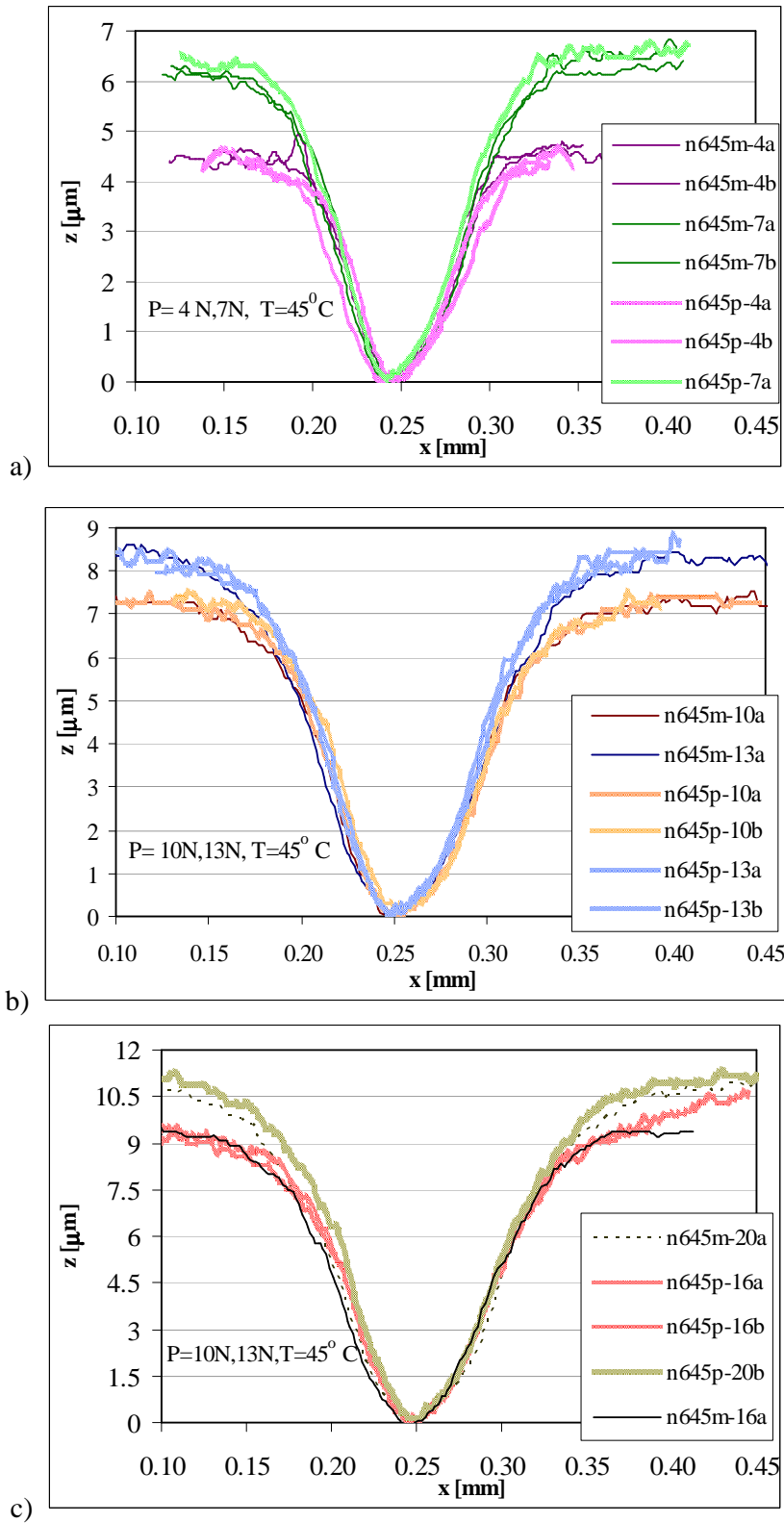


b)

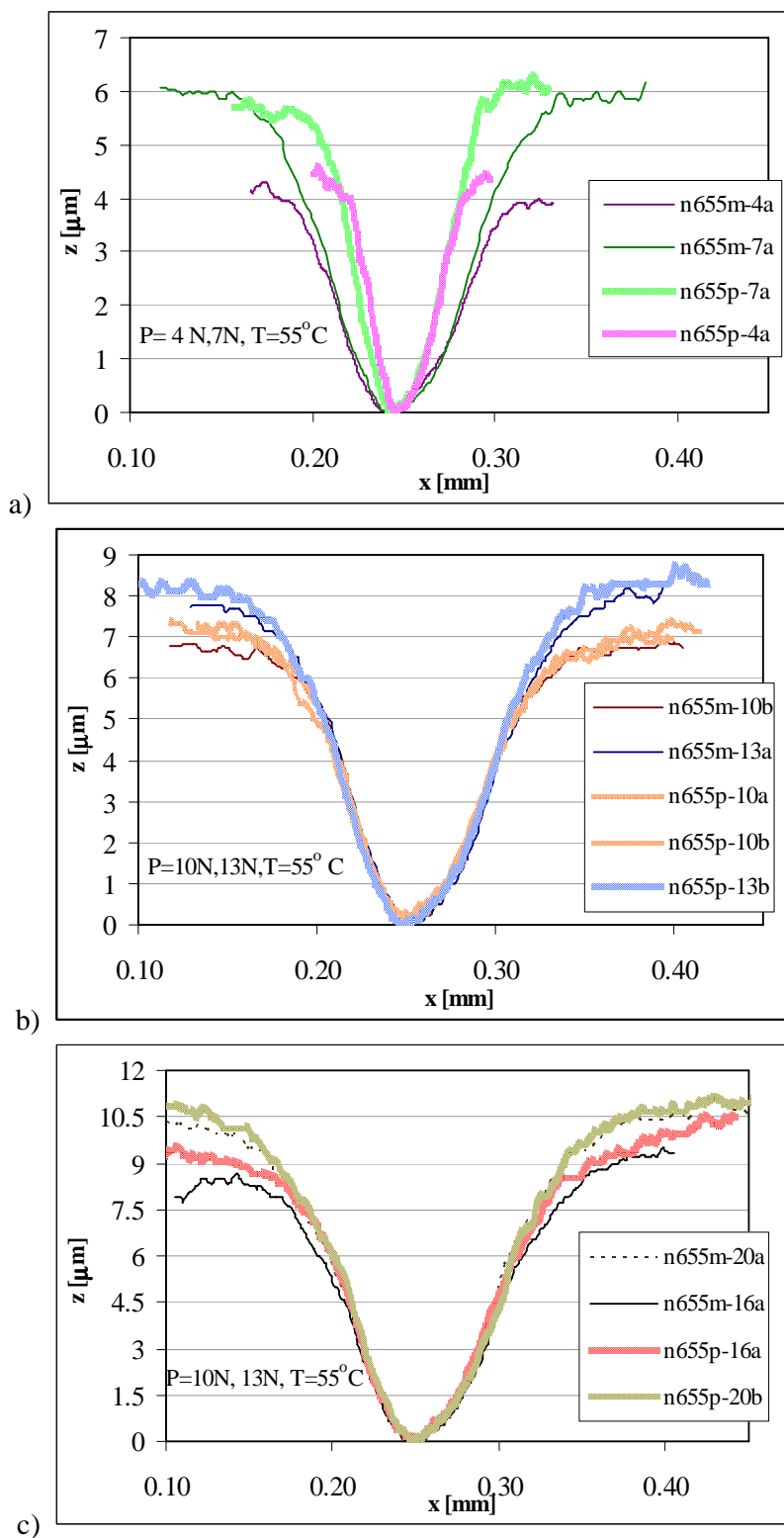
Rys. 54. Odciski trwałe po indentacji (16N) na powierzchni NiTi otrzymane z pomiaru profilometrycznego po ogrzaniu próbki w temperaturze 75°C, a- próbka nieimplantowana, b- próbka implantowana ($1 \times 10^{18} \text{ j/cm}^2$, 65 keV).



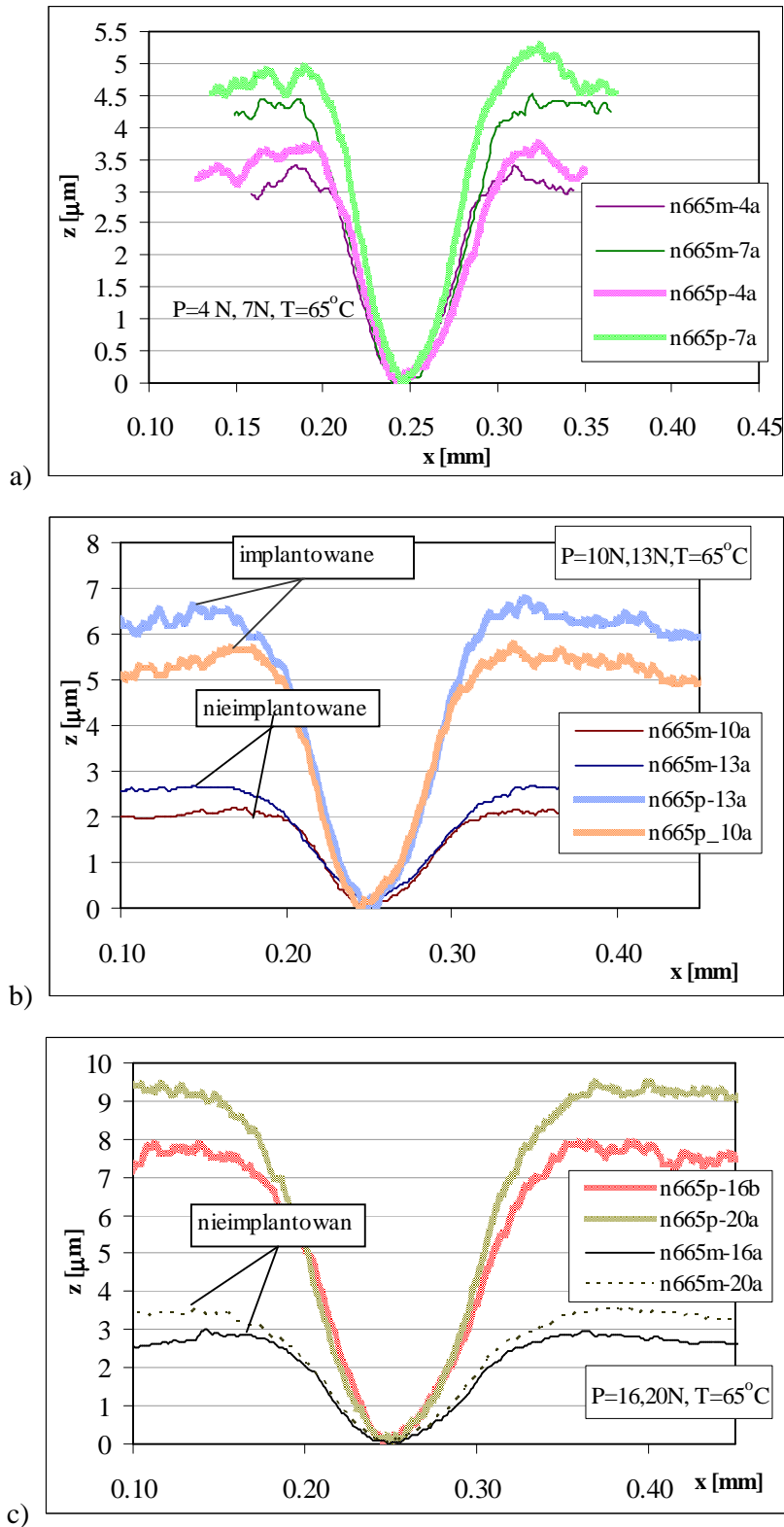
Rys. 55. Profile odcisków trwałych na powierzchni implantowanej i nieimplantowanej dla różnych sił indentacji (temperatura 25°C , p- powierzchnia implantowana ($1 \times 10^{18} \text{ j/cm}^2$, 65 keV), m – nieimplantowana).



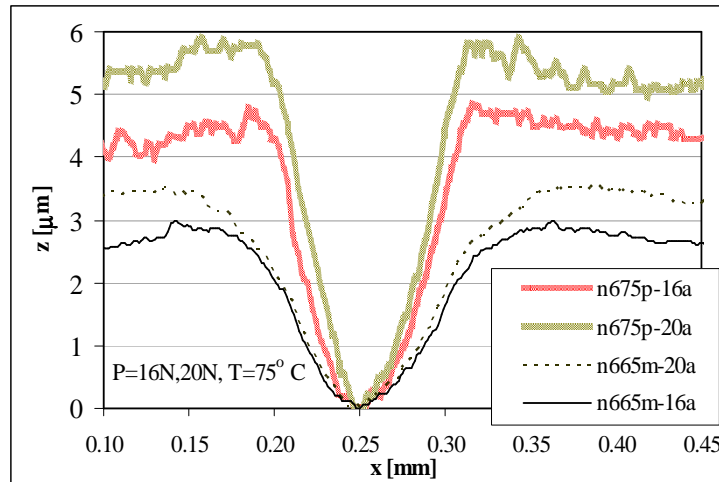
Rys. 56. Profile odcisków trwałych na powierzchni NiTi zmierzone po ogrzaniu próbki w temperaturze 45°C dla różnych sił indentacji (p-dla powierzchni implantowanej ($1 \times 10^{18} \text{ j/cm}^2$, 65keV), m-dla powierzchni nieimplantowanej).



Rys.57. Profile odcisków trwałych na powierzchni NiTi zmierzone po ogrzaniu próbki w temperaturze 55°C dla różnych sił indentacji (p- powierzchnia implantowana $1 \times 10^{18} \text{ j/cm}^2$, 65keV, m- powierzchnia nieimplantowana).



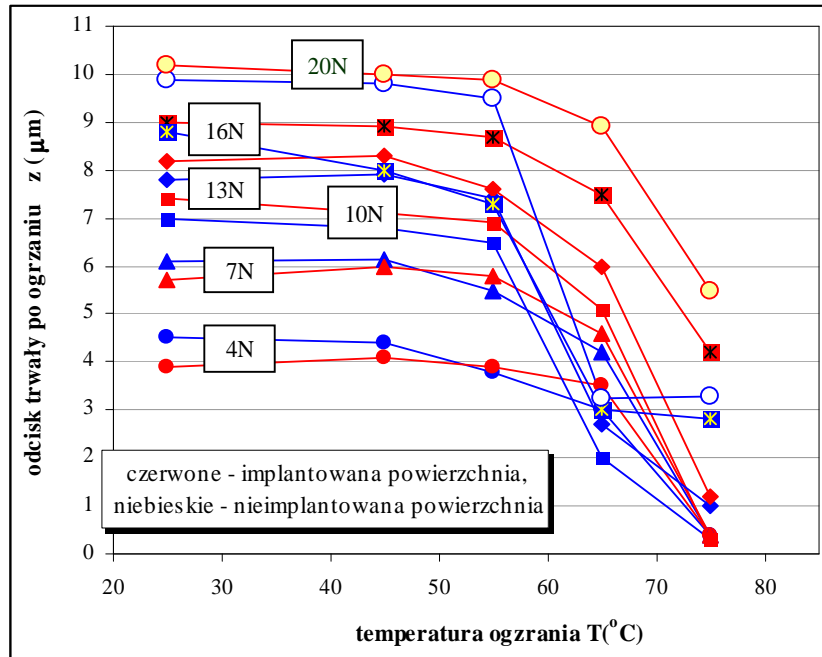
Rys. 58. Profile odcisków trwałych na powierzchni NiTi zmierzone po ogrzaniu próbki w temperaturze 65°C dla różnych sił indentacji (p-dla powierzchni implantowanej ($1 \times 10^{18}\text{ j/cm}^2$, 65 keV), m-dla powierzchni nieimplantowanej).



Rys. 59. Profile odcisków trwałych na powierzchni NiTi zmierzone po ogrzaniu próbki w temperaturze 75°C dla sił indentacji 16N i 20N (p- powierzchnia implantowana $1 \times 10^{18} \text{ j/cm}^2$, 65keV, m- powierzchnia nieimplantowana).

Porównując głębokości odcisków trwałych na implantowanej i nieimplantowanej powierzchni NiTi po kolejnym ogrzewaniu próbki w temperaturach T_j , można zauważyć, że w temperaturach 45°C, 55°C (bliskich temperatury A_s - początku powstawania fazy austenitycznej) niezależnie od siły wgniatania kulki powierzchnia nie wraca do pierwotnego kształtu. Można także zauważyć, że różnica głębokości odcisków trwałych dla implantowanej i nieimplantowanej powierzchni jest nieznaczna i wynosi 0,1-0,8 μm . (rys.56, rys.57 i Tab.8). Natomiast, podwyższenie temperatury ogrzewania T_j próbek do wartości bliskiej A_f (65°C, i szczególnie 75°C) prowadzi do zachodzenia następującego efektu. Jeśli dla mniejszych sił indentacji (4N i 7N) różnica wartości odcisków trwałych między implantowaną i nieimplantowaną powierzchnią po ogrzaniu próbki w temperaturze 65°C wynosi w granicach 0,4-0,5 μm (rys.58, a), to dla większych sił na indenter ta różnica znacznie wzrasta. Na przykład, dla sił 10N i 13N wynosi ona odpowiednio 3,1 μm i 3,3 μm (rys.58, b). Przy większych obciążeniach efekt staje się bardziej widoczny: dla sił 16N i 20N różnica między odciskami trwałymi dla nieimplantowanej i implantowanej powierzchnią wynosi odpowiednio 4,5 μm i 5,7 μm (rys.58, c). Ogrzewanie próbki w temperaturze 75°C doprowadziło do całkowitego zniknięcia odcisków trwałych po indentacji siłą 4N, 7N, 10N i 13N - tak dla nieimplantowanej powierzchni NiTi jak i dla implantowanej. Dlatego na rys.59 i w Tab.8 - dla próbek ogrzanych w temperaturze 75°C, - przedstawiono profile i wartości odcisków trwałych po indentacji siłami tylko 16N i 20N. Różnica między nimi wynosi odpowiednio 1,4 μm i 2,2 μm .

Zmiana głębokości odcisku trwałego dla różnych sił indentacji po ogrzewaniu w temperaturach T_j implantowanych i nieimplantowanych próbek podana jest na rys.60. Jak widać z rysunku i jak było pokazano wyżej – dla mniejszych sił indentacji (4N i 7N) odcisk trwały (po ogrzewaniu w poszczególnych temperaturach T_j) na powierzchni implantowanej jest generalnie płytszy w porównaniu z powierzchnią nieimplantowaną. Natomiast, dla większych sił indentacji - 10N, 13N, 16N i 20N głębokość odcisku na powierzchni implantowanej jest większa w stosunku do nieimplantowanej.



Rys. 60. Zmiana profilometrycznie mierzonej głębokości odcisku trwałego (po ogrzaniu) w funkcji temperatury ogrzania (powrotu) dla różnych sił indentacji próbki nieimplantowanej (linia niebieska) i implantowanej $1 \times 10^{18} \text{ j/cm}^2$, 65keV powierzchni NiTi.

Właściwa interpretacja i analiza wyników indentacji powierzchni przed i po napromieniowaniu wiązką azotu materiałów, posiadających właściwości pamięci kształtu, jest skomplikowanym i złożonym zadaniem z powodu wielu możliwych deformacji materiału. W zależności od temperatury i poziomu przyłożonych naprężeń podczas prób indentacji, stop NiTi może ulegać deformacji sprężystej albo niesprężystej z możliwością występowania różnych mechanizmów przemian fazowej. Należy zwrócić uwagę na to, że próba indentacji powierzchni z warstwa implantowaną (~300nm) obejmuje obszar kompozytu „warstwa implantowana + rdzeń” materiału. Dlatego „reakcja” materiału próbki NiTi na obciążenie podczas indentacji jak również na zmiany temperatur podczas ogrzewania (powrotu odcisków trwałych do poprzedniego kształtu –

wyrównania) stanowi zarówno „reakcję” warstwy jak i podłoża NiTi. Stąd, istotnym jest przeprowadzenie dalszych badań warstw implantowanych z wykorzystaniem nano-indentacji, co umożliwi otrzymanie krzywych siła-zagłębienie z indentów (zagłębień) nie przekraczających grubości warstwy modyfikowanej.

Z analizy wyników badań **lokalnego EPK** dla implantowanego i nieimplantowanego stopu NiTi, można wyciągnąć następujące wnioski:

- Dla powrotu do poprzedniego kształtu (wyrównania) odcisku trwałego na powierzchni implantowanej wymagana jest wyższa temperatura niż dla powierzchni nieimplantowanej, co świadczy o zmianie zakresu temperatur charakterystycznych po implantacji jonowej. Jednak między tym wynikiem a wynikami testu DSC (podrozdział **4.3.2.1**) korelacja jest pośrednia, gdyż w przypadku testu lokalnego EPK grubość uplastycznionej poprzez indentację strefy podpowierzchniowej wynosi około 100 μm (dziesięciokrotnie większej od głębokości odcisku (indenta), a w badaniach DSC kompozyt „warstwa+rdzeń” wynosi blisko ~500 μm .
- Brak powrotu do pierwotnego kształtu odcisków trwałych po nagrzewaniu przy indentacji większymi siłami dla powierzchni implantowanej może zarówno świadczyć o uplastycznieniu powierzchni jak też o tym, że indentacja prowadzi do występowania przemiany (w warunkach temperatury pokojowej jest to przemiana typu R-B19', potwierdzeniem tego są badania DSC, przedstawione w **4.3.2.1**).
- Przy mniejszych obciążeniach na wgłębnik (4N i 7N) próbka implantowana wykazuje mniejszą podatność niż nieimplantowana. Natomiast, powiększenie siły obciążenia, a szczególnie do 16N i 20N ujawnia większą podatności implantowanego materiału NiTi podczas indentacji (rys.52, d). Może to wynikać zarówno z : lokalnej przemiany fazowej typu R-B19' (czyli fazy R- w bardziej podatny martenzyt), czy reorientacji martenzytu ewentualna ob. R-fazy w mat. wyjściowym.

Dlatego można wnioskować, że test wgniatania wgłębnika kulistego w powierzchnie może posłużyć dla zidentyfikowania warstwy wierzchniej. W dodatku potwierdzono, że stop NiTi jest bardzo wrażliwy na obciążenia, szczególnie w zakresie temperatur bliskich temperaturom charakterystycznym.

W celu zapewnienia jednorodności fazowej należy konsekwentnie dotrzymywać się warunków temperaturowych podczas przeprowadzenia eksperymentu.

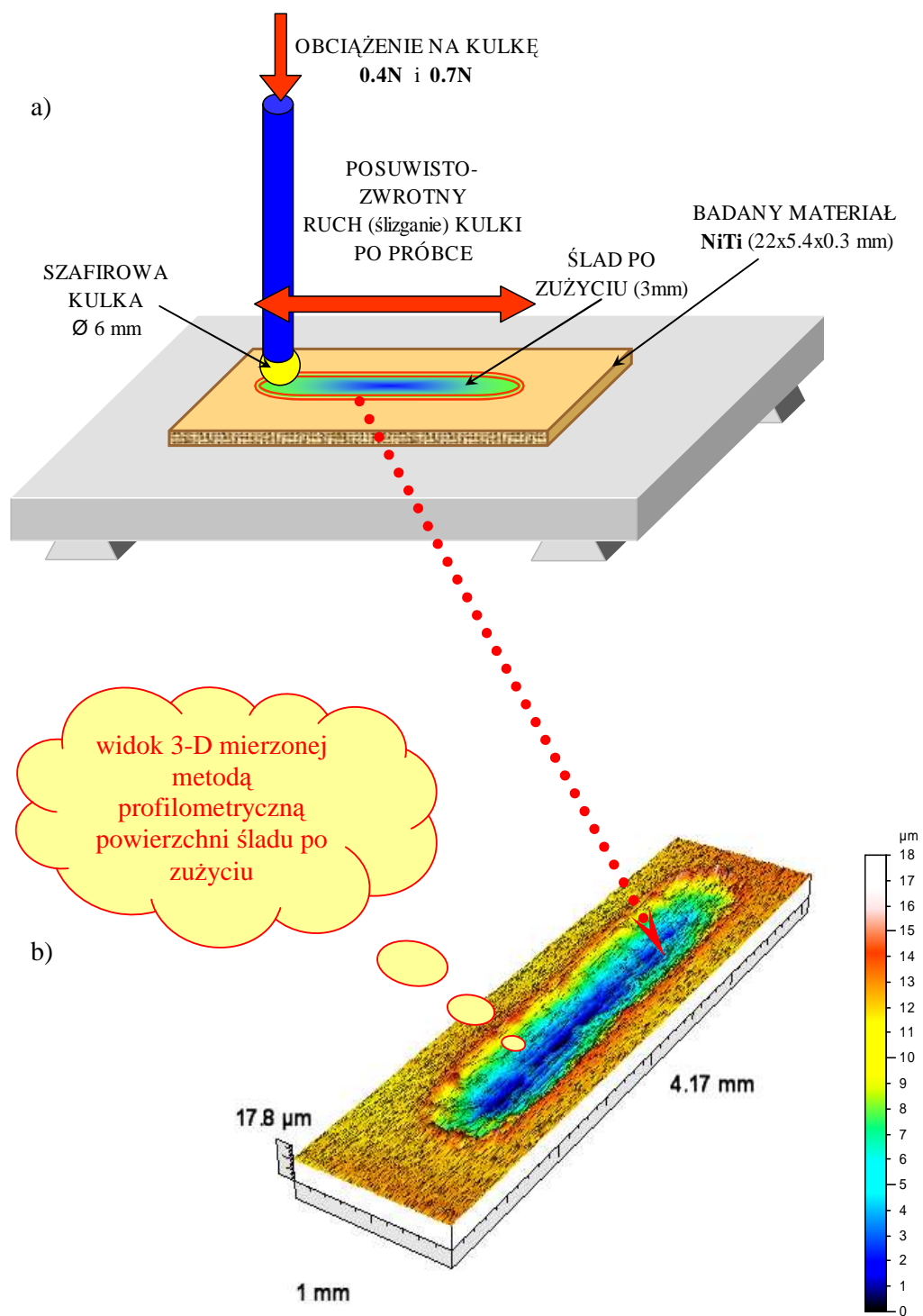
4.3.3. Badanie wpływu implantacji jonowej azotem na zużycie materiału NiTi w stanie martenzytycznym.

Problem podwyższenia odporności na zużycie intensywnie jest badany w wielu ośrodkach naukowych. Większość prac, poświęconych korzystnemu wpływowi implantacji jonowej na własności tribologiczne, dotyczy różnych gatunków stali, Ti i jego stopów [60], [61]. Implantowane materiały charakteryzują się mniejszym zużyciem, zmniejszoną skłonnością do zatarcia, a także zmianami współczynnika tarcia. Najczęściej do polepszenia własności tribologicznych stosowane są jony lekkie (azot, bor, węgiel), jony gazów obojętnych, a także ich kombinacje.

W ostatnich latach pojawiło się zaledwie kilka prac, poświęconych badaniom antyzużyciowych warstw na podłożu NiTi wytworzonych różnymi metodami obróbki powierzchni. Wymienione w rozdziale 3.6. prace przedstawiają wyniki stosowania implantacji jonowej w celu podwyższenia odporności na zużycie stopów z pamięcią kształtu.

Niniejsza praca obejmuje również badania wpływu implantacji jonowej azotem na zużycie materiału z pamięcią kształtu. Stosowano równoatomowy stop NiTi (Nitinol, Shape Memory Corporation, Japan) w fazie martenzytycznej (**Seria 1**). Próbki o rozmiarach 22x5,4x0,3 mm wyżarzano 30 min w piecu próżniowym w temperaturze 583 K, a następnie płukano w roztworze 10% NClO_4 +90% CH_3COOH . Implantację jonową przeprowadzono na opisanym w rozdziale 4.2.2. półprzemysłowym implanterze jonów IMJON (IPPT PAN) dawkami $D1*(1 \times 10^{17} \text{ j/cm}^2)$ i $D2*(2 \times 10^{18} \text{ j/cm}^2)$ przy stosowaniu energii jonów 50-65 keV.

Odporność na zużycie przez tarcie badano na skonstruowanym w Pracowni Warstwy Wierzchniej, IPPT urządzeniu (tribo-tester), gdzie obciążona szafirowa kulka o średnicy **6 mm** ruchem posuwisto-zwrotnym ślizga się bez smarowania po powierzchni badanego materiału w ciągu zadanego czasu (rys.61, a). W literaturze taki test nazywa się „dry-sliding-reciprocating wear test”. To odpowiada pewnej ustalonej ilości cykli. Droga tarcia pokonana podczas testu jest proporcjonalna do czasu tarcia lub ilości cykli.

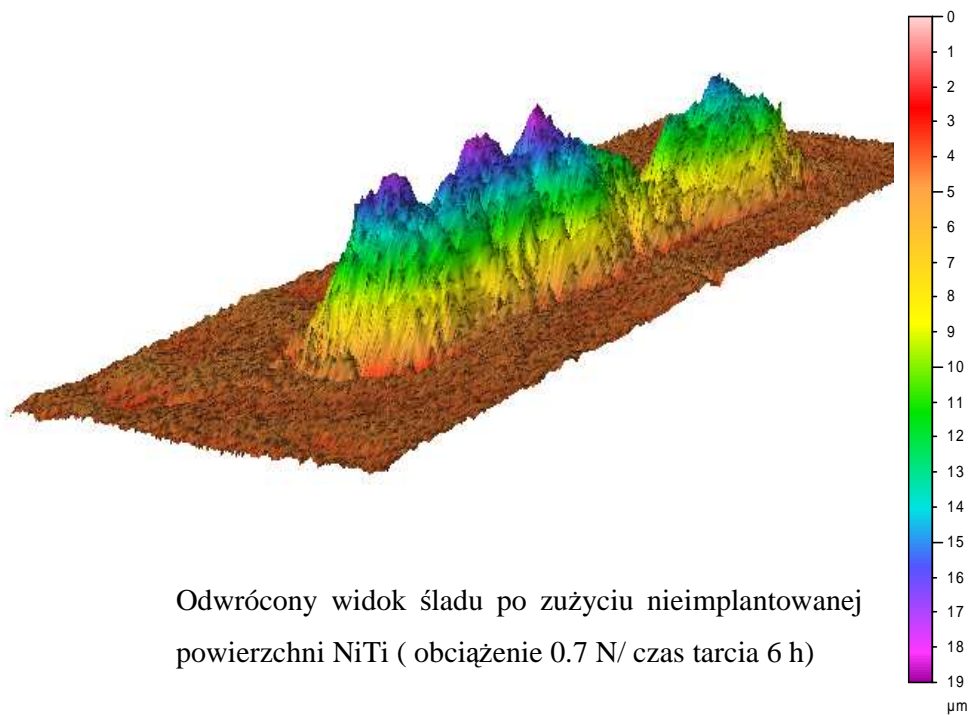
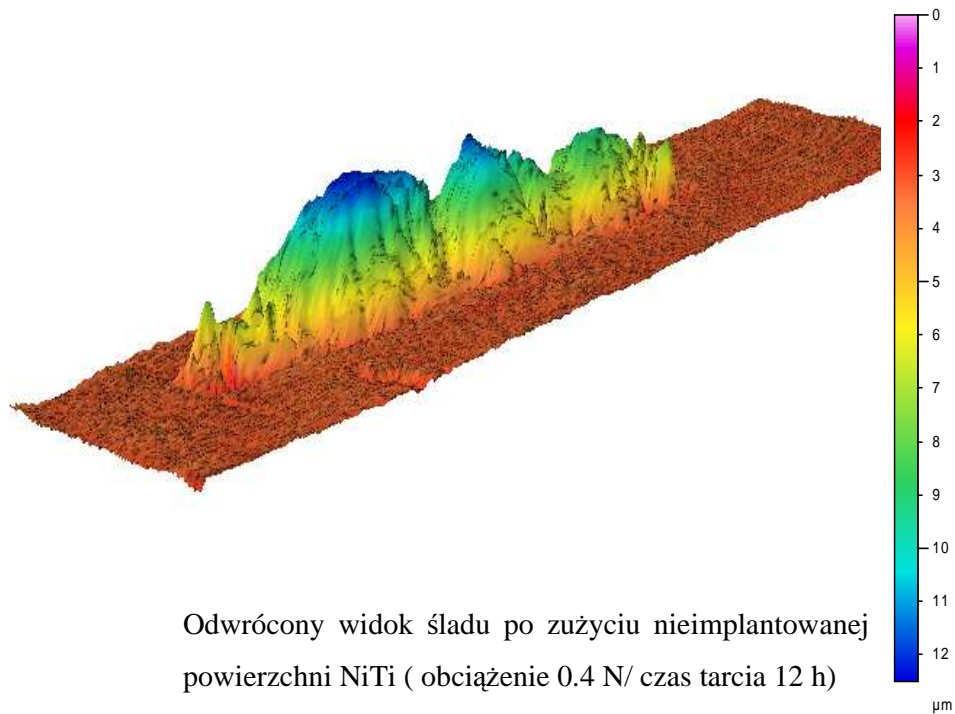


Rys. 61. Schemat urządzenia do testu zużycia i graficzna ilustracja wyznaczenia objętości ubytku materiału NiTi podczas „dry-sliding” testu.

W badaniach zużycia stosowano obciążenie na kulkę **0.4 N** i **0.70 N**, a amplituda posuwisto-zwrotnego ruchu kulki – to **3 mm**. Badano odporność na zużycie nieimplantowanego i implantowanego (dawki $D1^*$ i $D2^*$) stopu NiTi w ciągu następujących czasów tarcia: **1h, 3h, 6h i 12h**.

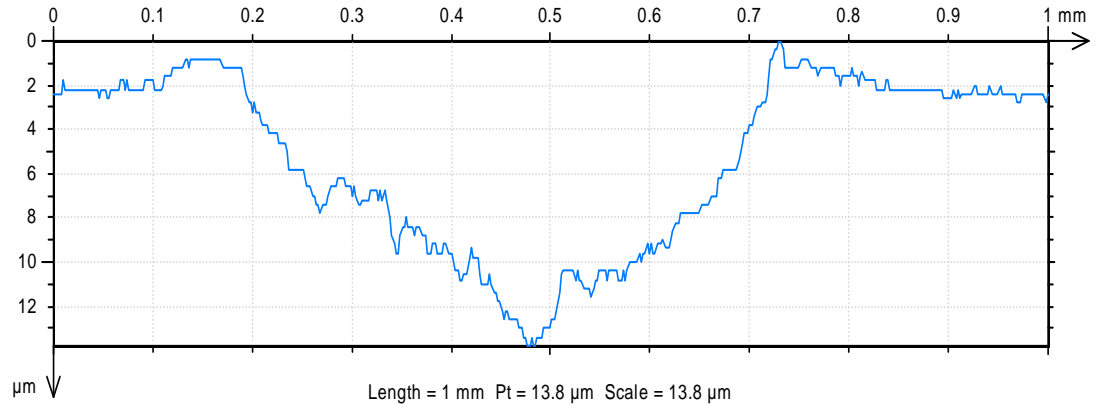
Dla uzyskania powtarzalności wyników każdą próbę (dla każdego obciążenia i każdego czasu tarcia) na nieimplantowanych i implantowanych próbkach powtarzano od trzech do pięciu razy. Po ślizganiu obciążonej kulki, na powierzchni powstaje swoisty ślad po zużyciu (worn track) w postaci bruzdy. Głębokość tej bruzdy świadczy o tym czy przy stosowanej drodze tarcia i obciążeniu występuje słabe czy też silne zużycie materiału. W przedstawionych badaniach miarą zużycia jest objętość bruzdy.

W pracy wykorzystano profilometryczny pomiar (opisany w rozdziale **4.2.5**) powstałych po zużyciu rowków, co pozwoliło na porównanie morfologii powierzchni śladów po zużyciu na próbkach nieimplantowanych i implantowanych. Otrzymano mapy mierzonych powierzchni. Za pomocą specjalistycznego programu Hommel Map Expert uzyskano graficzną ilustrację 3-D mierzonych śladów po zużyciu na powierzchni NiTi (rys.61, b), a także ich odwrócony widok, pozwalający obserwować „dno” wyżłobionych rowków podczas zużycia (rys.62).

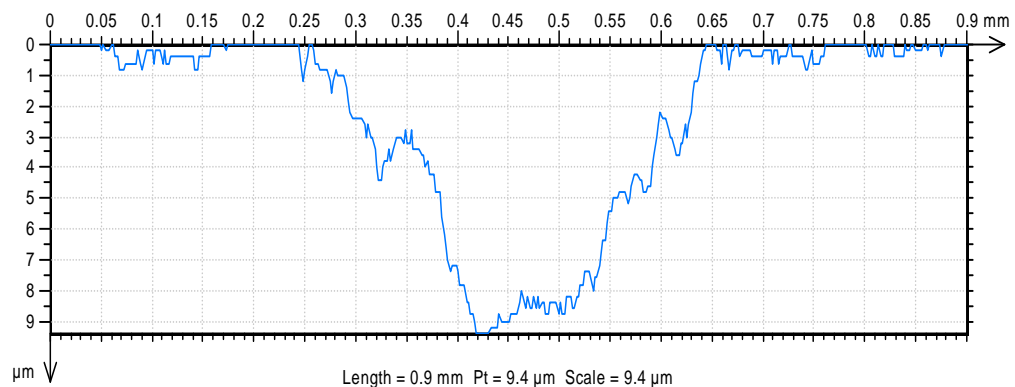


Rys. 62. Przykłady śladów zużycia na stopie NiTi

Rys. 63 przedstawia kształt profili przekroju poprzecznego śladów po zużyciu (czas testu 12 h) powierzchni nieimplantowanej i implantowanej przy obciążeniu 0.7 N. Dla powierzchni nieimplantowanej (rys.63, a) profil jest znacznie szerszy i głębszy niż dla powierzchni po implantacji jonowej dawką $2 \times 10^{18} \text{ j/cm}^2$ (rys.63, b). Średnia głębokość śladów po zużyciu (0.7 N/12h) implantowanych $D2^*$ próbek jest mniejsza i wynosi około 9 μm niż powierzchni nieimplantowanej, gdzie głębokość wynosi około 12 μm przy tych parametrach obciążenia.



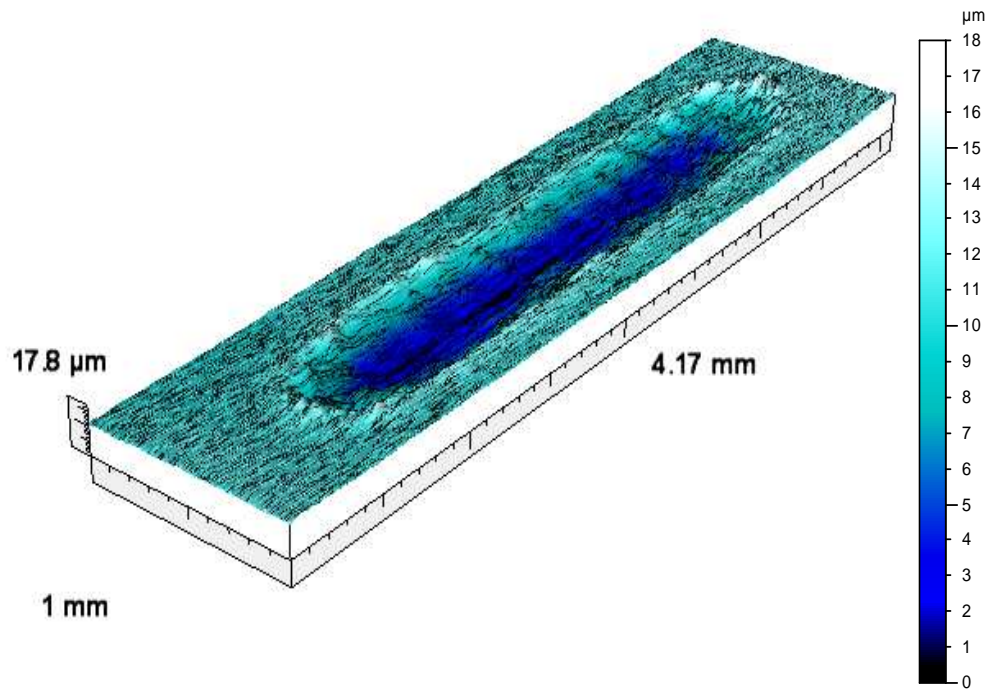
a)



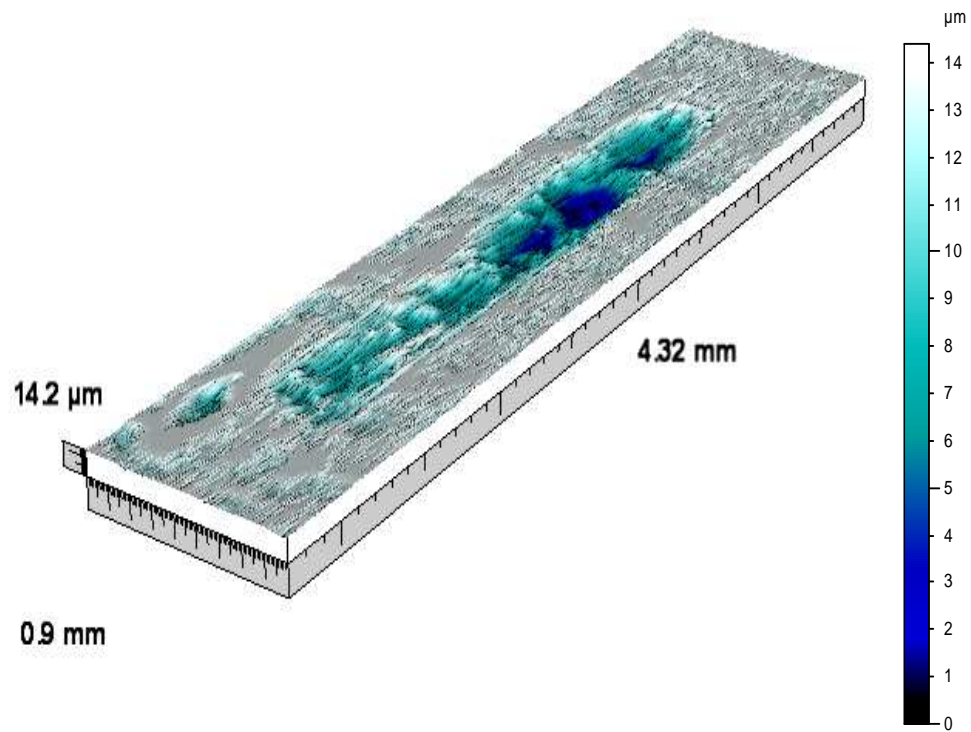
b)

Rys. 63. Profile przekroju poprzecznego śladów po zużyciu w ciągu 12h przy obciążeniu 0.7N na nieimplantowanej (a) i implantowanej $D2^*=2 \times 10^{18} \text{ j/cm}^2$ (b) powierzchni NiTi.

Dla wszystkich stosowanych w teście na zużycie obciążeń i czasów tarcia głębokość śladów po zużyciu dla materiału implantowanego zarówno dawka $D1^*$ jak i dawka $D2^*$ była mniejsza niż dla materiału nieimplantowanego. Ogólnie, przykład porównania widoków 3-D rowków po zużyciu na implantowanych i nieimplantowanych powierzchniach NiTi przedstawiony jest na rys.64.



a)



b)

Rys. 64. Widok 3-D śladu po zużyciu na nieimplantowanej (a) i implantowanej $D2^*=2 \times 10^{18} \text{ j/cm}^2$ (b) powierzchni NiTi .w ciągu 12h przy obciążeniu 0.7N.

Oceny objętości ubytku materiału jako miary zużycia dokonano korzystając z pomiaru profilometrycznego. Wykonano szereg specjalistycznych operacji stosując program HommelMap Expert, będący w wyposażeniu profilometru :

- Sztynny obrót zmierzonego obszaru tak, aby zmierzona powierzchnia (z wyłączeniem śladu po zużyciu) była równoległa do powierzchni poza śladem zużycia,- będzie to płaszczyzna odniesienia.
- Odwrócenie zmierzonego obszaru poprzez symetryczne odbicie względem płaszczyzny poziomej (x;y). Po tym zabiegu rowek po zużyciu jest reprezentowany przez wzniesienie na powierzchni.
- Przecięcie zmierzonego obszaru na poziomie powierzchni poza śladem zużycia płaszczyzną równoległą do płaszczyzny odniesienia
- Obliczenie objętości materiału wzniesienia , znajdującego się powyżej przecięcia.

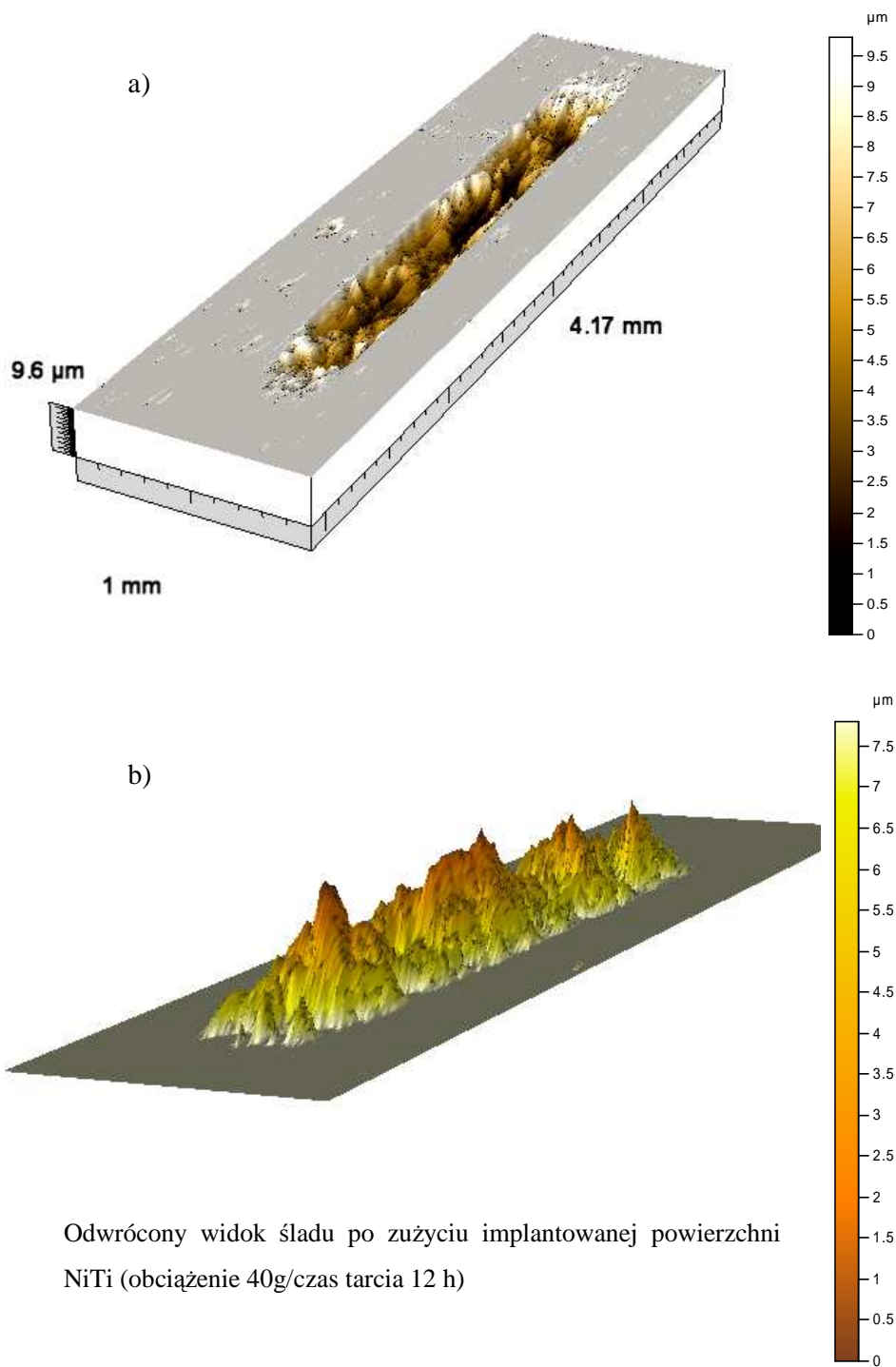
Idea procedury wyłonienia obszaru materiału zużytego pokazana na rys.65 [65]. W ten sposób wyznaczano ubytek materiału podczas testu na zużycie wszystkich badanych próbek. Wykresy na rys.66 prezentują wyniki badań zmian odporności na zużycie stopu NiTi przed i po implantacji jonowej azotem.

Próbki z warstwą wierzchnią, modyfikowaną za pomocą implantacji jonowej wykazywały większą odporność na zużycie w porównaniu z materiałem bez warstwy modyfikowanej jonowo.

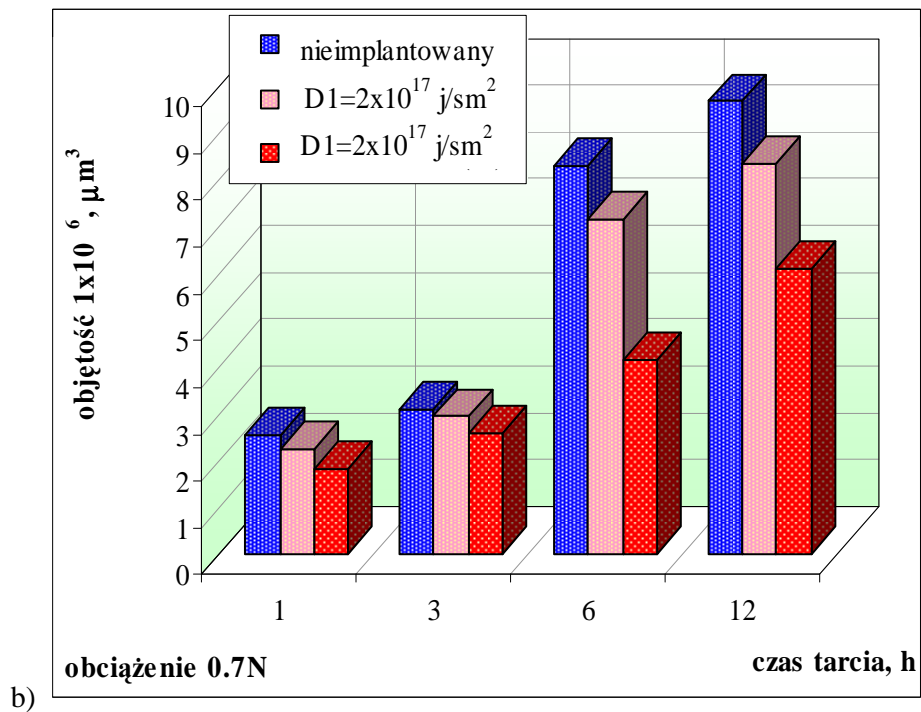
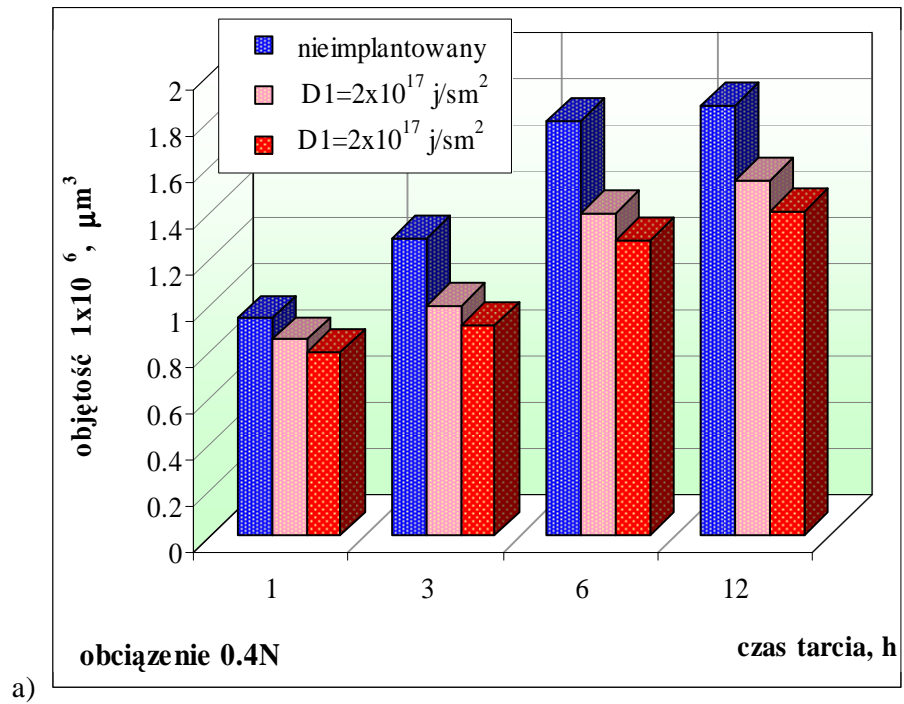
Zużycie materiału NiTi przed i po implantacji jonowej ($DI^*=1 \times 10^{17}$ j/cm² i $D2^*=2 \times 10^{18}$ j/cm², 50-65 keV) podczas „dry-sliding” testu względem czasu tarcia dla obciążeń 0.4N i 0.7N ilustruje rys.66.

Dla obydwu obciążeń (**0.4N** i **0.70N**) i wszystkich czasów tarcia stosowanych w badaniach (**1h**, **3h**, **6h** i **12h**) objętość zużytego materiału próbek implantowanych zarówno dawką DI^* jak i dawką $D2^*$ była mniejsza niż dla materiału nieimplantowanego .

W przypadku obciążenia 0.4N (rys.66, a) większa dawka implantacji $D2^*$ spowodowała powiększenie odporności na zużycie nie tylko w stosunku do próbek nieimplantowanych, ale również do implantowanych mniejszą dawką DI^* . Po 1h czasu tarcia kulki wpływ powiększenia dawki od DI^* do $D2^*$ implantacji jest nieznaczny. Istotną różnicę zużytej objętości nieimplantowanej i implantowanej (DI^* , $D2^*$) próbki obserwujemy natomiast dla czasu tarcia 3h, 6h i 12h. Jak widać z rys.66, b - w przypadku obciążenia 0.7N na kulkę powiększenie odporności na zużycie implantowanych dawką $D2^*$ próbek NiTi zaobserwowano nie tylko w stosunku do próbek nieimplantowanych, ale również implantowanych mniejszą dawką DI^* .



Rys. 65. Idea procedury wyłonienia obszaru materiału zużytego dla implantowanej powierzchni : a) obciążenie 0.7N/czas tarcia 6h ; b) obciążenie 0.4N/czas tarcia 12 h



Rys. 66. Zużycie materiału NiTi przed i po implantacji jonowej ($DI^*=1 \times 10^{17} \text{ j/cm}^2$ i $D2^*=2 \times 10^{18} \text{ j/cm}^2$, 50-65 keV) podczas „dry-sliding” testu względem czasu tarcia ; a)-dla obciążenia 0.4N; b) – dla obciążenia 0.7N.

W dodatku - zużycie materiału po implantacji dawka $D2^*$ w ciągu 6 h trwania testu jest dwukrotnie mniejsze niż materiału nieimplantowanego. Ogólnie, dla wszystkich stosowanych czasów tarcia odporność na zużycie implantowanych dawką $D2^*$ próbek jest większe niż dawką $D1^*$.

Wszystkie wyniki eksperymentalnych badań odporność na zużycie materiału NiTi (**Seria 1**) przed i po implantacji jonowej azotem ($D1^*=1 \times 10^{17} \text{ j/cm}^2$ i $D2^*=2 \times 10^{18} \text{ j/cm}^2$, 50-65 keV) zebrane są w Tab. 9. Wyniki te są zgodne z wnioskami, przedstawionymi w rozdziale **4.3.1**. „Wybrane własności warstw modyfikowanych jonowo na NiTi”. Zwiększenie odporności na zużycie stopu NiTi, spowodowane implantacją jonową może wynikać z następujących przyczyn :

1) implantacja jonowa powoduje zmianę mikrostruktury w obszarach przypowierzchniowych, jak również powstanie nowych faz i związków chemicznych

p.4.3.1

2) w wyniku wprowadzenia jonów azotu dawek rzędu $1 \times 10^{17} \text{ j/cm}^2 \sim 1-3 \times 10^{18} \text{ j/cm}^2$ (jak $D1^*$ i $D2^*$) następuje wzrost twardości strefy przypowierzchniowej (dla dawki $\sim 1 \times 10^{17} \text{ j/cm}^2$ $Hv_{0,01}=3,62 \text{ GPa}$; dla dawki $1 \times 10^{18} \text{ j/cm}^2$ $Hv_{0,01}=4,82 \text{ GPa}$, a dla nieimplantowanego $Hv_{0,01}=2,22 \text{ GPa}$, (badania mikrotwardości zamieszczone będą w **p.4.3.5**) w wyniku powstawania wtrąceń twardych – azotków TiN, (wyniki analizy rentgenowskiej - patrz **p.4.3.1**)

3) obecność węgla i tlenu (z analizy AES, patrz **p.4.3.1**.) powoduje wytwarzanie swoistej „warstwy smaru”, która istotnie przyczynia się do zmniejszenia zużycia

Tab. 9. Objętości zużytego materiału NiTi przed i po implantacji jonowej.

Czas tarcia, h	Zużycie ($10^6 \mu\text{m}^3$), przy obciążeniu 0.4N			Zużycie ($10^6 \mu\text{m}^3$), przy obciążeniu 0.7N		
	bez obróbki	$D1^*=1 \times 10^{17} \text{ j/cm}^2$	$D2^*=2 \times 10^{18} \text{ j/cm}^2$	bez obróbki	$D1^*=1 \times 10^{17} \text{ j/cm}^2$	$D2^*=2 \times 10^{18} \text{ j/cm}^2$
1	0,93	0,84	0,79	2,54	2,2	1,83
3	1,2	0,93	0,9	3,17	2,94	2,60
6	1,79	1,38	1,38	8,30	7,1	4,17
12	1,85	1,53	1,41	9,67	8,35	6,09

4.3.4. Wpływ implantacji jonowej azotem na zjawisko pseudosprężystości stopu NiTi w stanie austenitycznym.

W tym rozdziale podjęto próby określenia wpływu implantacji jonowej azotem na zjawisko pseudosprężystości stopu NiTi. Badania opisano korzystając z wyników uzyskanych z testu DSC na próbkach NiTi przed i po implantacji jonowej oraz testu wgniatania węglownika kulistego podczas mikro-indentacji w powierzchnie NiTi przed i po implantacji jonowej, a także jednoosiowego rozciągania materiału NiTi implantowanego i nieimplantowanego.

4.3.4.1. Zmiana temperatur charakterystycznych stopu NiTi po implantacji jonowej azotem.

Wyznaczanie temperatur charakterystycznych dla stopu NiTi **Serii 2** przeprowadzono metodą kalometrii różnicowej (DSC, Pyris-1, IPPT PAN). Pomiar był prowadzony w zakresie temperatur od -60°C do $+100^{\circ}\text{C}$, z prędkością chłodzenia-grzania $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$. Wyjściowy materiał NiTi (wyżarzony w piecu próżniowym $300^{\circ}\text{C}/1\text{h}$) oznaczono jako „virgin”. Stwierdzono następujące temperatury charakterystyczne dla wyjściowego materiału („virgin”) NiTi : $M_s=15,9^{\circ}\text{C}$, $M_f=-1,6^{\circ}\text{C}$, $A_s\sim 0^{\circ}\text{C}$, $A_f=19,5^{\circ}\text{C}$ – rys.69.

Przeprowadzono implantację jonową próbek NiTi **Serii 2** (austenit) azotem z następującymi parametrami dawki jonów:

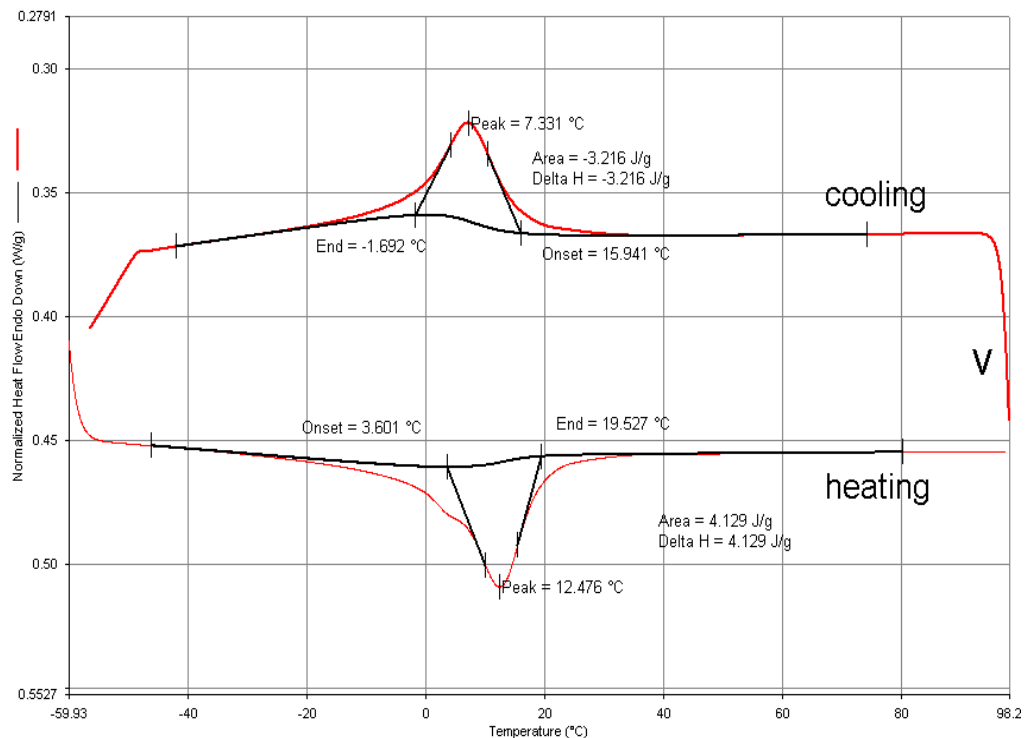
$$\begin{aligned} D1 &= 1 \times 10^{17} \text{ j/cm}^2, D2 = 5 \times 10^{17} \text{ j/cm}^2, \\ D3 &= 1,5 \times 10^{18} \text{ j/cm}^2, D4 = 3 \times 10^{18} \text{ j/cm}^2, \\ &\text{przy energii implantacji } 50 \text{ keV.} \end{aligned}$$

Wyniki pomiarów temperatur charakterystycznych dla implantowanych próbek podano na rys.70. Jak widać z rys.70 - po implantacji jonowej wszystkie temperatury charakterystyczne (M_s , M_f , A_s , A_f) przesunęły się w stronę wyższych wartości (dla dawek D1 i D2). Natomiast po implantacji wyższą niż D1 i D2 dawką D3= $1,5 \times 10^{18} \text{ j/cm}^2$ nieco obniżyły się, ale także są wyższe w stosunku do temperatur charakterystycznych dla materiału wyjściowego „virgin” (rys.69, rys.70) Analizując krzywe DSC można zauważyć, że tak przy chłodzeniu jak i przy grzaniu dla próbki „virgin”, a także implantowanej dawką D1 próbki NiTi występują pojedyncze, dobrze odseparowane piki przemian. Wartości temperatur charakterystycznych początku i końca przemian zarówno

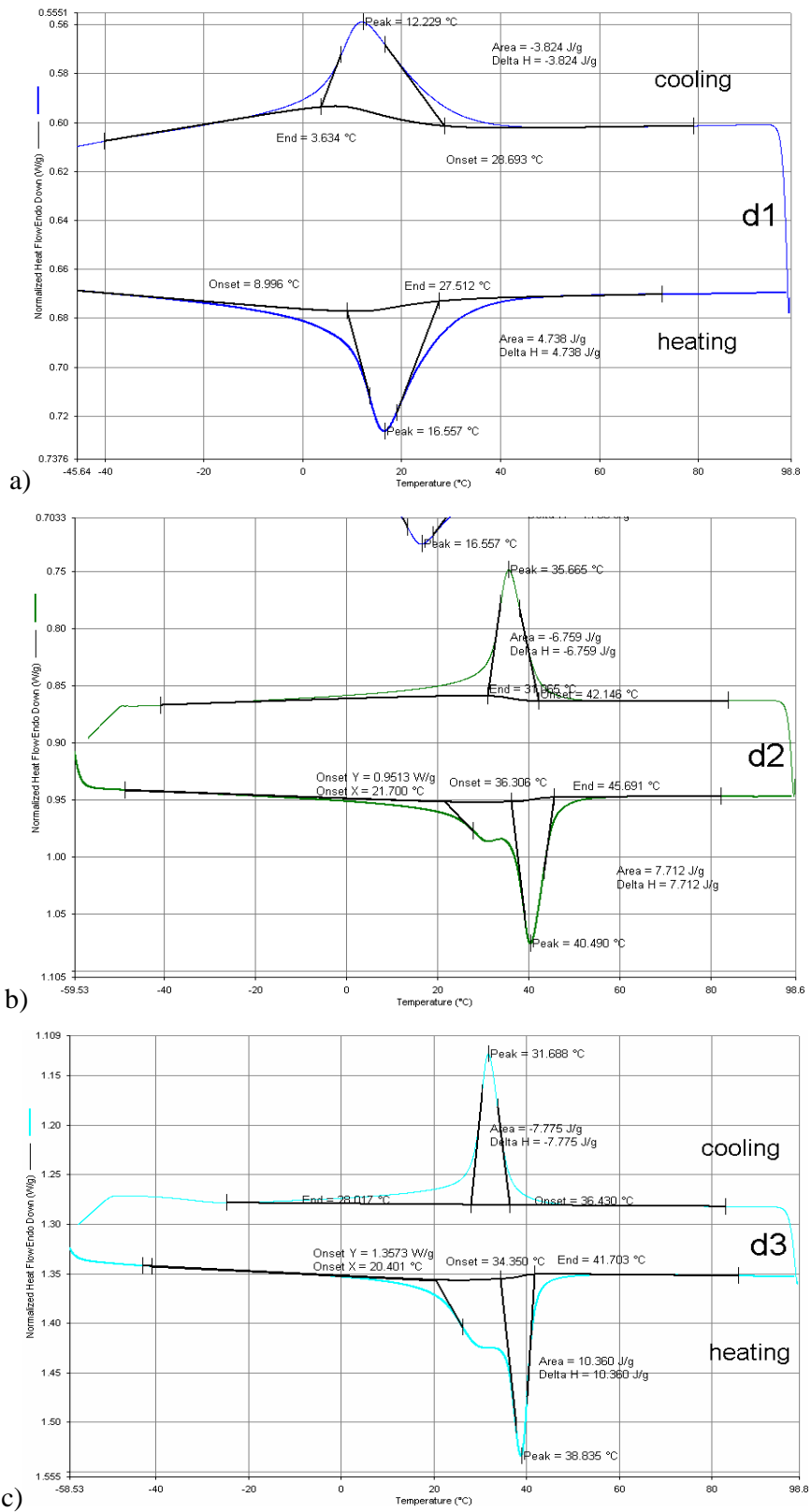
podczas chłodzenia jak i zgrania świadczą o szerokim zakresie temperatur przemian fazowych.

Natomiast dla próbek implantowanych dawkami D2 i D3 podczas grzania pojawia się drugi częściowo odseparowany pik (rys.70). Świadczy to o spowodowanej jonową implantacją dawkami D2 i D3 zmianie sekwencji zachodzenia przemian fazowych podczas grzania, w porównaniu do próbek wyjściowych jak również implantowanych najniższą dawką D1. Jak widać z rys.70 dla materiału NiTi wyjściowego – „virgin” i implantowanego niską dawką D1 przemiany fazowe zachodzą w sekwencji A→M (przy chłodzeniu) i według schematu M→A w drodze powrotnej (przy grzaniu). Ogólnie występuje schemat M↔A.

Jednakże, w przypadku dawek D2 i D3, podczas chłodzenia zachodzi przemiana fazowa typu A→M, a podczas grzania dla obu dawek implantacji D2 i D3 próbki NiTi wykazywały sekwencje zachodzenia przemian fazowych typu M→R, R→A. Dodatkowo, słabo odseparowany pik sprawia, że określenie temperatur końca M→R i początku R→A jest trudne.

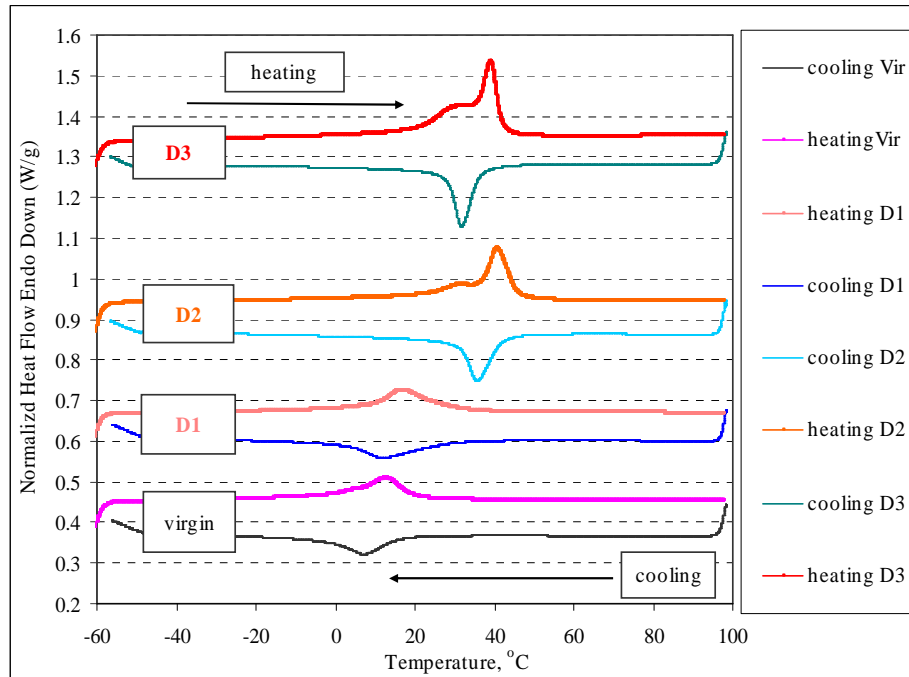


Rys. 69. Krzywe DSC wyjściowego („virgin”) materiału NiTi (**Seria 2**).

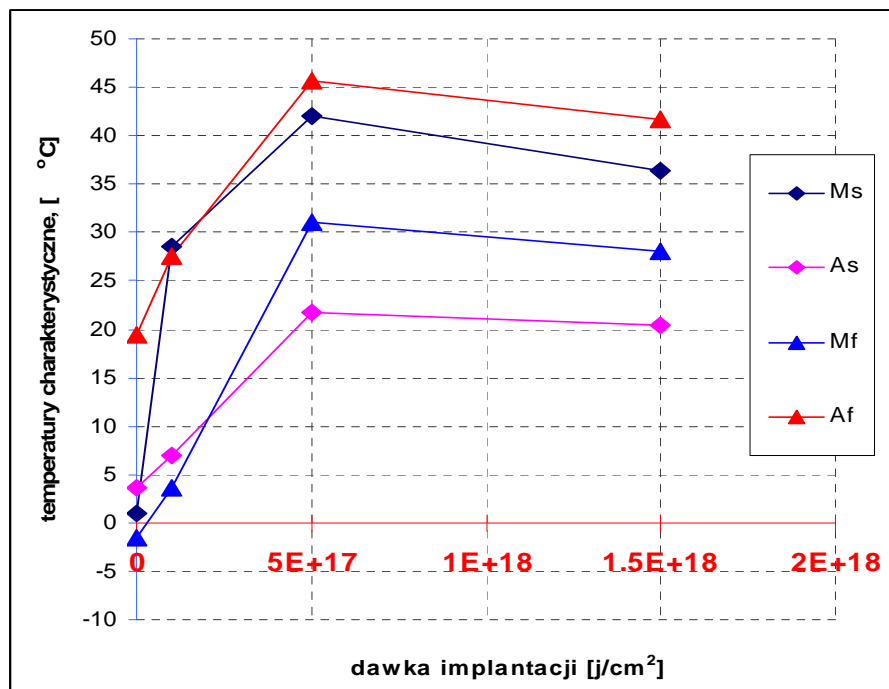


Rys. 70. Kalorymetryczne krzywe temperatur charakterystycznych dla stopu NITI (austenit) implantowanego azotem a)-D1= $1 \times 10^{17} \text{ j/cm}^2$; b)-D2= $5 \times 10^{17} \text{ j/cm}^2$; c)-D3= $1,5 \times 10^{18} \text{ j/cm}^2$.

Zbór wszystkich krzywych DSC dla materiału wyjściowego „virgin” stopu NiTi **Serii 2** (AUSTENIT) implantowanych dawkami D1, D2, D3 próbek podano na rys.71.



Rys. 71. Krzywe DSC dla implantowanych $D1=1 \times 10^{17} \text{ j/cm}^2$, $D2=5 \times 10^{17} \text{ j/cm}^2$, $D3=1,5 \times 10^{18} \text{ j/cm}^2$ próbek NiTi (**Seria2**)



Rys. 72. Wpływ stosowanych dawek implantacji na temperatury charakterystyczne stopu NiTi (**Seria 2-AUSTENIT**)

4.3.4.2. Wpływ implantacji jonowej azotem na przebieg krzywych rozciągania materiału NiTi

W stopach z odwracalną przemianą martenzytyczną (w tym NiTi) indukowaną zewnętrznymi naprężeniami obserwowane jest zjawisko pseudosprężystości. Jak wiadomo, polega na całkowitym zaniku odkształcenia (o wielkości od kilku do kilkunastu procent) po zdjęciu obciążenia. Występuje w temperaturze wyższej niż A_f . Podczas odkształcenia austenitu, po osiągnięciu krytycznego naprężenia σ_{P-M} powstaje faza martenzytyczna. Występowanie i zanik martenzytu ilustrują krzywe rozciągania naprężenie-odkształcenie ($\sigma-\epsilon$): podczas obciążenia i odciążania obserwujemy plateau naprężeń w szerokim zakresie odkształceń do około 8% (rys.5, rys.11). Bardziej dokładnie zjawisko pseudosprężystości zostało opisane w podrozdziale 3.4.1.

Badania zjawiska pseudosprężystości na próbkach NiTi (**Seria 2**, AUSTENIT) przed i po implantacji jonowej (dawka jonów azotu $1,5 \times 10^{18}$ j/cm², energia implantacji 55 keV) przeprowadzono na maszynie wytrzymałościowej INSTRON 5867 (IPPT). Płaskie próbki stopu z pamięcią kształtu NiTi do rozciągania miały długość 12 cm. Wybrano bazę pomiarową 33 mm. Rejestrację i pomiar odkształceń i naprężeń podczas próby rozciągania przeprowadzono z wykorzystaniem bezdotykowego ekstensometru laserowego (rys.73).

Rozciąganie próbek NiTi odbywało się przy sterowaniu stałą prędkością obciążenia ($dN/dt=2N/s$) i stałą prędkością odkształcenia ($d\epsilon/dt=10^{-4}s^{-1}$). Rys.74 przedstawia otrzymane w teście rozciągania krzywe materiału NiTi przed i po implantacji jonowej azotem. Prezentowane na rys.74, zależności $\sigma-\epsilon$ dla materiału NiTi przed i po implantacji jonowej różnią się od siebie. Przy sterowaniu stałą prędkością obciążenia (rys.74, a) naprężenie σ_{P-M} , niezbędne do zainicjowania przemiany martenzytycznej wprost w próbce implantowanej wynosi 400 MPa i jest mniejsze niż dla próbki nieimplantowanej, dla której wartość σ_{P-M} wynosi 460 MPa. Przemiana odwrotna w materiale implantowanym zachodzi też przy mniejszym naprężeniu $\sigma_{M-P}=80$ MPa w porównaniu do nieimplantowanego (110 MPa). Dodatkowo podczas testu przy sterowaniu stałą prędkością obciążenia zaobserwowano większy zakres odkształcenia materiału implantowanego niż nieimplantowanego przy jednakowej sile rozciągania.

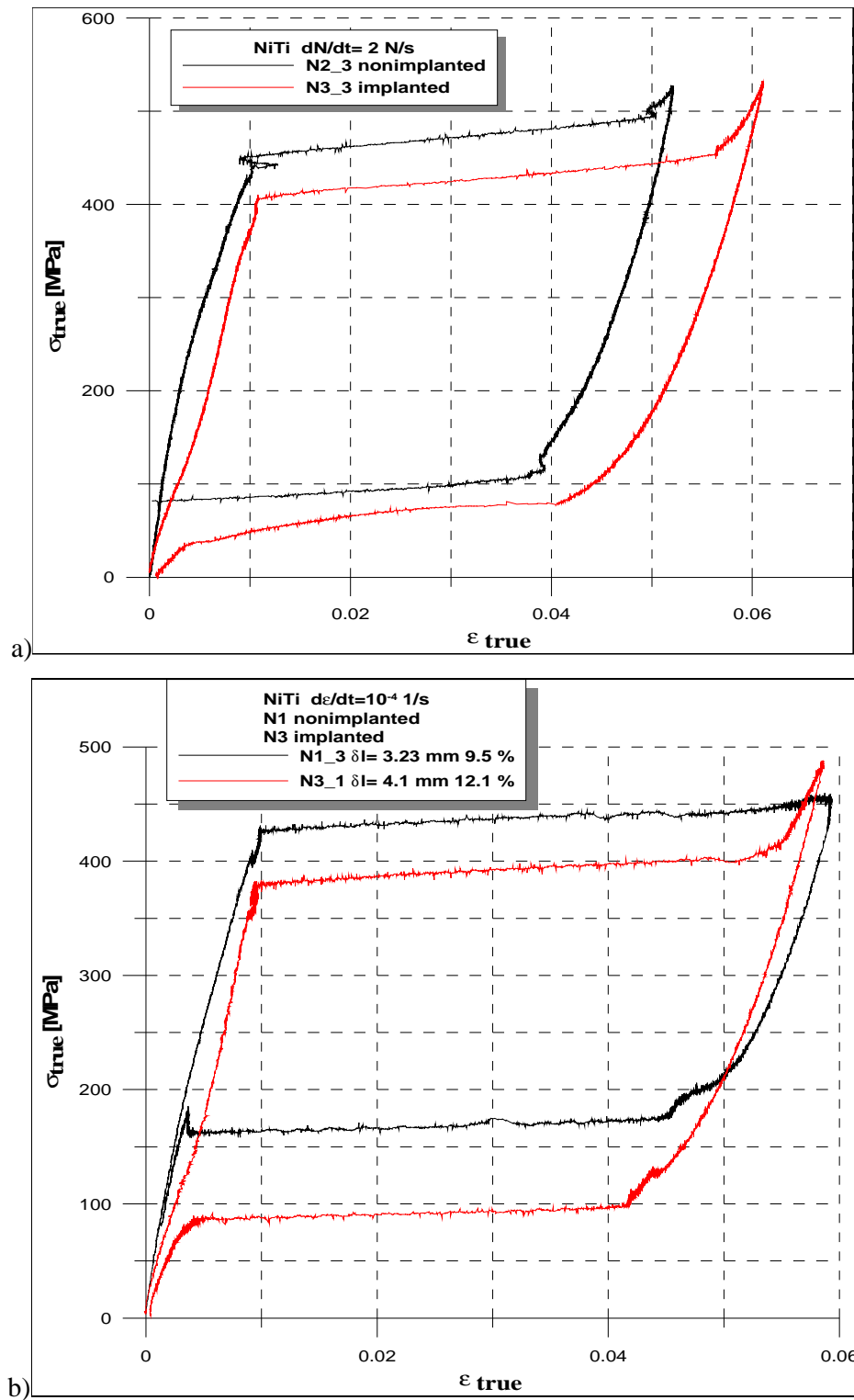


a)



b)

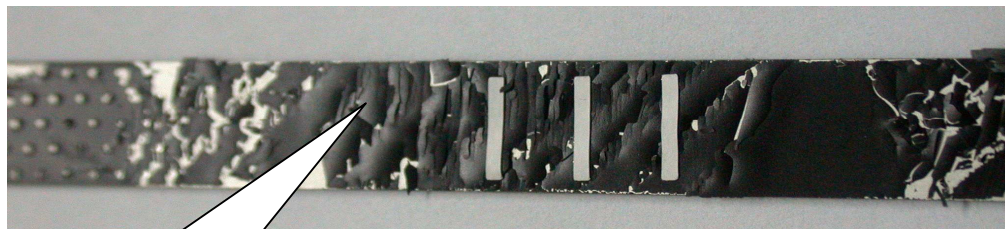
Rys. 73. Widok zamocowanej próbki NiTi w szczękach maszyny wytrzymałościowej INSTRON 5867 (a); próbka NiTi podczas testu na rozciąganie z zastosowaniem bezdotykowego ekstensometru laserowego (b).



Rys. 74. Krzywe rozciągania materiału NiTi (**Seria 2**) przed i po implantacji jonowej azotem $1,5 \times 10^{18} \text{ j/cm}^2$, 55 keV. przy sterowaniu stałą prędkością obciążenia (a) i stałą prędkością odkształcenia (b).

Podobne różnice krzywych rozciągania występują w przypadku sterowania stałą prędkością odkształcenia $d\varepsilon/dt=10^{-4}s^{-1}$ (rys.74, b). Dla próbki implantowanej wartość naprężenia σ_{P-M} wynosi 375 MPa, podczas gdy dla nieimplantowanego NiTi - 425 MPa. Podczas odciążenia zachodzi odwrotna przemiana, której inicjacja w materiale implantowanym następuje przy naprężeniu $\sigma_{M-P}=110$ MPa, natomiast dla nieimplantowanego NiTi wartość σ_{M-P} wynosi 160 MPa. W klasycznych krzywych obrazujących zjawisko pseudosprężystości w stopach z pamięcią kształtu, przy bardzo małych prędkościach odkształcenia odcinek krzywej odpowiadający przemianie martenzytycznej wprost i odwrotnej są niemal równoległe do osi naprężenia. W naszym przypadku, sterując stałą prędkością odkształcenia ($d\varepsilon/dt=10^{-4}s^{-1}$) obserwujemy lekkie pochylenie charakterystycznego plateau zarówno dla wyjściowej próbki NiTi jak i dla implantowanej.

Na rys. 75 przedstawiono wygląd próbki NiTi po teście rozciągania. Dla powiększenia emisji podczas wykorzystania bezdotykowego ekstensometru laserowego, próbki do badań pokryto czarnym lakierem. Na zdjęciu niżej można zaobserwować pasma lokalizacji przemiany martenzytycznej.



Widoczne są pasma lokalizacji przemiany martenzytycznej

Rys. 75. Wygląd próbki NiTi po teście na rozciąganie (zmiana „reliefu” lakierowanej powierzchni).

Otrzymane wyniki pokazują, że po implantacji jonowej materiał z pamięcią kształtu NiTi w fazie austenitycznej zachował swoje własności (makroskopowe) pseudosprężyste. Krzywe rozciągania (rys.74) pokazują, że analogicznie jak w materiale nieimplantowanym podczas stymulowanej odkształceniem przemiany martenzytycznej wprost w procesie odciążenia samoczynnie zachodzi przemiana odwrotna również i w materiale NiTi po implantacji jonowej. Wartości naprężeń σ_{P-M} i σ_{M-P} , niezbędnych do inicjacji przemiany wprost i odwrotnej uległy zmianie.

4.3.4.3. Badanie wpływu implantacji jonowej azotem na przebieg krzywych siła-zagłębienie materiału NiTi w fazie austenitycznej.

Do badań pseudosprężystych własności stopu z pamięcią kształtu metodą indentacji były stosowane próbki NiTi **Serii 2** (austenit) o rozmiarach 1,5 x 1 cm, grubość 0,7 mm. Implantację jonową azotem przeprowadzono z następującymi parametrami dawki jonów: $D1=1 \times 10^{17} \text{ j/cm}^2$, $D2=5 \times 10^{17} \text{ j/cm}^2$, $D3=1,5 \times 10^{18} \text{ j/cm}^2$, i $D4=3 \times 10^{18} \text{ j/cm}^2$, przy energii implantacji 50 keV.

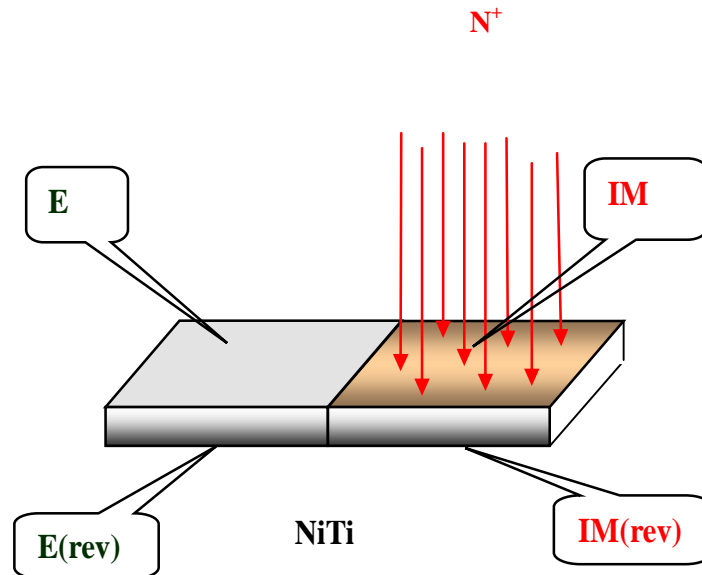
W badaniach przebiegu krzywych siła-zagłębienie rozpatrywano pięć typów powierzchni próbek NiTi: próbkę nieimplantowaną oraz cztery strefy dla próbek implantowanych.. Próbkę nieimplantowaną wygrzano w piecu próżniowym (300°C/1h) w celu poddania jej warunkom termicznym podobnym do panujących podczas implantacji. Zatem, możemy przyjąć, że wszystkie próbki (implantowane i nieimplantowane) miały podobną historię termiczną.

Wyjściowy materiał NiTi (wyżarzony w piecu próżniowym 300°C/1h) oznaczono jako „virgin”. Na implantowanych próbkach badano cztery powierzchnie. Na rys.76 pokazano badane powierzchnie, oznaczone zgodnie z opisem w tabeli 10.

Umożliwiło to porównanie własności wyróżnionych stref próbek poddanych implantacji oraz materiału wyjściowego „virgin”. Podczas implantacji próbki NiTi były do połowy przykryte ekranem-materiałem przewodzącym. Przykryta część (powierzchnia ekranowana **E**) nie została zaimplantowana – nie była poddana bezpośredniemu działaniu wiązki jonów, jednak działały na nią inne procesy towarzyszące implantacji (wzrost temperatury, przepływ prądu). Określenie „próbka implantowana” (**IM**) stosujemy do tej części próbki, która była poddana bezpośredniemu działaniu wiązki jonów.

Temperatury charakterystyczne wyjściowego materiału NiTi „virgin” i implantowanego określono metodą kalorymetryczną (DSC) i przedstawiono w **4.3.4.1**.

Do badań własności mechanicznych został wykorzystany test wtlaczania wgłębnika kulistego (test mikroindentacji), opisany w punkcie **4.2.4**. W przypadku materiałów z pamięcią kształtu identyfikacja parametrów materiałowych przy pomocy testu indentacji jest problemem bardzo złożonym, częściowo opisanym w literaturze [66].



Rys. 76. Ogólny schemat oznakowań próbki NiTi, poddanej implantacji jonowej.

Tabela 10. Opis i oznakowania badanych powierzchni NiTi.

Próbka wyjściowa	„ virgin ”	Próbka nie była w komorze implantatora, wyżarzana 300C/3h w piecu próżniowym
Implantowana część	IM	Część bezpośrednio poddana działaniu wiązki jonów azotu
Ekranowana część	E	część próbki przykryto kawałkiem metalu, tzn ekranowano
Odwrotna strona części implantowanej	IM(rev)	Uważamy za nieimplantowaną także odwrotną stronę próbki (bo warstwa implantowana ma około ~300nm)
Odwrotna strona części ekranowanej	E(rev)	Uważamy za nieimplantowaną także odwrotną stronę próbki ekranowanej

Wnioski z testu indentacji prezentowane w tym rozdziale mają raczej charakter jakościowy. W celu sprawdzenia powtarzalności eksperymentu, dla każdej zadanej siły test był powtarzany 3-5 razy, co przedstawiono na wykresach.

Dla stopów z pamięcią kształtu zarówno zawartość poszczególnych faz (B2, R, B19') jak i przemiana jednej fazy w inną (jednej struktury w drugą) jest bardzo wrażliwa nawet na niewielkie zmiany temperatury, a własności mechaniczne każdej z poszczególnych faz są różne. Stosowana w niniejszej rozprawie metoda mikroindentacji ujawniła subtelne zmiany własności mechanicznych podstawowych faz (martenzyt i austenit) w materiale SMA (NiTi) względem temperatury otoczenia.

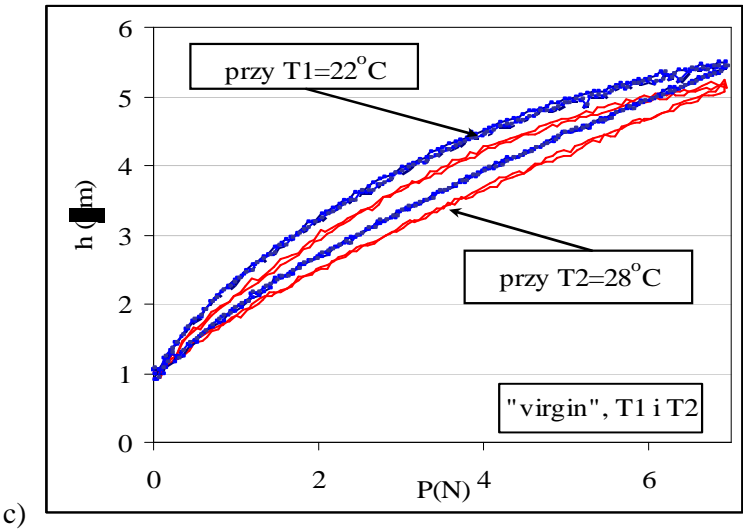
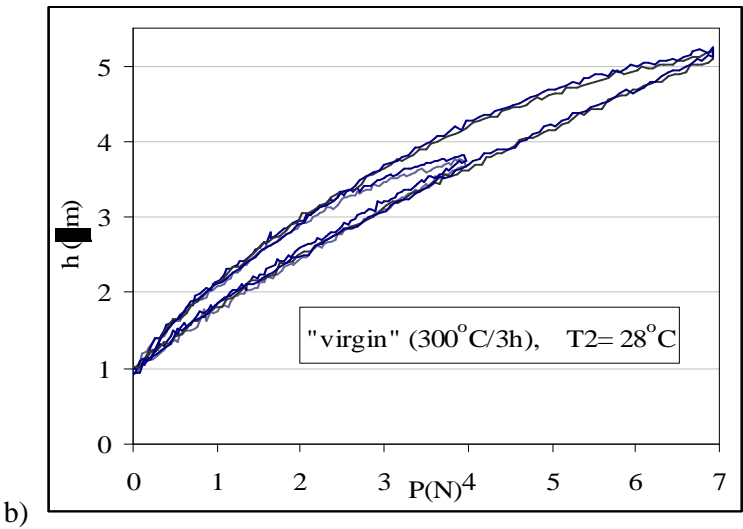
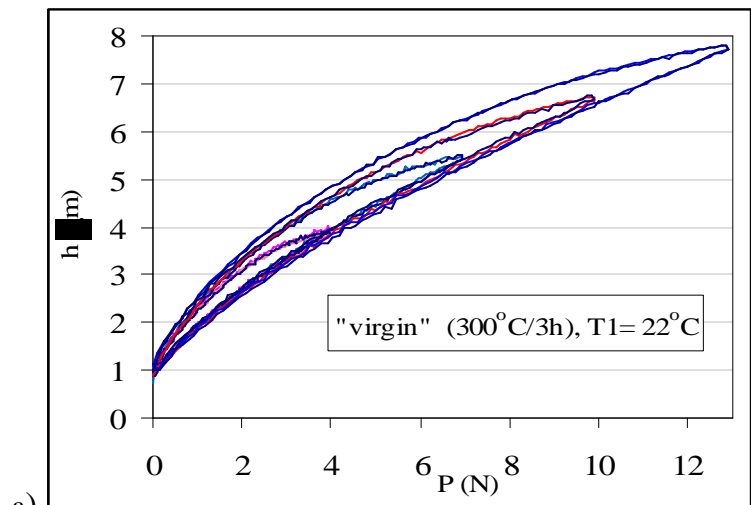
Eksperyment, pozwalający badać wpływ implantacji jonowej na przebieg krzywych siła-zagłębienie materiału NiTi w fazie austenicznej, był prowadzony w dwóch temperaturach - bliskiej pokojowej $T_1=22^{\circ}\text{C}$ i podwyższonej $T_2=28^{\circ}\text{C}$. Stosowano siłę obciążenia węgelnika **4N, 7N, 10N i 13N**.

Znane z literatury metody wyznaczania parametrów materiałowych z testu indentacji odnoszą się do materiałów sprężysto-plastycznych. [67], [68]. W przypadku materiałów z pamięcią kształtu przebieg krzywych indentacji, rejestrowany w temperaturach bliskich krytycznym może być miarą zawartości poszczególnych faz i ich wrażliwości na zmiany temperatury.

Jak było pokazano w **4.3.4.1** niniejszej rozprawy, metoda DSC stwierdzono następujące temperatury charakterystyczne (przemian fazowych) dla wyjściowego materiału („virgin”) NiTi :

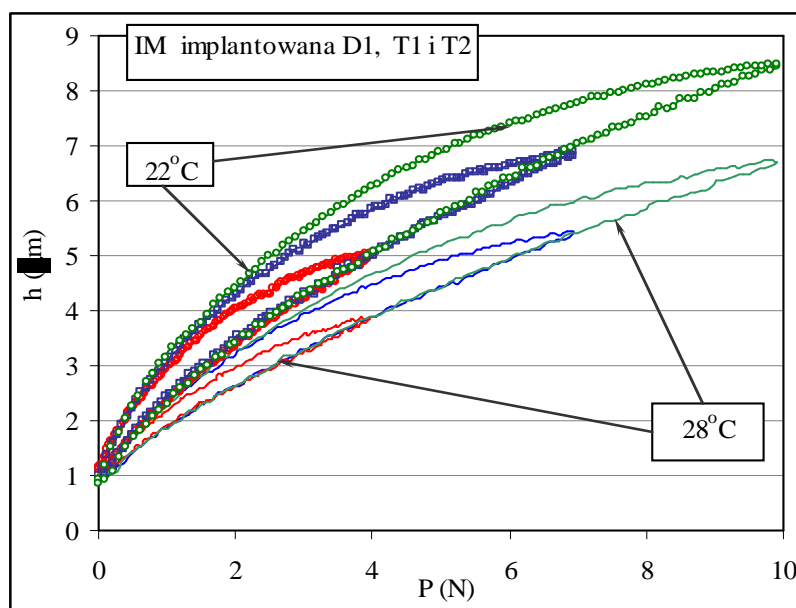
$$M_s=15,9^{\circ}\text{C}, M_f=-1,6^{\circ}\text{C}, A_s\sim 0^{\circ}\text{C}, A_f=19,5^{\circ}\text{C}$$

Rejestrowane w temperaturze $T_1=22^{\circ}\text{C}$ krzywe siła-zagłębienie (P-h) dla materiału „virgin”, (rys.77, a) odpowiadają pseudosprężystemu zachowaniu materiału NiTi. Wszystkie krzywe mają kształt zamkniętej pętli - typowej dla materiału z pamięcią kształtu. Odcinek krzywej, odpowiadający odciążeniu „zamyka” pętle w punkcie odpowiadającym początkowi obciążenia. Ale nieznaczna zmiana temperatury otoczenia podczas eksperymentu prowadzi do zmiany przebiegu tej krzywej. Zaobserwowano, że przy wyższej temperaturze otoczenia $T_2=28^{\circ}\text{C}$ kąt pochylenia krzywych siła-zagłębienie jest mniejszy w porównaniu z kątem pochylenia krzywych rejestrowanych przy temperaturze $T_1=22^{\circ}\text{C}$ (rys.77, b, c).



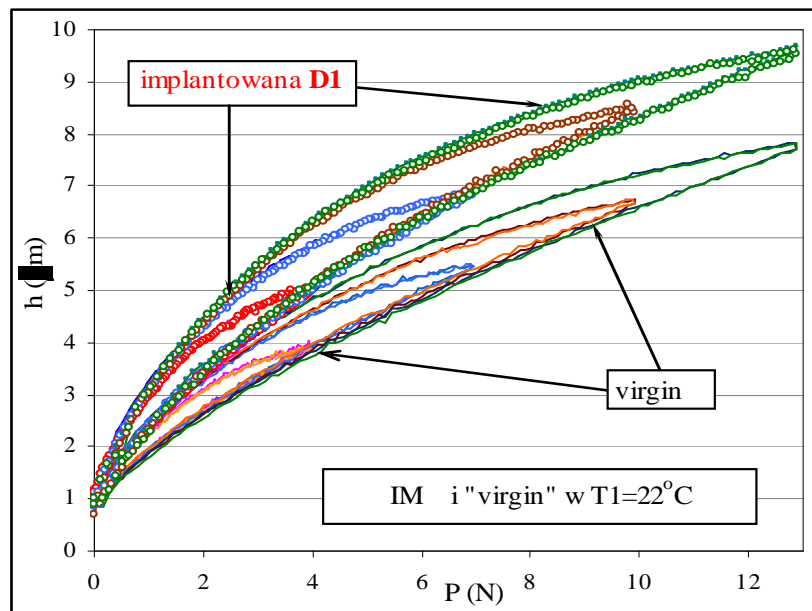
Rys. 77. Krzywe siła-zagłębienie dla wyjściowego („virgin”) NiTi, rejestrowane w T1=22°C (a), w T2=28°C dla obciążenia 4N i 7N (b), w dwóch temperaturach dla obciążenia 7N (c).

Następstwem tego jest występowanie różnicy w wielkościach maksymalnego zagłębienia (a zatem i maksymalnego odkształcenia) przy zadanej wartości siły. Przy temperaturach T1 i T2 wynoszą one odpowiednio 3 μm i 2,6 μm (dla 4N obciążenia) i 4,5 μm i 4 μm (dla 7N obciążenia). Świadczyłoby to o zwiększeniu sztywności badanego materiału w podwyższonej temperaturze co oznacza, że wartość naprężenia σ_{p-m} , (patrz rys.5) przy którym następuje inicjacja przemiany martenzytycznej jest niższa w temperaturze 22°C niż w temperaturze 28°C. Jest to zgodne z wynikami otrzymywanymi dla materiałów z pamięcią kształtu w teście rozciągania, gdzie naprężenie początku przemiany σ_{p-m} rośnie wraz ze wzrostem temperatury otoczenia [18]. W naszym przypadku widzimy, że w badanym zakresie temperatur wrażliwość materiału „virgin” na zmianę temperatury jest niewielka. Wyniki indentacji materiału implantowanego wskazują na to, że po implantacji dawką D1 ($D1=1 \times 10^{17} \text{j/cm}^2$) materiał zachowuje własności pseudosprężyste. Z porównania krzywych siła-zagłębienie rejestrowanych w dwóch temperaturach T1 i T2 (rys.78) dla powierzchni implantowanej **IM** dawką D1 wynika, że obserwowany wcześniej, rys.4, efekt zwiększenia sztywności materiału w wyższej temperaturze otoczenia, w przypadku próbki implantowanej jest bardziej wyraźny. Jak widać z rys.78, - różnica kątów pochylenia krzywych indentacji rejestrowanych w dwóch różnych temperaturach jest większa w porównaniu do takich krzywych na próbce „virgin”.



Rys. 78. Krzywe indentacji dla powierzchni **IM**($D1=1 \times 10^{17} \text{j/cm}^2$), rejestrowane w dwóch temperaturach ($T1=22^\circ\text{C}$, $T2=28^\circ\text{C}$).

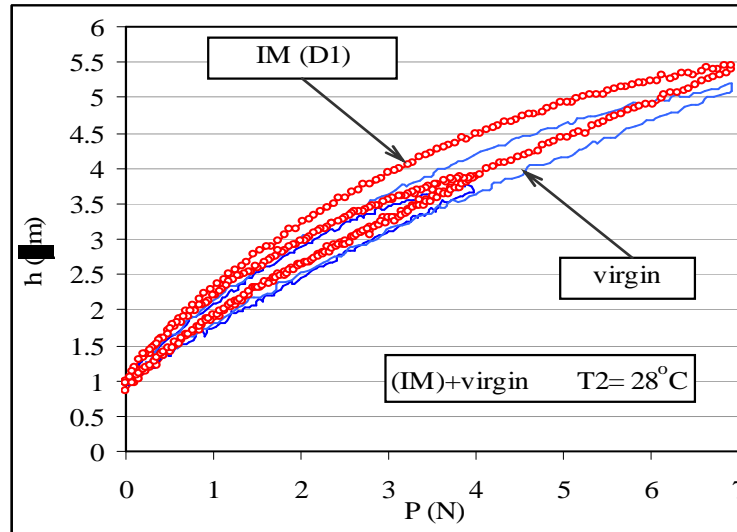
Zatem większa jest również różnica wartości maksymalnego zagłębienia i odkształcenia. Na przykład dla $P=4\text{N}$ i $T_1=22^\circ\text{C}$ całkowite zagłębienie wynosi $4\mu\text{m}$, a dla 28°C - $3\mu\text{m}$, w przypadku obciążenia 7N wartość zagłębienia całkowitego wynosi około $6\mu\text{m}$ przy $T_1=22^\circ\text{C}$, i odpowiednio $4,5\mu\text{m}$ przy $T_2=28^\circ\text{C}$. Wynika stąd, że implantowany materiał NiTi jest bardziej wrażliwy na zmianę temperatury niż materiał „virgin”. Efekt zwiększenia sztywności oraz rozszerzenia pętli może wskazywać na to, że wraz ze wzrostem temperatury rośnie zawartość austenitu w badanym materiale. Przy porównywaniu krzywych indentacji powierzchni próbki „virgin” i implantowanej **IM** dawką D1 (rys.79), rejestrowanych przy jednakowej temperaturze (na przykład, $T_1=22^\circ\text{C}$), można zauważyć, że po implantacji implantowany (**IM**) materiał wyraźnie jest mniej sztywny niż materiał próbki „virgin”.



Rys. 79. Krzywe indentacji dla powierzchni **IM**($D_1=1 \times 10^{17} \text{j/cm}^2$) i „virgin”, rejestrowane w $T_1=22^\circ\text{C}$

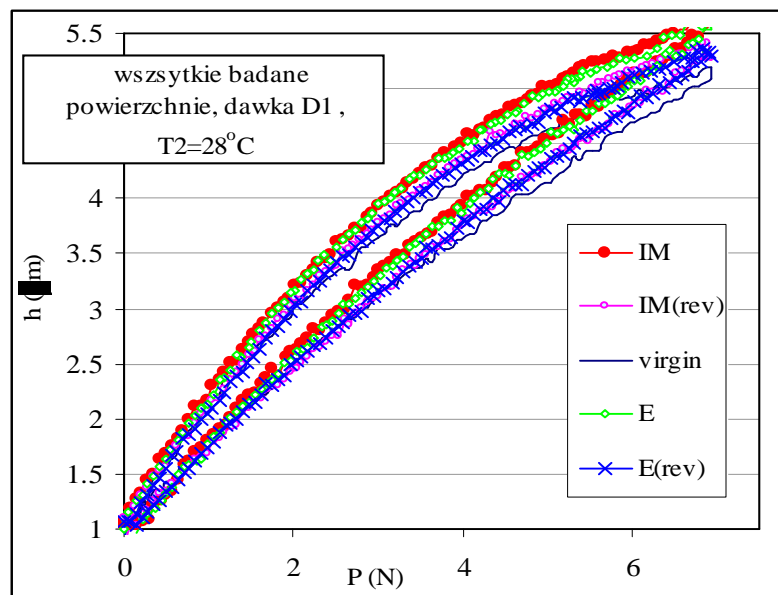
Wskazywałoby to na zmianę naprężeń charakterystycznych to znaczy na obniżenie poziomu naprężeń początku przemiany σ_{p-m} .

Natomiast w wyższej temperaturze $T_2=28^\circ\text{C}$ (rys.80) sztywność materiału po implantacji jonowej zbliża się do sztywności materiału wyjściowego, a zatem różnica w poziomie naprężeń „charakterystycznych” dla próbek **IM** i „virgin” maleje. Jak widać z rys.80 – różnica w wartościach zagłębienia całkowitego dla powierzchni **IM** i dla powierzchni „virgin” wynosi około $0,3-0,4\mu\text{m}$.



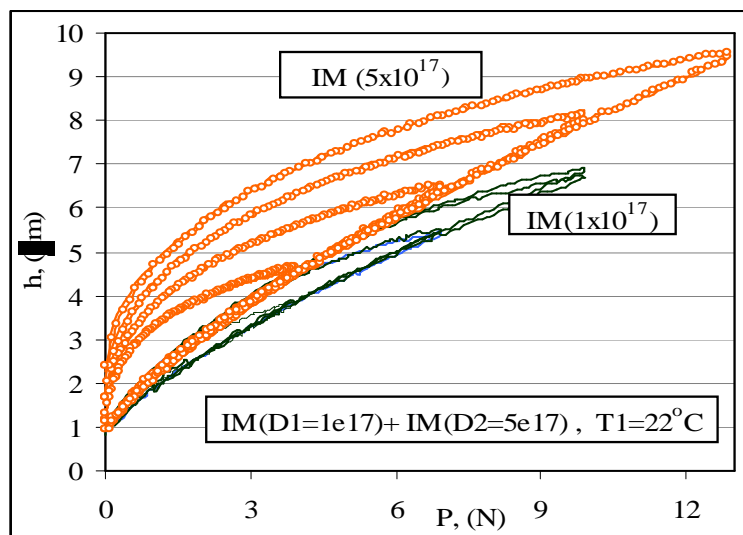
Rys. 80 Krzywe indentacji dla powierzchni **IM**($D1=1 \times 10^{17} \text{ j/cm}^2$) i próbki „virgin” rejestrowane w temperaturze $T2=28^\circ\text{C}$.

Zmiany własności warstwy wierzchniej spowodowane bezpośrednim działaniem implantowanych jonów (dawka $D1$) możemy obserwować poprzez porównanie krzywych indentacji rejestrowanych dla powierzchni implantowanej **IM**, oraz dla odwrotnej strony próbki w obszarze poddanym bezpośredniemu działaniu jonów **IM(rev)** (rys.81). Na rysunku podano także wykresy dla powierzchni ekranowanej **E** i **E(rev)**. Porównywane wykresy otrzymano w podwyższonej temperaturze $T2$ (rys.81). Można zaobserwować, że wykresy $P-h$ niewiele się różnią od siebie.



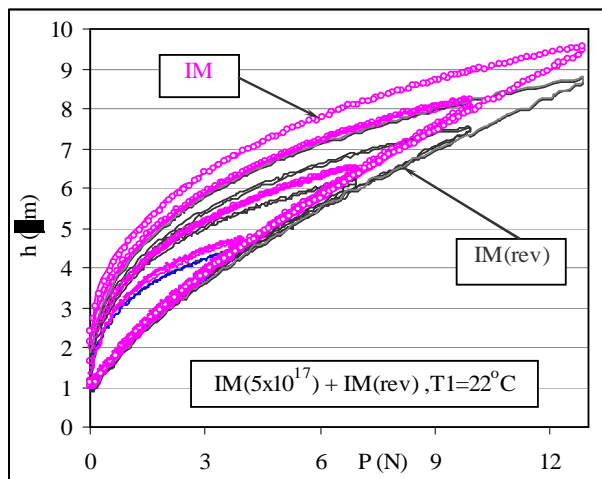
Rys. 81. Krzywe indentacji dla wszystkich badanych powierzchni próbki implantowanej dawką $D1=1 \times 10^{17} \text{ j/cm}^2$, rejestrowane w $T2=28^\circ\text{C}$

Podsumowując testy wykonane dla próbki implantowanej dawką D1 możemy stwierdzić, że wszystkie z rozpatrywanych części, **IM**, **IM(rev)**, **E**, **E(rev)** badanych próbek zachowały własność pseudosprężystości, (rys.81). Zmieniła się zależność parametrów przemiany fazowej ($\sigma_{P-M}, \sigma_{M-P}$) od temperatury (patrz rys.5). Możemy zauważyć, że dla próbek implantowanych dawką D1 krzywe $P-h$ (a zatem i zależności $\sigma-\epsilon$) w temperaturze T2 są w przybliżeniu takie same jak dla próbki „virgin” w temperaturze T1 (rys. 5). Wpływ bezpośredniego działania implantowanych jonów na zmiany własności materiałowych próbek implantowanych jest niewielki i objawia się jako pewne zmniejszenie sztywności w strefie **IM**, rys.81. Brak istotnej różnicy między poszczególnymi badanymi strefami próbki implantowanej dawką D1 może wynikać stąd, że zastosowany w teście indentacji wgłębnik ma zbyt duży promień i stąd test nie jest dostatecznie wrażliwy na zmianę własności w cienkiej warstwie wierzchniej wytworzonej przez wnikanie jonów. Jednak test jest wystarczająco dokładny aby stwierdzić, że zmiany te następują na wszystkich badanych powierzchniach, a więc prawdopodobnie w całej objętości próbek. Na rys.82 dla części **IM** próbki można zauważyć, że już pięciokrotne powiększenie dawki jonów $D2=5 \times 10^{17} \text{ j/cm}^2$ azotu powoduje wyraźną zmianę krzywej $P-h$ – zwiększenie szerokości pętli i pojawienie się zagłębienia resztkowego, aczkolwiek bardzo małego ($0,5 \mu\text{m} - 1 \mu\text{m}$). Ze wzrostem dawki implantacji maleje sztywność materiału. Tak, na przykład, przy $P=7\text{N}$ całkowite zagłębienie indentera sięga $5,4 \mu\text{m}$ dla powierzchni z mniejszą dawką to jest $1 \times 10^{17} \text{ j/cm}^2$, i $6,6 \mu\text{m}$ dla powierzchni z dawką D2.



Rys. 82. Krzywe indentacji dla powierzchni **IM** ($D1=1 \times 10^{17} \text{ j/cm}^2$) i **IM** ($D2=5 \times 10^{17} \text{ j/cm}^2$), rejestrowane w temperaturze $T1=22^\circ\text{C}$.

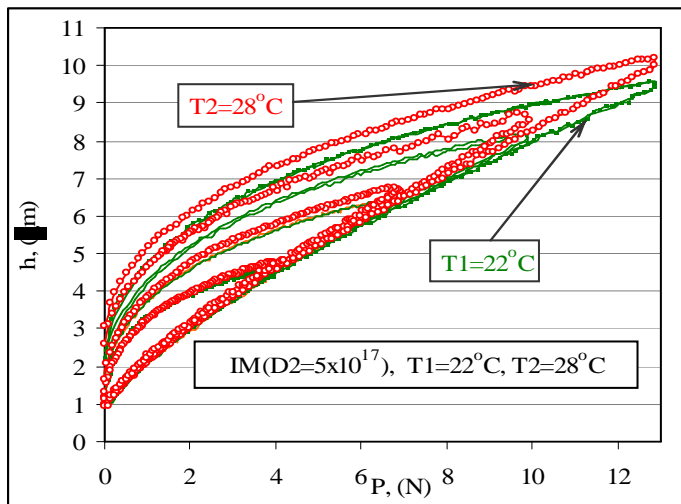
Na Rys. 83 przedstawiono krzywe indentacji dla podwyższonej dawki $D2=5 \times 10^{17} \text{ j/cm}^2$, dla powierzchni **IM** i jej odwróconej strony **IM(rev)**. Widzimy, że implantowana strona jest nieco mniej sztywna niż strona odwrócona.



Rys. 83. Krzywe siła-zagłębienie dla powierzchni **IM** ($D2=5 \times 10^{17} \text{ j/cm}^2$) i jej odwrotnej strony **IM(rev)**, rejestrowane w temperaturze $T1=22^\circ\text{C}$.

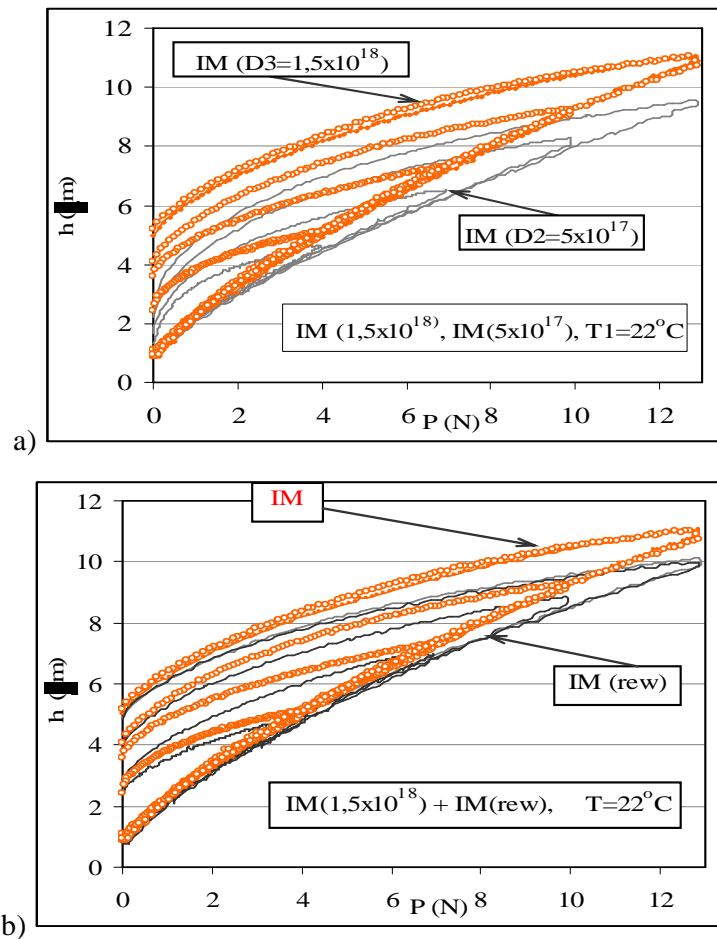
Ale charakter krzywych w obu przypadkach jest podobny – pętla nie zamyka się całkowicie, a reszkowe zagłębienia różnią między sobą w granicach błędu pomiarowego. Tak

dla implantowanej jak i dla odwróconej strony próbki reszkowe zagłębienie jest minimalne i sięga $\sim 0,5 \text{ μm} - 1 \text{ μm}$. Różnica całkowitych zagłębień dla powierzchni **IM** i **IM(rev)** przy maksymalnej sile obciążenia jest także w granicach 1 μm . Na rys.84 przedstawiono wpływ zmiany temperatury na krzywe indentacji otrzymane dla próbek implantowanych dawką $D2$. Podwyższenie temperatury powoduje niewielkie zmniejszenie sztywności implantowanego materiału. Jest to efekt odwrotny niż zaobserwowano dla dawki $D1$, gdzie sztywność rosła ze wzrostem temperatury. Ponadto w przypadku dawki $D2$ zmiana sztywności (co do wartości bezwzględnej) spowodowana wzrostem temperatury jest znacznie mniejsza niż w przypadku dawki $D1$.



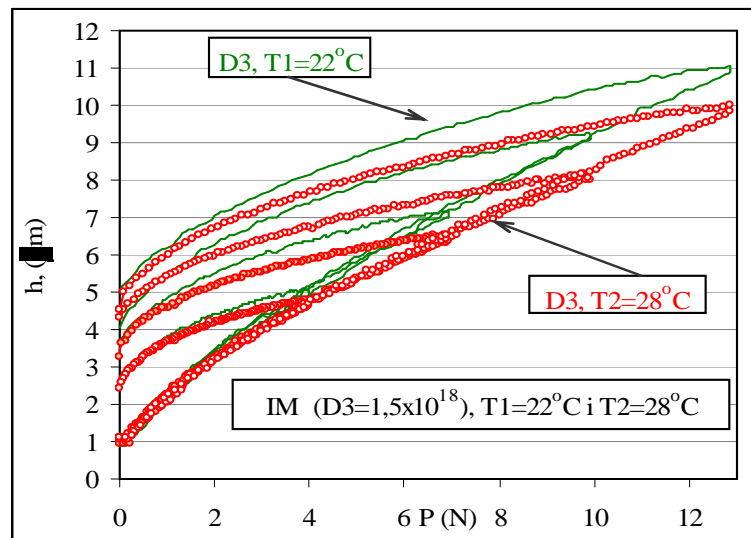
Rys. 84. Krzywe siła-zagłębienie dla powierzchni **IM** ($D2=5 \times 10^{17} \text{ j/cm}^2$) rejestrowane w temperaturach $T1=22^\circ\text{C}$ i $T2=28^\circ\text{C}$.

Indentacja powierzchni NiTi implantowanego wyższymi dawkami jonów azotu $D3=1,5 \times 10^{18} \text{ j/cm}^2$ i $D4=3 \times 10^{18} \text{ j/cm}^2$ także została przeprowadzona na częściach próbki oznaczonych **IM**, **IM(rev)**, **E** i **E(rev)** (Tabela 10). Krzywe $P-h$ były rejestrowane również w temperaturach $T1$ i $T2$. Powiększenie dawki implantacji do $D3=1,5 \times 10^{18} \text{ j/cm}^2$ powoduje dalsze obniżenie sztywności implantowanego materiału (rys.85, a), a ponadto materiał traci własności pseudosprężyste, w stosowanej temperaturze $T1=22^\circ\text{C}$ pojawiają się zagłębienia reszkowe. Na rys.85, b porównano wykresy $P-h$ dla strefy **IM(rev)** i **IM**. Wartości zagłębienia reszkowych są nieco mniejsze dla **IM(rev)** niż dla **IM**, natomiast zagłębienia maksymalne są znacznie mniejsze niż dla strony **IM**. Ogólnie charakter krzywych dla stref **IM** i **IM(rev)** jest bardzo podobny, wskazując na objętościowe zmiany mechanicznych własności stopu NiTi przy wyższej dawce implantacji. Jednocześnie różnica wykresów $P-h$ otrzymanych dla powierzchni **IM** i **IM(rev)** wskazuje na istnienie pewnej cienkiej warstwy o zmienionych własnościach, powstałej w wyniku bezpośredniego działania wiązki jonów.



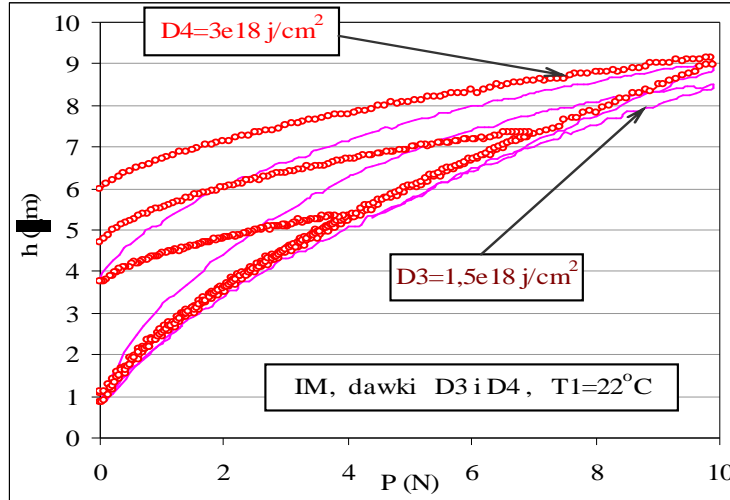
Rys. 85. Krzywe indentacji dla powierzchni **IM**(dawka D3) - (a); i jej odwrotnej strony **IM(rev)** - (b), rejestrowane w temperaturze $T1=22^\circ\text{C}$

Wpływ większej temperatury na przebieg indentacji w przypadku dawki D3, (rys. 86), jest podobny jak w przypadku dawki D1 i odwrotny niż w przypadku dawki D2. Materiał powierzchni implantowanej dawką D3 ($1,5 \times 10^{18} \text{ j/cm}^2$) wykazuje niewielkie powiększenie sztywności w podwyższonej temperaturze. Wrażliwość sztywności na zmianę temperatury jest mniejsza niż w przypadku dawki D1, ale większa niż w przypadku dawki D2. W temperaturze T2 obserwujemy również zanik efektu pseudosprężystości. Porównując wykresy dla dawki D2 i D3 można stwierdzić, że w przypadku dawki D3 osłabienie efektu pseudosprężystego jest większe. Można stąd wyciągnąć wniosek, że w badanych temperaturach mamy do czynienia z mieszaniną faz (austenit i martenzyt czy też R), przy czym w przypadku implantacji dawką D3 ilość martenzytu jest większa niż w przypadku dawki D2. Koreluje to z wynikami pomiaru temperatur charakterystycznych (pokazane są niżej), gdzie przy dawce D3 próbki NiTi w zakresie temperatur od $20,4^\circ\text{C}$ do $\sim 30^\circ\text{C}$ i wykazywały sekwencje zachodzenia przemian fazowych typu $M \rightarrow R$, $R \rightarrow A$.



Rys. 86. Krzywe siła-zagłębienie dla powierzchni **IM** ($D3=1,5 \times 10^{18} \text{ j/cm}^2$) rejestrowane w temperaturach $T1=22^\circ\text{C}$ i $T2=28^\circ\text{C}$

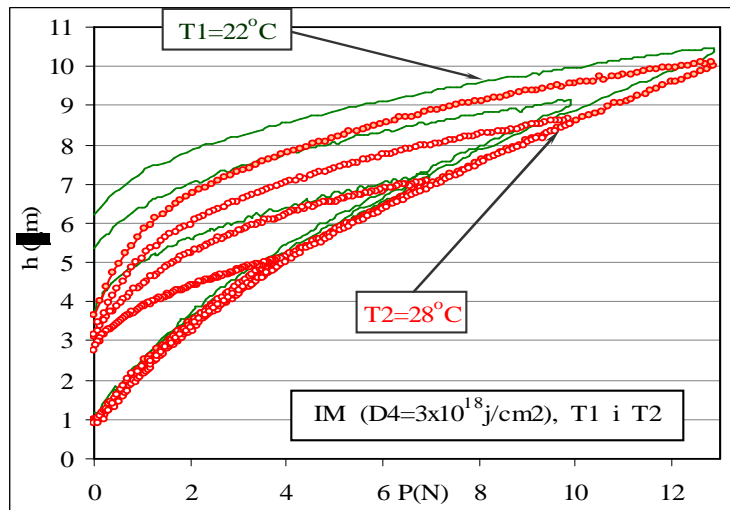
Największa stosowana dawka implantacji D4 jonów wynosiła $3 \times 10^{18} \text{ j/cm}^2$. Porównując wykresy $P-h$ dla wysokich dawek D3 i D4, rys.87, (w teorii implantacji jonowej proces domieszkowania powierzchni dawką powyżej $1 \times 10^{18} \text{ j/cm}^2$ uważany jest za wysokodawkową implantację jonów [17], [22]) widać nieznaczne różnice w wartościach zagłębień maksymalnych (w granicach $0,2-0,3 \mu\text{m}$). Natomiast zagłębienia resztkowe dla dawki D4 jest wyraźnie większe niż dla dawki D3 i powiększają się proporcjonalnie do stosowanej siły obciążenia.



Rys. 87. Krzywe P - h dla powierzchni **IM**(dawki D3 i D4), rejestrowane w temperaturze $T1=22^\circ\text{C}$.

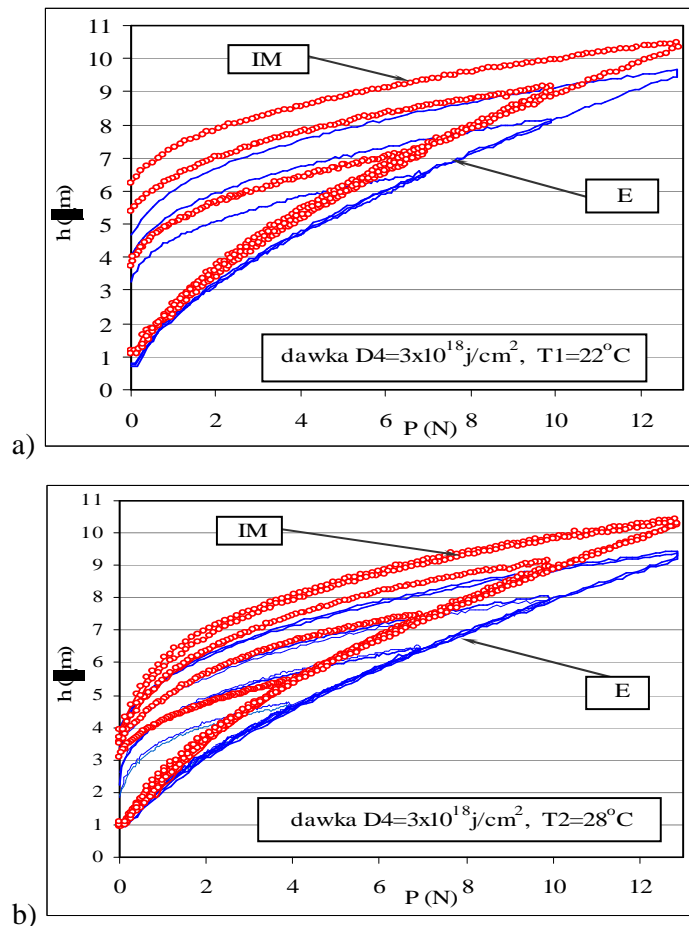
Zatem stosowanie dawki D4 prowadzi do niewielkiego zmniejszenia sztywności materiału NiTi i znacznego osłabienia efektu pseudosprężystości (rosną wartości zagłębień reszkowych), co ilustruje rys.87.

Wpływ temperatury na wynik testu indentacji jest analogiczny jak w przypadku dawki D3, a mianowicie – wzrost temperatury do $T2$ powoduje niewielkie podwyższenie sztywności implantowanego materiału (rys.88) i wzmocnienie efektu pseudosprężystego: zagłębienia reszkowe maleją. Wpływ podwyższonej temperatury jest odwrotny niż w przypadku dawki D3, zmiana sztywności przy obciążeniu jest nieznaczna, natomiast zmiana zagłębień reszkowych dość znacząca.



Rys. 88. Krzywe siła-zagłębienie dla powierzchni **IM**($D4=3 \times 10^{18} \text{ j/cm}^2$) rejestrowane w temperaturach $T1=22^\circ\text{C}$ i $T2=28^\circ\text{C}$.

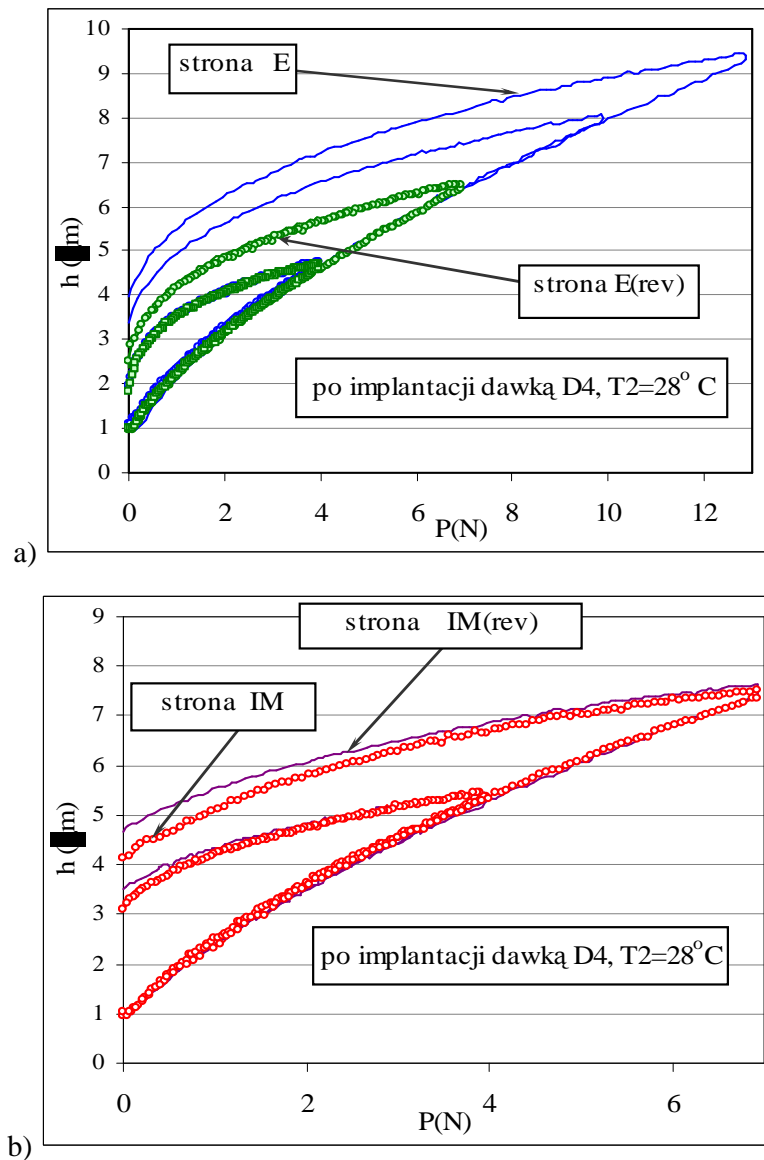
Porównanie krzywych indentacji rejestrowanych w $T_1=22^\circ\text{C}$ po implantacji dawką D_4 dla powierzchni **IM** i **E** przedstawia rys.89, a. Widać, że tak na ekranowanej jak i na implantowanej stronie zostaje zagłębienie reszkowe, jednak dla strony **IM** jest większe. Dla obciążenia 4N reszkowe zagłębienie dla stron **E** i **IM** wynoszą odpowiednio $\sim 2\ \mu\text{m}$ i $\sim 3\ \mu\text{m}$, dla 10N - odpowiednio $3,2\ \mu\text{m}$ i $5\ \mu\text{m}$. Oznacza to, że na powierzchni, która została bezpośrednio poddana działaniu wiązki jonów (strona **IM**) zanik efektu pamięci kształtu jest bardziej wyraźny. Różnice w wartościach zagłębienia całkowitego przy wszystkich stosowanych obciążeniach dla obu typów powierzchni (**IM** i **E**), są niewielkie - w granicach $0,6-0,8\ \mu\text{m}$. W temperaturze $T_2=28^\circ\text{C}$ zagłębienia reszkowe na omawianych powierzchniach (**IM** i **E**) dążą do podobnej wartości dla wszystkich poziomów obciążenia i są mniejsze niż w temperaturze T_1 , (rys.89, b). Oznacza to pewne wzmocnienie efektu pseudosprężystości. Różnica w wartościach maksymalnego zagłębienia wgłębienia dla powierzchni **IM** i **E** wynosi około $1,3\ \mu\text{m}$ i jest nieco większa niż w temperaturze T_1 .



Rys. 89. Krzywe siła-zagłębienie dla powierzchni **IM** ($D_4=3 \times 10^{18}\ \text{j/cm}^2$) i ekranowanej (**E**) strony, rejestrowane w $T_1=22^\circ\text{C}$ (a), i $T_2 = 28^\circ\text{C}$ (b).

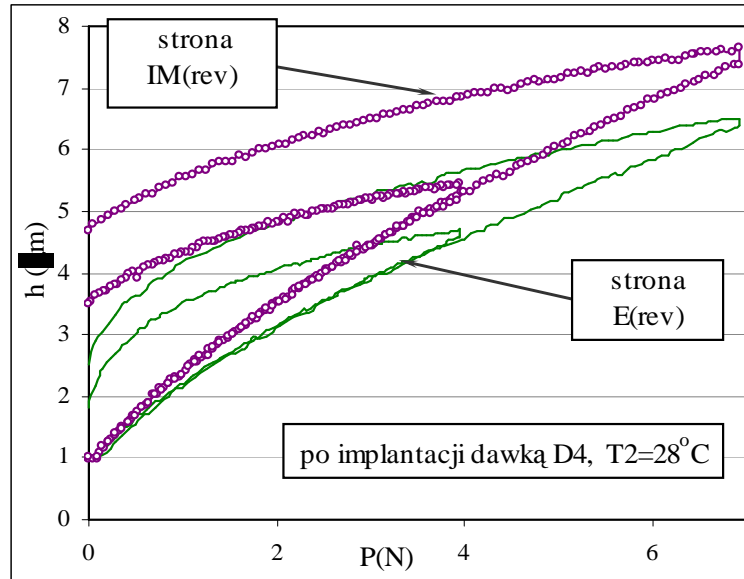
Zatem podwyższenie temperatury bardziej ujawnia różnicę między powierzchnią **IM** i ekranowaną **E**, natomiast nie powoduje znacznej zmiany sztywności materiału.

Na rys.90 a, b porównano krzywe indentacji otrzymane dla **E**, **E(rev)** i **IM**, **IM(rev)** w temperaturze T2. Krzywe indentacji dla **E** i **E(rev)** są identyczne natomiast w przypadku części **IM** stwierdzono pewne zmniejszenie sztywności w porównaniu **IM(rev)**. Potwierdza to wcześniejsze obserwacje, że w obszarach bezpośredniego działania jonów na powierzchnię (część **IM**) następuje dodatkowa zmiana własności materiału, której nie obserwujemy w pozostałych obszarach.



Rys. 90. Krzywe $P-h$ dla powierzchni **E** i **E(rev)** –a) a także **IM** i **IM(rev)**, rejestrowane w temperaturze T2=28°C (implantacja dawką D4=3x10¹⁸j/cm²)

Omawiane tu testy wskazują, że zmiany własności próbek poddanych implantacji następują także w obszarach, gdzie nie było bezpośredniego działania wiązki jonów (rys. 89, 90, 91). Zmiany te przypisujemy procesom, które oddziałują na materiał w komorze próżniowej podczas implantacji (wzrost temperatury, przepływ prądu).



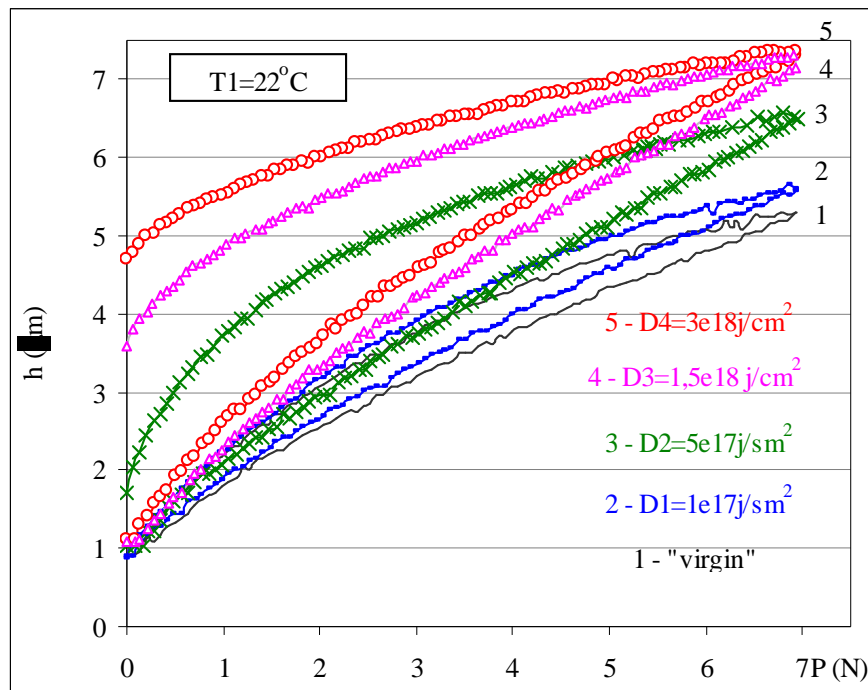
Rys. 91. Krzywe indentacji dla powierzchni **IM(rev)** i **E(rev)** implantowanej dawką D4, rejestrowane w $T_2=28^\circ\text{C}$.

Można przyjąć, że po implantacji niższą dawką jonów D1 wszystkie części zbadanych powierzchni stopu NiTi (**IM**, **IM(rev)**, **E**, **E(rev)**) zachowują się w przybliżeniu tak samo, ale różnią się od materiału wyjściowego „virgin”. Wynika stąd, że po implantacji jonowej mamy do czynienia ze stopem o innych własnościach. W stanie austenitycznym jego własności mechaniczne są bardziej wrażliwe na zmiany temperatury. Pętla histerezy $P-h$ dla próbki implantowanej dawką D1 jest nieco szersza niż dla próbki „virgin”, co świadczy o pewnym spowolnieniu przemiany odwrotnej (podczas odciążenia) w materiale po implantacji. W przypadku stosowania wysokich dawek implantacji D3 i D4 nastąpiła bardziej wyraźna zmiana własności we wszystkich badanych strefach próbki NiTi: (**IM**, **IM(rev)**, **E**, **E(rev)**).

Nasze wyniki wskazują na to, że implantacja jonowa (i wszystkie zjawiska jej towarzyszące) powoduje nie tylko zmianę cienkiej strefy przypowierzchniowej, ale również prowadzi do zmian w całej objętości materiału NiTi. Decydująca rolę odgrywa tutaj podstawowy parametr procesu implantacji jonowej – dawka jonów implantowanych.

Procesy, zachodzące w komorze próżniowej podczas procesu implantacji nie są ściśle monitorowane, możemy jedynie obserwować ich skutki w badaniach własności mechanicznych. W badanych temperaturach stop implantowany wyższymi dawkami D3 i D4 wykazuje zanik własności pseudosprężystych i jest bardziej wrażliwy na zmianę temperatury. W strefie poddanej bezpośrednio działaniu jonów (**IM**), zaobserwowano pewne zmniejszenie sztywności w porównaniu z pozostałymi badanymi częściami próbek.

Ogólnie wpływ implantacji jonowej o różnych dawkach na własności pseudosprężyste stopu NiTi (strefa **IM**) pokazano na rys.92. Jak widać – dla próbek z modyfikowaną jonowo warstwą wierzchnią następuje zmiana mechanicznych własności [69]. W dodatku, podwyższenie dawki implantacji z $1 \times 10^{17} \text{ j/cm}^2$ do $3 \times 10^{18} \text{ j/cm}^2$ prowadzi do lokalnego zaniku pseudosprężystych własności (w temperaturze T1), co wskazuje zarówno na zmiany po implantacji jonowej w strefie przypowierzchniowej, jak i w całej objętości materiału SMA.



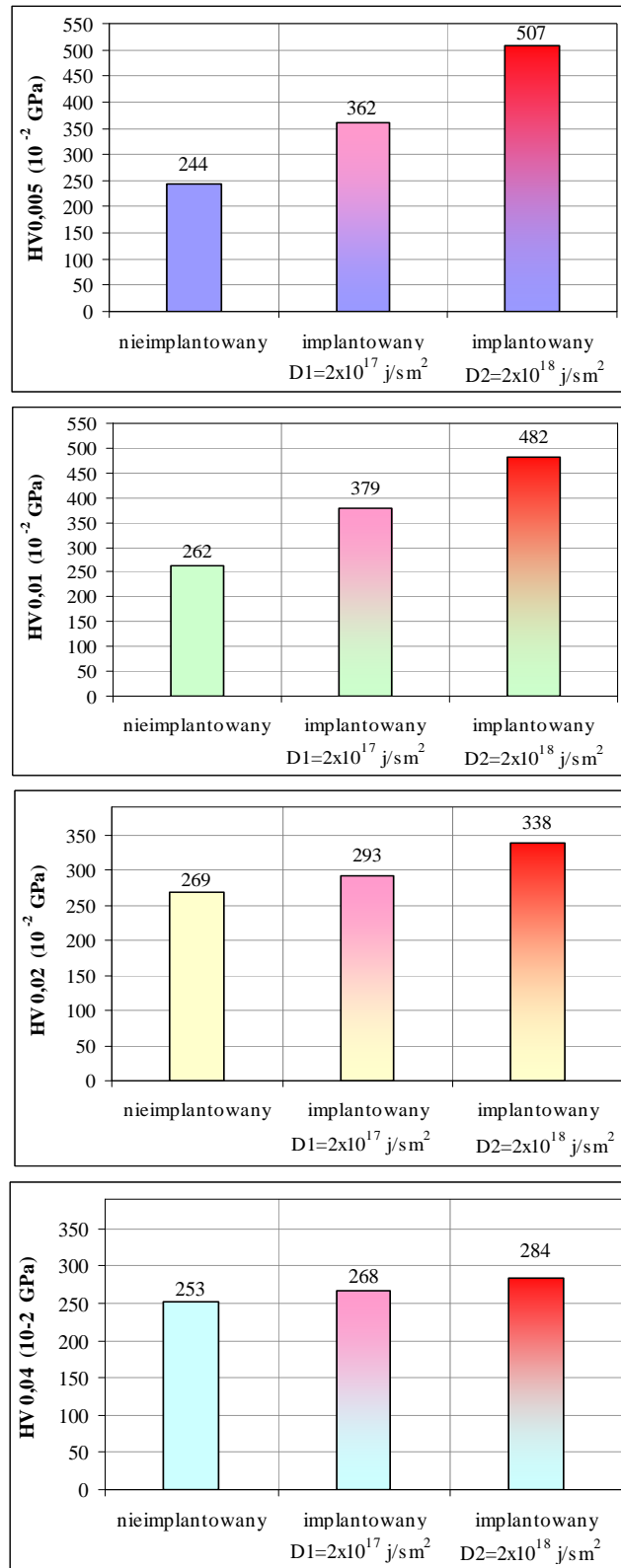
Rys. 92. Krzywe indentacji dla wyjściowego „virgin” i implantowanego dawkami 1×10^{17} --- $3 \times 10^{18} \text{ j/cm}^2$ stopu NiTi, rejestrowane w pokojowej temperaturze, obciążenie 7N.

4.3.5. Pomiary mikrotwardości stopu NiTi w stanie martenzytycznym i austenitycznym przed i po implantacji jonowej.

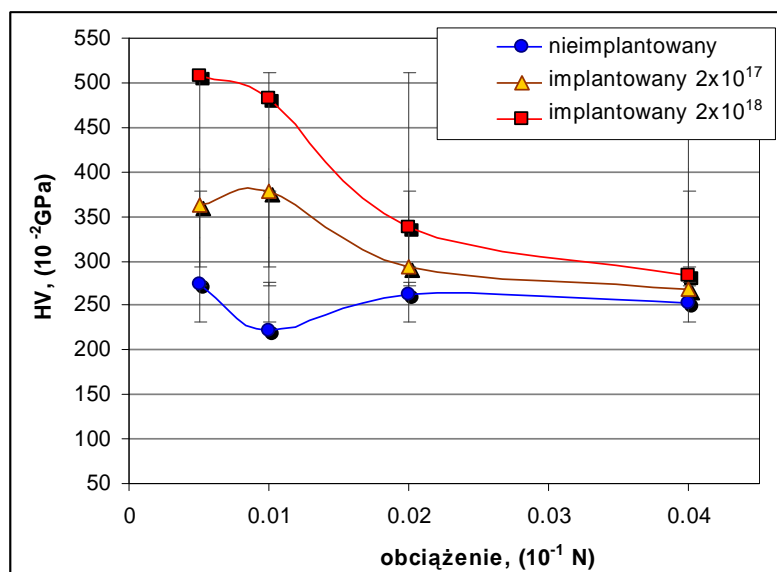
Od wielu lat dla określenia odporności materiału na trwałe odkształcenia, wywołane wciskaniem odpowiedniego wgłębnika stosowano pomiar twardości. W zależności od wielkości zagłębienia spowodowanego wnikaniem wgłębnika w materiał rozróżnia się pomiary makro-, mikro- i nanotwardości. Znalazły one też powszechne zastosowanie do kontroli jakości materiału ze względu na ich prostotę, jak również fakt że istnieje na ogół ścisła korelacja między twardością materiału, jego wytrzymałością, a także odpornością na powstawanie rys i zużycie. Ważne jest aby miejsce, w którym dokonywany będzie pomiar, zostało odpowiednio przygotowane, ponieważ stan powierzchni metalu ma duży wpływ na wyniki uzyskane podczas badań twardości. Do pomiarów mikrotwardości stosuje się metody: Brinella, Vickersa, Rockwella. Sposób Vickersa został opracowany w 1925 r. przez R. L. Smitha i G. E. Sandlanda, nazwa jednak została przyjęta od angielskiej firmy Vickers Armstrong produkującej pierwsze tego typu twardościomierze. Pomiary mikrotwardości szeroko są stosowane do badań twardości warstw, podłoża oraz powierzchni materiałów. Często jest to jedna z niewielu ogólnie dostępnych metod określenia mechanicznych własności materiału, w tym warstwy wierzchniej. Twardość nie jest stałą materiałową, dlatego porównywanie twardości jest możliwe w zakresie tylko jednej metody. Ogólną zasadę wyznaczania mikrotwardości H mierzonej wgłębnikiem Vickersa można przedstawić wzorem: $H = \frac{P}{S}$ (1)

Wielkość P oznacza siłę obciążającą wgłębnik, za S przyjmuje się pole powierzchni odcisku. Jednak, dla bardzo małych obciążeń pomiarowych obserwuje się zależność mikrotwardości materiału od wielkości odcisków. Wpływ wielkości odcisku na mikrotwardość badanego materiału, znany w literaturze jako efekt ISE (Indentation Size Effect), nie został całkowicie wyjaśniony. W badaniach mikrotwardości istotną rolę ma struktura materiału, oraz stan badanej powierzchni. Dlatego istotne znaczenie ma przygotowanie powierzchni do pomiaru mikrotwardości. Ważne jest aby miejsce, w którym dokonywany będzie pomiar, zostało starannie wypolerowane. Pomiar twardości metodą Vickersa dokonuje się diamentową czworościenną piramidą o kącie rozwarcia pomiędzy ścianami 136° . Procedurę pomiarów metodą Vickersa opisuje Polska Norma PN - 74 / H – 43360).

W badaniach własnych niniejszej pracy metodą Vickersa zmierzono mikrotwardość materiału NiTi (**Serial1** (MARTENZYT) i **Seria2** (AUSTENIT)) przed i po implantacji jonowej. Badania HV wykonano na mikrotwardościomierze w który wyposażony jest mikroskop optyczny Neophot, 2 (IPPT). Na próbkach **Serii1** pomiar przeprowadzono prostopadle do płaszczyzny próbki, a na próbkach **Serii2** pomiar HV wykonano na zgładach. Do pomiarów mikrotwardości powierzchnia próbek NiTi **Serii1** była polerowana według standardowej metodyki (p.4.2.1.). Zbadano nieimplantowaną i implantowaną dawkami $D1=2 \times 10^{17}$ j/cm² i $D2=2 \times 10^{18}$ j/cm², przy energii wiązki 55 keV powierzchnie NiTi. Stosowano następujące obciążenia na wgłębnik – 0,05, 0,1, 0,2 i 0,4 N. Na rys.93 i rys.94 przedstawiono wyniki pomiarów mikrotwardości HV dla implantowanego i nieimplantowanego stopu NiTi. Dla każdego obciążenia stosowanego w eksperymencie mikrotwardość materiału nieimplantowanego jest niższa niż dla materiału po implantacji. Dodatkowo, podwyższenie dawki jonów od 2×10^{17} j/cm² do 2×10^{18} j/cm² nasila tą różnicę. Przy stosowaniu najmniejszego obciążenia 0,05N występują trudności w pomiarach przekątnych odcisku po wgłębniku. Z kolei stosowanie większych obciążeń na indenter (jak wskazują wykresy na rys.93 i rys.94) słabo odzwierciedla różnice pomiędzy twardością w obszarze podpowierzchniowym i rdzenia materiału. Dlatego optymalnym obciążeniem dla pomiaru mikrotwardości Vickersa było obciążenie 0,1N. Generalnie stwierdzono powiększenie mikrotwardości po implantacji jonowej: dla stopu nieimplantowanego mikrotwardość $HV_{0,01}$ wynosi 262×10^{-2} GPa, a dla materiału po implantacji dawkami D1 i D2 wartości $HV_{0,01}$ wynoszą odpowiednio 379×10^{-2} GPa i 482×10^{-2} GPa. Interesującym jest fakt, że wyższa mikrotwardość występuje dla głębokości znacznie przewyższających grubość warstwy modyfikowanej (czy też obszarów przypowierzchniowych), która w niniejszej pracy nie przewyższa 500 nm. W takim przypadku mamy do czynienia z mikrotwardością kompozytu „warstwa implantowana+ rdzeń” materiału. Natomiast dla badań twardości cienkich powłok jakimi są szeroko rozumiane warstwy implantowane, należy stosować technikę nanoindentacji. Jak wiadomo dla materiałów konstrukcyjnych (stale, stopy Ti i in.) podwyższenie mikrotwardości po implantacji azotem następuje na skutek powstawania wierzchniej warstwy modyfikowanej o specyficznym strukturalno-fazowym składzie [21], [22]. „Odpowiedzialnym” za podwyższenie twardości w przypadku implantowanego NiTi są powstałe po obróbce implantacyjnej nowe związki chemiczne - azotki tytanu (podrozdział 4.3.1.), jak również zmiany struktury warstw przypowierzchniowych. Wielu autorów podtrzymuje również tezę, że podwyższenie mikrotwardości następuje na skutek znanego z teorii implantacji jonowej „efektu zdalnego” [17], [22].

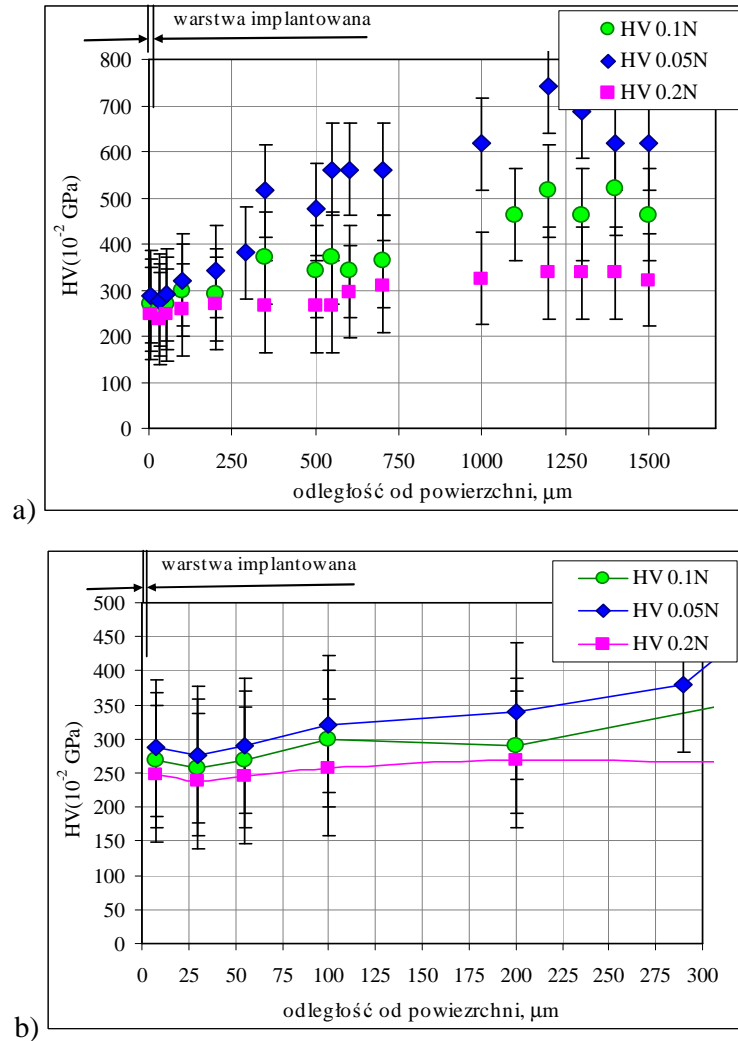


Rys. 93. Mikrotwardość Vickersa stopu NiTi (**Seria 1**) przed i po implantacji jonowej ($D1=2 \times 10^{17} \text{ j/cm}^2$ i $D2=2 \times 10^{18} \text{ j/cm}^2$) dla różnych obciążeń.



Rys.94. Mikrotwardość Vickersa stopu NiTi (**Seria 1**) przed i po implantacji jonowej względem obciążenia

Rys. 95 przedstawia mikrotwardość Vickersa mierzoną na zglądzie stopu NiTi (**Seria 2**) przed i po implantacji jonowej ($D1=1,5 \times 10^{18} \text{ j/cm}^2$) dla różnych obciążeń. W obszarach przypowierzchniowych, w odległości około $70 \mu\text{m}$ od powierzchni na zglądzie implantowanej próbki dla wszystkich obciążeń występuje zmniejszenie mikrotwardości w porównaniu z rdzeniem próbki. Najbardziej widoczny ten efekt przy najmniejszym obciążeniu $0,05\text{N}$. Po implantacji jonowej w obszarach przypowierzchniowych powstała warstwa o odmiennych od rdzenia materiału strukturze i składzie fazowym. Zatem, posiada ona inne niż rdzeń własności. Struktura regularnej fazy austenitu została naruszona. W konwencjonalnych testach mikrotwardości próbek SMA-NiTi (AUSTENIT) nie możemy mówić o pełnym określeniu twardości tego materiału. W literaturze ten problem, jednak jest dyskutowany niedostatecznie [70]. W tym przypadku mikrotwardość SMA ma charakter nieokreślony, czy też nieoznaczony. Wynika to z faktu, że z powodu pseudosprężystości zachodzi zmiana kształtu odcisku po indentacji końcówką Vickersa. Odcisk przyjmuje kształt nie kwadratu (rombu), a „gwiazdy”. Wartości mikrotwardości HV obliczane z przekątnej kwadratu zewnętrznego (opisanego na wierzchołkach „gwiazdy”) i wewnętrznego-wpisanego w obszar takiej „gwiazdy” znacznie różnią się od siebie. Zachodzi pewna niejednoznaczność w takich pomiarach. Zakłóca to rzeczywisty charakter pojęcia twardości zdefiniowany dla materiałów klasycznych – jako zdolności materiału do przeciwstawiania się odkształceniom plastycznym czy też jako miarę oporu materiału podczas wciskania wglębniaka (Vickersa).



Rys. 95. Mikrotwardość Vickersa mierzona na zglądzie stopu NiTi (**Seria 2**) przed i po implantacji jonowej ($D1=1,5 \times 10^{18} \text{ j/cm}^2$) dla różnych obciążeń.

W pomiarze HV nie uwzględnia się sprężystej składowej w ogólnej deformacji. W przypadku materiałów sprężysto-plastycznych nie powoduje to dużych błędów, bo odkształcenia sprężyste są małe. Natomiast dla stopów SMA sprężysta (pseudosprężysta) część odkształcenia jest bliska odkształceniu całkowitemu. Wnosi to nowy dodatkowy punkt do dyskusji odnośnie nieokreśloności twardości materiałów z pamięcią kształtu [70].

Podsumowując wyniki testu mikrotwardości, można stwierdzić, że klasyczny pomiar mikrotwardości nie jest satysfakcjonujący ze względu na fakt obserwacji jedynie odkształceń plastycznych (trwałych). Oprócz nieściłości wyników pomiarów HV na cienkich warstwach implantowanych, występuje dodatkowo nieokreśloność twardości dla materiałów pseudosprężystych.

5. PODSUMOWANIE I WNIOSKI

W niniejszej pracy zastosowano metodę implantacji jonowej jako techniki konstytuowania warstw wierzchnich, do modyfikacji własności stopu z pamięcią kształtu typu NiTi. **Przedmiotem badań** była identyfikacja i określenie zmian własności kompozytu „warstwa wierzchnia+rdzeń” po implantacji jonowej azotem na stopie NiTi oraz określenie wpływu implantacji jonowej na własności EPK i pseudosprężystości badanego stopu. Mimo prowadzonych licznych badań teoretycznych i eksperymentalnych w wielu ośrodkach naukowych Polski na temat zjawisk, zachodzących podczas przemiany martenzytycznej w stopach SMA typu NiTi, **problem modyfikacji powierzchni tych materiałów przy pomocy techniki implantacji jonowej nie był jeszcze w kraju podejmowany.**

W rozprawie poszukiwano odpowiedzi na pytania: jaki wpływ ma implantacja jonowa azotem stopu NiTi na temperatury charakterystyczne, sekwencje przemian fazowych, przebieg zjawisk pseudosprężystości i pamięci kształtu, odporność na zużycie, strukturę obszarów przypowierzchniowych.

Znane z literatury prace wskazują, że badania implantowanych stopów z pamięcią kształtu znajdują się jeszcze na początkowym stadium, są one intensywnie rozwijane zarówno od strony zrozumienia zachodzących w strefie przypowierzchniowej zjawisk fizycznych jak i z punktu widzenia praktycznych zastosowań.

Uważam, że zastosowana w pracy metoda implantacji jonowej stwarza możliwość polepszenia własności powierzchni elementów ze stopów SMA. Modyfikacja powierzchni NiTi wniosła zmiany w charakter zachodzenia przemiany martenzytycznej wprost i odwrotnej, wraz ze zmianami temperatur charakterystycznych, ale bez pogorszenia pseudosprężystych właściwości i efektu pamięci kształtu w stopie NiTi.

Celem niniejszej rozprawy było:

ustalenie wpływu modyfikacji powierzchni stopu NiTi metodą implantacji jonowej na jego własności funkcjonalne na podstawie wyników badań temperatur charakterystycznych, opisu zmian mikrostruktury, składu fazowego i chemicznego modyfikowanej warstwy wierzchniej oraz własności mechanicznych.

Dla realizacji celu w pracy zostały wykonane następujące zadania:

- implantacja jonowa azotem powierzchni próbek NiTi o właściwościach pamięci kształtu dla uzyskania modyfikowanej warstwy wierzchniej;
- udział w przeprowadzeniu eksperymentalnych badań - diagnostyki wytworzonej warstwy modyfikowanej z załączeniem szerokiego zakresu fizycznych metod badawczych z dziedziny badań fundamentalnych;
- eksperymentalne badania odporności na zużycie stopu NiTi przed i po implantacji nonowej, a także pomiar mikrotwardości;
- eksperymentalne badania efektu pamięci kształtu i pseudosprężystości stopu NiTi przed i po implantacji jonowej azotem z wykorzystaniem metody mikroindentacji, profilometrii skaningowej i próby rozciągania.

Z przeprowadzonych w rozprawie badań i otrzymanych wyników można wyciągnąć następujące WNIOSKI:

- implantacja jonowa (i wszystkie zjawiska jej towarzyszące) powoduje nie tylko zmianę cienkiej strefy przypowierzchniowej, ale również prowadzi do zmian w całej objętości materiału NiTi. Decydującą rolę odgrywa tutaj podstawowy parametr procesu implantacji – dawka jonów.
- implantowany materiał z pamięcią kształtu w fazie martenzytycznej, wykazuje inne parametry podczas zachodzenia lokalnego EPK niż materiał nieimplantowany. Stwierdzono także podwyższenie odporności na zużycie i wzrost mikrotwardości stopu NiTi po implantacji jonowej w porównaniu z materiałem wyjściowym.
- własności mechaniczne implantowanego materiału NiTi w stanie austenitycznym są bardziej wrażliwe na zmiany temperatury. Pętla histerezy $P-h$ dla NiTi po implantacji jest nieco szersza niż dla materiału wyjściowego, co świadczy o opóźnieniu (pewnym zmniejszeniu wartości σ_{M-P}) przemiany odwrotnej w materiale poddanym implantacji jonowej. Jakościowo podobny efekt obserwujemy na krzywych $\sigma-\varepsilon$ w teście rozciągania. W przypadku stosowania wysokich dawek implantacji stwierdzono występowanie bardziej wyraźnej zmiany własności stopu NiTi w całej objętości.
- implantacja jonowa spowodowała także zmiany temperatur charakterystycznych stopu NiTi zarówno w stanie martenzytycznym jak i w stanie austenitycznym.

W pracy potwierdzono, że metodyki badawcze, stosowane w niniejszej rozprawie, mogą służyć do zidentyfikowania warstwy wierzchniej jak również do kompleksowych badań zjawisk, zachodzących w tak skomplikowanym systemie, jakim jest kompozyt „warstwa implantowana+rdzeń” materiału z pamięcią kształtu.

Niniejsze wnioski mogą sprzyjać upowszechnieniu wykorzystania metody implantacji jonowej do modyfikacji powierzchni stopów SMA w celu uzyskania pożądanych właściwości eksploatacyjnych. Otrzymane i przedstawione w niniejszej rozprawie wyniki oraz ich wzajemna korelacja na tle przedstawionych w przeglądzie literaturowym prac, wydają się być oryginalne.

Proponowane dalsze prace badawcze.

Tematyka badań stopów SMA po implantacji jonowej będzie nadal rozwijana w przyszłości. Prace doświadczalne powinny być skoncentrowane na metodycznych badaniach i eksperymencie planowanym.

Przewidywana jest kontynuacja prac doświadczalnych nad badaniem stopów NiTi, jak również innych stopów z pamięcią kształtu.

W celu otrzymania szerokiego spektrum wyników wpływu implantacji jonowej na własności stopów SMA należy rozszerzyć zarówno zakres stosowanych pierwiastków do implantacji, jak i stosować inne metody implantacji np. metodę podwójnej implantacji [71], implantację polienergetyczną. Dotychczas badania korelacji parametrów implantacji jonowej i własności materiałów konstrukcyjnych były ograniczone do oceny wpływu dawki jonów i energii wiązki jonowej. Nie brano pod uwagę gęstości wiązki jonów, która ma ogromny wpływ na temperaturę podczas implantacji. W najbliższej przyszłości planowane są badania stopów SMA implantowanych wiązkami o różnych gęstościach (różnych prądach wiązki). Posiadanie wysokoprądowego źródła jonów w implanterze IMJON(IPPT) pozwala na przeprowadzenie takich badań bez konieczności zastosowań wysokich energii wiązki jonów.

W grupie doświadczalnych badań zmiany mechanicznych własności stopów SMA po implantacji jonowej koniecznym jest prowadzenie dalszych badań w kierunku rozszerzenia zakresu temperatur podczas eksperymentu. Pożądanym jest plan badań, umożliwiający przyprowadzać ocenę obszarów występowania i ewolucji poszczególnych faz po implantacji jonowej, korzystając z danych badań rentgenowskich (XRD, wraz z komorą termiczną), mikrostrukturalnych i testów DSC.

Warto podkreślić, że relacjonowane dotychczas w literaturze wyniki badań wpływu implantacji jonowej na zachowanie materiału SMA najczęściej były ograniczone do badań strukturalnych warstw implantowanych czy też występujących w nich zjawisk, spowodowanych implantacją jonów. Stąd, niezwykle ważnym obszarem badań, który pozwoli na bardziej precyzyjny opis modyfikowanej warstwy wierzchniej, są badania własności mechanicznych warstwy w strefie o strukturze zmienionej procesem implantacji. Jest to obszar o grubości 400-600 nm. Do zbadania własności takiej warstwy bez konieczności uwzględniania wpływu podłoża można wykorzystać metodę indentacji o ile maksymalne zagłębienie jest kilkakrotnie mniejsze od grubości warstwy modyfikowanej. Taką możliwość stwarza test nanoindentacji, gdzie wiarygodne wyniki uzyskuje się nawet przy zagłębieniu nie przekraczającym kilkudziesięciu nm. Zastosowanie tej techniki umożliwi zbadanie własności mechanicznych w bardzo cienkiej strefie zasięgu implantowanych jonów.

WYKAZ LITERATURY CYTOWANEJ

- [1]. Scripta Materialia, 50, 179, 2004.
- [2]. Jan Van Humbeeck, **Overview to shape memory alloy**, Scripta Materialia, 50, 179-180, 2004.
- [3]. **Podstawy termomechaniki materiałów z pamięcią kształtu**, Pod redakcją W. Nowackiego, IPPT PAN, Ośrodek Mechaniki/Współczesne trendy w mechanice materiałów/, 1996.
- [4]. H.Morawiec, J.Lelątko, M.Gigla, Z.Lekston, T.Goryczka, D.Stróż, **Stopy metali wykazujące pamięć kształtu i ich zastosowanie**, Inżynieria Materiałowa, N2/4 87.M.
- [5]. Jan van Humbeeck, **Non-medical applications of shape memory alloys**, Material Science and Engineering, A273-275, 134-148, 1999.
- [6]. D.Stróż, **Oddziaływanie zniekształceń sieciowych na przebieg przemiany martenzytycznej w stopach NiTi**, Wydawnictwo Uniwersytetu Śląskiego, Katowice, 2005.
- [7]. Z.Bojarski, H.Morawiec, **Metale z pamięcią kształtu**, Współczesna Nauka i Technika, Nowe materiały i Technologie, PWN, Warszawa, 1989.
- [8]. L.G.Machado, M.A.Savi, **Medical application of shape memory alloys**, J. Of Medical and Biological Research, 36, 683, 2003.
- [9]. S.Shabalovskaya, J.Anderegg, J.Van Humbeeck, **Critical overview of Nitinol surfaces and their modifications for medical applications**, Acta Biomaterialia, 4, 447-467, 2008.
- [10]. R. Pelton, D.Stockel, T.W. Duerig, **Medical Uses of Nitinol**, Mater. Sci. Forum, 327-328, 63, 2000.
- [11]. B.Raniecki, Ch.Lexcellent, K.Tanaka, **Thermodynamic models of pseudoelastic behaviour of shape memory alloys**, Arch. Mech., V.44, 3, 261-284, 1992.
- [12]. B.Raniecki, K.Tanaka, **On the thermodynamic driving force on coherent phase transformation**, Int. J. Ehg. Sci., 32, 1945-1858, 1994.
- [13]. B.Raniecki and Ch.Lexcellent, **Thermodynamics of isotropic pseudoelasticity in shape memory alloys**, Eur. J. Mech A/Solids, 17, 185-205, 1998.

- [14]. B.Raniecki, L.Dietrich, Z.Kowalewski, G.Socha, S.Miyazaki, K.Tanaka, A.Ziolkowski, **Experimental methodology for NiTi shape memory alloy testing under complex stress state**, Arch. Mechan., 51, 726-744, 1999.
- [15]. A.Ziółkowski, B.Raniecki, S.Miyazaki, **Stress induced martensitic transformation kinetics of polycrystalline NiTi shape memory alloy**, Mater. Sci. Engn., A 378, 86-91, 2004.
- [16]. J.Poat, G.Foti, D.Jacobson, **SURFACE MODIFICATION AND ALLOYING**. Published in cooperation with NATO Scientific Affairs Division, Plenum Press, New York, 1983.
- [17]. J.K.Hirvonen, **ION IMPLANTATION**, Academic Press, 1980.
- [18]. A.D.Pogrebnyak, L.V.Malikov, S.N.Bratushka, N.K Erdybaeva, N.Levintant, **Effect of ions-duplex implantation into Titanium alloys**, Journal Problems of Atomic Science and Technology, 6, 26-46 pp. Physical-Technological Institute (National Science Center) NASc of Ukraine, 2007.
- [19]. D.Krupa, J.Baszkiewicz, E.Jezierska, J.Mizera, T.Wierzchoń, A.Barcz, R.Fillit, **Effect of nitrogen ion implantation on the corrosion resistance of the OT-4-0 alloy in the 0,9%NaCl environment**, Surf. Coat. Technology, 111, 86, 1999.
- [20]. J.E.Elder, R.Thamburaj, P.C. Patniak, **Optimising ion implantation conditions for improving wear, fatigue and Feting fatigue of Ti6Al4V**, Surf.Eng., 5, 55, 1989.
- [21]. T.Wierzchoń, E.Czarnowska, D.Krupa, **Inżynieria powierzchni w wytwarzaniu biomateriałów tytanowych**, Oficyna Wydawnicza Politechniki Warszawskiej, Warszawa, 2004.
- [22]. Ф.Ф.Комаров, **Ионная имплантация в металлы**, Москва, „Металлургия”, 1990.
- [23]. К.К.Кадыржанов, Ф.Ф.Комаров, А.Д.Погребняк, В.С.Русаков, Т.Э.Туркебаев, **Ионно-лучевая и плазменная модификация материалов**, Издательство Московского Университета, 2005.
- [24]. O.Yaskiv, I.Pohreliuk, V.Fedirko T.Kravchyshyn, O.Bonchuk, N.Levintant-Zayonts, **Surface modification of Ti-6Al-4V alloy by nitriding and subsequent nitrogen ion implantation**, INŻYNIERIA MATERIAŁOWA, Nr(3), (163), 134-137, 2008.
- [25]. E.Leitao, C.Sa, R.A.Siilva, M.A.Barbosa, **Electrochemical and surface modification on N⁺-ion implanted Ti6Al4V immersed in HBSS**, Corr. Sci 37(11),1861, 1995.
- [26]. V.C.Nath, D.K.Sood, R.R.Manory, **Ultramicrohardness and microstructure of Ti6Al4V alloy nitrided by ion implantation**, Surf.Coat.Technol., 49, 510, 1991.

[27]. T.Burakowski, T.Wierzchoń, **Inżynieria powierzchni metali**, Wydawnictwo Naukowo-Techniczne, Warszawa, 1995.

[28]. A.D.Pogrebnyak, N.K.Erdubaeva, L.V.Malikov, S.N.Bratushka, N.Levintant-Zayonts, **INFLUENS OF HIGH DOSE ION IMPLANTATION OF METALL AND GASE ON PHYSICO-MECANICAL PROPERTIES OF TITANIUM ALLOYS**, PROBLEMS OF ATOMIC SCIENCE AND TECHNOLOGY, Vacuum, Pure Materials, Superconductors, No1, (17), p.81 – 92, 2008.

[29]. V.Pokhmurskii, O.Kalakhan, G.Okhota, H.Pokhmurska, B.Wielage, N.Levintant-Zayonts, **The effect of nitrogen and boron ion implantation on the corrosion resistance of titanium alloy Ti-6Al-4V in solutions of hydrochloric and sulfuric acids**, Proceedings of the European Corrosion Congress Eurocorr, Germany, 2007.

[30]. H.Pokhmurska, O.Kalakhan, H.Okhota., N.Levintant-Zayonts, **Floucnce of Nitrogen Ion Implantation of Titanium Ti-5Al-1.5V-1Mo Alloy on its Corrosion-Electrochemical Properties**, Proceedings of the European Corrosion Congress Eurocorr, p.7-11 UK, 2008

[31]. A.Ziółkowski, **Pseudosprężystość stopów z pamięcią kształtu. Badania doświadczalne i opis teoretyczny**, Rozprawa habilitacyjna, Prace IPPT PAN IFTR REPORTS 6/2006

[32]. J.Dutkiewicz, W.Maziarz, T.Czeppe, L.Litynska, W.Nowacki, P.Gadaj, J.Lukner, E.Pieczyska, **Powder metallurgy technology of NiTi shape memory alloy**, Eur. Phys. J., 158, 59-65, 2008.

[33]. E.Pieczyska, **Analiza doświadczalna właściwości termomechanicznych stopów TiNi oraz poliuretanu z pamięcią kształtu**, Rozprawa habilitacyjna, Prace IPPT PAN IFTR REPORTS 3/2008.

[34]. K.Tanaka, K.Kitamura, S.Miyazaki, **Shape memory alloy preparation for miltoaxial tests and identification of fundamental alloy performance**, Arch. Mech., 51, 6, 785-803, 1999.

[35]. A.Ziółkowski, **Zagadnienia pseudosprężystości materiałów z pamięcią kształtu**, Praca doktorska, Warszawa, 1995.

[36]. F.Auricchio, R.Taylor, **Shape memory alloys: modeling and numerical simulations of the finite-strain superelastic behavior**, Comput. Methods Appl. Mech. Engng., 143, 175-194, 1997.

[37]. Victor A.L'vov, Alexei A.Rudenko, Volodymyr A.Chernenko, Eduard Cesari, Jaume Pons, Takeshi Kanomata, **Stress-induced Martensitic Transformation and Superelasticity of Alloys: Experiment and Theory**, Materials Transactions, Vol. 46, No. 4, pp. 790-797, 2005.

[38]. K.Otsuka, X.Ren, **Physical metallurgy of Ti-Ni-based shape memory alloys**, Progress in Materials Science, 50, 511-678, 2005.

- [39]. P.Sitner, Y.Liu and V.Novak, **On the origin of Lüders like deformation of TiNi shape memory alloys**, J. Mech. Physics, Solids, 53, 1719-1746, 2005.
- [40]. D.Stuart Plant, David M. Grant, Lopa Lea, **Behaviour of human endothelial cells on surface modified NiTi alloy**, Biomaterials 26, 5359–5367, 2005.
- [41]. Naval Research Laboratory website: <http://mstd.nrl.navy.mil>.
- [42]. D.J.Weaver, A.G.Veldhuizen, M.M.Sanders, J.M.Schakenrad, J.R. van Horn. **Cytotoxic, allergic and genotoxic activity of a Nickel-titanium alloy**, Biomaterials, 18, 1115-1120, 1997.
- [43]. Xingke Zhao, Wei Cai, Liancheng Zhao, **Corrosion behavior of phosphorus ion-implanted NiTi shape memory alloy**, Surface and Coatings Technology, 155, 236-238, 2002.
- [44]. S.Moynes, C.Poilane, K.Kitamura, S.Miyazaki, P.Debobelle, C.Lexcellent, **Analysis of the thermomechanical behavior of Ti-Ni shape memory alloy thin films by bulging and nanoindentation procedures**, Materials Science and Engineering, A273-275, 727-732, 1999.
- [45]. L.Mejsner, V.Sivokha, A.Lotkov, E.Barmina, **Effect of the ion implantation on shape memory characteristics of TiNi alloy**, J.Phys. IV, France, 112, 63-666, 2003
- [46]. Л.Мейснер, В.Сивоха, Ю.Шаркеев, С.Кульков, В.Гриценко. **Пластическая деформация и разрушение имплантированных сплавов Ni₅₀Ti₄₀Zr₁₀ на мезо- и макроуровнях**, Журнал Технической Физики, Том 70, номер 1, с. 32-36, 2000.
- [47]. L.Mejsner, V.Sivokha, A.Lotkov, L.Derevyagina, **Surface morphology and plastic deformation of the ion-implanted TiNi alloy**, PHYSICA, B 307, 251-257, 2001.
- [48]. T.Asaoka, A.Mitsuo, **Effect of ion implantation Al on the shape memory properties of NiTi alloy**, Materials Transactions Jim, vol.41, no.6, p.739-44, Publisher: Japan Inst. Metals, Japan, 2000.
- [49]. D.M.Grant, S.M.Green, J.V.Wood. **The surface performance of shot peened and ion implanted NiTi shape memory alloy**, Acta metall. Matter., Vol.43, No.3, pp.1045-1051, 1995
- [50]. D.Grant, S.Green, J.Wood, **XPS characterization of surface modified Ni-Ti shape memory alloy**, Materials Science and Engineering, A 224, 21-2, 1997.
- [51]. H.Pelletier, D.Muller, P.Mille, J.Grob, **Structural and mechanical characterization of boron and nitrogen implanted NiTi shape memory alloy**, Surface and Coating Technology, 158-159, 309-317, 2002.

- [52]. S.Green, D.Grant, J.Wood, A.Johanson, L.Sarholt-Kristensen, **Effect of nitrogen ion implantation into shape memory and corrosion properties NiTi alloy**, Journal of materials Science Letters, 12, 618-619, 1993
- [53]. Л.Мейснер, А.Лотков, В.Сивоха, А.Турова, Е.Бармина, **Влияние модификации поверхности TiNi на её коррозионные особенности**, Физика и Химия обработки материалов, Номер 1, 78-84, 2003.
- [54]. N.Shevchenko, M.-T.Pham, M.F.Maitz, **Studies of surface modified NiTi alloy**. Applied Surface Science, 235, 126-131,2004.
- [55]. A.Pogrebnyak, S.Bratushka, V.Uglov, V.Rusakov, V.Beresnev, V.Anishchik, L.Malikov, N.Levintant-Zayonts, **Structures and properties of Ti alloys after double implantation**, ELSEVIER Vacuum, 83, S240-S244, 2009.
- [56]. Xiangmei Liu, Shuilin Wu and all, **Structure and wear properties of NiTi modified by nitrogen plasma immersion ion implantation**, Materials Science and Engineering, A 444, 192-197, 2007.
- [57]. X.Ju, H.Dong, **Plasma surface modification of NiTi shape memory alloy**, Surface and Coatings Technology, 201, 1542-1547, 2006.
- [58]. H.F.Zhang, Y.Cheng, Y.F.Zheng, **Modification of biomedical NiTi shape memory alloy by TiC/Ti films using PIIID**, Surface and Coatings Technology, 201, 6857-6860, 2007.
- [59]. S.Mandl, **PIII treatment of Ti alloys and NiTi for medical applications**, Surface and Coatings Technology, 201, 6833-6838, 2007.
- [60]. Jinlong Li, Migren Sun, Xinxin Ma, Guangze Tang, **Structure and tribological performance of modified layer on Ti6Al4V alloy by plasma-based ion implantation with oxygen**, Wear, 261, 1247-1252, 2006
- [61]. M.Ueda, M.M.Silve, C.Otani, H.Reuther, M.Yatsuzuka, C.M.Lepienski, L.A.Berni, **Improvement of tribological properties of Ti6Al4V by nitrogen plasma immersion ion implantation**, Surface and Coatings Technology, 169-170, 408-410, 2003.
- [62]. N.Levintant, **Analysis of the mechanical and shape memory behavior of nitrogen ion-implanted NiTi alloy**, ELSEVIER Vacuum, 81, 1183-1187, 2007.
- [63]. T.Czeppe, N.Levintant-Zayonts, Z.Swiatek, M.Michalec, O.Bonchuk, **Inhomogeneous structure of near-surface-layers in ion-implanted NiTi alloy**, ELSEVIER Vacuum, 83, S214-S219, 2009.
- [64]. M.Mayer, **SIMNRA Sers Guide Technical Report IPP 9/113** Max-Plank-Institute fur Plasma Physik, Garching Germany, 1997.

- [65]. Neonila Levintant-Zayonts and Stanislaw Kucharski, **Surface characterization and wear behavior of ion implantem NiTi shape memory alloy**, ELSEVIER Vacuum, 83, S220-S223, 2009.
- [66]. Wenui Yan, Qingping Sun, Xi-Qiao Feng, Linmao Qian, **Analysis of spherical indentation of superelastic shape memory alloys**, Int.Journal of Solid and Structures, 44, 1-17, 2007.
- [67]. S.Kucharski, **Identyfikacja własności i ewolucja stanu technologicznej warstwy wierzchniej elementów obciążonych monotonicznie i cyklicznie**, Rozprawa habilitacyjna, Prace IPPT PAN IFTR REPORTS 4/2002.
- [68]. S.Kucharski, Z.Mroz, **Identification of material parameters by means of compliance moduli in spherical indentation test**, Materials Science and Engineering: A, Volume 379, Issue 1-2, 15, 448-456, 2004.
- [69]. Neonila Levintant-Zayonts, Stanislaw Kucharski, **Analiza zmian pseudosprężystych własności stopu z pamięcią kształtu NiTi, spowodowanych implantacją jonową**, INŻYNIERIA MATERIAŁOWA, N1, 45-53, 2009.
- [70]. F.T. Cheng, **On the Indeterminacy In Hardness of Shape memory Alloys**, J. Mater. Sci. Technol., vol. 20, No.6, p.700-703, 2004.
- [71]. A.D.Pogrebniak, S.N.Bratushka, N.Levintant, **Influence of double implantation of Ni and N ions on physical properties of TiNi**, PRZEGLĄD ELEKTROTECHNICZNY, ISSN 0033-2097, R. 84, No 3/, 191-193, 2008.