MONOGRAFIE, STUDIA, ROZPRAWY

M17

INŻYNIERIA POWIERZCHNI WYBRANE ZAGADNIENIA

pod redakcją Bogdana Antoszewskiego



Kielce 2011

MONOGRAFIE, STUDIA, ROZPRAWY NR M17

Redaktor Naukowy serii

NAUKI TECHNICZNE – BUDOWA I EKSPLOATACJA MASZYN prof. dr hab. inż. Stanisław ADAMCZAK, dr h.c.

Recenzenci

prof. dr hab. inż. Marek BLICHARSKI prof. dr hab. inż. Jan KUSIŃSKI dr hab. inż. Bogdan ANTOSZEWSKI, prof. PŚk dr hab. inż. Zygmunt MUCHA, prof. PŚk dr hab. inż. Leszek RADZISZEWSKI, prof. PŚk dr hab. Mieczysław SCENDO, prof. UJK dr hab. inż. Stanisław SKRZYPEK, prof. AGH dr hab. inż. Włodzimierz ZOWCZAK, prof. PŚk

Redakcja

Elżbieta WIKŁO

Redakcja techniczna Irena PRZEORSKA-IMIOŁEK

Projekt okładki

Tadeusz UBERMAN

© Copyright by Wydawnictwo Politechniki Świętokrzyskiej, Kielce 2011

Wszelkie prawa zastrzeżone. Żadna część tej pracy nie może być powielana czy rozpowszechniana w jakiejkolwiek formie, w jakikolwiek sposób: elektroniczny bądź mechaniczny, włącznie z fotokopiowaniem, nagrywaniem na taśmy lub przy użyciu innych systemów, bez pisemnej zgody wydawcy.

PL ISSN 1897-2691



25-314 Kielce, Al. Tysiąclecia Państwa Polskiego 7, tel. 41 34 24 581 www.tu.kielce.pl/organizacja/wydawnictwo e-mail: wydawca@tu.kielce.pl

Przedmowa	7
1. WPROWADZENIE	9
1.1. KIERUNKI ROZWOJU AREOLOGII (Tadeusz Burakowski)	9
1.1.1. Ogólnotechniczne kierunki rozwoju areologii	11
1.1.2. Technologiczne kierunki rozwoju areologii – ewolucja struktury	
systemów areologicznych	12
1.1.2.1. Systemy areologiczne bezpowłokowe	12
1.1.2.2. Systemy areologiczne powłokowe	13
1.2. DYFUZJA PO GRANICACH ZIARN W BADANIACH	
PROF. KAROLA PRZYBYŁOWICZA (Ireneusz Suliga)	15
1.2.1. Studia roli struktury i własności granic ziarn w dyfuzji granicznej	18
1.2.2. Właściwości atomów pierwiastków dyfuzyjnych a dyfuzja graniczna	
w dyslokacyjnych granicach ziarn	20
1.2.2.1. Badania mechanizmów dyfuzji	24
1.2.2.2. Symulacje numeryczne procesów dyfuzji granicznej	27
Wykaz literatury	28
2. LASEROWE TECHNOLOGIE INŻYNIERII POWIERZCHNI 2.1. LASEROWA FUNKCJONALIZACJA POWIERZCHNI	33
KARDIO-BIOMATERIAŁÓW (Bogusław Major)	33
2.1.1. Optymalizacja parametrów osadzania biozgodnych powłok na podłożu	
metalicznym i polimerowym w aspekcie podwyższenia właściwości	34
2.1.1.1. Materiały i ich diagnostyka	34
2.1.2. Zjawisko biofizyczne zachodzące na kontakcie tkanka-sztuczna powłoka	38
2.1.2.1. Badania adhezji komórek w warunkach statycznych	40
2.1.2.2. Badania adhezji komórek w warunkach hydrodynamicznych	41
2.1.3. Funkcjonalizacja powierzchni biomateriałów – analogi tkankowe	43
2.1.3.1. Migracja komórkowa	43
2.1.3.2. Próba statyczna	44
2.1.3.3. Funkcjonalizacja powierzchni – elektroprzędzenie	45
2.1.3.4. Funkcjonalizacja powierzchni – polielektrolityczne wielowarstwy	45
2.2. TECHNIKA LASEROWA W INZYNIERII POWIERZCHNI – WYBRANE	
PRZYKŁADY (Jan Kusiński, Agnieszka Radziszewska, Sławomir Kąc,	
Agnieszka Kopia, Magdalena Rozmus-Górnikowska)	47
2.2.1. Laserowe stopowanie stali wolframem	47
2.2.2. Laserowo napawane warstwy wierzchnie TiC na podłożu ze stopu Al-Si	50

Spis treści

2.2.3. Cienkie warstwy X-CeO ₂	53
2.2.4. Laserowa obróbka odkształcająca	57
2.3. LASEROWE TEKSTUROWANIE POWIERZCHNI PIERŚCIENI	
Z WĘGLIKA KRZEMU (Bogdan Antoszewski, Jacek Widłaszewski)	60
2.3.1. Badania nad tribologicznymi efektami laserowego teksturowania	60
2.3.2. Podstawy fizyczne teksturowania laserowego	61
2.3.3. Stanowisko badawcze	65
2.3.4. Metodyka teksturowania	65
2.3.5. Wyniki badań	66
2.4. WYTWARZANIE LASEROWE NAPOIN Z MATERIAŁÓW	
NANOSTRUKTURALNYCH (Wojciech Napadłek, Agnieszka Laber)	69
2.4.1. Badania własne	72
2.5. KSZTAŁTOWANIE LASEROWE POWŁOK O POWIERZCHNIACH	
ROZWIJALNYCH (Zygmunt Mucha, Jacek Widłaszewski, Ryszard Gradoń,	
Pawel Trela)	81
2.5.1. Metoda laserowego kształtowania powłok o powierzchniach rozwijalnych	
z nierównoległymi tworzącymi	82
2.5.2. Formowanie powłoki stożka ściętego	85
2.5.3. Kształtowanie łopatki pompy	87
2.6. TECHNOLOGIE LASEROWE W SPAWALNICTWIE – CENTRUM	
TECHNOLOGII LASEROWYCH W INSTYTUCIE SPAWALNICTWA	
W GLIWICACH (Sebastian Stano)	90
2.6.1. Nowoczesne źródła promieniowania laserowego stosowane	
w procesach spawalniczych	92
2.6.2. Laserowe technologie spawalnicze w Centrum Laserowym	
Instytutu Spawalnictwa	94
2.6.2.1. Cięcie laserowe	94
2.6.2.2. Spawanie laserowe techniką z głębokim przetopieniem	95
2.6.2.3. Spawanie laserowe z ogniskowaniem wiązki laserowej	
w dwóch punktach	96
2.6.2.4. Spawanie laserowe z materiałem dodatkowym –	
spawanie hybrydowe	97
2.6.2.5. Spawanie laserowe wiązką skanującą	100
2.7. WYKORZYSTANIE MIKROOBROBKI LASEROWEJ W PROCESACH	
TECHNOLOGICZNYCH RENOWACJI POWŁOK LAKIEROWYCH	
(Wojciech Napadłek, Izabela Kalman)	101
2.7.1. Wybrane wyniki badań	103
2.7.1.1. Oczyszczanie laserowe blachy stalowej z produktów korozji	104
2.7.1.2. Ablacyjne usuwanie metalicznych powłok lakierowych z nadwozi	1.0.7
samonośnych pojazdów samochodowych	106
Wykaz literatury	111

3. INNE TECHNOLOGIE INŻYNIERII POWIERZCHNI	115
3.1. ZASTOSOWANIE MIESZANIA TARCIOWEGO MATERIAŁU	
DO OBRÓBKI WARSTWY WIERZCHNIEJ WYROBU (Marek Blicharski,	
Tadeusz Knych, Piotr Uliasz)	115
3.1.1. Problem praktyczny	118
3.1.2. Stan zagadnienia	119
3.1.3. Badania laboratoryjne	119
3.1.4. Badania przemysłowe	121
3.2. POWŁOKI NATRYSKIWANE ZIMNYM GAZEM (Wojciech Żórawski)	125
3.2.1. Podstawy procesu natryskiwania zimnym gazem	126
3.2.2. Badania mikrostruktury powłok miedzianych	129
3.2.3. Zastosowanie powłok natryskiwanych zimnym gazem	131
3.3. STRUKTURA GEOMETRYCZNA POWIERZCHNI I WŁAŚCIWOŚCI	
TRIBOLOGICZNE PRZECIWZUŻYCIOWYCH POWŁOK	
ELEKTROISKROWYCH (Norbert Radek, Zdzisław Wrzałka, Jurji Szalapko,	
Jozef Bronček)	132
3.3.1. Materiały i urządzenia stosowane w badaniach	133
3.3.2. Wyniki badań	134
3.3.2.1. Obserwacje mikrostruktury	134
3.3.2.2. Badania tribologiczne	135
3.3.2.3. Pomiary mikrogeometrii	136
3.3.2.4. Pomiary mikrotwardości	137
3.3.2.5. Pomiary przyczepności	138
3.4. WYTWARZANIE SEGMENTÓW METALICZNO-DIAMENTOWYCH	
Z ZASTOSOWANIEM METODY GAZODETONACYJNEJ	
(Joanna Borowiecka-Jamrozek)	139
3.4.1. Metodyka badań	141
3.4.2. Wyniki badań	141
3.5. WYBRANE WŁAŚCIWOŚCI POWIERZCHNI MATERIAŁÓW JUBILERSKIC	Ή
PO POLEROWANIU (Stanisław Zaborski, Stanisław J. Skrzypek, Adam Sudzik,	
Wiktoria Ratuszek, Krzysztof Chruściel)	146
3.5.1. Materiały stosowane w jubilerstwie	147
3.5.2. Procesy technologiczne wpływające na stan powierzchni	148
3.5.3. Metody polerowania wyrobów jubilerskich	149
3.5.4. Badania doświadczalne	151
3.5.5. Pomiary makronaprężeń własnych metodami dyfrakcyjnymi	152
3.5.5.1. Zasady metody $,,\sin^2 \psi$ "	153
3.5.5.2. Wyniki pomiarów makronaprężeń własnych	154
Wykaz literatury	155

4. BADANIA WŁAŚCIWOŚCI WARSTW POWIERZCHNIOWYCH	
ORAZ ZAGADNIENIA KOROZJI	161
4.1. PRZEGLĄD DYFRAKCYJNYCH METOD RENTGENOWSKICH	
DO CHARAKTERYZOWANIA WYBRANYCH WŁAŚCIWOŚCI POWŁOK	
(Stanisław Skrzypek, Wojciech Żórawski, Krzysztof Chruściel, Marcin Goły)	161
4.1.1. Metodologie	161
4.1.1.1. Nieniszczący pomiar grubości warstwy lub powłoki – efektywne	
grubości pomiarowe – skala mikro-	161
4.1.1.2. Nieniszczący pomiar grubości warstwy lub powłoki – efektywne	
grubości pomiarowe – skala nano-	164
4.1.2. Naprężenia własne	165
4.1.3. Ilościowa analiza fazowa	168
4.1.4. Tekstura krystalograficzna	169
4.2. ANALIZA ENERGETYCZNA WARSTWY WIERZCHNIEJ	
PO OZONOWANIU MATERIAŁÓW KONSTRUKCYJNYCH	
STOSOWANYCH W PRZEMYŚLE LOTNICZYM (Mariusz Kłonica,	
Józef Kuczmaszewski)	171
4.2.1. Właściwości fizykochemiczne ozonu	172
4.2.2. Metody otrzymywania ozonu	174
4.2.3. Sposób wyznaczania swobodnej energii powierzchniowej	175
4.2.4. Materiał i metodyka badań	177
4.2.5. Wyniki badań	179
4.3. ODDZIAŁYWANIE JONU 1-BUTYLO-4-METYLOPIRYDYNIOWEGO	
Z POWIERZCHNIĄ MIEDZI W WODNYCH ROZTWORACH	
FOSFORANOWYCH (Mieczysław Scendo, Joanna Uznańska)	181
4.3.1. Technika doświadczalna	182
4.3.2. Wyniki i ich dyskusja	183
4.3.2.1. Krzywe polaryzacyjne dla miedzi	183
4.3.2.2. Wydajność inhibitowania	185
4.3.2.3. Topografia powierzchni	186
4.3.2.4. Izoterma adsorpcji	187
4.4. WPŁYW STĘŻENIA PURYNY NA KOROZJĘ STALI 0H18N9 W WODNYCH	
ROZTWORACH CHLORKÓW (Joanna Uznańska, Mieczysław Scendo)	189
4.4.1. Technika doświadczalna	191
4.4.2. Wyniki i ich dyskusja	191
4.4.2.1. Krzywe polaryzacyjne	191
4.4.2.2. Wydajność inhibitowania	192
4.4.2.3. Efekt temperatury	192
4.4.2.4. Izoterma adsorpcji	193
Wykaz literatury	193

Przedmowa

"Inżynieria powierzchni jest nauką powstałą na bazie fizyki, chemii, inżynierii materiałowej oraz budowy i eksploatacji maszyn i obejmuje całokształt działań naukowych i technicznych, mających na celu konstruowanie, wytwarzanie, badanie i stosowanie warstw powierzchniowych o innych, lepszych niż rdzeń (dla warstw wierzchnich) lub podłoże (dla powłok) właściwościach, głównie antykorozyjnych, antyściernych, antyzmęczeniowych i dekoracyjnych, ale również optycznych, termofizycznych, elektrycznych, magnetycznych, adhezyjnych, ablacyjnych, pasywacyjnych, inhibitujących, katalitycznych, biokompatybilnych, dyfuzyjnych i innych" [59].

W świetle zacytowanej wyżej definicji jest oczywiste, że nauka ta ma istotne znaczenie dla rozwoju techniki i często umożliwia przełamywanie kolejnych barier ograniczonych możliwościami materiałowymi. Rozwój inżynierii powierzchni pociąga za sobą powstanie nowych urządzeń i często bardzo skomplikowanej aparatury. Wymaga to permanentnego dokształcania i uzupełniania swoich wiadomości i umiejętności.

Naprzeciw tym wyzwaniom stanęła utworzona w 1993 roku Szkoła Inżynierii Powierzchni (Kielce 6-9.09.1993). Formułę "szkoły" z wykładami zamawianymi wybitnych przedstawicieli nauki zaakceptował Komitet Naukowy I Szkoły w osobach profesorów: T. Burakowskiego, K. Przybyłowicza, L. Jeziorskiego, E. Tasaka i A. Neimitza i zalecił do dalszego stosowania. Kolejne Szkoły Inżynierii Powierzchni odbyły się w terminach:

II - 11-13.09.2001 Kielce - Ameliówka,

III – 23-25.09.2004 Kielce – Ameliówka.

Uczestnikami Szkoły byli głównie młodzi pracownicy nauki i doktoranci z ośrodków naukowych z całego kraju. Po przejściu prof. Karola Przybyłowicza na emeryturę nastąpiła dłuższa przerwa w organizacji Letniej Szkoły Inżynierii Powierzchni. Dopiero w 2010 roku, wykorzystując okoliczność Jubileuszu 80-lecia prof. Karola Przybyłowicza, dwie jednostki Politechniki Świętokrzyskiej: Centrum Laserowych Technologii Metali i Katedra Metaloznawstwa i Technologii Materiałowych przy współudziale Międzysekcyjnego Zespołu Inżynierii Powierzchni KBM PAN podjeły się organizacji Szkoły. Już wówczas podjęto inicjatywe wydania monografii z referatów zamawianych – pozostała część zaprezentowanych na Szkole referatów i komunikatów ukazała się w formie Zeszytu Naukowego Politechniki Świętokrzyskiej serii Budowa i Eksploatacja Maszyn. Oprócz referatów znamienitych gości: prof. T. Burakowskiego, prof. K. Przybyłowicza, prof. B. Majora, prof. M. Blicharskiego, prof. J. Kusińskiego, prof. M. Scendo interesującą częścią IV Letniej Szkoły Inżynierii Powierzchni były warsztaty, na których zaprezentowano najnowsze urządzenia Centrum Laserowych Technologii Metali, tj. laser CO₂ TRUCELL 1005 oraz system do natrysku zimnym gazem KINETICS 4000. Nowościa IV LSIP było uczestnictwo przedstawicieli uczelni zagranicznych Słowacji, Czech, Ukrainy. Łącznie zaprezentowano 33 referaty obejmujące zarówno technologie wytwarzania warstw powierzchniowych, jak również metody badań właściwości warstw powierzchniowych. Przedstawiony w monografii materiał podzielono na cztery rozdziały. Rozdział pierwszy ma charakter wprowadzenia. Przedstawiono tu aktualne podejście do inżynierii powierzchni zaprezentowane przez Przewodniczącego Międzysekcyjnego Zespołu Inżynierii Powierzchni KBM PAN prof. T. Burakowskiego oraz przypomniano dokonania naukowe Jubilata, prof. K. Przybyłowicza w referacie dr. I. Szeligi. Rozdział drugi dotyczy technologii wiązkowych zdominowanych przez technologie laserowe. Natomiast w rozdziale trzecim zebrano wyniki badań dotyczące innych niewiązkowych technologii inżynierii powierzchni. Ostatni rozdział dotyczy zagadnień korozji i badań właściwości warstw powierzchniowych.

Zebrany materiał stanowi aktualny, aczkolwiek niepełny, obraz działań naukowych w obszarze inżynierii powierzchni.

Jako redaktor naukowy monografii wyrażam przekonanie, że dobór zawartych w niej prac jest właściwy i reprezentatywny dla osiągnięć części środowiska naukowego zajmującego się zwłaszcza technologiami wiązkowymi.

Sądzę, że niniejsza monografia będzie użyteczna dla studentów i młodych pracowników nauki, a także dla przedstawicieli przemysłu, którzy chcą poszerzyć swoją wiedzę z zakresu inżynierii powierzchni lub są zainteresowani rozwiązaniem konkretnych problemów technicznych.

Bogdan Antoszewski

1.1. KIERUNKI ROZWOJU AREOLOGII

Tadeusz Burakowski

Areologia – dawna utarta nazwa obróbek powierzchniowych lub używana obecnie *inżynieria powierzchni* – dział rozwoju technicznego społeczeństwa, uznany za dyscyplinę naukową i techniczną na Zachodzie w latach 70., w Polsce – w latach 80. ubiegłego wieku, rozwija się bardzo intensywnie, gdyż w przeciwieństwie do wielu innych dyscyplin nauki i techniki pozwala na uzyskanie niewielkimi nakładami wysokich efektów technicznych i ekonomicznych.

Merytorycznie areologia jest tak stara, jak stara jest technika – ludzie ją uprawiali, lecz nie wiedzieli, że uprawiają ważną i niezwykle rozwojową gałąź techniki. Wiedzieli tylko, że to co robią – jest potrzebne społeczeństwu. Początkowo nie zwracano uwagi na właściwości powierzchniowe materiałów – rozpatrywano materiał jako tworzywo o jednakowych właściwościach objętościowych i powierzchniowych, co było oczywiście wielkim uproszczeniem: każdy element wytwarzany z dowolnego materiału charakteryzuje się innymi właściwościami objętościowymi i innymi powierzchniowymi.

Areologia czerpie wiedzę z różnych nauk podstawowych i stosowanych, a z tych ostatnich – najwięcej z nauki o materiałach i nauki o budowie maszyn: wykorzystując materiał opracowany przez inżynierię materiałową nadaje mu – przy wykorzystaniu różnych metod wchodzących w obszar budowy maszyn – żądane właściwości powierzchniowe, ujawniające się najpełniej w czasie użytkowania.

Rozwój areologii przebiega zgodnie z ogólnymi prawami rozwoju nauki i techniki, nazywanymi tutaj ogólnotechnicznymi, ale kieruje się również niejako własnymi prawami, wynikającymi z samej istoty technologii obróbki powierzchniowej.

Na rysunku 1.1 uwzględniono grupy technologii, których celem jest modyfikacja właściwości powierzchniowych materiałów. Nie uwzględniono technologii:

- w których wprawdzie występuje modyfikacja właściwości powierzchniowych obrabianych elementów (np. obróbka skrawaniem, odlewnictwo), jednak nie stanowi ona celu samego w sobie, lecz występuje niejako "przy okazji" nadawania materiałom kształtu i wymiarów, uwzględniono natomiast te technologie, których celem jest nadanie materiałowi właściwości objętościowych i powierzchniowych (np. obróbka cieplna, obróbka plastyczna na zimno);
- przygotowania powierzchni: czyszczenia, mycia, aktywacji mechanicznych, chemicznych, ultradźwiękowych, jonowych, występujących niemal zawsze między operacjami procesu technologicznego wytwarzania (wyjątek stanowią technologie realizowane w środowisku obojętnym).





1.1.1. OGÓLNOTECHNICZNE KIERUNKI ROZWOJU AREOLOGII

Można tu wyróżnić trzy grupy zagadnień:

- 1. **Ogólne** sprowadzające się do oczywistych działań prowadzonych różnymi metodami i z różnym nasileniem, mające na celu:
 - a) minimalizację nakładów i maksymalizację korzyści,
 - b) rozszerzanie obszarów działania areologii na coraz to więcej dziedzin życia, począwszy od typowych technologii uszlachetniania powierzchniowego materiałów, poprzez zastosowania w medycynie, aż do konserwacji dzieł sztuki i in.,
 - c) *wykorzystywanie osiągnięć innych dyscyplin nauki i techniki*: mechanizacji, automatyzacji, komputeryzacji, informatyzacji, w tym z uwzględnieniem wirtualnego projektowania.
- 2. Proekologiczne, z których najistotniejsze to:
 - a) minimalizacja materialo- i energochlonności; w stosunku do innych technologii wytwarzania technologie areologiczne odznaczają się znikomą materiałochłonnością i energochłonnością wynikającą m.in. stąd, że obróbkę da się sprowadzić do wybranego obszaru (fragmentu) przedmiotu,
 - b) niezanieczyszczanie środowiska naturalnego: odpadami stałymi, ciekłymi, gazowymi; promieniowaniem elektromagnetycznym; hałasem; pod tym względem technologie areologiczne są wyjątkowo "przyjazne" środowisku,
 - c) *odzysk i recykling* nie stwarzające zagrożenia dla środowiska, a pozwalające m.in. na odzysk metali ze szlamów pogalwanicznych, regenerację zużytych olejów, rozpuszczalników, soli hartowniczych i in.
- 3. **Specjalnie preferowane do rozwoju w różnych technologiach**, ale szczególnie silnie ujawniające się w technologiach areologicznych:
 - a) nanotechnologie polegające na przetwarzaniu nanocząstek lub nanomateriałów w nanostruktury, których przynajmniej jeden wymiar jest mniejszy od 100 nm i których właściwości (mechaniczne, biozgodnościowe, chemiczne) są lepsze niż nienanomateriałów; szczególnie interesujące wydaje się być wykorzystywanie właściwości kwantowych występujących w nanoświecie,
 - b) biotechnologie technologie nadające się do zastosowań medycznych nie tylko do nanoszenia powłok na narzędzia chirurgiczne, ale – przede wszystkim – do ingerencji w organizm ludzki materiałów biozgodnych z płynami ustrojowymi, w postaci powłok nanoszonych na implanty – części zamienne organów, wszczepiane do organizmu (np. elementy sztucznego serca, stenty, stawy kostne),
 - c) synergizm właściwości ujawniający się przy wzajemnym oddziaływaniu ze sobą: pierwiastków, materiałów, technologii (wytwarzania lub eksploatacji), elementów konstrukcji – poprzez niezwykle istotną zmianę właściwości rozpatrywanego układu pierwiastków, materiałów, technologii, konstrukcji, niemożliwą do uzyskania bez takiego oddziaływania; szczególne efekty uzyskuje się przy kojarzeniu technologii areologicznych – do kilkudziesięciokrotnego wzrostu właściwości. Technologie mogą być kojarzone z tego sa-

mego obszaru technologicznego (np. hartowanie i odpuszczanie) lub z innych obszarów technologicznych (np. kulowanie i galwaniczne nanoszenie powłok lub plazmowe natryskiwanie cieplne i laserowe ulepszanie powłok) – wtedy tym drugim można nadać nazwę technologii hybrydowych; może być kojarzonych nawet kilka technologii areologicznych (tzw. technologie multiplex albo technologie multihybrydowe). Efekt synergiczny jest coraz częściej świadomie wykorzystywany w technice, podświadomie był wykorzystywany (i jest) od dawna, synergizm bowiem stanowi kwintesencję działań ludzkich i filozofię rozwoju techniki. Synergiczna integracja technologii wytwarzania będzie wiodącym kierunkiem rozwoju areologii.

1.1.2. TECHNOLOGICZNE KIERUNKI ROZWOJU AREOLOGII – EWOLUCJA STRUKTURY SYSTEMÓW AREOLOGICZNYCH

Technologie areologiczne nie występują w procesie technologicznym wytwarzania jako technologie samoistne, lecz zawsze związane są z materiałem rdzenia Rlub z podłożem (rdzeń R + warstwa wierzchnia WW), tworząca (ewentualnie) wraz z powłoką P system areologiczny SA.

System areologiczny składa się z dwóch lub trzech podstawowych elementów funkcjonalnych (p. rys. 1.1):

a) bezpowłokowy = R + WW,

b) powłokowy = (R + WW) + P.

Mówienie o właściwościach jednego tylko elementu systemu areologicznego, np. *WW* lub *P*, nie ma sensu technicznego, bowiem taki element sam nigdy praktycznie nie występuje, natomiast elementy systemu areologicznego oddziałują na siebie synergicznie lub antagonistycznie (bądź są neutralne). Ewolucja struktury technologii areologicznych jest nierozłącznie związana z ewolucją systemów areologicznych, niejako wymusza ewolucję tych systemów.

Nazwę systemu areologicznego tworzy się od podstawowej technologii nadawania właściwości powierzchniowych, która zwykle jest technologią ostatnią. W areologii wyróżnia się trzy systemy bezpowłokowe i siedem powłokowych.

1.1.2.1. Systemy areologiczne bezpowłokowe

Spośród systemów areologicznych **obróbki cieplnej** przewiduje się najszybszy rozwój powierzchniowej obróbki cieplnej niedyfuzyjnej (zwłaszcza hartowania indukcyjnego i laserowego) oraz dyfuzyjnej, głównie różnych odmian azotowania (regulowanego, jarzeniowego, próżniowego) oraz stopowania jarzeniowego wieloskładnikowego. Nawęglanie chyba nie będzie się tak szybko rozwijało jak azotowanie i procesy pochodne, mimo że spośród wszystkich obróbek dyfuzyjnych stosowane jest najczęściej. Metody dyfuzyjne proszkowe i pastowe będą się rozwijały wolniej niż gazowe. Systemy areologiczne **powierzchniowej obróbki plastycznej** są stosowane i będą stosowane z rosnącą intensywnością. Mniej intensywnie będzie się rozwijało nagniatanie naporowe, mimo że jest szerzej stosowane. Szybszy rozwój przewiduje się dla różnych odmian nagniatania udarowego, bowiem pozwalają one nie tylko na umocnienie warstwy wierzchniej, ale również na kształtowanie przestrzenne cienkich blach oraz na wytwarzanie kieszeni smarowych na powierzchniach ślizgowych. Być może będzie możliwe praktyczne wykorzystanie kulowania do umacniania materiałów nieplastycznych. Obserwuje się rozszerzające się stosowanie technik laserowych w umacnianiu udarowym (tzw. kulowanie laserowe).

Implantacja jonów należy do bardzo nowoczesnych obróbek areologicznych, ale szerokiego zastosowania technologii tej grupy raczej nie oczekuje się ze względu na wysoki koszt implantatorów jonów i małą głębokość implantacji. Przewiduje się intensywniejsze niż dotychczas wchodzenie do przemysłu z nowymi technologiami implantacji, zwłaszcza plazmowej i dwustrumieniowej, oraz szersze wykorzystanie palety implantowanych jonów.

1.1.2.2. Systemy areologiczne powłokowe

Spośród wszystkich systemów areologicznych powłokowych **systemy malarskie** są najczęściej i najszerzej stosowane – stanowią one ok. 50% systemów powłokowych. Jako regułę stosuje się systemy powłok wielowarstwowych z różnych materiałów: lakierów, żywic, emalii, gruntów – do celów ochronnych (przed korozją) i dekoracyjnych. Trwałość eksploatacyjna systemu malarskiego wynosi zwykle od kilku miesięcy do kilku lat. Stosuje się systemy czasowej i trwałej ochrony przed korozją.

W obszarze trwałej ochrony przewiduje się zmniejszenie udziału procentowego materiałów malarskich opartych na spoiwach tradycyjnych (rozpuszczalnikach organicznych) i zwiększenie udziału procentowego materiałów opartych na żywicach syntetycznych (w tym wodorozcieńczalnych farb dyspersyjnych), zwiększenie udziału procentowego farb wodorozcieńczalnych, samostratyfikujących się, tiksotropowych, eliminację substancji ciekłych z farb i lakierów i nadawanie im postaci proszków, eliminowanie tradycyjnych metod nanoszenia farb pędzlem i pistoletem pneumatycznym i zastępowanie ich poprzez nanoszenie elektrostatyczne.

Areologiczne systemy **platerowe** będą się rozwijały niezbyt intensywnie, szybciej natopieniowe niż dociskowe. Systemy natopieniowe z powłokami napawanymi (technikami spawalniczymi) i natapianymi (laserowo, elektronowo, elektroiskrowo) będą znajdowały szersze zastosowanie, zwłaszcza że istnieje ogromna różnorodność materiałów powłokowych – od stali do cermetali, a powłoki z tych materiałów mogą być dodatkowo modyfikowane różnymi metodami, np. przez implantację jonów.

Systemy areologiczne **metalizacji ogniowej** (zanurzeniowej) stanowią kompozycję różnych metali podłoża z różnymi metalami lub stopami metali powłokowych. Stosowane są technologie cynkowania, cynowania, aluminiowania i ołowiowania. Przewiduje się zmniejszenie zastosowań ołowiowania i rozwój cynkowania (ok. 10% światowej produkcji stali w postaci wyrobów hutniczych i przetworzonych półproduktów jest cynkowanych w celu katodowej ochrony przed korozją), w tym stopowego (np. Zn + Ti) cynowania i aluminiowania (zwłaszcza stopowego – głównie cynko-aluminiowania).

Systemy areologiczne **galwaniczne** są rozpowszechnione mniej niż malarskie, ale nadają częściom metalowym dłuższą ochronę niż malarskie, a ponadto pozwalają na realizację wielu innych funkcji technicznych. Przewiduje się dalszy rozwój powłok osadzanych kąpielowo prądowo i bezprądowo. Najszersze zastosowanie przewiduje się – podobnie jak dotychczas – dla powłok dekoracyjnych, a jeśli chodzi o rodzaj materiału powłokowego – to cynkowych. Przewiduje się docelową rezygnację z powłok chromowych – ze względu na kancerogenne właściwości Cr(VI). Rozwój technologii galwanicznych zmierza w kierunku: modyfikacji składu kąpieli i opracowywania kąpieli nieszkodliwych dla środowiska, nanoszenia powłok 2- i 3-składnikowych, gradientowych i wielowarstwowych, w tym mikroi nanokrystalicznych oraz amorficznych, a także powłok kompozytowych z porowatego tlenku aluminium nasycanego nanocząstkami dowolnego metalu lub kompozycji SiC-PTFE.

Spośród różnych metod **natryskiwania cieplnego** szybki rozwój zastosowań przewiduje się dla natryskiwania plazmowego, laserowego i zimnym gazem, i chyba nieco wolniejszy – naddźwiękowego i detonacyjnego, oraz rozszerzenie zastosowań o inne niż dotychczas znane materiały powłokowe i ceramiczne do wytwarzania powłok kompozytowych lub kompozycji powłok przeciwkorozyjnych, przeciwzuży-ciowych, przeciwerozyjnych, izolacyjnych (barier cieplnych), katalitycznych.

W systemach areologicznych z powłokami wypalanymi przewiduje się ustabilizowany, raczej powolny rozwój powłok emalierskich (wśród nich – bardziej szybki rozwój powłok technicznych), i – jeśli chodzi o badania – bardzo szybki rozwój powłok koloidalnych: twardych z ceramiki tlenkowej, z bioceramiki, optycznych (barwnych, przeciwodblaskowych), hydrofobowych, porowatych.

Systemy areologiczne **z powłokami krystalizacyjnymi próżniowymi** należą do najbardziej dynamicznie rozwijających się technologii powłokowych. Powłoki krystalizacyjne próżniowe – to twarde lub bardzo twarde powłoki ceramiczne z azotków, węglików, borków, tlenków, o dużej odporności na zużycie tribologiczne, znajdujące zastosowanie w węzłach tribologicznych maszynowych i skrawaniowych (na ostrzach skrawających: metalowych, z węglików spiekanych, z cermetali narzędziowych i z ceramiki narzędziowej) osadzane metodami CVD i PVD. Wśród tych pierwszych dominującą tendencją rozwoju wydaje się być dążność do obniżenia temperatury osadzania powłoki do 300-500°C, poprzez szersze stosowanie związków metaloorganicznych i aktywacji elektrycznej środowiska, najczęściej przez wyładowanie jarzeniowe lub przez plazmę mikrofalową. Wśród metod PVD, a znanych jest kilkadziesiąt odmian, dominuje tendencja do podnoszenia temperatury procesu osadzania do ponad 400°C i stosowanie rożnych środków i sposobów zwiększających adhezję powłoki do podłoża. Panuje przy tym tendencja do szerszego stosowania powłok gradientowych, wieloskładnikowych, wielowarstwowych i modulowanych. Powłoki krystalizacyjne próżniowe zaczynają być stosowane do powlekania implantów kostnych.

Podsumowanie

W pracy podano tylko kierunki rozwoju areologii, nie podano informacji dotyczących liczby zastosowań lub masy (albo powierzchni) przedmiotów obrobionej różnymi technologiami areologicznymi. Podano zatem rozwój jakościowy, bez rozwoju ilościowego.

W oparciu o dane literaturowe można przyjąć, że spośród systemów lub technologii areologicznych najbardziej rozpowszechnione są technologie malarskie, mniej – galwaniczne, jeszcze mniej (w kolejności malejącej) – obróbki cieplne, powlekanie ogniowe, natryskiwanie cieplne, czyszczenie i nagniatanie, emaliowanie, a najmniej rozpowszechnione są tzw. technologie zaawansowane: CVD, PVD, laserowe, elektronowe, implantacyjne.

Ta część rozdziału została przygotowana w oparciu o rozważania własne, z których duża część została zaczerpnięta z książki "Areologia – powstanie i rozwój", ITE, Radom 2007, w miarę potrzeby uzupełnione lub zweryfikowane.

1.2. DYFUZJA PO GRANICACH ZIARN W BADANIACH PROF. KAROLA PRZYBYŁOWICZA

Ireneusz Suliga

We wrześniu i w październiku 2010 r. odbyły się dwa spotkania z okazji 80. rocznicy urodzin prof. Karola Przybyłowicza – Seminarium Jubileuszowe w macierzystej dla Jubilata Katedrze Metaloznawstwa i Metalurgii Proszków AGH oraz Sesja Jubileuszowa podczas IV Szkoły Letniej Inżynierii Powierzchni na Politechnice Świętokrzyskiej w Kielcach. Zaprezentowałem na nich referaty poświęcone dorobkowi naukowemu Jubilata w zakresie dyfuzji po granicach ziarn. Podjąłem się tego zadania, gdyż przez długi czas byłem współpracownikiem Profesora, świadkiem badań prowadzonych w Zakładzie Analiz Strukturalnych AGH od momentu jego powstania w 1969 r. Sam również zajmowałem się tą tematyką, wykorzystując dyfuzję graniczną do badań efektów oddziaływania defektów sieci krystalicznej z granicami ziarn, co było przedmiotem promowanej przez prof. Karola Przybyłowicza mojej rozprawy doktorskiej.

Wolą organizatorów spotkań było opublikowanie jubileuszowego referatu w materiałach IV Szkoły Letniej Inżynierii Powierzchni, co za zgodą Jubilata niniejszym czynię. Studia nad dyfuzją po granicach ziarn zajmują szczególne miejsce w bogatym dorobku naukowym Profesora. Z tej tematyki Profesor doktoryzował się i habilitował, publikacje z tego zakresu ukształtowały Jego autorytet naukowy w Kraju i za granicą. W "Słowniku Biograficznym. Współcześni uczeni polscy" [1] sylwetkę naukową Jubilata kreślą m.in. następujące osiągnięcia: "dyfuzja po granicach ziarn w bikryształach aluminium z granicami skręcenia i nachylenia (opracowanie oryginalnej metalograficznej metody ujawniania frontu dyfuzji); wpływ wielkości atomu na dyfuzję granicami małego kąta (ujawnienie możliwości niskotemperaturowego zrównania frontu dyfuzji); badania anizotropii dyfuzyjności granic ziarn i wpływu na dyfuzję nierównowagowego stanu struktury granic ziarn" [1]. Notkę biograficzną można obecnie uzupełnić o badania nad dyfuzją graniczną tlenu oraz o symulacje numeryczne procesów dyfuzyjnych w granicach ziarn.

Zainteresowanie problematyką dyfuzji w macierzystej Katedrze Metalografii i Obróbki Cieplnej było czymś oczywistym. Procesy dyfuzyjne były jednym z głównych tematów badawczych Katedry. Pierwsi kierownicy Katedry doktoryzowali się, lub dyplomowali z tematyki dyfuzji w metalach [2-4]. W latach 50. prace doktorskie z zakresu nawęglania stymulowanego ultradźwiękami realizował w Katedrze prof. Wacław Różański, a w okresie późniejszym prof. Kazimierz Kusiński.

W tej atmosferze naukowej, jak pisze z inspiracji prof. Z. Jasiewicza [5], podjął Jubilat badania nad związkami między dyfuzją po granicach ziarn a właściwościami granic. W założeniu miały to być badania modelowe, na zdefiniowanych granicach ziarn. Profesor miał doświadczenie w zakresie wytwarzania monokryształów aluminium metodą rekrystalizacji [6] i na materiale bikrystalicznym wytworzonym taką metodą miał rozpocząć badania dyfuzyjne. Szczęśliwym zbiegiem okoliczności w tym czasie wrócił ze stażu w USA prof. Stanisław Gorczyca, gdzie u prof. Bruce Chalmersa zapoznał się z techniką wytwarzania próbek bikrystalicznych droga krystalizacji w gradiencie temperatury. Metoda ta stwarzała możliwości wytwarzania bikryształów o założonej orientacji krystalograficznej, z płaską granicą ziarn, wprost idealnych do zakładanych badań dyfuzji po granicach ziarn. Po adaptacji urządzenia, pierwotnie stosowanego do hodowli bikryształów ołowiu, do warunków typowych dla aluminium i opanowaniu trudnej techniki wytwarzania próbek bikrystalicznych, przystąpił Profesor do pionierskich w skali kraju badań modelowych nad dyfuzją graniczną. Podstawowym problemem technicznym stał się na początku sposób nałożenia na bikrystaliczne próbki aluminium metalu, który miał podlegać procesowi dyfuzji. Problem pogłębiał fakt wysokiej aktywności chemicznej aluminium w stosunku do tlenu. Pasywne warstewki na powierzchni próbek stanowiły skuteczną barierę dla procesów dyfuzyjnych np. w parze Al-Cu. Pozytywne rezultaty dała oryginalna technika naparowania na gorąco. Wypolerowane próbki podgrzewane były w napylarce próżniowej do temperatury ok. 550°C i w tych warunkach realizowane było naparowanie powierzchni próbek miedzią. Na powierzchni próbek tworzyła się warstwa ciekłego stopu z układu Al-Cu, która stanowiła rezerwuar atomów miedzi do procesów dyfuzyjnych. Zakładana preparatyka metalograficzna ujawniania i badania frontu dyfuzji miedzi wymuszała jeszcze jedną operację wstępną, a mianowicie odprowadzenie frontu dyfuzyjnego od powierzchni próbek, poprzez wstępne wyżarzanie dyfuzyjne wysokotemperaturowe. Taka procedura utrudniała matematyczny opis wyników eksperymentu, gdyż powszechnie stosowany model Fischera zakładał stałość koncentracji substancji dyfundującej na powierzchni w warunkach eksperymentu, a w przygotowanych próbkach dyfuzja zachodziła w warunkach istnienia pierwotnego gradientu koncentracji miedzi. Skłaniało to do posługiwania się poza wartościami współczynników dyfuzji granicznej D_g i energii aktywacji procesu Q_g , parametrami geometrycznymi frontu dyfuzji, a ściślej charakterystycznego klina dyfuzyjnego, formowanego dyfuzją po granicy ziarn i dyfuzją od granicy ziarn do ich wnętrza (rys. 1.2).



powierzchnia próbki



Rys. 1.2. Izokoncentracyjny kontur dyfuzji granicznej miedzi w próbce bikryształu aluminium o orientacji ziarn [100] i kącie dezorientacji $\Theta = 7^{\circ}$, po wyżarzeniu przy temperaturze 350°C, w czasie 406 godzin (a) oraz schemat definiujący parametry geometryczne klina dyfuzyjnego (b) [23]

Badania nad dyfuzją graniczną zostały podjęte przez Profesora w okresie, gdy w literaturze światowej były już ugruntowane poglądy na strukturę granic dyslokacyjnych [7-8] i intensywnie pracowano nad modelem granic ziarn dużego kąta [9]. W badaniach dyfuzji po granicach ziarn kończył się już okres wyjaśniania fenomenu dyfuzji granicznej w materiałach polikrystalicznych i opublikowane zostały prace dotyczące materiałów bikrystalicznych, w których wiązano parametry dyfuzji po granicach ziarn z kątem dezorientacji ziarn i energią granic ziarn E_{GZ} [8]. Pierwsze badania Profesora można więc uznać za próbę weryfikacji aktualnych danych literaturowych, w odniesieniu do badanego po raz pierwszy układu Al-Cu i charakterystyk krystalograficznych wytworzonych bikryształów.

1.2.1. STUDIA ROLI STRUKTURY I WŁASNOŚCI GRANIC ZIARN W DYFUZJI GRANICZNEJ

Opracowana metodyka wytwarzania próbek bikrystalicznych z aluminium oraz technika realizacji procesów dyfuzyjnych pozwoliła Profesorowi na systematyczne badania związków między parametrami dyfuzji granicznej a strukturą granic ziarn, która zdefiniowana była orientacją ziarn bikryształów i ich wzajemną dezorientacją. W pierwszych badaniach były to próbki bikryształów równoosiowych [100], z granicami nachylenia, utworzonymi przez symetryczny względem płaszczyzny granicy obrót ziarn wokół wspólnej osi o kąt Θ (rys. 1.3).



Rys. 1.3. Bikryształ aluminium wytworzony metodą poziomego gradientu temperatury Chalmersa (a), lauegram jednego z ziarn (b), projekcja stereograficzna (c)

Ukoronowaniem pierwszej serii badań była praca doktorska Profesora pt. "Dyfuzja miedzi po granicach ziarn aluminium", której promotorem był prof. Wacław Różański i związane z nią publikacje [10-13].

Podstawowym sukcesem tych badań było ujawnienie frontu dyfuzji miedzi metodą metalograficzną (rys. 1.2a). W wyniku trawienia zgładu poprzecznego do frontu dyfuzji miedzi i płaszczyzny granicy ziarn w dobranym doświadczalnie odczynniku (25 cm³ H₂SO₄, 8,3 cm³ H₃PO₄, 2,5 cm³ HF, 100 cm³ H₂O, przy 70°C, w czasie 20 s) otrzymał Profesor izokoncentracyjny kontur dyfuzyjny, pozwalający na geometryczną charakterystykę zasięgu dyfuzji (rys. 1.2b). Klasyczny już wykres zależności penetracji granicznej y_g Cu od kąta dezorientacji ziarn Θ w próbkach bikryształów pokazano na rysunku 1.4.



Rys. 1.4. Zależność penetracji granicznej miedzi w bikryształach aluminium od kąta dezorientacji ziarn Θ , przy temperaturach 400 i 450°C [10]

Proces dyfuzyjny realizowany był przy temperaturach: 400 i 450°C, w czasie odpowiednio 185 i 100 godzin. Zaznaczała się maksymalna penetracja miedzi po granicach ziarn w próbkach o dezorientacji $\Theta = 45^{\circ}$ i zmniejszenie zasięgu dyfuzji przy kątach zmierzających do 0 i 90° oraz rosnący z temperaturą stosunek zasięgu dyfuzji granicznej do zasięgu dyfuzji objętościowej y_g/y_v . Potwierdzeniem stałej koncentracji miedzi na wytrawionym klinie dyfuzyjnym były pomiary mikrotwardości, które wykorzystując metodę Bücklego [14] dały ponadto możliwość określenia zawartości miedzi w poszczególnych miejscach frontu dyfuzji i obliczenie wartości współczynników dyfuzji D_g i energii aktywacji procesu Q_g . Ta ostatnia wartość pozwoliła na określenie relacji między energią granic ziarn E_{GZ} a energią aktywacji procesu dyfuzji po granicach ziarn Q_g .

Procesy dyfuzyjne w granicach ziarn o minimalnej energii charakteryzowały się maksymalną energią aktywacji, a tym samym minimalnym zasięgiem dyfuzji granicznej [12]. Wyniki badań potwierdziły zależności uzyskane przez Youkawę i Sinotta dla dyfuzji Ni⁶³ po granicach ziarn bikryształów <100> miedzi [15], Upthegrove i Sinnota nad samodyfuzją w niklu [16], badania Austina i Richarda nad dyfuzją niklu w bikryształach <100> miedzi [17], Starka i Upthegrove nad samodyfuzją ołowiu [18], a także częściowo prace Achtera i Smoluchowskiego [19].

Wątek wpływu kąta dezorientacji ziarn pojawił się w pracach Profesora jeszcze raz, w odniesieniu do granic skręcenia [20]. Współczynniki dyfuzji miedzi w bikryształach aluminium z granicami skręcenia były prawie 2-krotnie niższe, niż w granicach nachylenia (rys. 1.5), co było sprzeczne z danymi literaturowymi, w których zróżnicowanie procesów dyfuzyjnych było 10-krotne [21].



Rys. 1.5. Porównanie współczynników dyfuzji granicznej miedzi w aluminium dla bikryształów z granicami nachylenia (NDg) i skręcenia (SDg) [20]

1.2.2. WŁAŚCIWOŚCI ATOMÓW PIERWIASTKÓW DYFUNDUJĄCYCH A DYFUZJA GRANICZNA W DYSLOKACYJNYCH GRANICACH ZIARN

Wyniki scharakteryzowanych wyżej badań nad dyfuzją po granicach ziarn wiązały parametry dyfuzji granicznej z: kątem dezorientacji ziarn próbek bikrystalicznych, energią granic ziarn, temperaturą procesów dyfuzyjnych i wskazywały na dyfuzyjność granic niskokątowych. Ta ostatnia cecha była niezwykle ważna, gdyż mimo precyzyjnego opisu struktury niskokątowych granic ziarn, poglądy na ich dyfuzyjność w pracach Smoluchowskiego [8], Hoffmana i Turnbulla [22] były bardzo dyskusyjne. Analiza danych literaturowych i własne wyniki pozwoliły Profesorowi na stwierdzenie, że brak uprzywilejowanej dyfuzji w dyslokacyjnych granicach ziarn w wielu ówczesnych eksperymentach nie stanowi zaprzeczenia roli dyslokacji w procesie dyfuzji granicznej, gdyż mogło to być spowodowane zbyt wysokimi temperaturami wyżarzania dyfuzyjnego, lub mało czułymi metodami analitycznymi. Wbrew poglądom Achtera i Smoluchowskiego uważał Profesor, że granice dyslokacyjne mogą być drogami łatwej dyfuzji przy odpowiednio niskiej temperaturze. Według Profesora o postępie dyfuzji granicznej w dyslokacyjnych granicach ziarn decydował stan równowagi między gęstością dyslokacji w granicy ziarn, zależną od kąta dezorientacji, a koncentracją wakancji w sieci kryształu, która jest funkcją temperatury. Kąt dezorientacji odpowiadający tej równowadze nazwał Profesor kątem krytycznym [23].

Powyższe studia, wraz z wynikami badań, przeprowadzonych głównie podczas stażu profesora w Columbia University w Nowym Jorku, zeprezentowane zostały w rozprawie habilitacyjnej Profesora na temat: "Wpływ wielkości atomów na ich dyfuzję w dyslokacyjnych granicach ziarn aluminium" [23]. Badano procesy dyfuzyjne Cu, Ag, Mg i Si, metali o różnych średnicach atomowych, w dyslokacyjnej granicy ziarn równoosiowego <100> bikryształu aluminium, o kącie dezorientacji ziarn $\Theta = 7^{\circ}$. Interpretację wyników badań poprzedzały szerokie studia budowy dyslokacyjnych granic ziarn, oddziaływania między dyslokacjami i defektami punktowymi sieci krystalicznej, dyskusja poglądów na wielkość atomów i jej roli w przenikaniu przez dyslokacje, wreszcie niezwykle interesujące rozważania nad dyfuzyjnością przypadkowych i uporządkowanych układów dyslokacji, preferujące 2-krotnie ten ostatni układ. Te ostatnie rozważania znalazły też miejsce w publikacji [24].

Na rysunku 1.6 zaprezentowano uzyskaną zależność wyprzedzenia frontu dyfuzji objętościowej przez front dyfuzji granicznej y_c od wielkości dyfundujących atomów, dla różnych temperatur wyżarzania dyfuzyjnego: 250, 300 i 350°C. Wyniki wskazywały, że dyfuzja przez dyslokacyjne granice ziarn zależy od średnicy dyfundujących atomów, a nie jonów. Ponadto stwierdzone zostało zrównywanie frontów dyfuzji objętościowej i granicznej przy temperaturze zależnej od średnicy atomów. Zasięg dyfuzji dużych atomów był relatywnie mały, a temperatura zrównania frontów obniżała się ze zmniejszeniem atomów.



Rys. 1.6. Zależność wyprzedzenia frontu dyfuzji objętościowej przez front dyfuzji granicznej y_c od wielkości dyfundujących atomów, dla różnych temperatur wyżarzania dyfuzyjnego: 250, 300 i 350°C [23]

Przy interpretacji wyników badań zidentyfikowano jeszcze dwa czynniki decydujące o postępie dyfuzji granicznej – segregację atomów domieszek w granicy ziarn, wpływającą negatywnie na zasięg dyfuzji od granicy do wnętrza ziarn oraz charakter naprężeń wywołanych dyfuzją atomów – atomy poszerzające parametr sieci dyfundują słabiej.

Kolejna seria badań Profesora i jego zespołu badawczego dotyczyła związków między dyfuzją graniczną a segregacją atomów domieszek, ich rozpuszczalności, a także dyfuzji w układach wieloskładnikowych [25-27]. Badano m.in. wpływ domieszek Si i Mg na proces dyfuzji granicznej miedzi w bikryształach aluminium. Proces dyfuzji granicznej miedzi w próbkach bikryształów aluminium realizowano równocześnie z dyfuzją domieszek: Si, Mg (Cu+Si, Cu+Mg), albo na bikryształach wcześniej domieszkowanych 0,25% wag. Si, lub Mg (Al-Si, Al-Mg). Wykazano, że segregacja dużych atomów na granicy ziarn (Mg) hamuje dyfuzję miedzi skuteczniej, niż ma to miejsce w przypadku atomów mniejszych (Si) (rys. 1.7) [26-27]. Zastosowane pierwiastki różniły się nie tylko promieniami atomów, ale również rozpuszczalności Mg.



Rys. 1.7. Zależność energii aktywacji dyfuzji granicznej Q_g od kąta dezorientacji ziarn θ , wg [27]

Wątek ten pogłębiono w dalszych badaniach dla dyfuzji granicznej w próbkach bikrystalicznych $<100>\Theta = 45^{\circ}$, w układach: Al-Cu-Fe, Al-Cu-Au, Al-Cu-Co, Al-Cu-Ni, Al-Cu-Ti, Al-Cu-Cr, w odniesieniu do dyfuzji samej miedzi y_{gMe}/y_{gCu} [28-29]. Rozpuszczalność w aluminium trzecich składników tych układów wynosiła od 0,03 do 0,88% at. Na rysunku 1.8 przedstawiono korelację między zasięgiem dyfuzji miedzi a rozpuszczalnością względną i wielkością zastosowanych atomów. Najsilniejszy związek z zasięgiem dyfuzji granicznej miedzi y_g , jak również dyfuzji objętościowej y_v wykazała rozpuszczalność pierwiastków w aluminium. Im większa rozpuszczalność, tym większy zasięg dyfuzji granicznej. Wyjątek stanowił tu Ni.



Rys. 1.8. Korelacja między zasięgiem dyfuzji miedzi a rozpuszczalnością i względną wielkością zastosowanych atomów wg [28]

Podjęte zostały również badania nad dyfuzją graniczną atomów międzywęzłowych. Wolne atomy boru, lub tlenu, uzyskiwano w procesie redukcji przez aluminium odpowiednio dobranych związków: BCl₃, Fe₃O₄. Z wytworzonych na powierzchni próbek bikryształów <100> Θ = 45° warstw borkowych, lub tlenkowych realizowano proces dyfuzji granicznej. Obiecujące wyniki dała dyfuzja tlenu. Uzyskano charakterystyczny klin dyfuzyjny, świadczący o uprzywilejowanej penetracji po granicach ziarn badanych próbek [29].

Dyfuzja graniczna atomów międzywęzłowych była już wcześniej przedmiotem prac prof. Przybyłowicza. Wraz z panią dr Barbarą Kastner prowadził badania nad wzrostem borków żelaza w warstwach naborowanych. Prawdopodobne drogi dyfuzji

boru modelowano dyfuzją znaczonych atomów węgla. Wyniki potwierdziły hipotezę o możliwości dyfuzji boru po granicach krystalitów, co w warunkach braku gradientu koncentracji boru w borkach, czyniło tę drogę jedyną z możliwych [30-31].

1.2.2.1. Badania mechanizmów dyfuzji

Problem mechanizmów funkcjonujących w dyslokacyjnych granicach ziarn był już rozważany przez Profesora w pracy habilitacyjnej. Dyskusja mechanizmów oparta na modelu wakancyjnym Hoffmana i Turnbulla [22] oraz modelu niewakancyjnym Love [21] prowadziła do uznania, że w granicach dyslokacyjnych żaden z tych mechanizmów nie funkcjonuje w postaci czystej. Nie można było zatem w dyfuzji granicznej wykluczyć roli strumienia wakancji sieciowych anihilujących na granicy ziarn, ani też zjawisk zachodzących w samej granicy.

Znajomość elementarnych aktów dyfuzji w granicach ziarn warunkowała zrozumienie efektów i zjawisk zachodzących na granicach ziarn. Problem ten nabierał większego znaczenia ze względu na nowe koncepcje struktury granic ziarn. Mówiono już o strukturalnych i o obcych dyslokacjach granic ziarn, o sieci miejsc koincydentnych, o odchyleniach od dobrej koincydencji [32-34]. Scharakteryzowano nową kategorię granic specjalnych, o dobrej koincydencji, a tym samym niskiej energii granic ziarn E_{Gz} i wysokiej energii aktywacji procesu dyfuzji granicznej Q_{GZ} [35].

W tych warunkach podjęta została w Zespole Profesora kolejna seria badań, w której procesy dyfuzyjne miały posłużyć do wyjaśnienia zjawisk oddziaływania defektów sieci krystalicznej z granicami ziarn, w warunkach nierównowagowego stanu struktury granic ziarn [36-37]. Przez nierównowagowy stan struktury rozumiano obecność nadmiarowego strumienia wakancji, wprowadzenie do granic ziarn obcych dyslokacji w wyniku odkształcenia plastycznego, uruchomienie zjawisk związanych z poślizgiem po granicach ziarn.

Nadmiarowy strumień wakancji otrzymany w warunkach cyklicznego wyżarzania dyfuzyjnego, z przesycaniem po każdym cyklu, wbrew oczekiwaniom nie przyspieszał procesów dyfuzji po wysokokątowych granicach ziarn: specjalnych i przypadkowych, ale za to intensyfikował dyfuzję sieciową (rys. 1.9a). Przeczyło to funkcjonowaniu w warunkach eksperymentu mechanizmów wakancyjnych.

Silniejsze zdefektowanie struktury granic ziarn i zmiany w układach dyslokacji w obszarach przygranicznych wywołane odkształceniem plastycznym, miało większy, lub mniejszy wpływ na dyfuzję, zależnie od orientacji ziarn bikryształu i stopnia odkształcenia. Świadczyło to na korzyść mechanizmu niewakancyjnego.

Dyfuzja graniczna w warunkach równoczesnego poślizgu po granicach ziarn charakteryzowała się większym zasięgiem, niż w próbkach nie poddanych poślizgowi. Zmiany strukturalne w granicach ziarn poddanych stycznym naprężeniom sprzyjały procesom dyfuzyjnym (rys. 1.9b), co stanowiło przesłankę funkcjonowania mechanizmu niewakancyjnego.



Rys. 1.9. Dyfuzyjny efekt przesycania wakancjami (a) (n – granice niskokątowe, s – granice specjalne, p – granice przypadkowe, linie pogrubione dotyczą wyżarzania ciąglego) oraz poślizgu po granicach ziarn (b) na zasięg dyfuzji granicznej miedzi w próbkach bikryształów <100> aluminium, wg [37]

Do badań mechanizmów dyfuzji granicznej stosowany był również efekt anizotropii dyfuzji. Badania procesów dyfuzyjnych zachodzących w płaszczyźnie granicy ziarn w dwóch prostopadłych do siebie kierunkach, już od cytowanych tu prac Smoluchowskiego, Hoffmana, a także Li [38], Herbeuvala i Biscondiego [35], Jonge i Warburtona [39] uznawane były za bardzo czuły instrument badawczy struktury granic ziarn i zjawisk w nich zachodzących. W Zespole Profesora podjęto badania anizotropii dyfuzji cynku na próbkach bikryształów aluminium {100} oraz bikryształów {111} z granicami skręcenia specjalnymi i przypadkowymi. Do opisu anizotropii zastosowano m.in. oryginalne współczynniki anizotropii wyrażone parametrami zależności Arrheniusa: Q i D_0 [40]. Na rysunku 1.10 pokazano wpływ temperatury i kąta dezorientacji ziarn w bikryształach {111}, na wartości współczynników anizotropii A_Q i A_{Dg} . Granice specjalne ($\Theta = 24^\circ$ i 38°) charakteryzują się takimi samymi współczynnikami anizotropii.



Rys. 1.10. Charakterystyka anizotropii dyfuzji granicznej cynku w granicach skręcenia {111}, wg [40]



Rys. 1.11. Dyfuzyjny efekt dysocjacji strukturalnych dyslokacji granic ziarn w granicach nachylenia: <100>, <112>, przy zmiennej EBU stopu i w granicach skręcenia: {111}, {100}, dla dyfuzji cynku, wg [41]

Do badań mechanizmów dyfuzji granicznej zaliczyć można też pracę dotyczącą efektu dyfuzyjnego dysocjacji strukturalnych dyslokacji granic ziarn [41]. Możliwość dysocjacji strukturalnych dyslokacji granic ziarn i jej konsekwencje w procesie samodyfuzji badano w pracach: Baluffi R.W. [42], Canon R.F. [43] i Robinson J.T. [44]. Prace Zespołu Prof. Przybyłowicza dotyczyły przypadku heterodyfuzji. Efekt dysocjacji badany był na próbkach bikryształów aluminium z granicami nachylenia <100> i <112> oraz skręcenia {111} i {100}, o kątach dezorientacji ziarn $\Theta = 11^{\circ}$ i 15°. Dysocjacji mogły ulegać strukturalne dyslokacje granic ziarn SDGZ w próbkach bikryształów o orientacji <112> i {111}, a jej charakter zmieniano przez domieszkowanie aluminium miedzią, co zmniejszało energię błędu ułożenia EBU stopu i tym samym powodowało zwiększenie odległości między zdysocjowanymi dyslokacjami. Potencjalnej dysocjacji SDGZ towarzyszył wzrost energii aktywacji dyfuzji granicznej Q_g , ale rozsunięcie dyslokacji w wyniku obniżenia energii błędu ułożenia prowadziło do obniżenia energii aktywacji. Efekt był silniejszy dla granic skręcenia, niż dla granic nachylenia [41] (rys. 1.11).

1.2.2.2. Symulacje numeryczne procesów dyfuzji granicznej

Warunki eksperymentów dyfuzyjnych prowadzonych przez Profesora i Zespół ograniczały, jak wspomniano już wyżej, możliwość stosowania klasycznych modeli matematycznych do wyznaczenia parametrów dyfuzji granicznej. Najbliższy eksperymentowi był model Suzuoki. W latach 90. podjęto w Zespole Profesora próby symulacji procesów dyfuzji granicznej dla stosowanych warunków eksperymentalnych w oparciu o rozwiązanie II prawa Ficka metodą różnic skończonych [45-46]. Na rysunku 1.12 zaprezentowane zostały kontury dyfuzyjne uzyskane numerycznie dla pierwotnych warstw dyfuzyjnych o różnej grubości, w zestawieniu z konturami wyznaczonymi wg modelu Suzuoki. Wykazany został istotny wpływ wstępnego wyżarzania na zasięg dyfuzji granicznej i rezultat obliczeń parametrów dyfuzji. We wszystkich przypadkach stwierdzono duże odchylenie od wyników z modelu Suzuoki.



Rys. 1.12. Symulacje numeryczne wpływu grubości warstwy stopu miedzi na powierzchni próbki (1 μ m, 8 μ m i 20 μ m) na kształt konturu dyfuzyjnego. Linie opisane literą S wyznaczono wg modelu Suzuoki [46]

Podsumowanie

Dorobek naukowy prof. Karola Przybyłowicza z zakresu badań nad dyfuzją po granicach ziarn cechuje oryginalność metodyczna i merytoryczna. Podejmowane były aktualne problemy badawcze, związane z postępem w opisie struktury granic ziarn i zjawisk w nich zachodzących. Wyniki publikowano w czasopismach naukowych, prezentowano na Konferencjach, a niektóre z nich znalazły swoje miejsce w zagranicznych opracowaniach monograficznych [47-48]. Przykładowo, w monografii Kaur i Gusta [48] przytoczone są mikrofotografie klina dyfuzyjnego, a prace Profesora cytowane są 7-krotnie. Publikowane były również opracowania syntetyczne [49-53] i metodyczne [54-57]. W serwisach bibliograficznych pod hasłami: dyfuzja graniczna, bikryształy aluminium, prace prof. Przybyłowicza i zespołu są dalej najczęściej cytowane.

Czy można mówić o "Szkole Dyfuzji Granicznej Profesora Przybyłowicza"? Niewątpliwie – tak. Profesor skupił wokół siebie grupę naukowców, którzy w badaniach dyfuzji po granicach ziarn stosowali taki sam aparat badawczy, mieli takie same poglądy na rolę struktury granic ziarn w procesach dyfuzyjnych, na mechanizmy dyfuzji funkcjonujące w granicach ziarn, a w opisie matematycznym procesu używali numerycznych rozwiązań II prawa Ficka. Jest zatem lider i grupa naukowców uprawiających i propagujących ten sam kierunek badań, znajdujących uznanie specjalistów z innych ośrodków. To są wystarczające przesłanki do pozytywnej odpowiedzi na postawione pytanie.

We współczesnej inżynierii materiałowej udział powierzchni granicznych zdecydowanie rośnie, a tym samym nasila się ranga zjawisk związanych m.in. z granicami ziarn. Perspektywę stanowią więc badania modelowe dyfuzji granicznej, pozwalające na poprawny opis dyfuzji po granicach ziarn i odkrywanie nowych zjawisk.

"Szkoła Dyfuzji Granicznej Profesora Przybyłowicza" stanowić może bazę naukową i praktyczną dla takich perspektywicznych badań i z tej racji dorobek Profesora i dorobek Jego Zespołu nie może być zapominany we współczesnych pracach naukowych z zakresu dyfuzji po granicach ziarn, a także i w programach studiów.

Na zakończenie pragnę wyrazić satysfakcję ze współpracy naukowej z prof. Karolem Przybyłowiczem. W karierze naukowej niezbyt często ma się możliwość uczestniczenia w oryginalnych badaniach, odkrywaniu nowych efektów i zjawisk, znajdujących uznanie w kraju i za granicą, równania do najlepszych zespołów naukowych, ustawiczne poszerzanie wiedzy wokół wcześniej osiągniętych rezultatów. Takie właśnie badania inspirował Profesor i co ważne "nie przeszkadzał" w ich realizacji, stawiał na samodzielność i odpowiedzialność współpracowników i za to jestem Profesorowi szczególnie wdzięczny.

WYKAZ LITERATURY

- [1] Współcześni uczeni polscy. Słownik biograficzny, t. III, M-R, OPI, Warszawa, s. 593.
- [2] Feszczenko-Czopiwski I.: Cementacja borem i berylem żelaza, niklu, kobaltu i pewnych stali specjalnych, Praca doktorska, Politechnika Warszawska, Warszawa 1927.

- [3] Jasiewicz Z.: Nachromowywanie kobaltu i niklu, Praca dyplomowa, 1927, AG.
- [4] Łoskiewicz W.: Cementowanie miedzi, srebra i złota berylem, krzemem i borem, Praca doktorska, AG, 1929.
- [5] Przybyłowicz K.: Badania procesu dyfuzji w metalach w okresie 70-lecia AGH, Zeszyty Naukowe AGH, Metalurgia i Odlewnictwo, 130, 1989, s. 47.
- [6] Przybyłowicz K., Praca magisterska, 195, AGH, Kraków.
- [7] Burgers J.M.: Proc. Phys. Soc., 60 (1940), s. 23.
- [8] Smoluchowski R.: Phys. Rev.: 87 (1952), s. 482.
- [9] McLean D.: Grain Boundary in Metals, Oxford 1957.
- [10] Przybyłowicz K.: Dyfuzja miedzi po granicach ziarn aluminium, Praca doktorska, AGH, Gliwice 1963.
- [11] Gębik D., Przybyłowicz K.: Rudy i Metale Nieżelazne, 8 (1963), 10, s. 373.
- [12] Przybyłowicz K.: *Dyfuzja miedzi po granicach ziarn aluminium*, Archiwum Hutnictwa, 9 (1964), s. 347.
- [13] Przybyłowicz K.: The Role of Low-Angle Grain-Boundaries in the Process of Diffusion, 2. International Symposium "Reinstoffe in Wissenschaft und Technik", Teil 3, Dresden, 1965, S.III, 587.
- [14] Bückle H.: Z. Metallk., 34 (1942), s. 130.
- [15] Yukawa S., Sinnot M.J.: Trans. AIME, 203 (1955), p. 936.
- [16] Upthegrove W.T., Sinott M.J.: Trans. ASM, 50 (1958), p. 1931.
- [17] Austin E.A., Richard N.A.: Journ. Appl. Phys., 32 (1961), p. 1462.
- [18] Stark J.P. Upthegrove W.T.: Trans. ASM, 59 (1966), p. 479.
- [19] Achter M.R., Smoluchowski R.: Journ. Appl. Phys., 22 (1951), p. 1260.
- [20] Przybyłowicz K., Sińczak E., Stupnicka H.: *Dyfuzja miedzi po granicach skręcenia* w bikryształach aluminium, VII Zebranie Kom. Hutn. PAN, Krynica, 1, (1974), s. 49.
- [21] Shewmon P.G., Love G.R.: Acta Met., 11 (1964), s. 245.
- [22] Hoffman R.E., Turnbull D.: Acta Met., 2 (1954), s. 419.
- [23] Przybyłowicz K.: *Wpływ wielkości atomów na ich dyfuzję w dyslokacyjnych granicach ziarn aluminium*, Zeszyty Naukowe AGH, Metalurgia i Odlewnictwo, 40 (1970).
- [24] Przybyłowicz K.: The Effect of Geometrical Factor of Edge Dislocation Distribution on the Diffusion Efficiency, Scripta Metallurgica, 8 (1974), s. 1073.
- [25] Przybyłowicz K.: Współzależność między dyfuzja graniczną i segregacją atomów w granicach ziarn bikryształów aluminium, "Hutnik", 38 1971, 4, s. 212.
- [26] Stupnicka H.: Wpływ domieszek na dyfuzję miedzi po granicach ziarn w bikryształach aluminium, Praca doktorska, AGH, 1980.
- [27] Stupnicka H., Przybyłowicz K.: The Effect of Impurities on Coper Grain Boundary Diffusion in Aluminium Bicrystals, Zeszyty Naukowe AGH, Metalurgia i Odlewnictwo, 3 (1980), s. 277.
- [28] Przybyłowicz K., Gut S., Suliga I: *Efekt stopnia rozpuszczalności pierwiastków w dyfuzji po granicach ziarn bikryształów aluminium*, Zeszyty Naukowe Politechniki Świętokrzyskiej, Mechanika 55, Kielce, s. 267.
- [29] Przybyłowicz K., Gut S., Suliga I.: Efect of Solubility of the Diffusant on its GB Penetration in Aluminium Bi-crystals, Materials Science Forum, 294-296, 1999, s. 229.

- [30] Kastner B., Przybyłowicz K.: Zeszyty Naukowe AGH, Metalurgia i Odlewnictwo nr 2 (1976), 3, s. 325.
- [31] Kastner B., Przybyłowicz K.: Zeszyty Naukowe AGH, Metalurgia i Odlewnictwo nr 2 (1976), 4, s. 463.
- [32] Chadwick G.A., Smith D.A.: Grain Boundary Structure and Properties, Academic Presss, 1976.
- [33] Grabski M.W.: Struktura granic ziarn w metalach, Śląsk, Katowice 1969.
- [34] Grabski M.W.: Nadplastyczność strukturalna metali, Śląsk, Katowice 1973.
- [35] Herbeuval I., Biscondi M.: Canad. Mat.Quart., 13 (1974), s. 171.
- [36] Suliga I., Oddziaływanie wad sieciowych z granicami ziarn w bikryształach aluminium, Praca doktorska, 1978, AGH.
- [37] Przybyłowicz K., Suliga I., Michna M.: Dyfuzja graniczna miedzi w bikryształach aluminium przy nierównowagowym stanie struktury, Arch. Hutn., 25 (1980), 2, s. 153.
- [38] Li J.C.M.: J. Appl. Phys., 32 (1962), s. 525.
- [39] Jonghe L., Warburton W.: Scripta Met., 6 (1972), s. 405.
- [40] Suliga I., Przybyłowicz K., Siwek A.: Anizotropia dyfuzji granicznej, Inżynieria Materiałowa, 1993, 2-3, s. 37.
- [41] Suliga I., Przybyłowicz K., Siwek A.: Diffusion Effect of Dissociation of Grain Boundary Structural Dislocation in Aluminium Bicrystals, Materials Science Forum, 126-128 (1999), s. 137.
- [42] Balluffi R.W.: Phys. Status Solidi, 42 (1972), 1, s. 11.
- [43] Canon R.F., Stark J.P.: J. Appl. Physics, 40 (1973), s. 4366.
- [44] Robinson J.T., Peterson N.L.: Surface Sc., 31 (1972), s. 586.
- [45] Suliga I., Gut S., Przybyłowicz K.: Symulacja dyfuzji granicznej przy dwustopniowym wyżarzaniu, "Obróbka Powierzchniowa", 1993, s. 219.
- [46] Suliga I., Gut S., Przybyłowicz K.: Zastosowanie metod numerycznych do wyznaczania współczynników dyfuzji po granicach ziarn, Intern. Conf. Advenced Materials and Techn., Zakopane, 1995, s. 119 (też w Int. Congres on X-ray Optics and Microanalysis, Guangzhou, (1995), s. 55.
- [47] Boksztejn B.S., Kopeckij C.W., Szwidlerman L.S.: *Termodinamika i kinetika granic zieren w metallach*, Metallurgija, Moskwa 1986.
- [48] Kaur I., Gust W.: Fundamentals of Grain Boundary Diffusion, Ziegler Press, Stuttgart, 1988.
- [49] Przybyłowicz K.: Rola dyslokacji i granic ziarn w procesie dyfuzji, Prace Komisji Metalurgiczno-Odlewniczej PAN, Metalurgia 13, 1970, s. 87.
- [50] Przybyłowicz K., Gut S., Suliga I: Investigation of Mechanism of Grain Boundary Diffusion, 7-th Intern. Conf. on Intergranular and Interphase Boundaries in Materials, Lisoboa, 1995, s. 545.
- [51] Przybyłowicz K., Suliga I: Diffusivity of Grain-Boundaries in Aluminium Bicrystals, Intern. Conf. on Diffusion and Reaction, "From Basis to Application", Zakopane, 1995, s. 119.
- [52] Przybyłowicz K., Suliga I.: *Dyfuzyjność granic ziarn w aluminium*, Konf. "Wysokojakościowe stopy aluminium", Baranów, 1996, s. 180.

- [53] Przybyłowicz K., Suliga I.: *Diffusivity of G-B in Aluminium Bi-Crystals*, Solide State Phenomena, 72 (2000), s. 229.
- [54] Przybyłowicz K.: Nowa metoda badania dyfuzji metali w aluminium, "Rudy i Metale Nieżelazne", 9, (1964), 8, s. 226.
- [55] Przybyłowicz K., Stupnicka H.: Zastosowanie mikroanalizy rentgenowskiej w badaniach dyfuzji po granicach ziarn, "Rudy i Metale Nieżelazne", 21 (1976), 8.
- [56] Gut S., Przybyłowicz J., Przybyłowicz K., Suliga I.: Grain-Boundary Diffusion in Aluminium Bi-crystal after Laser Fusion, 7-th Intern. Conf. on Intergranular and Interphase Boundaries in Materials, Lisoboa, 1995, s. 477.
- [57] Przybyłowicz K., Stupnicka H.: Bestimung des Einflusses von Verunreiningungen auf die Konfgrenzendiffusin mit Hilfe der Mikrosonde, 4 Tagung Mikrosonde, Dresden, 1978.

2.1. LASEROWA FUNKCJONALIZACJA POWIERZCHNI KARDIO-BIOMATERIAŁÓW

Bogusław Major

Adhezja i aktywacja komórek do powierzchni materiałów o przeznaczeniu na implanty medyczne jest bardzo istotnym zagadnieniem [1, 2]. Parametry strukturalne wytworzonej powłoki kontaktowej istotnie wpływają na interakcję biomateriału z tkanką łączną [3]. Celem prowadzonych prac jest wytworzenie nowego gradientowego materiału o odpowiednich właściwościach strukturalnych i dobrej biozgodności [4, 5].

Przedmiotem realizowanych badań były cienkie warstwy gradientowe na bazie tytanu metalicznego oraz stechiometrycznego TiN i Ti(C,N) nanoszone różnymi metodami, a mianowicie: ablacji laserowej (PLD), magnetronowa oraz hybrydowa łączącą PLD z magnetronowa, głównie na klinicznie stosowany poliuretan [6-13]. Tematyke poszerzono o powłoki na bazie wegla. Proces osadzania realizowano w Centrum Laserowym w Austrii, kompleksowa diagnostyke strukturalna oparta o badania XRD, SEM, TEM, HRTEM w IMIM PAN w Krakowie i w Laboratorium Biofizycznym na Politechnice w Grenoble oraz w Fundacji Rozwoju Kardiochirurgii w Zabrzu prowadzono testy wyznaczenia kinetyki przylegania komórek do materiałów o potencjalnym zastosowaniu biomedycznym. Skonstruowano unikatowa aparature do badań adhezji komórek w warunkach przepływu medium. Dane doświadczalne uzyskuje się na drodze analizy obrazów fluorescencyjnych po przeprowadzonym teście w warunkach kinetycznych i służą one do wyznaczania krzywych kinetycznych [6, 7]. Kompleksowa diagnostyka strukturalna realizowana była metodą rentgenografii strukturalnej oraz skaningowej i transmisyjnej mikroskopii elektronowej oraz laserowej mikroskopii konfokalnej i akustycznej mikroskopii skaningowej i miała na celu opis morfologii powierzchni, analizę właściwości fizycznych oraz mechanicznych. Uzyskane wyniki z przeprowadzonych testów stanowić będą podstawę do testów kinetyki przy użyciu komórek krwi i określenia ich interakcji ze sztuczną powierzchnią. Problem agregacji płytek krwi do sztucznych powierzchni wprowadzanych do organizmu pacjenta jest bardzo istotny w realizowanej we współpracy z Fundacją Rozwoju Kardiochirurgii w Zabrzu problematyce związanej z wieloletnim projektem strategicznym "Polskie Sztuczne Serce" oraz projektem CardioBioMat MNT Era-Net-MNT/15/2009 dotyczacym implantów naczyniowych.

2.1.1. OPTYMALIZACJA PARAMETRÓW OSADZANIA BIOZGODNYCH POWŁOK NA PODŁOŻU METALICZNYM I POLIMEROWYM W ASPEKCIE PODWYŻSZENIA WŁAŚCIWOŚCI

2.1.1.1. Materiały i ich diagnostyka

Materiały na bazie tytanu oraz węgla

Przedmiotem badań były takie materiały, jak: Ti, Ti+DLC, TiN; Ti(C,N) o zwiększonej zawartości węgla; DLC lub PLC porowaty, oraz próby modyfikacji powierzchniowej podłoża (PU) przed nanoszeniem działem jonowym. Cienkie filmy wytworzone zostały z zastosowaniem metody magnetronowej. Główne parametry procesu przedstawia tabela 2.1.

Rozpylaną tarczę dla powłok na bazie tytanu stanowił tytan metaliczny, a dla DLC tarcza grafitowa. Skład fazowy powłoki kontrolowany był przepływającą mieszanką gazową typu Ar+N₂ oraz Ar+N₂+C₂H₂, odpowiednio zastosowaną dla typu powłoki. Rozpylanie grafitu zachodziło w atmosferze Ar.

Materiał	Przepływ gazu
DLC	30 sccm Ar
Ti	30 sccm Ar
TiN	25 sccm N ₂ , 5 sccm Ar
Ti+DLC top	30 sccm Ar
Ti(C,N) high C	27.5 sccm Ar, 2.5 sccm C_2H_2

Tabela 2.1. Parametry osadzania badanych materiałów

Eksperymentalnie warunki procesu osadzania zostały tak dobrane, aby uzyskać dobrą adhezję powłoki do podłoża i zwarty charakter samej powłoki. Morfologię badanych powłok analizowano z wykorzystaniem SEM oraz mikroskopu konfokalnego (rys. 2.1).

Technika SEM oparta jest na analizie mikrostruktury z wykorzystaniem wiązki elektronowej, zaś CLSM bazuje na wykorzystaniu fotonów w wiązce laserowej. Obie techniki są dostępne w IMIM PAN. Pozwalają one obserwować morfologię powierzchni z podobną rozdzielczością, ale o różniącym się kontraście. Jednym z celów badań była możliwość porównania tych metod w celu wybrania optymalnej, pozwalającej na dokładniejszą analizę szczegółów morfologicznych i w tym względzie CLSM była bardziej korzystna.

Proces osadzania powłok metodą PVD może istotnie wpływać na właściwości materiału [11, 12]. W przypadku biomateriałów na bazie polimerów staje się on rozstrzygający. Temperatura i atmosfera zastosowana podczas osadzania determi-

nuje w głównej mierze właściwą strukturę. Temperaturowy efekt jako przepływ ciepła badany był w funkcji temperatury dla wytworzonych systemów (rys. 2.2.).



Rys. 2.1. Mikrostruktura CLSM (confocal laser scanning microscopy); powierzchnia wytworzonych powłok wraz z wykresem Thorntona [11]; obserwować można defekty w postaci pęknięć w powłoce Ti; najmniej zdefektowane były powłoki: TiN, Ti(C,N), TiO_x i DLC



Rys. 2.2. Przepływ ciepła w funkcji temperatury w badaniach kalorymetrycznych dla osadzonych powłok na podłożu poliuretanowym (PU): (od dołu) Ti+DLC, Si+DLC, Ti(C,N), DLC, TiN, Ti, polimer X, TiOx

Ze względu na małą grubość powłoki (rzędu 50-100 nm), morfologia ujawnia rysy występujące na powierzchni substratu (rys. 2.1). Wyraźnie zdefektowane są powłoki wytworzone z tytanu metalicznego, posiadają one liczne mikropęknięcia. Proces osadzania powłoki prowadzony był w sposób zapewniający jej wytworzenie przy pierwotnym mechanizmie [8-11]. Pozwalało to na dobrą adhezję przy budowie nanokrystalicznej, dając przy cienkiej powłoce właściwości elastyczne dla systemu: podłoże (PU)/powłoka ceramiczna (rys. 2.3).

IMIM PAN dysponuje techniką skaningowej mikroskopii akustycznej (SAM). Generator fal o częstotliwości 120 MHz pozwala na tomograficzną analizę budowy powłoki na grubości jej narastania. Jest to bardzo ważna informacja odnośnie adhezji i defektów na granicy powłoka/podłoże. Często ujawniający się poprawny charakter powłoki na powierzchni nie daje informacji o adhezji i defektach w warstwach głębszych. Rysunek 2.3 prezentuje przykładowy obraz 3D badanych materiałów: Ti, TiN, Ti(C,N).



Rys. 2.3. Tomograficzna analiza powłok Ti, TiN, Ti(C,N) z zastosowaniem skaningowego mikroskopu akustycznego (SAM) w warstwach na różnej głębokości, rozpoczynając od powierzchni powłoki, krok 7 nm; grubość powłoki 20 nm; obszar adhezji (jasny kontrast); obrazy na grubości powłoki: 0, 1/3, 2/3 i 1 (od góry)

Analiza defektów mikrostruktury z wykorzystaniem transmisyjnej mikroskopii elektronowej TEM pozwoliła na analizę obszaru powłoka/podłoże (rys. 2.4 i 2.5). Liniowa analiza spektralna przeprowadzona została w celu badań rozkładu poszczególnych pierwiastków na grubości (rys. 2.6). Preparaty do badań TEM wytworzone zostały metodą FIB (*focused ion beam*).
Powłoki typu Ti(C,N) o dużej i małej zawartości węgla posiadały budowę nanokrystaliczną ujawniając formę mikrokolumnową narastającą wraz ze wzrostem grubości. Obszar kontaktu powłoka/podłoże oparty był o kotwiczenie atomów i posiadał formę pseudo-dyfuzyjną, dając tym samym informację o dobrej adhezji.



Rys. 2.4. Mikrostruktura TEM przekroju poprzecznego powłoki Ti/PU



Rys. 2.5. Mikrostruktura TEM przekroju poprzecznego powłoki TiN/PU; przekrój poprzeczny; zestaw obrazów wzdłuż powłoki



Rys. 2.6. Mikrostruktura TEM oraz linia analizy chemicznej (EDS) przekroju poprzecznego powłoki Ti(C,N)/PU uzyskana z cienkiej folii wytworzonej metodą FIB

2.1.2. ZJAWISKA BIOFIZYCZNE ZACHODZĄCE NA KONTAKCIE TKANKA-SZTUCZNA POWŁOKA

Odpowiedź komórek na obciążenia mechaniczne w warunkach ich oddziaływania z implantowanym materiałem jest ważnym elementem determinującym powodzenie przyjęcia implantu [14-16]. Zjawiska te występują szczególnie w systemach naczyniowych oraz mięśniowych. Komórki budujące naczynia krwionośne poddawane są ciśnieniu pulsacyjnemu przepływającej krwi. W celu określenia sił mechanicznych oddziałujących na komórki naczyniowe, wprowadzonych zostało kilka dynamicznych testów "in vitro". Większość z nich oparta jest o relację pomiędzy adhezją komórek a naprężeniem ścinającym występującym pomiędzy komórką a powierzchnią biomateriału [7]. Z fizykochemicznego punktu widzenia, bio-adhezja dotyczy trzech składowych: komórek, stałego podłoża i ciekłego medium.

W ostatnim dwudziestoleciu, liczne eksperymentalne i teoretyczne prace dotyczyły adhezji komórek [7, 14-16]. Z biologicznego punktu widzenia zrozumienie mechanizmów molekularnych podczas adhezji komórek oraz ich przemieszczania na drodze rolowania i poślizgu na pasywnych i reaktywnych podłożach należy do wiodących zagadnień. Wynika to z wielu funkcji organizmów żywych zależnych od tych właściwości. Z fizycznego punktu widzenia, nawet pasywna odpowiedź komórek na zewnętrze obciążenie wprowadza nowe zjawiska do podstawowej wiedzy w zakresie tradycyjnych materiałów. Istotną i podstawową rolę odgrywają zjawiska bio-adhezji zachodzące na kontakcie, słabe i niekowalentne wiązania pomiędzy komórkami a podłożem oraz zróżnicowane oddziaływania błony cytoplazmy lub ich osnowy międzykomórkowej. Pomiary siły tych wiązań stanowią główne zadanie w biologii komórkowej ze względu na możliwość identyfikacji czynników determinujących zjawiska adhezyjne.

Komórki modelowe organizmów eukariota Dictvostelium discoideum sa zdolne do wieloetapowego cyklu rozwoju. Badania modelowe na etapie poczatkowym sa bardzo często prowadzone na tego rodzaju liniach komórkowych, ze względu na ich stosunkowo łatwą hodowlę. Test oparty o promieniowe wymywanie komórek został zastosowany przez Lauffenburgera i wsp. do analizy adhezji komórek do stałych podłoży (Cozens-Roberts et al., 1990a, 1990b; DiMilla et al., 1993) [6, 7, 14-16]. Komórki bedace w zawiesinie w płynie Sörensena osadzane sa na podłożu w gestości 300 komórek/mm². Czas osadzania przyjmuje się na 10-20 minut. Zawiesina pozostaje na badanej płytce podlegając równowadze pomiędzy grawitacją a siłami kapilarnymi. Mierzy się niezmienność osadzonych komórek w czasię i ustala równowagowy stan wyjściowy. Następnym etapem jest proces wymywania realizowany przez podwyższenie poziomu cieczy w urządzeniu i generowanie ciśnienia hydrostatycznego. Temperatura testu jest stała i wynosi 21°C. Promieniowy hydrodynamiczny przepływ zachodzi pomiedzy dyskiem ze stali nierdzewnej a badana powierzchnia, na której osadzone zostały komórki. Stalowy dysk posiadający otwór w centrum, umieszczany jest ponad próbka w odległości około 100 um. Przepływ generujacy ścinanie zależy od odległości pomiędzy dyskiem a próbką i kontrolowany jest poziomem cieczy w naczyniu, co wpływa na naprężenia ścinające pomiędzy komórkami a powierzchnią badanego materiału [6, 7]. Schemat testu przedstawiony jest na rysunku 2.7.



Rys. 2.7. Schemat komory promieniowego przepływu stosowany do analizy adhezji komórek w warunkach hydrodynamicznych

2.1.2.1. Badania adhezji komórek w warunkach statycznych

Analiza prowadzona była w dwóch aspektach: stechiometrii oraz składu fazowego. Do badań zastosowano ludzkie fibroblasty (podstawowe komórki twórcze tkanki łącznej), rys. 2.8 i 2.9.



Rys. 2.8. Biozgodność badanych materiałów; rozkłady fibroblastów na powłokach; TiN, Ti(C,N) z mała i dużą zawartością węgla



Rys. 2.9. Biozgodność zastosowanych materiałów; rozkłady fibroblastów na powłokach; TiN w przypadku TiN stechiometrycznego oraz TiN niestechiometrycznego (powłoka uzyskana przy niedoborze azotu w komorze); komórki martwe ujawniane przy pomocy jodku propidyny

2.1.2.2. Badania adhezji komórek w warunkach hydrodynamicznych

Celem badań był opis kinetyki wymywania modelowych komórek eukariota *Dic-tyostelium* mogących imitować pewne zachowania się komórek krwi w warunkach dynamicznych w kontakcie z różnymi biozgodnymi materiałami (rys. 210 i 2.11).



Rys. 2.10. Kinetyka wymywania komórek osadzonych na podłożu Ti(N,C) w dwóch czasach ekspozycji (5 i 10 minut); procent wymytych komórek w funkcji naprężenia ścinania (odległości od centrum badanej płytki); w centrum występuje obszar, gdzie komórki są dociskane do podłoża bez wymywania, intensywne wymywanie zachodzi w odległości około 1000 µm od centrum



Rys. 2.11. Wydajność wymywania komórek w funkcji naprężenia ścinającego generowanego przepływem

Oddziaływanie pomiędzy powierzchnią materiałów a komórkami analizowane było w aspekcie typu materiału zastosowanego jako powłoka. Komórki naniesione zostały z gęstością 300 komórek/mm². Obserwacje w ciemnym polu ujawniły zróżnicowanie w ilości komórek w zależności od materiału. Wyniki przedstawia tabela 2.2.

Tabela 2.2. Gęstości komórek osadzonych w warunkach statycznych dla materiałów na bazie tytanu i węgla

Materiał	Gęstość komórek [komórek/mm ²]
Diamond like carbon DLC	72
Tytan Ti	46
Azotek tytanu TiN	34

Po przeprowadzonym teście wymywania komórek na powłokach z osadzonymi komórkami, próbki poddawane zostały obserwacjom mikroskopowym z zastosowaniem laserowej mikroskopii konfokalnej. Wykorzystywany do zliczania komórek jest program Image-ProPlus. Krytyczną wartość naprężenia ścinania wylicza się ze wzoru:

$$\sigma_{50\%} = \frac{3D\eta}{\pi r_{50\%} e^2}$$

gdzie: $r_{50\%}$ – odległość od centrum, na której stwierdzono 50% wymytych komórek, D – szybkość przepływu, η – lepkość, e – odstęp pomiędzy badaną powierzchnią a dyskiem stalowym.



Rys. 2.12. Klasyfikacja badanych materiałów na podstawie naprężenia ścinania

Podsumowując przeprowadzone badania w zakresie optymalizacji parametrów osadzania biozgodnych powłok oraz zjawisk biofizycznych na kontakcie tkankasztuczna powłoka, przedstawiono klasyfikację badanych materiałów w aspekcie właściwości hydrofobowych i hydrofilowych, na podstawie wyznaczonej wartości naprężenia ścinającego występującego na kontakcie pomiędzy powłoką a komórką biologiczną (rys. 2.12).

2.1.3. FUNKCJONALIZACJA POWIERZCHNI BIOMATERIAŁÓW – ANALOGI TKANKOWE

Jednym z nowoczesnych i aktualnie rozwijanych w świecie rozwiązań są prekursory analogów tkankowych. Przewodnią myślą jest zapewnienie triady tkankowej:

- a) macierz,
- b) komórka,
- c) sygnał.

Badania prowadzono w obszarze poniżej opisanych problematyk.

2.1.3.1. Migracja komórkowa

Badania prowadzono na specjalnie wcześniej przygotowanych materiałach, przy zastosowaniu komórek eucaryota Dictyostelium discoideum. Celem było określenie wpływu powierzchni na adhezję i kierunek migracji komórek. Analizę realizowano w warunkach swobodnych, czyli bez zastosowania dodatkowych sił zewnętrznych na materiałach z kanalikami migracyjnymi wytworzonymi techniką ablacji laserowej.

Na podłoża polimerowe zostały naniesione powłoki TiN, Ti(C,N) i Si+DLC o grubości rzędu 50 nm. Następnie, przy zastosowaniu techniki ablacji laserowej wykonano kanały migracyjne.

Oddziaływanie impulsowego promieniowania laserowego jest źródłem wielu zjawisk fizycznych. Jednym z takich zjawisk jest fala akustyczna, generowana w trakcie oddziaływania impulsowego promieniowania laserowego z materią. Istnieje kilka ważnych mechanizmów odpowiedzialnych za generację fali akustycznej indukowanej impulsem laserowym: przebicie dielektryczne, ablacja materiału – gwałtowne odparowanie, efekt termosprężysty, elektrostrykcja i ciśnienie radiacyjne. Te wszystkie zjawiska musiały być wzięte pod uwagę w celu przygotowania charakterystycznych kanalików migracyjnych (rys. 2.13).

Do analizy wstępnej zastosowano komórki Dictyostelium discoideum jako organizm modelowy do badania procesów różnicowania się komórek oraz migracji na podłożu. Badania prowadzono w aspekcie statycznym (czyli bez zadania zewnętrznych sił ścinających) i w układzie dynamicznym, gdzie zewnętrzna siła wprowadzana była przy zastosowaniu próżniowej komory przepływu.



Rys. 2.13. Kanały migracyjne wytworzone metodą ablacji laserowej na powłokach TiN osadzonego na PU; szerokość kanału ok. 20 µm; głębokość kanału ok. 25 nm; odstęp pomiędzy kanałami ok. 200 µm

2.1.3.2. Próba statyczna



Rys. 2.14. Migracja komórek Dictyostelium w kanałach; schemat migracji

Badania prowadzono na zmodyfikowanych kanalikowo powłokach TiN, Ti(C,N), DLC, Si DLC, oraz polimerach o właściwościach gąbczastych, silnie hydrofilowych dostarczonych przez Laboratorium Inżynierii Biomedycznej Politechniki Warszawskiej, Wydział Inżynierii Chemicznej i Procesowej. W przypadku powłoki TiN komórki przechodziły przez bramkę do obszaru pomiędzy kanałami, zaś gdy powłoka zawierała węgiel Ti(C,N) komórki pozostawały w obszarze kanału. Pozostałe wyniki są w trakcie opracowania (rys. 2.14).

2.1.3.3. Funkcjonalizacja powierzchni – elektroprzędzenie

Technologię elektroprzędzenia wykorzystano do wytwarzania polimerowych materiałów porowatych (rys. 2.15). Materiały te stanowiły obiekt badań obejmujących analizę adhezji białek do powierzchni.



Rys. 2.15. Porowate podłoża polimerowe pod prekursory analogów tkankowych uzyskane na drodze elektroprzędzenia

2.1.3.4. Funkcjonalizacja powierzchni – polielektrolityczne wielowarstwy

Kierunkiem aktualnie rozwijanym w IMIM PAN jest funkcjonalizacja powierzchni materiałów, prowadząca do konstrukcji analogu tkankowego do zasiedlania komórkowego. Opracowanie technologii otrzymywania wielowarstwowych polimerowych materiałów kompozytowych o powierzchni nano- i mikroporowatej oraz modyfikacja chemiczna za pomocą białek i aminokwasów stanowi przedmiot badania. Głównym celem realizowanych prac jest wykonanie prekursorów analogów tkankowych do zastosowań w protezach układu sercowo-naczyniowego. Powierzchnia o zmodyfikowanej strukturze i wytworzonej porowatej architekturze stanowić będzie doskonałe podłoże do adhezji komórek ludzkich. Komórkowopolimerowa struktura imitować będzie struktury natywne, a przez to może być wykorzystywana jako proteza naczynia krwionośnego.

Architektura układu powłok określana jako "warstwa po warstwie" prowadzi do układu wielowarstwowego, który znajduje szerokie zastosowanie. Osadzanie tego typu powłok polega na sekwencyjnej adsorpcji dwóch materiałów, które oddziałują ze sobą poprzez różne typy wewnątrz-molekularnych reakcji, takich jak oddziaływania elektrostatyczne i wiązania wodorowe. Podłoże jest poddawane naprzemiennej obróbce przeciwnie naładowanych polielektrolitów. Każdy etap osadzania prowadzi do spontanicznej adsorpcji materiału i przyczepiania za pośrednictwem oddziaływań elektrostatycznych. Tego typu obróbka prowadzi do powstania powłok umożliwiających dokowanie białek. Stanowi to znaczne ułatwienie dla konstruktorów implantów, gdyż pozwala na zastosowanie w pełni porowatej struktury w miejscach, gdzie jest to trudne lub niemożliwe. Powłoki porowate zostały zaproponowane przez partnera z Francji (Politechnika w Grenoble). Ich osadzanie prowadzone jest w Polsce w Instytucie Metalurgii i Inżynierii Materiałowej PAN oraz we Francji. Rozwiązanie to daje możliwość łatwego dokowania odpowiednich białek pod zasiedlanie komórkowe. W pierwszym etapie prac analizowany będzie stopień adsorbcji białka-albuminy do materiałów cienkowarstwowych i porowatych. Badania przeżywalności i proliferacji komórek śródbłonka realizowane bedzie głównie w IMIM PAN z wykorzystaniem mikroskopii konfokalnej (CLSM) i prowadzona bedzie w oparciu o linie ludzkich komórek endotelialnych HUVEC. Założeniem prowadzonych prac będzie uzyskanie informacji odnośnie wpływu powierzchni modyfikowanego materiału na przeżywalność, które w późniejszych etapach zostaną wykorzystane do wykonania analogów tkankowych. Przy zastosowaniu polielektrolitów, podjęto udane próby funkcjonalizacji powierzchni. W dalszych etapach badań planowane jest doprowadzenie do konstrukcji analogu tkankowego.

Podsumowanie

- 1. Hybrydowa metoda PLD pozwala na szerokie projektowanie modyfikacji powierzchni biomateriałów polimerowych poprzez wytwarzanie powłok, tak na bazie tytanu, jak i węgla.
- 2. Właściwości przylegania komórek do wytworzonej powłoki analizowano w warunkach statycznych oraz w warunkach kinetycznego wymywania komórek modelowych.
- 3. Stwierdzono zróżnicowanie w wartościach naprężenia ścinania w zależności od zastosowanego materiału do wytworzenia powłoki biomateriału, co pozwoliło na ich klasyfikację w aspekcie właściwości adhezyjnych.

4. Podjęto badania w zakresie funkcjonalizacji powierzchni biomateriałów prowadzące do konstrukcji analogu tkankowego pod zasiedlanie komórkowe z wykorzystaniem: porowatych materiałów uzyskanych na drodze elektroprzędzenia oraz wielowarstw wytworzonych przy użyciu polielektrolitów.

2.2. TECHNIKA LASEROWA W INŻYNIERII POWIERZCHNI – WYBRANE PRZYKŁADY

Jan Kusiński, Agnieszka Radziszewska, Sławomir Kąc, Agnieszka Kopia, Magdalena Rozmus-Górnikowska

Technika laserowa znalazła szereg praktycznych zastosowań w procesach wytwarzania i obróbki powierzchniowej materiałów, m.in. takich jak: hartowanie, szkliwienie, stopowanie, natapianie powłok, ablacja laserowa, czy też laserowo wspomagane procesy PVD i CVD [17-28]. Wynika to z dostępności na rynku laserów o szerokim zakresie mocy emitowanej wiązki promieniowania w zakresie długości fali od 10,6 µm (laser CO₂) do ułamków µm (lasery excimerowe), względnej prostoty technologii oraz ze znacznego wzrostu właściwości użytkowych obrabianych elementów. Proces laserowego przetapiania warstw powierzchniowych pozwala na odbudowanie zdegenerowanej struktury materiału lub wytworzenie nowej, wykazującej takie same, a często nawet lepsze właściwości niż te, które posiadał materiał w stanie wyjściowym [17-22]. Istota laserowego natapiania powłok jest wykorzystywana m.in. do wytwarzania na powierzchni wyrobów stopów charakteryzujących się odpornością na działanie wysokiej temperatury, jak również natapiania materiałów o właściwościach antyściernych [17-19, 22]. Technika laserowa jest również stosowana do otrzymywania i syntezy nowych materiałów z materiałów wyjściowych o różnych stanach skupienia (z ciał stałych, cieczy i gazów). Jednym z najbardziej rozpowszechnionych procesów jest ablacja laserowa [26-28]. Jest ona z powodzeniem stosowana do wytwarzania wysokiej jakości cienkich warstw na potrzeby firm elektronicznych. Metodą tą mogą być wytwarzane cienkie, wielowarstwowe pokrycia o ściśle określonym składzie chemicznym [27-30]. Zjawisko ablacji laserowej znalazło ostatnio nowe zastosowanie w procesach powierzchniowego odkształcania materiałów (ang. laser shot peening) [31, 32]. W tym rozdziale przedstawione zostały wyniki badań własnych poszczególnych współautorów.

2.2.1. LASEROWE STOPOWANIE STALI WOLFRAMEM

Badania polegały na przetopieniu, za pomocą wiązki laserowej, powłoki proszku wolframu wraz z materiałem podłoża. Nominalny skład chemiczny stopowanej stali niestopowej podano w tabeli 2.3. Powłoka proszku wolframu, której grubość (g) wynosiła 0,17-0,37 mm, była połączona z powierzchnią stalową lepiszczem organicznym. Natomiast wielkość cząstek proszku użytego do stopowania stali wynosiła 10-15 μ m. Laserowe stopowanie wykonano stosując laser CO₂ o pracy ciągłej (o maksymalnej mocy 2,5 kW).

Skład chemiczny [% wag.]										
С	Mn	Si	Р	S	Cr	Ni	Мо	Cu	Al	Fe
1,19	0,19	0,22	0,009	0,007	0,15	0,07	0,01	0,15	0,012	reszta

Tabela 2.3. Skład chemiczny stali niestopowej w % wag.

Dla zbadania wpływu parametrów procesu na strukture, skład chemiczny i właściwości uzyskanych warstw wierzchnich moc wiązki zmieniała się od 1 kW do 1,5 kW (P), a prędkość skanowania wynosiła: 12 mm/s i 20 mm/s (V). Laserowe przetapianie wykonano stosując atmosferę ochronną, jaką był argon. Stosowano promieniowanie laserowe o modzie TEM₀₀. Wiązka laserowa została skupiona na powierzchni próbek do plamki o średnicy 2 mm. W celu określenia morfologii powierzchni i mikrostruktury warstwy wierzchniej, do badań zastosowano skaningowy mikroskop elektronowy (SEM) firmy HITACHI S-3500N z przystawką EDS firmy NORAN. Profile mikrotwardości Vickersa (obciążenie wynosiło 65 g) zostały wykonane na przekrojach poprzecznych warstw wierzchnich, w kierunku prostopadłym do powierzchni próbki i kierunku przetapiania laserowego. W efekcie przetopienia powierzchni metalu z nałożoną powłoką wolframu uzyskano warstwe wierzchnia, na którą składają się koncentrycznie ułożone sfery. Pierwszą z nich jest strefa przetopiona i wzbogacona w wolfram (SW). Następnie obserwowano strefę wpływu ciepła (SWC) oraz rdzeń materiału (RM). Dynamika procesu przetapiania laserowego, jak również ruchy konwencyjne w ciekłym metalu, spowodowały powstanie wyraźnych fluktuacji składu chemicznego w fazie ciekłej. Zawirowania te, na skutek bardzo gwałtownego krzepnięcia obszaru przetopionego, pozostały "zamrożone", dzięki czemu można je zaobserwować na przekrojach warstwy wierzchniej. Oddziaływanie wiązki laserowej na materiał powodowało znaczne rozdrobnienie struktury w strefie przetopionej. Na rysunku 2.16 przedstawiono mikrostruktury strefy przetopionej (dla g = 0.17 mm, P = 1 kW), w których przy powierzchni przetopu zaobserwowano strukturę komórkowodendrytyczną o średnicy komórek ok. 2-7 µm. Na mikrofotografiach (rys. 2.16) możemy zaobserwować wyraźne różnice w wielkości ziarna w poszczególnych strefach, które są wynikiem występowania różnych szybkości odprowadzania ciepła oraz zmian gradientu temperatur. W obszarze środkowym przetopu następowała zmiana struktury na martenzytyczną (rys. 2.16b). Niestety, w odległości ok. 10-30 µm od powierzchni próbki obserwowano pęknięcia, ułożone równolegle do powierzchni próbki (rys. 2.16c). Natomiast przy dnie przetopu obserwowano strukturę martenzytyczną wraz z weglikami rozłożonymi po granicach ziaren. Badania wykazały, że na twardość warstw wierzchnich stali narzędziowej wzbogaconej wolframem mają wpływ zastosowane parametry obróbki laserowej oraz grubość nałożonej powłoki proszku wolframu. Na wykresach (rys. 2.17) przedstawiono zmiany mikrotwardości warstw wierzchnich w funkcji odległości od powierzchni dla różnych parametrów obróbki laserowej oraz różnych grubości nałożonych powłok wolframu. Twardość warstw wierzchnich osiągała najwyższe wartości w strefie wzbogaconej, następnie stopniowo zmniejszała się w miarę oddalania od powierzchni próbki. Najwyższą twardość w strefie wzbogaconej, tj. ok. 2000 μ HV_{0,065}, osiągnięto podczas przetapiania wiązką o mocy P = 1,5 kW (rys. 2.17a). Natomiast zwiększenie twardości wzbogaconych laserowo wolframem warstw wierzchnich obserwowano w przypadku zastosowania znacznie grubszych powłok wolframu (0,37 mm) (rys. 2.17b).





Rys. 2.16. Skaningowy obraz struktury strefy przetopionej i wzbogaconej: a) g = 0,17 mm, P = 1 kW, V = 12 mm/s. Mikrofotografia obszaru przypowierzchniowego o strukturze komórkowej; b) g = 0,17 mm, P = 1 kW, V = 12 mm/s. Obraz środkowej części przetopu o strukturze martenzytycznej; c) g = 0,27 mm, P = 1 kW, V = 20 mm/s. Mikrofotografia pęknięć równoległych do powierzchni przetopu



Rys. 2.17. Wykres zależności mikrotwardości warstwy wierzchniej stali narzędziowej od odległości od powierzchni; a) g = 0.27 mm, V = 12 mm/s; b) P = 1.35 kW, V = 12 mm/s

2.2.2. LASEROWO NAPAWANE WARSTWY WIERZCHNIE TIC NA PODŁOŻU ZE STOPU AI-Si

Badania prowadzono w celu poprawy odporności na ścieranie siluminu. Obejmowały one analizę struktury oraz składu fazowego, napawanych laserowo na powierzchnię siluminu, warstw powierzchniowych zawierających węglik tytanu (TiC).

Na powierzchnię stopu Al-Si (92,69% Al, 5,34% Si, 0,5% Cu, 0,15% Na, 1,02% Fe, 0,092% Zn) naniesiono warstewkę węglika tytanu TiC zmieszanego ze szkłem wodnym o grubości 0,160 mm i 0,320 mm. Następnie za pomocą impulsowego lasera Nd:YAG przetopiono te warstwy, wykorzystując różne wartości energii wiązki laserowej (20, 25, 30 [J]). Proces napawania przeprowadzono w atmosferze argonu.

Obserwacje mikroskopowe SEM przekrojów wytworzonych napoin wskazują, że ich kształt zależy bardzo mocno od zastosowanej energii wiązki laserowej oraz od grubości naniesionej przed napawaniem warstewki proszku TiC. Przy małej grubości warstwy proszku (g = 0,16 mm), szczególnie przy dużej energii wiązki (30 J), następowało silne przetopienie nałożonej warstwy TiC oraz podłoża (rys. 2.18). W efekcie występowało rozpryskiwanie lub nawet odparowywanie przetopionego węglika tytanu i częściowe jego rozpuszczenie w materiale podłoża. Natomiast w przypadku grubszej warstwy proszku TiC (g = 0,32 mm) oraz mniejszej

energii wiązki laserowej (20 J), napoina na skutek mniej intensywnego przetopienia proszku TiC oraz podłoża składa się z przetopionej warstwy TiC, pod którą można zaobserwować przetopiony materiał podłoża. Wiązka laserowa absorbowana jest głównie w warstwie proszku TiC przetapiając ją i nadtapiając cienką warstwę podłoża. W tym przypadku proces nie prowadzi do intensywnego mieszania warstwy TiC i podłoża oraz nie powoduje tak dużych rozprysków i odparowania materiału. Wyniki obserwacji wykazują, że w wytworzonych warstwach wierzchnich uzyskano bardzo duże rozdrobnienie struktury. Wyniki badań przeprowadzonych za pomocą transmisyjnej mikroskopii elektronowej (TEM) wykazują bardzo duże rozdrobnienie struktury materiału w warstwie napawanej. Również dyfrakcje elektronowe pochodzące od struktury otrzymanej w napoinach są dyfraktogramami pierścieniowymi, co wskazuje na nanometryczną skalę tych wydzieleń.



Rys. 2.18. Mikrostruktura warstwy napawanej z energią wiązki światła laserowego 30 J, g = 0,16 mm

Obserwowane wydzielenia, szczególnie obecne przy powierzchni napoin, rozmieszczone są głównie po granicach ziaren (rys. 2.19). Prawdopodobnie są to wydzielenia węglika TiC lub węglika złożonego $Al_2Ti_4C_2$ (na co wskazuje również rentgenowska analiza fazowa oraz mikroanaliza składu chemicznego EDS).



Rys. 2.19. Mikrostruktura TEM napoiny, ciemne pole widzenia

W celu analizy składu fazowego uzyskanych napoin przeprowadzono badania z wykorzystaniem rentgenowskiej analizy fazowej. Dyfrakcyjna analiza rentgenowska wykonana została za pomocą dyfraktometru RTG DRON-1 wykorzystując promieniowanie lampy kobaltowej o długości fali $\lambda_{K\alpha} = 1,79$ Å. Analiza jakościowa ujawniła obecność następujących faz: roztwór α Si w Al, kryształy Si, węglik TiC oraz złożony węglik Al₂Ti₄C₂ (rys. 2.20). Pomiary mikrotwardości zostały przeprowadzone wzdłuż linii prostopadłych do powierzchni próbki. Badania przeprowadzono za pomocą mikrotwardościomierza Hanemanna przy obciążeniu 0,40 N. Wykazały one, że laserowe napawanie stopu węglikiem tytanu powoduje wzrost twardości w stosunku do nieprzetopionego rdzenia. Parametry obróbki laserowej mają istotny wpływ na rozkład mikrotwardości w warstwie wierzchniej. Wyniki przedstawiono na rysunku 2.21. W miarę oddalania się od powierzchni obserwuje się łagodny spadek twardości w strefie wzbogaconej oraz w strefie wpływu ciepła, aż do rdzenia. Wzrost twardości uzyskany w warstwie wierzchniej zależy od energii zastosowanego impulsu laserowego. Największą twardość uzyskano przy zastosowaniu impulsu o największej energii (*E* = 30 J).



Rys. 2.20. Dyfraktogram rentgenowski napoiny zawierającej TiC na podłożu ze stopu siluminu



Rys. 2.21. Wykres rozkładu mikrotwardości na przekroju laserowo napawanych warstw wierzchnich TiC na podłożu ze stopu Al-Si o grubości naniesionej warstwy g = 0,16 mm dla różnych energii wiązki lasera

Badanie odporności na ścieranie przeprowadzono za pomocą urządzenia, którego konstrukcja zapewnia uzyskanie pomiędzy próbką a tarczą, węzła tarcia suchego typu powierzchnia płaska z powierzchnią wypukłą, przy obciążeniu 7 N.

Jako miarę odporności na ścieranie uzyskanych warstw wierzchnich przyjęto ubytek masy próbek na drodze tarcia 2000 m. Analiza wyników pomiarów pozwala stwierdzić, że zabiegi laserowego powierzchniowego napawania prowadzą do znaczącego (nawet o 200%) wzrostu odporności na ścieranie (rys. 2.22). Dla wszystkich stosowanych mocy wiązki laserowej uzyskuje się mniejsze ubytki masy niż dla nieobrobionego podłoża. Ponadto wzrost mocy wiązki laserowej w znaczący sposób wpływa na odporność na zużycie ścierne. Ze wzrostem mocy wiązki wzrasta odporność na ścieranie wytworzonych warstw wierzchnich.



Rys. 2.22. Wykres zależności ubytku masy próbki od energii wiązki laserowej (grubość warstwy TiC $g_1 = 0,16$ mm)

Zaprezentowane wyniki badań laserowego napawania TiC na stop Al-Si wykazały, że struktura warstwy wierzchniej stopu Al-Si po napawaniu laserowym posiada silnie rozdrobnioną budowę dendrytyczną, a wytworzone poprzez obróbkę laserową napoiny dla wszystkich stosowanych parametrów obróbki posiadają wyższą twardość niż twardość napawanego podłoża oraz wysoką odporność na ścieranie.

2.2.3. CIENKIE WARSTWY X-CeO₂

Czujniki do wykrywania i pomiaru stężeń gazów powinny charakteryzować się odpowiednio dużą czułością, selektywnością, krótkim czasem odpowiedzi i stabilnością [28, 29]. Wymagania te spowodowały szybki rozwój badań nad półprzewodnikowymi czujnikami gazowymi, które spełniają większość tych wymagań. Jednym z kierunków badań są prace prowadzone nad uzyskaniem czujników zespolonych charakteryzujących się dużą selektywnością. System taki powinien składać się z kilku czujników mogących jednocześnie być stosowanymi do detekcji więcej niż jednego gazu. Przy konstrukcji takich czujników ważne jest, aby materiał gazo-czuły nie reagował jednakowo na badane gazy, czyli poszukuje się takich materiałów, w których właściwości elektryczne zmieniają się pod wpływem atmosfery w sposób wyraźny. Odpowiedź czujników gazów na badane gazy zależy od wielu czynników, między innymi, od: rodzaju materiału gazo-czułego, domieszkowania, stosowanych katalizatorów i technologii wytwarzania.

Cienkie warstwy nałożono techniką ablacji laserowej, stosując: laser excimerowy KrF, $\lambda = 248$ nm w Instytucie Fizyki PAN w Warszawie oraz laser impulsowy Q-switched Nd:YAG firmy Lotis o energii 1 J, znajdujący się w Katedrze Inżynierii Powierzchni i Analiz Materiałów AGH w Krakowie. Warstwy osadzano na podkładkach monokryształu krzemu o orientacji (100) o kształcie kwadratu o boku 10 mm. Odległość między tarczą a podkładką wynosiła 42 mm, laser wytwarzał impulsy trwające 4 ns z częstotliwością 10 Hz o długości fali 355 nm. Wiązka padała na obracającą się tarczę pod kątem 45°. Nakładanie warstw odbywało się w atmosferze tlenu, przy temperaturze podkładki 750°C i trwało przez 30 minut.

Wprowadzenie Cu do dwutlenku ceru spowodowało zmiany struktury i tekstury warstw (rys. 2.23a-b).



Rys. 2.23. Mikrofotografie TEM cienkich warstw CeO₂: a) 0% at. Cu, b) 27% at. Cu, c) 27% at. Nd; cienkie folie wykonano równolegle do powierzchni warstw

Zmiany te są efektem obecności miedzi w warstwach, która zwiększa względną prędkość wzrostu ziaren w kierunku (200) w porównaniu z kierunkiem (111). Analizy przeprowadzone za pomocą EDS w TEM, XPS i SIMS wykazały niejednorodny rozkład miedzi w warstwach. Miedź występuje jako CuO i Cu₂O na powierzchni warstwy do głębokości 10 nm. Przeprowadzone badania właściwości katalityczny warstw wykazały poprawę właściwości w warstwach z 27% at. zawartością miedzi i preferowaną orientacją kierunku wzrostu typu (100) (rys. 2.24).



Rys. 2.24. Dyfraktogramy rentgenowskie pokazujące zmiany tekstury w cienkich warstwach wraz ze stopniem domieszkowania (**a**) miedzią: a - 0%, b - 6,5%, c - 15%, d - 21,5%, e - 27%, oraz (**b**) neodymem: a - 0%, b - 6,5%, c - 15%, d - 21,5%, e - 27% [28]

Obserwowaną poprawę właściwości katalitycznych warstw Cu-CeO₂ należy tłumaczyć obecnością Cu₂O na powierzchni CeO₂ o orientacji (200). Przeprowadzone obliczenia za pomocą teorii funkcjonału gęstości wykazały, że powierzchnie typu (100) posiadają niższą energię tworzenia wakancji tlenowych aniżeli powierzchnie typu (111). W takim przypadku uprzywilejowana jest reakcja redox dla CeO₂ o orientacji (100). Ponadto miedź w postaci Cu₂O wykazuje lepsze właściwości katalityczne aniżeli CuO [28].

Podobnie jak w przypadku domieszkowania dwutlenku ceru miedzią, wprowadzenie neodymu powoduje zmianę struktury i tekstury warstw (rys. 2.24b). Wraz ze wzrostem zawartości neodymu zaobserwowano w warstwach zmianę preferowanej orientacji z (111) dla niskich zawartości Nd na (200) dla domieszki 21% at. i 27% at. Nd. Wprowadzenie Nd⁺³ do struktury CeO₂ spowodowało wzrost wakancji: Ce_{1-x}^{+4v}M_x⁺³O_{2-x/2}[Vo[•]] ([Vo[•]] – wakancja tlenowa), a tym samym wzrost przewodności jonowej, co przełożyło się na nieznaczną poprawę właściwości katalitycznych tylko w przypadku warstw z 6% at. Nd (rys. 2.26). Badania wykazały, że odpowiednio dobrana domieszka czy technika wytwarzania cienkich warstw czułych chemicznie pozwala na wytwarzanie systemów zintegrowanych, reagujących w różny sposób na analizowane gazy, a będących podstawą nowoczesnej technologii.



Rys. 2.25. Widmo spektroskopii w podczerwieni w transformacji Fouriera dla warstw: a) 0% at. Cu, b) 27% at. Cu [28]



Rys. 2.26. Widmo spektroskopii w podczerwieni w transformacji Fouriera dla warstw CeO₂: a) 6% at. Nd, b) 27% at. Nd [28]

2.2.4. LASEROWA OBRÓBKA ODKSZTAŁCAJĄCA

Laserowa obróbka odkształcająca, tzw. Laser Shock Processing lub Laser Shock Peening (LSP) jest jednym ze stosunkowo nowych sposobów kształtowania warstw wierzchnich materiałów [31, 32]. Proces polega na modyfikacji powierzchni metali za pomocą fali uderzeniowej generowanej przez nanosekundowe impulsy laserowe o dużej gęstości mocy promieniowania ($\geq 100 \text{ MW/cm}^2$). W trakcie procesu LSP, wiązka lasera uderza w powierzchnię obrabianego materiału. Powierzchnię przeznaczoną do obróbki pokrywa się zwykle dwiema cienkimi warstwami: *warstwą absorpcyjną*, nieprzezroczystą dla promieniowania laserowego, na której umieszcza się warstwę przezroczystą dla promieniowania, tzw. *warstwę inercyjną*, np. wodę lub szkło. Schemat procesu laserowej obróbki odkształcającej przedstawiono na rysunku 2.27. Impuls lasera o dużej mocy padający na materiał pokryty warstwą absorpcyjną i inercyjną, przechodzi przez przezroczystą dla promieniowania warstwę wody i dociera do warstwy absorpcyjnej, powodując jej nagrzewanie, jonizację oraz wytworzenie plazmy. Tworzenie plazmy związane jest z dużym wzrostem objętości.



Rys. 2.27. Schemat procesu laserowej obróbki odkształcającej

Powstała plazma gwałtownie rozprzestrzenia się w obszarze między warstwą absorpcyjną a warstwą wody, generując w materiale falę uderzeniową. Fala uderzeniowa może powodować odkształcenie materiału, a przez to zmiany w mikrostrukturze i wprowadzać naprężenia ściskające do warstwy wierzchniej obrabianego materiału. Nieodpowiednio dobrane parametry procesu powodują znaczny wzrost temperatury w warstwie wierzchniej, prowadząc do jej przetopienia. Proces laserowego odkształcania na stali X5CrNi18-10 przeprowadzono za pomocą impulsu lasera o gęstości mocy 1 GW/cm². W trakcie laserowej obróbki powierzchnia stali została pokryta serią impulsów, strzelając po dwa razy w to samo miejsce. Badania skaningowe przeprowadzone na wytrawionych zgładach poprzecznych stali austenitycznej po obróbce laserowej ujawniły obecność licznych pasm poślizgu (rys. 2.28).



Rys. 2.28. Obrazy SEM przekroju poprzecznego stali po procesie LSP (1 GW/cm²) z wyraźnie widocznymi pasmami poślizgu (b); powiększony fragment (a)

Badania za pomocą TEM wykazały, że mikrostruktura warstwy wierzchniej stali austenitycznej X5CrNi18-10 po laserowym odkształcaniu charakteryzowała się znacznym stopniem odkształcenia (silnym rozdrobnieniem) w strefach przypowierzchniowych (rys. 2.29a) oraz dużą gęstością dyslokacji (rys. 2.29b) i obecnością bliźniaków (rys. 2.30) w strefach położonych głębiej.



Rys. 2.29. Mikrostruktura TEM stali po procesie LSP (1 GW/cm²): a) nanometryczna struktura w strefie przypowierzchniowej, (b) duża gęstość dyslokacji w obszarze oddalonym od odkształconej powierzchni, o ok. 10 μ m



Rys. 2.30. Bliźniaki w warstwie wierzchniej stali po procesie LSP (1 GW/cm²)

Podsumowanie

Laserowe stopowanie stali wolframem pozwala na uzyskanie wysokiej twardości w strefie wzbogaconej, która osiągała wartość ok. 2000 μ HV_{0,065} po przetapianiu wiązką o mocy *P* = 1,5 kW powłoki wolframu o grubości 0,37 mm i podłoża.

Wyniki badań laserowego napawania TiC na stop Al-Si wykazały, że struktura warstwy wierzchniej stopu Al-Si po napawaniu laserowym posiada silnie rozdrobnioną budowę dendrytyczną, a wytworzone poprzez obróbkę laserową napoiny dla wszystkich stosowanych parametrów obróbki posiadają wyższą twardość niż twardość napawanego podłoża, oraz wysoką odporność na ścieranie. Badania w zakresie wytwarzania cienkich warstw CeO₂ techniką ablacji laserowej wykazały, że technika ta może być skutecznie wykorzystana do wytwarzania czułych chemicznie, cienkich warstw, a odpowiednio dobrane domieszki tlenku CO₂ pozwalają na wytwarzanie systemów zintegrowanych reagujących w różny sposób na analizowane gazy.

Badania mikrostruktury warstwy wierzchniej stali austenitycznej X5CrNi18-10 po laserowym odkształcaniu, z wykorzystaniem mikroskopii elektronowej skaningowej oraz transmisyjnej wykazały, że charakteryzuje się ona dużą gęstością dyslokacji i obecnością bliźniaków, świadczących o tym, że obróbka laserowa spowodowała znaczące odkształcenie warstwy wierzchniej stali.

2.3. LASEROWE TEKSTUROWANIE POWIERZCHNI PIERŚCIENI Z WĘGLIKA KRZEMU

Bogdan Antoszewski, Jacek Widłaszewski

Straty energii na tarcie towarzyszące pracy najważniejszych układów silnika spalinowego są przedmiotem ciągłego zainteresowania znacznej grupy trybologów. Postęp w tej dziedzinie daje wymierne efekty ekonomiczne. Dzieje się to głównie za sprawą masowości motoryzacji. Przykładowo podaje się, że straty energii na tarcie przypadające na zespół tłok-pierscień-cylinder (TPC) wynoszą 45% ogólnych strat tarcia w silniku. Te, jak i inne dane wskazują na przemysł motoryzacyjny jako głównego odbiorcę badań w zakresie technologii przyczyniających się do ograniczania strat tarcia w silniku i układach napędowych pojazdów samochodowych. W nurt dokonań w tym zakresie w sposób znaczący wpisują się działania dotyczące laserowego tworzenia powierzchni niejednorodnych, a w tym również teksturowania powierzchni.

2.3.1. BADANIA NAD TRYBOLOGICZNYMI EFEKTAMI LASEROWEGO TEKSTUROWANIA

Pierwsze publikacje na temat laserowego teksturowania powierzchni pojawiły się w roku 1995 w piśmiennictwie niemieckim [33]. Podaje się tam przykład wykorzystania lasera ekscymerowego do kształtowania tekstury na elementach napędu dysków pamięci magnetycznej, głównie w celu zredukowania oporów tarcia przy rozruchu. W kolejnych eksperymentach teksturowano powierzchnie stempli stosowanych w obróbce plastycznej, co zwiększyło ich trwałość o 169%.

Obecnie badania nad teksturowaniem koncentrują się na zastosowaniach w precyzyjnych układach łożyskowych, w najważniejszych parach tarcia silników spalinowych i innych obszarach, gdzie teksturowanie jest użyte do wspomagania takich funkcji, jak: odprowadzanie ciepła, zwilżalność, funkcje biologiczne, absorpcyjność itp.

W opracowaniu [35] zajmowano się porównaniem wyników testów trybologicznych realizowanych na testerze typu trzpień-tarcza, w których stosowano tarcze z powierzchniami polerowanymi, szlifowanymi i teksturowanymi na trzy sposoby. Teksturę tworzyły laserowo drążone wgłębienia o głębokości od 4 do 6,5 µm i średnicy od 58 do 80 µm. Badania te dowiodły, że poprzez teksturowanie powierzchni osiąga się poszerzenie zakresu obciążeń i prędkości ślizgania, dla których występuje smarowanie hydrodynamiczne, co następuje dla środków smarujących o dużej, jak i niskiej lepkości. Stwierdzono, że usunięcie wypukłości na krawędziach wgłębień pojawiających się bezpośrednio po obróbce laserowej jest niezbędną operacją, wykonywaną drogą docierania, która zapewnia uzyskanie optymalnego efektu hydrodynamicznego. Porównanie współczynników tarcia dla powierzchni teksturowanych z polerowanymi czy szlifowanymi pokazuje, że efekty teksturowania są najbardziej widoczne dla małych prędkości ślizgania (od 0,075 do 0,3 m/s). W badaniach wykazano również, że zbyt duża powierzchniowa gęstość wgłębień może spowodować wzrost współczynnika tarcia. Przedstawiając uzyskane rezultaty w postaci krzywych Stribecka, autorzy dowodzą, że wyraźna redukcja oporów tarcia następuje dla smarowanych węzłów tarcia pracujących w reżimie tarcia granicznego.

W badaniach [36] interesowano się wpływem laserowo teksturowanych pierścieni na ich współpracę z materiałem tulei cylindrowej. Wgłębienia o rozmiarach od 75 do 78 µm miały głębokość od 7 do 9 µm i obejmowały cały pierścień lub jego fragmenty. Stopień zapełnienia badano w zakresie od 10 do 50%. Wykazano, że opory tarcia dla powierzchni teksturowanych mogą być mniejsze niż dla porównawczych powierzchni nieteksturowanych. Największe spadki oporów nastąpiły dla powierzchni o zapełnieniu 30% i wynosiły odpowiednio 40-45% dla prędkości 500 obr/min i 23-35% dla prędkości 1200 obr/min. Interesującym wynikiem jest osiągnięcie większego spadku oporów tarcia dla pierścienia z częściową teksturą w porównaniu do pierścieni całkowicie teksturowanych. Rezultat ten (redukcja oporów tarcia o 12-29%) osiągnięto w całym zakresie obciążeń i prędkości obrotowych.

W opracowaniu [37] przedstawiono wyniki badań eksploatacyjnych uszczelnień czołowych z teksturowanymi pierścieniami pracującymi w przemyśle petrochemicznym i ich działanie zostało ocenione satysfakcjonująco. Temperatura pracy uszczelnień z teksturowanymi pierścieniami węglikowymi zmniejszyła się i jednocześnie powiększyła się ich trwałość. W opracowaniu [38] wykazano skuteczność teksturowania w zwiększaniu odporności frettingowej próbek wykonanych ze stali narzędziowej.

Przedstawiona analiza wykazuje, że osiągnięcie efektów teksturowania następuje przy określonych parametrach pracy pary ślizgowej, a z parametrów teksturowania największe znaczenie mają głębokość i średnica wgłębień (a właściwie ich stosunek), jak i stopień zaczernienia. Wykazano również, że zapełnienie częściowe może równie skutecznie redukować opory tarcia. Nierozwiązane problemy badawcze dotyczą w dalszym ciągu parametrów teksturowania, geometrii pierścienia, jak i parametrów pracy pary tarcia, przy których nastąpi oczekiwana redukcja oporów tarcia. Aktualnym problemem badawczym jest również określenie wpływu teksturowania na właściwości mechaniczne materiału, a zwłaszcza na jego wytrzymałość zmęczeniową.

2.3.2. PODSTAWY FIZYCZNE TEKSTUROWANIA LASEROWEGO

Teksturowanie laserowe należy do grupy technologii nazywanych **mikroobróbką laserową**. Są to procesy obróbki ubytkowej, przy której obszary usuwanego materiału mają wymiary w skali mikrometrów lub milimetrów, a do usuwania materiału używana jest energia wiązki laserowej. Mikroobróbka laserowa jest metodą bezdotykową, z powodzeniem stosowaną wówczas, gdy wymagana jest wysoka dokładność wymiarowa i w przypadku materiałów wysoko wytrzymałych kłopotliwych dla technologii mechanicznych [39]. Teksturowanie laserowe polega na nadawaniu powierzchni obrabianego materiału pożądanej struktury geometrycznej i/lub rozkładu właściwości.

Wiązka laserowa, jako fala elektromagnetyczna wykazująca koherencję, czyli spójność czasową i przestrzenną, jest nośnikiem pozwalającym na uzyskiwanie wysokiej koncentracji energii pod względem obszaru i czasu oddziaływania na materiał obrabiany. W laserowej mikroobróbce obszar bieżącego oddziaływania na materiał jest określony wielkością plamki laserowej lub maski, która przepuszcza tylko pożądaną część wiązki. W przypadku, gdy do obróbki konieczna jest wysoka powierzchniowa gęstość energii, stosuje się skupianie wiązki przy użyciu elementów optycznych. Wiązka laserowa o średnicy D i długości fali λ teoretycznie może być skupiona w ognisku, którego minimalna średnica jest uwarunkowana występowaniem zjawiska dyfrakcji i jest opisywana wzorem [40]:

$$d = 2,44 \frac{f}{D}\lambda \tag{2.1}$$

gdzie f – ogniskowa zastosowanego elementu skupiającego (soczewki lub zwierciadła).

Dla promieniowania lasera Nd:YAG o długości fali $\lambda = 1,064 \ \mu\text{m}$ i w przypadku, gdy iloraz f/D wynosi 1, minimalna teoretyczna średnica ogniska d wynosi około 2,6 μm . Przy wykorzystaniu układu generującego drugą harmonicznej tego promieniowania $\lambda_2 = 0,532 \ \mu\text{m}$, teoretyczna wartość minimalnej średnicy to $d_2 = 1,3 \ \mu\text{m}$, a w przypadku trzeciej harmonicznej $\lambda_3 = 0,355 \ \mu\text{m}$, jest $d_3 = 0,87 \ \mu\text{m}$. W praktyce, ze względu na niedoskonałość układu optycznego, nie udaje się osiągać tak dobrego skupienia wiązki.

Długość λ fali promieniowania jest istotna nie tylko ze względu na możliwość osiągnięcia wysokiego skupienia wiązki, ale również ze względu na zdolność absorbowania energii promieniowania przez materiał. Rozchodzenie się promieniowania laserowego, tak jak i innych fal elektromagnetycznych, podlega równaniom Maxwella, z których można wyprowadzić równanie falowe opisujące zmiany wektora natężenia pola elektrycznego **E** w czasie i przestrzeni. Z rozwiązania równania falowego wynika, że fale elektromagnetyczne w ośrodkach przewodzących prąd elektryczny ulegają tłumieniu w sposób wykładniczy. Wyrazem tej zależności jest prawo Bouguera-Beera-Lamberta określające spadek natężenia promieniowania *I* na skutek pochłaniania przez ośrodek:

$$I(x) = I_0 e^{-\alpha_p x} \tag{2.2}$$

gdzie: I_0 – natężenie na granicy (x = 0) ośrodka; x – odległość od powierzchni ośrodka; α_p – współczynnik pochłaniania (absorbancja [41, s. 30]).

Dla podstawowego promieniowania lasera Nd:YAG o długości fali 1063 nm padającego na powierzchnię żelaza, natężenie promieniowania maleje do wartości $1/e^2$, czyli do 13% wartości wyjściowej, na drodze 38 nm [40, s. 71]. Wartość ta pokazuje, że dla wielu zagadnień technicznych można przyjmować, iż pochłanianie energii promieniowania występuje w warstwie powierzchniowej o grubości zaniedbywalnej w stosunku do grubości elementu obrabianego, jednak w przypadku mikroobróbki i ablacyjnego usuwania cienkich warstw materiału, głębokość przenikania promieniowania powinna być uwzględniana w modelowaniu procesu.

Na podstawie równań Fresnela opisujących odbicie fali elektromagnetycznej od doskonale płaskiej, optycznie gładkiej i czystej powierzchni jednorodnego i izotropowego metalu można wyprowadzić zależność współczynnika absorpcji promieniowania od optycznych parametrów materiału, które z kolei zależą od długości fali promieniowania. Dla metali wartość współczynnika absorpcji *A* niemal zawsze rośnie wraz ze spadkiem długości fali promieniowania, tak więc stosowanie wiązki o krótszej długości fali sprzyja lepszemu przekazywaniu jej energii do materiału obrabianego (rys. 2.31).



Rys. 2.31. Zależność współczynnika absorpcji od długości fali promieniowania (na podstawie danych z [42])

W mikroobróbce laserowej szczególnie istotny jest aspekt czasu impulsu wiązki, bowiem w zależności od intensywności promieniowania i czasu ekspozycji można wykorzystywać różne mechanizmy oddziaływania na materiał. Wynika to ze skończonych czasów reakcji elektronów i sieci atomowej materiału na fotony. Impulsy o długości większej od 1 ns nazywane są impulsami długimi. W przypadku czasu od 1 ps do 1 ns impulsy nazywa się krótkimi, a przy czasie trwania mniejszym od 1 ps mówi się o impulsach ultrakrótkich [43]. Jeśli czas trwania impulsów laserowych jest bliski czasów relaksacji w skali mikroskopowej pomiędzy różnymi nośnikami energii, wówczas konwencjonalne, paraboliczne równanie przewodnictwa cieplnego nie opisuje rozkładu temperatury w sposób zgodny z wynikami doświadczalnymi. Zamiast niego stosowane jest hiperboliczne równanie przewodnictwa, oparte na założeniu skończonej wartości prędkości rozchodzenia się fali ciepła [44].

W przypadku metali energia fotonów promieniowania jest absorbowana głównie przez elektrony swobodne, a po części przez elektrony związane, w zjawisku nazywanym w literaturze angielskojęzycznej *the inverse bremsstrahlung effect*. Osiąganie równowagi pomiędzy pobudzonymi elektronami ma skalę czasową femtosekund, ponieważ czas pomiędzy kolejnymi zderzeniami elektronów w przewodniku wynosi 10-100 fs [45, s. 59], a do osiągnięcia równowagi potrzebna jest pewna liczba zderzeń. Czas przekazywania energii pobudzonych elektronów do sieci atomowej, czyli oddziaływania elektron-fonon, jest rzędu pikosekund.

Przy wysokiej intensywności promieniowania, impulsach o krótkim czasie i dużej energii, występuje zjawisko absorpcji wielofotonowej, czyli jednoczesnego przekazania energii wielu fotonów jednemu elektronowi [42, s. 183]. Doprowadzenie do materiału dostatecznie dużej energii w impulsie femtosekundowym wywołuje silną jonizację atomów i efekt eksplozji Coulomba, przez co pozwala rozrywać wiązania atomowe. Usuwanie materiału z obszaru oddziaływania wiązki występuje przed jego termicznym topnieniem i parowaniem. Proces taki jest nazywany topnieniem nietermicznym. Do jego uzyskania konieczna jest dostateczna gęstość powierzchniowa energii wiązki laserowej. W przypadku niedostatecznej gęstości powierzchniowej energii następuje relatywnie wolniejsze podnoszenie temperatury materiału i słabnięcie wiązań pod wpływem drgań cieplnych, które może doprowadzić do termicznego topnienia i odparowania materiału.

Obłok parowy absorbuje promieniowanie elektromagnetyczne i może ulec jonizacji. Silnie zjonizowany gaz zawierający swobodne elektrony, czyli plazma, przesłania powierzchnię obrabianego materiału i sam absorbuje energię wiązki laserowej, przez co utrudnia obróbkę. Obłok plazmowy ogrzewa powierzchnię materiału. Plazma utrzymuje się w powietrzu przez okres rzędu mikrosekund, stąd jej niekorzystny wpływ można minimalizować stosując częstotliwość impulsów do około 1 MHz, pozwalającą na wygaśnięcie obłoku plazmowego pomiędzy kolejnymi impulsami.

Przy dostatecznej intensywności promieniowania występuje gwałtowne odparowanie materiału. Impulsy o długości 10-30 ns są stosowane do umacniania powierzchniowego metali pod wpływem fali uderzeniowej wywoływanej przez ciśnienie odrzutu odparowanego materiału.

Od długości trwania impulsów laserowych zależy wielkość strefy wpływu ciepła. Obróbka impulsami długimi pozostawia wyraźne ślady przetopienia i zmiany na skutek oddziaływania ciepła. Natomiast ablacja wywoływana impulsami pikosekundowymi i femtosekundowymi jest nazywana ablacją zimną (ang. *the cold ablation*), ponieważ w materiale nie obserwuje się strefy wpływu ciepła, w jej tradycyjnym rozumieniu. Uzyskiwanie powtarzalnych impulsów femtosekundowych do przemysłowych zastosowań zimnej ablacji jest kłopotliwe technicznie. Na obecnym etapie rozwoju techniki laserowej optymalnym rozwiązaniem dla mikroobróbki jest wykorzystywanie laserów generujących impulsy pikosekundowe o wysokiej energii. Erozja laserowa jest jedną z najszerzej stosowanych i najbardziej perspektywicznych metod teksturowania powierzchni. Obróbka ta jest zazwyczaj realizowana przy gęstościach mocy $10^6 \div 10^9$ W/cm². Obecnie w skali światowej w przetwórstwie materiałów stanowi około 2% spośród wszystkich obróbek laserowych. Podczas laserowego teksturowania zalecany jest nadmuch gazem (powietrzem lub gazem obojętnym) w celu usunięcia z drążonego wgłębienia materiału stopionego, który mógł nie ulec odparowaniu.

2.3.3. STANOWISKO BADAWCZE

Teksturowanie powierzchni pierścieni wykonano wykorzystując pompowany diodowo laser Nd:YAG produkcji Electro Scientific Industries (ESI), model 5200 µvia drill, specjalizowany do obróbki obwodów drukowanych. Laser generuje wiązkę promieniowania nadfioletowego o długości fali 355 nm (trzecia harmoniczna fali 1064 nm), która zapewnia efektywną obróbkę Cu. Maksymalna moc wiązki wynosi 2 W. Laser może generować impulsy z częstotliwością w zakresie 100-20 000 Hz. Przy częstotliwości impulsów 3 kHz długość impulsów wynosi 30 ns, a moc szczytowa w impulsie przekracza 15 kW.

Laser przeznaczony jest do wykonywania mikrootworów w laminatach, płytach foliowanych miedzią wykorzystywanych do produkcji obwodów drukowanych. Może być również wykorzystywany do wykonywania otworów w innego typu materiałach i cięcia, przy czym maksymalna moc wiązki ogranicza pole wykorzystania urządzenia. Możliwe jest cięcie folii metalowych (stal, nikiel) do 100 µm grubości (miedzianych do 200 µm). Maksymalna ilość mikrootworów wykonywanych przez tego typu laser przekracza 20 000 otworów/h. Szerokość wiązki lase-rowej w ognisku wynosi 25 µm.

2.3.4. METODYKA TEKSTUROWANIA

Przedmiotem badań były pierścienie z SiC o wymiarach: średnica zewnętrzna $d_o = 35,3$ mm, średnica wewnętrzna $d_i = 25,1$ mm, wysokość h = 7 mm. Na podstawie badań doświadczalnych przyjęto następujące parametry erozji laserowej:

- zakres średnic plamki laserowej $d = 25-150 \mu m$,
- zakres mocy lasera $P = 0.37 \div 0.4$ W,
- zakres prędkości przemieszczania wiązki V = 15,7-23,56 mm/s,
- odległość ogniska od powierzchni z = 0 mm,
- częstotliwość impulsów f = 6400 Hz.

Wgłębienia były wykonywane w dwóch etapach. W pierwszym etapie wiązka drążyła wgłębienie o odpowiedniej średnicy poruszając się po torze spirali (rys. 2.32). Realizowane było wycięcie zagłębienia o zadanym kształcie, średnicy i głębokości.



Rys. 2.32. Trajektoria wiązki przy wykonywaniu wgłębień techniką spirali

W drugim etapie za pomocą pojedynczych impulsów laserowych następowało czyszczenie wgłębienia z zalegających produktów obróbki i wygładzenie powierzchni wgłębienia (rys. 2.34).

2.3.5. WYNIKI BADAŃ

Materiał poddawany obróbce był bardzo podatny na działanie wiązki laserowej. Ablacja zachodziła przy niskiej energii wiązki. Wyniki procesu erozji laserowej przedstawiono w tabeli 2.4.

Głębokość wgłębień wynosiła 13 µm. Do badań efektów erozji laserowej wykorzystano elektronowy mikroskop skaningowy JEOL JSM-5400. Przykładowe fotografie przedstawiono na rysunkach 2.33-2.38. Widoczne na fotografiach efekty erozji laserowej układają się w regularnych odstępach tworząc zaplanowaną strukturę powierzchni. Widoczne są wzniesienia i wgłębienia, które powstają w wyniku zmian fazowych, strukturalnych i towarzyszącym im zmian objętości właściwej w strefach oddziaływania wiązki laserowej.

Tabela 2.4. Niektóre parametry charakteryzujące geometryczną teksturę powierzchni na czolowej powierzchni pierścienia o wymiarach $d_o = 35,3 \text{ mm}$ i $d_i=25,1 \text{ mm}$

Nr	Średnica wgłębienia 2R	Odległość wgłębień S _m	Pole powierzchni wgłębień	Stopień zapełnienia	Liczba wgłębień <i>k</i>	Objętość wgłębień	Czas procesu
	μm	μm	mm ²	%	szt.	mm ³	S
1.	78	162	88,106	18,208	18440	0,693	1097
2.	134	279	87,024	17,985	6216	0,668	844
3.	78	106	205,740	42,520	43060	1,619	2466
4.	134	183	202,300	41,808	14450	1,553	1947
5.	150	256	132,894	27,464	7383	0,992	1380
6.	70	119	131,486	27,173	34170	1,047	2328
7.	102	128	241,698	49,951	29530	1,865	2533
8.	102	233	72,828	15,051	8913	0,562	760
9.	102	174	130,572	26,985	15980	1,008	1838
10.	102	174	130,572	26,985	15980	1,008	1833

Po obróbkach poprzez docieranie i dogładzanie uzyskuje się twarde płaskie obszary przenoszące obciążenia normalne i obszary wgłębień, w których podczas smarowania cieczowego generowane są siły hydrodynamiczne. Powierzchnie o takim ukształtowaniu mogą znaleźć zastosowanie np. w ślizgowych węzłach tarcia.

Na rysunkach 2.35 i 2.36 przedstawiono widoki powierzchni pierścieni teksturowanych przed i po czyszczeniu w myjce ultradźwiękowej.



🔶 20 μm

← → 20 μm

Rys. 2.33. Pojedyncze wglębienie w pierścieniu z SiC wykonane w pierwszym etapie pracy lasera po torze spirali

Rys. 2.34. Pojedyncze wgłębienie w pierścieniu z SiC wykonane w drugim etapie pracy lasera, tj. czyszczenia dna wgłębienia



←→ 200 μm



← → 200 µm

Rys. 2.35. Fotografia stereoskopowa powierzchni teksturowanej przed czyszczeniem w myjce ultradźwiękowej

Rys. 2.36. Fotografia stereoskopowa powierzchni teksturowanej po czyszczeniu w myjce ultradźwiękowej



Rys. 2.37. Widok pojedynczych wgłębień *Rys. 2.38.* Widok zespołu wgłębień tekstury na powierzchni pierścienia z SiC na pierścieniu z SiC; stopień zapełnienia 42%

Z obserwacji mikroskopowych wynika, że lokalne oddziaływanie promienia laserowego nie spowodowało całkowitego usunięcia materiału z drążonych wgłębień. Prawdopodobną przyczyną wystąpienia tego efektu była zbyt mała gęstość mocy i zbyt długi czas impulsów laserowych. Pod wpływem działania sił termokapilarnych i ruchów konwekcyjnych powstały niewielkie wzniesienia (wzgórki), których struktura składa się z przetopionego, a następnie skrystalizowanego SiC.

Wgłębienia wykonywane dla osiągnięcia efektów trybologicznych charakteryzują się pewną regularnością. W przedstawionym przykładzie mamy do czynienia z symetrią dwukierunkową. Przy modelowaniu tekstury można przyjąć, że tworzą ją wgłębienia o kształcie walca lub ściętego stożka.

Podsumowanie

- Stosując technologię laserową przy użyciu lasera Nd:YAG ESI Model 5200 µvia drill można wytwarzać w sposób powtarzalny na powierzchni ślizgowej zaplanowaną strukturę wgłębień tworzących geometryczną teksturę powierzchniową. Pojedyncze wgłębienia są powtarzalne w zakresie kształtu, a ich głębokość dla materiałów metalowych oraz SiC może osiągać wartość rzędu kilkudziesięciu µm.
- 2. Oprogramowanie lasera umożliwia wykonywanie tekstury na powierzchniach płaskich. Dla powierzchni cylindrycznych i innych krzywoliniowych konieczne jest odpowiednie oprzyrządowanie i oprogramowanie lasera.
- Kształt osiągalnych wgłębień jest ograniczony oprogramowaniem lasera. Standardowo przygotowane są procedury do drążenia otworów okrągłych. Stosując własne programy można drążyć wgłębienia o dowolnym kształcie.
- 4. Impulsy nanosekundowe pozostawiły w drążonych wgłębieniach materiał przetopiony. Poprawę efektów obróbki prawdopodobnie dałaby tak zwana ablacja zimna, to jest zastosowanie impulsów o krótszym czasie trwania (pikosekundowych) i wyższej energii.

2.4. WYTWARZANIE LASEROWE NAPOIN Z MATERIAŁÓW NANOSTRUKTURALNYCH

Wojciech Napadłek, Agnieszka Laber

Z uwagi na dynamiczny rozwój przemysłu oraz wzrost wymogów odnośnie trwałości i niezawodności elementów maszyn i urządzeń (względy ekologiczne i użytkowe), należy odpowiednio realizować procesy konstrukcyjno-technologiczne. Zapewnienie wysokiej trwałości i niezawodności dla elementów maszyn możemy uzyskać poprzez zastosowanie odpowiedniego materiału oraz technologii wytwarzania.

Jedną z najnowocześniejszych technologii zwiększających trwałość eksploatacyjną warstw wierzchnich elementów jest napawanie laserowe [46, 47]. Technologia ta umożliwia najwyższą precyzję w naprawach: uszkodzeń i ubytków części roboczych narzędzi, elementów formujących form wtryskowych i ciśnieniowych, powierzchni roboczych tłoczników, wykrojników itp. Jest to zalecana technologia w pracach związanych z wprowadzaniem zmian konstrukcyjnych form i narzędzi, niezastąpiona ze względu na czas wykonania, jakość i wytrzymałość spoiny. Jedną z ważniejszych zalet techniki napawania laserowego jest znikomy wpływ termiczny na detal, mała strefa wpływu ciepła (SWC), napoina jest przeważnie wolna od wad, a struktura materiału poza jej obszarem jest praktycznie nienaruszona. Jest to istotna cecha w przypadku konieczności napawania małych elementów wrażliwych na odkształcenia wskutek przegrzania.

Napawany laserowo materiał tworzy spójną i trwałą napoinę, która po obróbce praktycznie nie wykazuje śladów nieciągłości, a napawany element jest porównywalny z nowym. Prawidłowo przeprowadzone napawanie laserowe nie powoduje powstawania porów wewnątrz napoiny, dzięki czemu można ją szlifować, frezować czy drążyć bez obawy o pojawienie się pustych przestrzeni wewnątrz materiału.

Technologią laserową można regenerować przykładowo: stale narzędziowe i konstrukcyjne, stale do pracy na zimno i na gorąco, stopy na bazie niklu, stale austenityczne i austenityczno-ferrytyczne odporne na wysokie temperatury, stopy miedzi, żeliwo ferrytyczne i austenityczne, aluminium, tytan, srebro oraz złoto.

Do procesu napawania wykorzystuje się m.in. lasery stałe Nd: YAG, lasery gazowe CO₂ oraz lasery diodowe dużej mocy, np. HPDL. Wiązka lasera wytwarzana przez lasery stałe i diodowe może być doprowadzona do głowicy spawalniczej za pomocą światłowodu, a w przypadku laserów gazowych, wiązka doprowadzana jest za pomocą zwierciadeł, które muszą być intensywnie chłodzone.

W procesach napawania stosuje się różnego rodzaju materiał dodatkowy w postaci proszków, drutów oraz elektrod m.in. na bazie węglików wolframu (WC).

Szybko rozwijająca się nanotechnologia umożliwia wytwarzanie materiałów nanostrukturalnych o odmiennych właściwościach mechanicznych, elektrycznych, magnetycznych oraz optycznych od materiałów konwencjonalnych. Przykładowo, ziarna miedzi wielkości 6 nm mają twardość pięciokrotnie większą od miedzi konwencjonalnej [49, 51]. Powyższe materiały otrzymywane są metodą odlewania na szybko wirujący walec miedziany, a następnie poddawane nanokrystalizacji cieplnej w trakcie wygrzewania w odpowiedniej temperaturze. Podczas nanokrystalizacji w wyniku zarodkowania i wzrostu w amorficznej osnowie stopu wydzielają się nanokrystaliczne cząstki roztworu o składzie osnowy, np. Ala, Ni(Mo) γ , Fea, Fe(Si) α , Co α , jak również faz międzymetalicznych odpowiadających składowi stopu, np. TiCo, TiNi. W zależności od składu chemicznego w ten sposób powstałego materiału nanostrukturalnego, uzyskuje się poprawę właściwości mechanicznych lub fizycznych [49].

Wyżej wymienione właściwości nanostrukturalnych materiałów są coraz częściej wykorzystywane do produkcji nanodrutów oraz nanoelektrod w celu nakładania cienkich, precyzyjnych napoin. Pozwala to na uzyskanie warstw napawanych wysokiej twardości, utrzymanie wysokich właściwości mechanicznych w wysokich temperaturach, niskiego współczynnika tarcia, odporności na ścieranie i korozję.

Pozwalają one również na zmniejszenie ilości zużycia materiału dodatkowego w porównaniu do innego tradycyjnego materiału przeznaczonego do napawania warstw odpornych na zużycie w warunkach tarcia.

Obecnie na rynku polskim pojawił się nanodrut do napawania firmy Castolin EnDOtec DO*390N oraz elektroda NanoAlloy XHD 6395N. Pierwszy z wyżej wymienionych pozwala na zmniejszenie wartości zużycia spoiwa o około 37%, która wynika z jego niższej gęstości (7,6 g/cm³, a typowych spoiw na bazie Ni z węglikami wynosi ok. 12 g/cm³) [52].

W specyficznej nanostrukturze są cząstki faz węglików (MC) o dużej objętości, węglików boru M₂₃(BC) oraz borków M₂B, rozmieszczonych równomiernie w drobnoziarnistej osnowie żelaza (rys. 2.39a). Standardowe materiały kompozytowe stosowane są do napawania warstw odpornych na zużycie w wyniku tarcia. Zawierają one bardzo twarde węgliki wolframu WC o nieregularnych kształtach, umieszczone zazwyczaj w osnowie o niższej twardości, na bazie Ni lub Fe (rys. 2.39c). Podczas pracy, cząstki ścierające natychmiast "atakują" miękką osnowę, aż do stopniowego odsłaniania węglików, które w konsekwencji ulegają wykruszeniu bądź pękaniu. Zjawisko takie ma miejsce szczególnie w przypadku węglików o kształtach sferoidalnych (rys. 2.39c). To samo medium ścierające, w tych samych warunkach zużycia, nie jest zdolne do "ataku słabych punktów" stopiwa drutu En-DOtec DO*390N. Już pojedyncza warstwa DO*390N często wystarcza, aby uzyskać twardość powierzchni dochodzącą do 68-70 HRC, pomimo niemożliwego do wyeliminowania zjawiska wymieszania materiałów. Specjalna nanostruktura stopiwa jest wyjątkowo odporna na tego rodzaju zużycie [50, 51].



Rys. 2.39. Mikrostruktura nanostrukturalnych materiałów do napawania: a) drut EnDOtec DO*390N [53], b) elektroda NanoAlloy XHD 6395N [52], c) standardowy materiał kompozytowy do napawania [54]

W przypadku typowych spoiw na bazie Ni z węglikami, takie samo wymieszanie materiału powoduje znaczne spadki twardości stopiwa, wymuszając więc napawanie kolejnych warstw, w celu uzyskania twardości zgodnej z tą podaną w kartach materiału. Prowadzi to do zwiększenia kosztów robocizny oraz większego zużycia materiału dodatkowego napoiny. Bardzo interesującym zagadnieniem technologicznym wydaje się być opracowanie technologii wytwarzania nanostrukturalnych napoin z wykorzystaniem nowoczesnych technologii inżynierii powierzchni, szczególnie laserowych (napawanie, mikronapawanie).

2.4.1. BADANIA WŁASNE

W pracy przedstawiono wyniki pilotażowych badań nanostruktralnych napoin wykonanych na stali konstrukcyjnej niestopowej S235JR oraz na stali kwasoodpornej 0H18N9, których skład chemiczny przedstawiono w tabeli 2.5.

Tabela	2.5.	Skład	chemiczny	materiałów	podłoża	przeznaczonych	do	napawania	wg	EN
10025-2	2:200	04								

				Skład c	hemiczny	y materiału			
Gatunek materiału podłoża	С	Mn	Si	Р	S	Cr	Ni	Al	Ν
	max%	max%	max%	max%	max%	max%	max%	min%	%
S235JR	0,17	1,4	_	0,045	0,045	_	_	_	0,009
0H18N9	≤ 0,12	≤ 2,0	$\leq 0,8$	≤ 0,045	≤ 0,030	17,0-19,0	8,0-10,0	-	_

Nanostrukturalne napoiny wytworzono na wyżej wymienionych materiałach techniką laserową z zastosowaniem materiału dodatkowego – nanodrutu proszkowego ($\emptyset = 1,6$ mm) EnDOtec DO*390N firmy Castolin. Dodatkowo w celach porównawczych poprzez napawanie ręczne wykonano napoinę wyżej wymienionym drutem metodą TIG oraz elektrodą otuloną NanoAlloy XHD 6395 firmy Castolin. Tak wytworzone napoiny dodatkowo zmodyfikowano przez przetopienie laserowe. Skład chemiczny ww. materiałów dodatkowych przedstawiono w tabeli 2.6.

Tabela 2.6. Skład chemiczny materiałów dodatkowych wykorzystanych do napawania [49, 51]

EnDOtec DO*390N	Fe + <5%C, <2,0%Si, <5,0%Mn, <20,0%Cr, <10,0%Mo, <10,0%Nb, <10,0%W, <5,0%B 71 HRC
NanoAlloy XHD 6395	Fe + <5%C, <2,0%Si, <5,0%Mn, <20,0%Cr, <10,0%Mo, <10,0%Nb, <10,0%W, <5,0%B71 HRC
Napawanie laserowe przeprowadzono za pomocą impulsowego lasera Nd: YAG, firmy ROFIN model INTEGRAL (rys. 2.40), który znajduje się na wyposażeniu Laboratorium Inżynierii Powierzchni WME WAT.



Rys. 2.40. Stanowisko laserowe ROFIN INTEGRAL stosowane do spawania i napawania materiałów oraz elementów konstrukcyjnych maszyn

Podstawowe parametry lasera ROFIN INTEGRAL: laser – Nd: YAG, $\lambda = 1064$ nm, działanie impulsowe, energia impulsu laserowego – do 100 J, moc znamionowa lasera – 200 W, maksymalna moc impulsu laserowego – 12 kW, częstotliwość impulsu laserowego – do 20 Hz, czas trwania impulsu laserowego – 0,5 20 ms, średnica wiązki laserowej – 0,3-2,5 mm, mikroskop stereoskopowy umożliwiający obserwację procesu spawalniczego.

Badania topografii powierzchni oraz mikrostruktury wybranych napoin zostały przeprowadzone za pomocą mikroskopu stereoskopowego Zeiss Discovery V12 Ste-REO, optycznego XJP – 6A oraz skaningowego mikroskopu elektronowego Philips XL 30 LaB6. Analizę składu chemicznego materiału rodzimego oraz wytworzonych napoin w charakterystycznych mikroobszarach wykonano na ww. mikroskopie skaningowym, wykorzystując przystawkę EDAX, umożliwiającą analizę jakościową oraz ilościową w mikroobszarach badanych próbek. Pomiar mikrotwardości materiału rodzimego oraz napoin w charakterystycznych strefach wykonano za pomocą mikrotwardościomierza Future – Tech FM-700.

W ramach badań podstawowych napoin zbadano ich mikrostrukturę, skład chemiczny w mikroobszarach oraz mikrotwardość. W niniejszym rozdziale przedstawiono tylko wybrane wyniki badań napoin wytworzonych techniką laserową z wykorzystaniem nanodrutu proszkowego Castolin EnDOtec DO*390N oraz elektrody NanoAlloy XHD 6395 na stali kwasoodpornej 0H18N9 oraz S235JR.

Próby wykonano przy różnych parametrach obróbki, stosując różną gęstość energii, częstotliwości repetycji, czas trwania impulsu laserowego oraz zakładkę 50% dla obu gatunków materiałów podłoża. Przykładowe warianty parametrów obróbki laserowej przedstawiono w tabeli 2.7.

Nr wariantu obróbki	Parametry
1.	Gęstość energii – 1548 J/cm ² , częstotliwość repetycji – 1 Hz, czas trwania impulsu – 4,5 ms, zakładka – 50%, jedno przejście.
2.	Gęstość energii – 29997 J/cm ² , częstotliwości repetycji – 1 Hz, czas trwa- nia impulsu – 4,5 ms, zakładka – 50%, dwa przejścia.
3.	Gęstość energii – 1548 J/cm ² , częstotliwość repetycji – 1 Hz, czas trwania impulsu – 4,5 ms, zakładka 50%, trzy przejścia.
4.	Gęstość energii – 1548 J/cm ² , częstotliwość repetycji – 1 Hz, czas trwania impulsu – 4,5 ms, zakładka – 50%, trzy przejścia.

Tabela 2.7. Parametry obróbki laserowej dla czterech wariantów na stali S235JR i 0H18N9

Widok wykonanych napoin przedstawiono na rysunku 2.41. W wyniku precyzyjnego napawania laserowego przy różnych parametrach uzyskano poprawne technologicznie lica napoin, mimo że średnica nanoproszkowego drutu była zbyt duża (1,6 mm), jak na wymagania dla tego typu lasera (max 0,8 mm). Poprawny wtop w warstwę wierzchnią stali 0H18N9 uzyskano w wyniku dwu- i trzykrotnego przetapiania laserowego nanodrutu proszkowego, czego wynikiem był właściwy kształt lica napoiny. W przypadku stali S235JR właściwy kształt lica napoiny uzyskano przy dwóch przejściach.

Ze względu na duży szok termiczny, jaki dostarczono łączonym materiałom, powstały dość liczne makro- i mikropęknięcia napoiny (rys. 2.41 i 2.42).

Duża szybkość nagrzewania i topnienia materiałów, bardzo duży ich skurcz oraz ultraszybkie przemiany fazowe przyczyniły się w bardzo dużym stopniu do kumulowania się lokalnych naprężeń stycznych i normalnych. Proces napawania prowadzono bez wstępnego podgrzewania materiału podłoża, a chłodzono w powietrzu co w istotny sposób wpłynęło na powstanie mikropęknięć w napoinie (rys. 2.41 i 2.42),







Rys. 2.41. Napoina wykonana łukowo ręcznie na stali S235JR drutem EnDOtec DO*390N: a) widok próbki z poszczególnymi wariantami obróbki, b) widok napoiny dla wariantu 1 i 2 pow. 50x, c), d) mikrostruktura napoiny oraz materiału rodzimego, e) mikrostruktura napoiny



Rys. 2.42. Napoina na stali 0H18N9 wykonana techniką laserową: a) widok napoiny dla wariantu 2, powiększenie 70x, b) mikrostruktura napoiny oraz materialu rodzimego, c) mikrostruktura napoiny

Najmniejszą liczbę pęknięć uzyskano przy parametrach napawania w wariancie 2 dla stali S233JR, a dla stali 0H18N9 – dla wariantu 1 (tab. 2.7). Aby w przyszłości uniknąć pęknięć, należy przed procesem napawania laserowego zastosować wstępne podgrzanie materiału.

W ramach badań laboratoryjnych napoin przeprowadzono badania mikrostruktury, analizę składu chemicznego w wybranych miejscach powierzchni oraz pomiary mikrotwardości. Wyniki badań składu chemicznego dla stali kwasoodpornej przedstawiono na rysunku 2.43a, a dla napoiny – na rysunku 2.43b.

Z badań składu chemicznego w mikroobszarach wykonanych za pomocą mikroskopu scaningowego (z przystawką EDAX) w strefie materiału rodzimego (rys. 2.43a) oraz w kilkunastu strefach napoin wykonanych techniką laserową przy różnych parametrach obróbki (rys. 2.43b), wynika, że skład chemiczny materiału podłoża jest zgodny z obowiązującą normą EN 10025-2:2004, a skład chemiczny wytworzonych napoin odpowiada także wartościom podawanym przez producenta nanodrutu, tj. firmę Castolin [52, 53]. W wyniku dwu- i trzykrotnego przetapiania laserowego uzyskano mikrostrukturę o bardzo dużej dyspersji, dużej niejednorodności oraz zróżnicowanym składzie chemicznym w mikroobszarach, co nie jest wynikiem pozytywnym.



Rys. 2.43. Skład chemiczny w mikroobszarach powierzchni stali 0H18N9: a) strefa materiału rodzimego, b) strefa napoiny wariant 2

W wyniku badań jakości napoiny w jej przekroju poprzecznym stwierdzono dobre połączenie z materiałem podłoża, niestety z licznymi pęknięciami, porami i jamami usadowymi.



ODCISK PO BADANIACH MIKROTWARDOŚCI W MATERIALE PODŁOŻA

Rys. 2.44. Mikrostruktura napoiny wykonanej techniką laserową na stali 0H18N9: a) strefa wtopienia z widocznymi odciskami po badaniach mikrotwardości przy obciążeniu 100 G, b) mikrostruktura napoiny

Z rozkładu mikrotwardości wynika, że w wyniku napawania laserowego stali kwasoodpornej 0H18N9 przy użyciu nanodrutu proszkowego Castolin EnDOtec DO*390N, uzyskano w strefie przypowierzchniowej napoiny dla wariantu 2 i 3 bardzo wysoką mikrotwardość 990-1100 HV 0,1 (rys. 2.45a).

Wykresy rozkładu mikrotwardości dla wariantu 2 i 3 napawania laserowego w strefie wtopienia gwałtownie załamują się w dół, co świadczy o małym wymieszaniu napoiny z podłożem oraz o bardzo dużej różnicy w mikrotwardości między materiałem podłoża i napoiną. Na tak wysokie wartości mikrotwardości ma zapewne wpływ skład chemiczny oraz nanokrystaliczna mikrostruktura proszku, będącego głównym składnikiem nanodrutu. Pozytywny wpływ na mikrotwardość powierzchni napawanej miały również ultraszybkie procesy nagrzewania, topnienia i krystalizacji, występujące przy napawaniu laserowym.

Rozkład mikrotwardości napoin wykonanych na stali S235JR za pomocą elektrody otulonej XHD 6395N oraz drutu EnDOtec DO*390N i następnie przetopionych laserowo (parametry obróbki – tab. 2.7) przedstawiono na rysunku 2.45b. Analizując rozkład mikrotwardości można zauważyć, że napoina wykonana ww. materiałami dodatkowymi stopniowo stabilizuje się w granicach 1000-1200 $HV_{0,1}$. W miejscu przetopienia laserowego napoiny mikrotwardość wzrasta, nawet do 1300 $HV_{0,1}$.



Rys. 2.45. Rozkład mikrotwardości w przekroju poprzecznym napoiny wykonanej techniką laserową: a) na stali kwasoodpornej 0H18N9 z zastosowaniem nanodrutu proszkowego Castolin EnDOtec DO*390N przy różnych parametrach procesu (z tab. 2.7); b) na stali S235JR z zastosowaniem nanodrutu proszkowego Castolin EnDOtec DO*390N oraz elektrody XHD 6395N przy różnych parametrach procesu (1,2 z tab. 2.7)

Z rysunku 2.45 wynika, że rozkład mikrotwardości zależy od materiału podłoża. Dla podłoża ze stali S235JR mikrotwardość nie zmienia się do głębokości 700 µm a dla stali 0H18N9 do głębokości ok. 400 µm. Największą wartość mikrotwardości uzyskano dla napoiny wykonanej elektrodą przetopioną laserowo (wariant 2) na materiale podłoża, jakim była stal S235JR.

Można przypuszczać, że stosując wstępne podgrzewanie materiału podłoża oraz wykorzystanie nonanodrutów i nanoelektrod proszkowych o małej średnicy (0,6-0,8 mm) możliwe jest uzyskanie precyzyjnych mikro- i makronapoin o wysokich właściwościach technologicznych. Tak wytworzone warstwy technologiczne mogą mieć zastosowanie na elementy maszyn w celu podwyższenia właściwości tribologicz-nych, zwłaszcza odporności na zużycie przez tarcie, erozję, zużycie abrazyjne itp.

Podsumowanie

- 1. Pilotażowe badania laboratoryjne w zakresie wytwarzania techniką laserową wysoko dysperyjnych, nanostrukturalnych napoin na stali 0H18N9 oraz S235JR z zastosowaniem jako materiału dodatkowego nanodrutu proszkowego Castolin EnDOtec DO*390N oraz elektrody NanoAlloy XHD 6395 potwierdziły celowość prowadzenia dalszych badań oraz przyszłość tej technologii w inżynierii produkcji i regeneracji elementów maszyn. Precyzyjne napawanie laserowe przeprowadzone z wykorzystaniem impulsowego pompowanego diodowo lasera Nd: YAG, firmy ROFIN model INTEGRAL z wykorzystaniem ww. nanodrutu proszkowego, stwierdzono, że skład chemiczny stali 0H18N9, stali S235JR oraz materiału napoiny, a także duży szok termiczny, jaki dostarczono łączonym materiałom były przyczyną powstania licznych makro- i mikropęknięć napoiny.
- 2. Przeprowadzona analiza mikrostruktury wykazała powstanie mikro- i nanostruktury, w której cząstki faz węglików (MC) o dużej objętości, węglików boru M23(BC) oraz borków M2B są rozmieszczone w drobnoziarnistej osnowie żelaza. Ze względu na kilkakrotne przetapianie laserowe warstwy napoiny, stwierdzono zróżnicowanie składu chemicznego w mikroobszarach oraz dużą niejednorodność mikrostruktury.
- Twardość powierzchni napoiny na stali 0H18N9 wynosiła 68-72 HRC. Pomiary mikrotwardości w przekroju poprzecznym wykazały bardzo wysokie wartości wynoszące nawet 9901100 HV_{0,1}. Na wysoką wartość mikrotwardości ma zapewne wpływ skład chemiczny oraz nanokrystaliczna mikrostruktura proszku, będącego głównym składnikiem nanodrutu.
- 4. Uzyskane wyniki nie są zadowalające ze względu na liczne mikropęknięcia, dlatego należy prowadzić dalsze badania laboratoryjne nad opracowaniem technologii mikronapawania laserowego z użyciem nanodrutów proszkowych. Można przypuszczać, że stosując wstępne podgrzewanie materiału stali kwaso-odpornej oraz nonanodruty proszkowe o małej średnicy (0,6-0,8 mm) możliwe jest uzyskanie precyzyjnych mikro- i makronapoin o bardzo wysokich walorach technologicznych.
- 5. W ramach dalszych badań laboratoryjnych na napoinach w najbliższej przyszłości planuje się przeprowadzenie badań na zużycie w warunkach tarcia z wykorzystaniem nowoczesnych maszyn tribologicznych.

2.5. KSZTAŁTOWANIE LASEROWE POWŁOK O POWIERZCHNIACH ROZWIJALNYCH

Zygmunt Mucha, Jacek Widłaszewski, Ryszard Gradoń, Paweł Trela

Kształtowaniem termicznym nazywamy procesy prowadzące do celowej zmiany kształtu przedmiotów z wykorzystaniem zjawiska rozszerzalności termicznej. W tym celu powierzchnia materiału skanowana jest wiązką laserową, dzięki temu tworzony jest odpowiedni rozkład naprężeń i trwała deformacja plastyczna. Proces ten można zaliczyć do obróbki powierzchniowej. Trwała deformacja nastąpi, jeśli w trakcie cyklu cieplnego nagrzewania i chłodzenia wystąpi ograniczenie swobody rozszerzalności termicznej materiału i jeśli maksymalna temperatura materiału przewyższy temperaturę, zwaną krytyczną, przy której w danych warunkach obciążenia traci on właściwości sprężyste. Dla stali niskowęglowej i procesów spawania oraz termicznego prostowania (ang. *heat straightening*) wartość temperatury krytycznej przyjmuje się od 600°C [57, s. 175] do 660°C [58]. Ograniczenia swobody rozszerzalności termicznej mogą być wywołane czynnikami zewnętrznymi. Ograniczenia te pojawiają się również, gdy temperatura ma nieliniowy rozkład w dwóch lub trzech wymiarach.

Poprzez skanowanie powierzchni materiału można realizować proces obróbki plastycznej bez użycia sił zewnętrznych. Precyzyjnym i łatwym do sterowania nośnikiem ciepła dla procesów kształtowania termicznego jest wiązka laserowa. W przypadku deformacji giętnej, która zachodzi w jednej płaszczyźnie, stosuje sie termin giecie laserowe. Zmiane kształtu blach i płyt uzyskuje sie przy wykorzystaniu mechanizmów opartych na: gradiencie temperatury, termicznym wyboczeniu lub termicznym spęczeniu [59]. Ze względu na zmienność stanu materiału, mocy wiazki laserowej i innych parametrów procesu potrzebne jest stosowanie układów sterowania ze sprzężeniem zwrotnym, zawierające czujniki przemieszczeń. Mechanizm wykorzystujący gradient temperatury jest najbardziej poznany i najczęściej stosowany. Mechanizm gięcia ma tę niekorzystna dla sterowania automatycznego właściwość, że gięcie zachodzi tylko w jednym kierunku, tj. płyta gnie się w kierunku, z którego pada wiązka laserowa. Z tego powodu nadmiernego zgięcia płyty nie można łatwo skorygować. W takim przypadku konieczne jest nagrzewanie z obu stron płyty, co znacznie komplikuje realizację procesu kształtowania.

W pracy przedstawiono sposób wyznaczania ścieżek laserowych na powierzchni płyt w taki sposób, aby po jednej sekwencji skanowania płyta przyjęła pożądany kształt. Projektowane kształty należą do klasy powłok o powierzchniach rozwijalnych, o tworzących równoległych lub nierównoległych.

2.5.1. METODA LASEROWEGO KSZTAŁTOWANIA POWŁOK O POWIERZCHNIACH ROZWIJALNYCH Z NIERÓWNOLEGŁYMI TWORZĄCYMI

Laserowe kształtowanie powłok rozwijalnych o tworzących nierównoległych wymaga bardziej złożonej procedury niż w przypadku tworzących równoległych, ponieważ oprócz wyznaczenia odległości kolejnych ścieżek wymaga również określenia położenia kątowego każdej ścieżki. Powłoki o powierzchniach rozwijalnych i tworzących nierównoległych stanowią kombinację powłok walcowych i stożkowych. Takie kształty mają łopatki turbin, pomp odśrodkowych, śmigła itp.

Przykład zadanego kształtu powłoki rozwijalnej o tworzących nierównoległych jest pokazany na rysunku 2.46. Przy kształtowaniu powłok rozwijalnych naturalnym jest stosowanie prostoliniowych ścieżek nagrzewania, o kierunku tworzących powierzchni. Jeśli przyjmie się to założenie, to zagadnienie kształtowania powłok rozwijalnych o tworzących nierównoległych można rozwiązać następująco. Zadany kształt przestrzenny przecinamy wybranymi dwiema równoległymi płaszczyznami, leżącymi w odległości h od siebie. Na przecięciach obu płaszczyzn (nazwijmy je górną i dolną) z powierzchnią rozwijalną wyznaczone zostaną dwie krzywe płaskie K_g oraz K_d , których kształty na płaszczyznach przecięć zapiszemy odpowiednio funkcjami $f_g(x)$ i $f_d(x)$.



Rys. 2.46. Powierzchnia rozwijalna o tworzących nierównoległych

Zadaną powierzchnię rozwijamy na płaszczyźnie, na której krzywe K_g oraz K_d przyjmą inny kształt, opisywany funkcjami $g_g(x)$ i $g_d(x)$. Na ten rozwinięty fragment powierzchni o brzegach opisanych funkcjami $g_g(x)$ i $g_d(x)$ należy nanieść taki rozkład ścieżek laserowych, które spowodują deformację materiału do kształtu docelowego. Dla stałego kąta zagięcia α_b otrzymywanego po jednym przejściu wiązki i dla zadanej docelowej funkcji brzegu f(x) rozkład krańcowych punktów ścieżek na rozwiniętym brzegu powierzchni g(x) można wyznaczyć jed-noznacznie. Funkcje $f_g(x)$ i $f_d(x)$ opisujące kształt zadanej powierzchni na przecięciu z wybranymi płaszczyznami są na ogół różne, stąd dla obu tych funkcji zostaną wyznaczone dwa różne rozkłady punktów krańcowych ścieżek. Punktom na krzywych $f_g(x)$ i $f_d(x)$ leżących w płaszczyznach przecięć będą odpowiadały punkty na krzywych $g_g(x)$ i $g_d(x)$ leżących w płaszczyźnie rozwinięcia zadanej powierzchni. Położenie ścieżek laserowych otrzymuje się przez połączenie parami punktów krańcowych na krzywej $g_g(x)$ z punktami na krzywej $g_d(x)$.

Przedstawiona procedura prowadzi do uzyskania nie tylko rozkładu odległości między ścieżkami, ale również rozkład kierunków położenia ścieżek. W przypadku ścieżek laserowych, które nie są prostopadłe do linii brzegu na płaszczyźnie rozwinięcia zadanej powierzchni, należy uwzględnić wpływ tego odchylenia na wartość kąta zgięcia, co ilustruje rysunek 2.47.



Rys. 2.47. Wyznaczenie kąta gięcia α_b *' dla ścieżek pochylonych pod kątem* β

Kąt zgięcia α_b ' dla ścieżki odchylonej o kąt β od prostopadłej do linii brzegu spełnia zależność:

$$\alpha_b' = \operatorname{arctg}(\cos\beta \operatorname{tg} \alpha_b) \tag{2.3}$$

gdzie α_b – kąt zgięcia dla ścieżki prostopadłej do linii brzegu.

Kąt zagięcia otrzymywany po jednym przejściu wiązki laserowej rośnie z mocą lasera, a maleje, gdy rośnie prędkość skanowania. Te zależności pozwalają otrzymywać wynikające z równania (2.3) wartości kąta zgięcia poprzez sterowanie mocą wiązki lub prędkością jej przemieszczania po materiale. Zależność kąta zagięcia α_b od parametrów obróbki i stałych materiałowych opisuje równanie, dla wiązki o przekroju kołowym wyprowadzone w pracy [55], a dla wiązki prostokątnej w pracy [56]:

$$\alpha_{b} = 6\sqrt{\frac{2}{e\pi}} \frac{\alpha_{th} AP\kappa}{\lambda vh^{2}} \left\{ \ln \theta_{S} - \sqrt{\frac{2\kappa b}{evh^{2}}} \left[\theta_{S} - \ln(e\theta_{S}) \right] \right\}$$
(2.4)

gdzie: θ_s – bezwymiarowa temperatura powierzchni nagrzewanej przez wiązkę laserową

$$\theta_S = \frac{T_S - T_0}{T_{pl} - T_0} = \frac{2AP}{l\lambda (T_{pl} - T_0)} \sqrt{\frac{\kappa}{\pi \,\mathrm{vb}}}$$
(2.5)

gdzie: T_S – temperatura powierzchni nagrzewanej przez wiązkę laserową; T_{pl} – temperatura utraty przez materiał właściwości sprężystych; T_0 – temperatura początkowa płyty; P – moc wiązki laserowej; v – prędkość przemieszczania wiązki laserowej; l – wymiar przekroju wiązki laserowej na kierunku prostopadłym do jej prędkości; b – wymiar przekroju wiązki laserowej w kierunku ruchu; α_{th} – współczynnik termicznej rozszerzalności liniowej; A – współczynnik absorpcji promieniowania laserowego; λ – współczynnik przewodnictwa ciepła materiału; κ – współczynnik dyfuzji ciepła; h – grubość materiału.

Z zależności (2.5) widać jak przy zmianie wartości parametrów obróbki zmienia się temperatura powierzchni płyty. Dla uniknięcia przekroczenia temperatury topnienia, konieczna jest kontrola temperatury materiału. Do realizacji procesu, kontrolowania kąta zgięcia α_b otrzymywanego po jednym przejściu wiązki, kontroli początkowej i maksymalnej temperatury materiału, konieczne jest wykorzystanie układu pomiarowego, którego schemat pokazano na rysunku 2.48.



Rys. 2.48. Schemat układu do pomiarów i kontroli kątów gięcia, temperatury początkowej próbek i maksymalnej temperatury nagrzania powierzchni

2.5.2. FORMOWANIE POWŁOKI STOŻKA ŚCIĘTEGO

Dla przykładu przedstawimy metodę kształtowania powłoki rozwijalnej w kształcie powierzchni stożka ściętego pokazanego na rysunku 2.49, którego wymiary są zadane przez wysokość h oraz promienie R i r. Długość tworzącej wynosi:

$$l = \sqrt{h^2 + (R - r)^2}$$
(2.6)



Rys. 2.49. Powierzchnia stożkowa

Tę docelową powłokę przecinamy dwiema równoległymi płaszczyznami dolnego i górnego brzegu, odległymi od siebie o h. Na przecięciach powierzchni stożka z tymi płaszczyznami powstają krzywe w kształcie okręgów o promieniach R i r. Kąt wierzchołkowy φ stożka opisany jest zależnością:

$$\varphi = 2\arcsin\frac{R-r}{l} \tag{2.7}$$

Po rozwinięciu powierzchni stożkowej na płaszczyznę (rys. 2.50) powstanie figura płaska o powierzchni ograniczonej dwoma wycinkami okręgów o promieniach:

$$l_0 = \frac{rl}{R - r} \tag{2.8}$$

$$l+l_0 = \frac{Rl}{R-r} \tag{2.9}$$

Długości powstałych łuków wynoszą odpowiednio $2\pi r$ i $2\pi R$. Rozwinięta figura płaska (rys. 2.50) ograniczona jest wzdłuż promieni tworzącymi o długości l, które tworzą kąt przy wierzchołku:

$$\psi[rd] = \frac{2\pi r}{l_0} = \frac{2\pi (R-r)}{l}; \quad \psi[^o] = \frac{360^o (R-r)}{l}$$
(2.10)

Na rysunku 2.50 widać, że tworzące są prostopadłe do łuków o promieniach l i $l+l_0$, a zatem kąty β między tworzącymi a normalnymi do brzegu są równe zero. Aby wyznaczyć rozkład ścieżek laserowych, należy znaleźć rozkłady punktów stanowiących początki i końce tworzących na jednym i drugim okręgu brzegu powłoki. Położenie *n*-tego punktu określimy poprzez jego odległość L_n mierzoną wzdłuż brzegu od wybranego punktu początkowego. Rozkład punktów końcowych ścieżek na górnym brzegu wyrazi się wzorem:

$$L_n^g = nr\alpha_b \tag{2.11}$$



Rys. 2.50. Powierzchnia stożka w rozwinięciu

Kąt γ widzenia z wierzchołka O fragmentu brzegu znajdującego się pomiędzy sąsiednimi ścieżkami (rys. 2.50) jest równy:

$$\gamma = \frac{L_1^g}{l_0} = \frac{\alpha_b (R - r)}{l} \tag{2.12}$$

Dla rozwiniętej dolnej podstawy stożka analogicznie otrzymamy rozkład punktów końcowych:

$$L_n^d = nR\alpha_b \tag{2.13}$$

Kąt widzenia fragmentu brzegu dolnego, znajdującego się pomiędzy sąsiednimi ścieżkami, wynosi:

$$\gamma = \frac{L_1^d}{l + l_0} = \frac{\alpha_b (R - l)}{l}$$
(2.14)

Jak należało się spodziewać, tworzące stożka, a więc i laserowe ścieżki skanowania, mają te same kąty nachylenia, czyli rozchodzą się promieniście. Przedstawiony przykład pokazuje, że metoda projektowania zadanego kształtu rozwijalnego jest ścisła i efektywna, bowiem zadane trzy parametry geometryczne stożka ściętego R, r, h i jeden parametr technologiczny w postaci kąta zagięcia α_b pozwalają jednoznacznie określić rozkład ścieżek i procedurę kształtowania powłoki z odpowiednio wyciętego materiału wyjściowego. Rysunek 2.51 przedstawia powierzchnię stożkową ukształtowaną z płaskiej blachy przez nagrzewanie wiązką laserową wzdłuż prostoliniowych ścieżek.



Rys. 2.51. Laserowo ukształtowana powierzchnia stożkowa

2.5.3. KSZTAŁTOWANIE ŁOPATKI POMPY

Opisaną procedurę zastosowano do ukształtowania łopatki pompy na podstawie dostarczonego przez producenta egzemplarza wzorcowego. Na rysunku 2.52 przedstawione są cztery łopatki ukształtowane laserowo i łopatka wzorcowa wykonana technologią tradycyjną.



Rys. 2.52. Wzorcowa łopatka pompy i cztery łopatki wykonane laserowo

Łopatki wykonane laserowo są dłuższe od łopatki wzorcowej, ponieważ przy projektowaniu kształtu materiału wyjściowego dodano obszar pozwalający na mocowanie materiału na stole lasera. Na rysunku 2.53 pokazano te same cztery łopatki w innym ujęciu i wykrój wyjściowy do kształtowania łopatek.



Rys. 2.53. Wykrój wyjściowy i łopatki ukształtowane laserowo

W celu przygotowania procesu brzegi wzorcowej łopatki zostały zdigitalizowane, co pozwoliło wykonać aproksymację linii brzegowych. Wystarczające okazało się zastosowanie aproksymacji wielomianami trzeciego stopnia. Wykorzystując profile brzegowe pominięto pewne pochylenie płaszczyzn przekrojów zadanej powierzchni.



Rys. 2.54. Rozkład ścieżek laserowych zastosowany do kształtowania łopatek

Ścisłe spełnienie warunku równoległości płaszczyzn przekrojów w procedurze projektowania ścieżek wymagałoby wykorzystania jako krzywych brzegowych $f_g(x)$ i $f_d(x)$ na przykład jednej linii brzegowej i linii przerywanej pokazanej na rysunku 2.54, zamiast dla uproszczenia użytej drugiej linii brzegowej. Jak pokazują zamieszczone ilustracje, to uproszczenie nie odegrało istotnej roli w końcowym efekcie kształtowania.

Obrys łopatki został rozwinięty na płaszczyźnie w celu laserowego wycięcia materiału wyjściowego do kształtowania, który jest pokazany na rysunku 2.53 w dolnej części. Rozkład ścieżek laserowych (rys. 2.54) wyznaczono przyjmując wyjściową wartość kąta zgięcia otrzymywanego po jednym przejściu wiązki $\alpha_h = 2^\circ$.

Kąt pochylenia ścieżek β został uwzględniony przez odpowiednie dobranie parametrów laserowej obróbki korzystając z zależności teoretycznych (2.3)-(2.5) i z układu pomiarowego pokazanego na rysunku 2.48. Dzięki temu układowi dobrane też były przerwy czasowe (parosekundowe) między poszczególnymi ścieżkami zapewniające dostateczne wystygnięcie próbki przed rozpoczęciem kolejnego nagrzewania. Komputerowo realizowane wykonanie jednej łopatki trwało ok. 11 minut.

Zestawienie na rysunku 2.52 łopatki wzorcowej i czterech łopatek wykonanych laserowo obrazuje zgodność kształtu otrzymanego z kształtem zadanym i powtarzalność procesu kształtowania, co pokazuje także rysunek 2.53.

Na rysunku 2.55 pokazany jest efekt wpływu zagęszczenia ścieżek na gładkość powierzchni kształtowanych elementów.



Rys. 2.55. Dwie łopatki wykonane z użyciem rozkładów ścieżek o różnym zagęszczeniu

W celu uzyskania większej gładkości przy zachowaniu kształtu ogólnego należy zwiększyć zagęszczenie, przyjmując odpowiednio mniejszy kąt gięcia otrzymywany dla jednego przejścia wiązki. Na przykład zmniejszając ten kąt dwukrotnie otrzymujemy dwa razy większą liczbę ścieżek, co poprawia gładkość powierzchni, ale też dwukrotnie zwiększa czas kształtowania.

Na rysunku 2.56 pokazana jest możliwość łatwego skalowania procesu przy użyciu przedstawionego algorytmu, dla wykonywania elementów o różnych wielkościach, przy zachowaniu proporcji wymiarowych i kształtu elementów.



Rys. 2.56. Dwie łopatki, których wymiary liniowe mają stosunek 2:1

Podsumowanie

Opisana procedura pokazuje sposób bezdotykowego, wspomaganego komputerowo kształtowania powłok o powierzchniach rozwijalnych, o tworzących nierównoległych. Powierzchnie rozwijalne mogą składać się z kombinacji powierzchni stożkowych i walcowych. Do zaprojektowania rozkładu ścieżek można wykorzystać kształt zadany w formie równań wiążących współrzędne kartezjańskie, równań zadanych zależnościami parametrycznymi lub jako powierzchnię zadaną poprzez zbiór punktów.

2.6. TECHNOLOGIE LASEROWE W SPAWALNICTWIE – CENTRUM TECHNOLOGII LASEROWYCH W INSTYTUCIE SPAWALNICTWA W GLIWICACH

Sebastian Stano

Promieniowanie laserowe jest jednym ze źródeł ciepła wykorzystywanym w spawalnictwie do różnorodnych procesów spawalniczych W porównaniu do powszechnie obecnie stosowanych łukowych źródeł ciepła, promieniowanie laserowe charakteryzuje się dużo większą gęstością mocy (ponad 10⁶ W/cm²), jaka może zostać wydzielona na materiale obrabianym. Takie gęstości mocy umożliwiają bardzo szybkie nagrzanie metalu, jego stopienie, a nawet odparowanie oraz pozwalają na bardzo miejscowe topnienie materiału bez nadmiernego nagrzewania obszarów przyległych. Wiązkę laserową można doprowadzić do miejsca obróbki w sposób bardzo precyzyjny za pomocą systemów optycznych i uzyskać połączenie, zarówno w skali mikrometrów, jak i milimetrów.

Zalety te zostały od razu dostrzeżone i już w kilka lat po zaprezentowaniu pierwszego lasera w 1960 r., zastosowano laser na ciele stałym, pracujący w trybie impulsowym do spawania sprężyn zegarków [60]. W 1964 r. powstał pierwszy laser gazowy CO₂, a w 1967 roku podjęto pierwsze próby zastosowania tego typu laserów do procesu cięcia. Jednak opracowane lasery CO₂ były mało stabilne (maksymalna moc zmieniała się w przypadku pracy lasera przez dłuży czas) oraz zajmowały bardzo dużo miejsca. Dopiero w latach 80. zaprezentowano lasery CO₂ o mocy powyżej 1 kW (m.in. lasery o przepływie wzdłużnym) i zaczęto tworzyć maszyny do cięcia laserowego. W następnej dekadzie opracowano przemysłowe lasery na ciele stałym typu Nd:YAG o mocy kilku kilowatów pracujących w trybie ciągłym. Obecnie jest dostępnych kilka różnych typów rezonatorów, które mogą być wykorzystywane w różnych procesach spawalniczych [60].

W Polsce, przed 1990 r., spawalnicze technologie laserowe ograniczały się jedynie do pojedynczych prób spawania w ośrodkach badawczych, w oparciu o dość skomplikowane i zawodne konstrukcje radzieckie czy bułgarskie. Dopiero w późniejszych latach dostępność do technologii zachodnich umożliwiła zakup nowoczesnych urządzeń o standardzie przemysłowym, zapewniające prowadzenie powtarzalnych badań naukowych, testowanie opracowanych technologii w warunkach niemal przemysłowych czy wykonanie krótkich serii pilotażowych.

Instytut Spawalnictwa w Gliwicach, zdając sobie sprawę z bardzo dużych potencjalnych możliwości technologii laserowych w obszarze spawalnictwa, zakupił w 1999 r. bardzo nowoczesną, pierwszą w Polsce, maszynę do cięcia i spawania laserowego w przestrzeni 3D firmy Trumpf TruLaserCell TLC 1005, wyposażoną w laser gazowy CO_2 o mocy 3,8 kW (rys. 2.57a). Od tego momentu, bazując również na wcześniejszych doświadczeniach z zakresu spawania elektronowego, w Instytucie Spawalnictwa realizowano liczne prace badawczorozwojowe w zakresie wykorzystania lasera w spawalnictwie, przede wszystkim w zakresie spawania i cięcia laserowego.

Na przestrzeni lat centrum technologii laserowych Instytutu Spawalnictwa było ciągle rozwijane. Doposażono stanowisko z laserem gazowym CO₂ w dodatkowe głowice spawalnicze, zwierciadła do ogniskowania wiązki laserowej w dwóch punktach, system podawania materiału dodatkowego w postaci drutu oraz zainstalowano obrotnik, jako dodatkową oś sterowalną. W 2004 r. zainstalowano zroboty-zowane stanowisko do spawania laserowego z pompowanym lampowo laserem Nd:YAG o mocy 2 kW. Obecnie stanowisko to zostało zmodernizowane i wyposażone w nowoczesny laser dyskowy TruDisk 12002 o mocy 12 kW wraz z szeregiem głowic technologicznych (rys. 2.57c). Laboratorium wyposażono również w stację roboczą z laserem impulsowym o średniej mocy 95 W i maksymalnej mocy impulsu 6 kW (rys. 2.57b).



Rys. 2.57. Centrum Laserowych Technologii Spawalniczych w Instytucie Spawalnictwa: a) Lasercell Trumpf TLC 1005 – uniwersalne, pięcioosiowe stanowisko do cięcia i spawania elementów 2D i 3D z laserem molekularnym CO_2 TLF 3,8 kW; b) TruLaser Station 5004 – stacja robocza z czterema osiami sterowanymi numerycznie wyposażona w laser impulsowy o średniej mocy 95 W; c) zrobotyzowane stanowisko do spawania, cięcia i napawania laserowego z laserem dyskowym TruDisk o mocy 12 kW

2.6.1. NOWOCZESNE ŹRÓDŁA PROMIENIOWANIA LASEROWEGO STOSOWANE W PROCESACH SPAWALNICZYCH

Podstawowym elementem różnicującym poszczególne generatory promieniowania laserowego jest rodzaj elementu czynnego, w którym powstaje akcja laserowa. W zależności od rodzaju elementu czynnego lasery generują promieniowanie o różnej długości fali. Obecnie, w laserowych urządzeniach do spawania i cięcia wykorzystuje się całą gamę nowoczesnych, opracowanych w ostatnich kilkudziesięciu latach, generatorów promieniowania laserowego. Od początku lat 80. do chwili obecnej w przemysłowych zastosowaniach technologicznych wykorzystywane są przede wszystkim dobre i sprawdzone konstrukcje urządzeń opartych na generatorach promieniowania laserów gazowych CO_2 i laserów na ciele stałym Nd:YAG z elementem czynnym w formie pręta.

W ostatnich kilku latach znaczącą i bardzo istotną zmianę na rynku urządzeń oraz w zakresie aplikacji przemysłowych wniosło pojawienie się nowych typów laserów na ciele stałym dużej mocy – laserów dyskowych i laserów włóknowych oraz nowych konstrukcji laserów diodowych. Obecnie, te typy laserów w urządzeniach do laserowej obróbki materiałów (przede wszystkim w stanowiskach zrobotyzowanych) zastępują coraz częściej molekularne lasery CO₂ i lasery YAG z elementem czynnym w kształcie pręta. W przypadku laserów dyskowych i włóknowych ich podstawową zaletą jest możliwość uzyskania bardzo wysokich mocy wiązki laserowej, przy równoczesnym zachowaniu wysokiej jakości wiązki oraz wysokiej całkowitej sprawności urządzenia (tab. 2.8).

Typ lasera Właściwości	Lasery CO ₂	Lasery dyskowe	Lasery włóknowe	Lasery diodowe	Lasery Nd:YAG
Maksymalna moc stosowana w urządzeniach przemysłowych	ok. 8 kW (50 kW)	ok. 16 kW	ok. 16 kW (50 kW)	4 kW	4 kW
Jakość wiązki – parametr BPP [mm×mrad]	4-17	2-8	0,3-8	18 - 25	18-25
Możliwość transportu promienio- wania światłowodem do głowicy	nie	tak	tak	tak	tak
Całkowita sprawność energetyczna [%]	ok. 8-10	≥ 25	≥ 30	ok. 40	3-6

Tabela 2.8. Porównanie podstawowych właściwości laserów wykorzystywanych w procesach spawalniczych [61, 62]

Te bardzo dobre właściwości laserów dyskowych i włóknowych udało się uzyskać w wyniku zmiany podejścia konstruktorów do kształtu elementu czynnego i zmiany w nim rozkładu ciepła generowanego w wyniku wzbudzania – pompowania elementu czynnego lasera. W starszych konstrukcjach, element czynny – kryształ YAG jest w kształcie pręta o średnicy kilku milimetrów i długości kilkunastu centymetrów. Różnice w temperaturze na powierzchni i wewnątrz pręta powodowały deformacje powierzchni bocznych pręta, pogorszenie jakości emitowanej wiązki laserowej i znaczne ograniczenie maksymalnej mocy laserów. W nowych konstrukcjach ograniczono jeden z wymiarów elementu czynnego (w laserach dyskowych długość, w laserach włóknowych średnicę), zapewniając tym samym jednokierunkowy przepływ ciepła i równomierny rozkład temperatury na przekroju poprzecznym elementu czynnego (rys. 2.58). Zastosowanie diod laserowych jako źródła energii do pompowania elementów czynnych pozwoliło uzyskać bardzo wysoką sprawność optyczną (do ok. 70%) i w konsekwencji wysoką sprawność energetyczną urządzeń.

W laserach diodowych energia elektryczna płynąca przez złącze p-n bezpośrednio zamieniana jest na promieniowanie elektromagnetyczne. Wyeliminowanie pompowania optycznego skutkuje bardzo wysoką sprawnością tego typu laserów. Lasery diodowe spostrzegane były do tej pory jako lasery emitujące wiązkę o nienajlepszej jakości – z prostokątną plamką ogniska, świetnie nadające się do obróbki powierzchniowej – hartowania, napawania, lecz nienadające się do spawania z głębokim przetopieniem. Obecnie osiągnęły one poziom jakości wiązki laserowej odpowiadający jakości wiązki laserowej klasycznych laserów Nd:YAG (tab. 2.8). Dużo wyższa sprawność, dużo mniejsze gabaryty urządzeń, mniejsze układy chłodzenia powodują, że lasery diodowe stają się poważną konkurencją dla innych typów rezonatorów w zakresie aplikacji spawania laserowego z mocą do ok. 4 kW.



Rys. 2.58. Różne rodzaje kształtów elementów czynnych laserów na ciele stałym oraz przykład rozkładu temperatury na przekroju poprzecznym elementów czynnych laserów prętowych i dyskowych [61, 63]

2.6.2. LASEROWE TECHNOLOGIE SPAWALNICZE W CENTRUM LASEROWYM INSTYTUTU SPAWALNICTWA

2.6.2.1. Cięcie laserowe

Od wielu lat cięcie laserowe jest dominującą technologią laserową w spawalnictwie. Bardzo dobra jakość powierzchni ciętych elementów, wysoka dokładność i powtarzalność wymiarowa, wspomagane komputerowo projektowanie konturu cięcia i rozkładu elementów, możliwość importu rysunków z systemów typu CAD, wysoka wydajność procesu cięcia (duże prędkości cięcia i bardzo duże prędkości ruchów ustawczych głowicy), a także możliwość finansowania inwestycji za pomocą różnorodnych projektów rządowych lub europejskich spowodowały, że ilość zainstalowanych maszyn do cięcia laserowego znacząco ostatnio wzrosła. Zazwyczaj są to urządzenia do cięcia elementów płaskich, ale także maszyny wyposażone w dodatkowy obrotnik do cięcia profili lub maszyny wieloosiowe do cięcia 3D. Współczesne urządzenia są najczęściej wyposażone w lasery CO₂ o mocy do ok. 8 kW i umożliwiają prowadzenia procesu cięcia stali niestopowej do ok. 25 mm, stali stopowej do ok. 30 mm oraz aluminium do ok. 20 mm (maksymalne wartości grubości ciętych materiałów zależą od konfiguracji danej maszyny). Instytut Spawalnictwa odegrał kluczowa rolę w propagowaniu tej technologii cięcia, wykonując na przestrzeni 10 lat wiele opracowań, prac badawczych oraz rozpowszechniając wyniki badań m.in., na seminariach Instytutu Spawalnictwa organizowanych dla przedstawicieli przemysłu. Przede wszystkim jednak w Instytucie Spawalnictwa wykonano wiele prób cięcia rzeczywistych elementów dla partnerów przemysłowych. Ze względu na coraz większą popularyzację technologii cięcia elementów płaskich w Instytucie Spawalnictwa skupiono się ostatnio na technologii cięcia elementów przestrzennych, w tym różnego rodzaju profili (rys. 2.59).



Rys. 2.59. Przykłady cięcia elementów 3D na stanowisku LaserCell 1005 w Instytucie Spawalnictwa

2.6.2.2. Spawanie laserowe techniką z głębokim przetopieniem

Spawanie laserowe umożliwia wykonywanie w dowolnej pozycji spawania różnego rodzaju połączeń w szerokim zakresie grubości materiałów, zarówno bez, jak i z materiałem dodatkowym. Specyficzne właściwości promieniowania laserowego umożliwiają bardzo silne skoncentrowanie wiązki i uzyskanie w miejscu jej oddziaływania olbrzymich gradientów temperaturowych i tym samym bardzo szybkie topnienie, czy odparowanie materiału. Pozwala to na uzyskanie bardzo dużej prędkości spawania przy równocześnie niewielkiej ilości stopionego materiału i niewielkiej strefie oddziaływania cieplnego na materiał (rys. 2.60).



Rys. 2.60. Przykładowe porównanie kształtu przetopienia uzyskanych różnymi metodami spawania oraz przykładowa makrostruktura złącza spawanego ze stali w gatunku HDT 580X (2,0 kW, 2,1 m/min) o grubości 2 mm

Spawanie laserowe wiąże się z pokonaniem szeregu trudności, wynikających z bardzo dużej gęstości mocy możliwej do uzyskania w obszarze oddziaływania wiązki laserowej. Przykładowo, bardzo duża prędkość nagrzewania oraz chłodzenia metalu (czas chłodzenia może być mniejszy niż 1 s) może prowadzić do lokalnego wzrostu twardości, nawet w dobrze spawalnych metodami łukowymi niestopowych i niskostopowych stalach konstrukcyjnych. Ponadto inne warunki formowania spoiny, takie jak duża prędkość spawania, niewielka energia liniowa oraz małe wartości współczynnika kształtu spoiny (stosunek szerokości lica spoiny do głębokości wtopienia) z zakresu 1:5 do 1:7 sprzyjają tworzeniu się pęknięć gorących i porowatości w spoinie [64, 65]. Powoduje to konieczność bardzo precyzyjnego opracowania technologii spawania, dla konkretnych urządzeń i elementów lub stosowania specjalnych technik spawania laserowego.

O ile spawanie laserowe z mocą wiązki do ok. 4 kW jest stosowane już od wielu lat, to zastosowanie wiązki laserowej do spawania o większej mocy stwarza nowe, nie do końca zbadane zależności wpływu bardzo ostrego cyklu cieplnego oraz bardzo dużych prędkości spawania (rys. 2.61a) na właściwości uzyskiwanych połączeń. Ponadto producenci urządzeń nieustannie doskonalą systemy optyki laserowej tak, aby optyka ta zachowywała stabilne parametry optyczne pomimo transmisji wiązki laserowej o tak dużej mocy (rys. 2.61b).



Rys. 2.61. Przykładowe zależności głębokości wtopienia od prędkości spawania dla różnych poziomów mocy wiązki laserowej lasera dyskowego oraz głowica spawalnicza CFO zainstalowana na robocie w centrum laserowym Instytutu Spawalnictwa, umożliwiające prowadzenie procesu spawania z mocą 12 kW

2.6.2.3. Spawanie laserowe z ogniskowaniem wiązki laserowej w dwóch punktach

Spawanie laserowe techniką podwójnego ogniskowania wiązki polega na uzyskaniu w obszarze spawania dwóch wiązek laserowych, ogniskowanych w dwóch różnych punktach. Może to się odbywać poprzez rozszczepienie wiązki laserowej na dwie wiązki składowe za pomocą odpowiednich układów optycznych (zwierciadeł, pryzmatów) lub zastosowanie dwóch osobnych głowic spawalniczych. Ogniska wiązek laserowych mogą być ułożone w systemie tandem (jedno za drugim, zgodnie z kierunkiem spawania) lub jedno obok drugiego, prostopadle lub pod kątem do kierunku spawania (rys. 2.62a).



Rys. 2.62. Spawanie laserowe z ogniskowaniem wiązki laserowej w dwóch punktach: wzajemne położenie dwóch wiązek laserowych (a); makrostruktura złącza spawanego wiązką ogniskowaną w jednym punkcie (b) i w dwóch punktach (c); głowica spawalnicza do spawania z podwójnym ogniskiem z możliwością regulacji położenia ognisk względem osi złącza oraz stopnia podziału mocy, zainstalowana na stanowisku zrobotyzowanym w centrum laserowym Instytutu Spawalnictwa.

W zależności od wzajemnego położenia oraz stosunku mocy dwóch wiązek promieniowania laserowego możliwe jest utworzenie jednej, poszerzonej kapilary, charakteryzującej się większą stabilnością – odpornością na jej cykliczne zamykanie się, co jest szczególnie pożądane w przypadku spawania laserowego aluminium i jego stopów. Zwiększenie odległości pomiędzy ogniskami oraz stopnia podziału mocy wiązki laserowej zmienia cykl cieplny spawania i w skrajnym przypadku możliwe jest przeprowadzenie, w ograniczonym zakresie, obróbki cieplnej wykonanego złącza. Oprócz zmian właściwości spoiny wynikających ze zmiany cyklu cieplnego spawania, powyższa technika spawania pozwala również wpływać na geometrię spoiny, np. w przypadku spawania elementów o zróżnicowanych grubościach. Odpowiednie ułożenie punktów ogniskowania umożliwia zmniejszenie karbu geometrycznego powstającego w miejscu spawania i uzyskanie łagodnego przejścia pomiędzy elementami spawanymi (rys. 2.62b-c).

2.6.2.4. Spawanie laserowe z materiałem dodatkowym – spawanie hybrydowe

Jednym z niedostatków klasycznego procesu spawania laserowego jest brak możliwości modyfikacji składu chemicznego spoiny oraz konieczność bardzo dokładnego zestawienia brzegów materiałów łączonych. Powyższe niedogodności można w pewnym zakresie zniwelować stosując proces spawania laserowego z podawaniem materiału dodatkowego w postaci drutu lub stosując proces spawania hybrydowego.

Metoda spawania laserowego z materiałem dodatkowym może być stosowana wszędzie tam, gdzie konieczne jest wykonanie delikatnych spoin pachwinowych (rys.

2.63b) z równoczesnym głębokim przetopieniem obszaru styku, często z narzuconym wymaganiem braku deformacji po drugiej stronie powierzchni materiału spawanego. Ponieważ wiązka laserowa używana jest równocześnie na stopienie materiału dodatkowego oraz uzyskanie odpowiedniej głębokości wtopienia w materiał rodzimy, uzyskiwane prędkości procesu spawania są zazwyczaj niższe niż przy spawaniu laserowym bez materiału dodatkowego. Nieodzownym składnikiem stanowiska do spawania jest zintegrowany z głowicą spawalniczą precyzyjny, sterowany numerycznie podajnik drutu. W zaawansowanych systemach drut spawalniczy może być wykorzystywany jako czujnik taktylny śledzenia złącza (rys. 2.63c). W zależności od zastosowanego materiału dodatkowego oraz odpowiednio dobranych parametrów możliwe jest również prowadzenie procesu lutospawania laserowego.



Rys. 2.63. Głowica do spawania laserowego laserem $CO_2 z$ podawaniem materiału dodatkowego w postaci drutu (a), przykładowa makrostruktura złącza teowego spawanego laserem CO_2 (b) oraz głowica do spawania laserem dyskowym z materiałem dodatkowym w postaci drutu z taktylnym układem śledzenia złącza (c) zainstalowana w centrum laserowym Instytutu Spawalnictwa

Metoda spawania laserowego w odmianie hybrydowej polega na jednoczesnym zastosowaniu dwóch źródeł ciepła: wiązki promieniowania laserowego i łuku elektrycznego, oddziałujących w tym samym miejscu i czasie. Najczęściej jest stosowane połączenia lasera z metodą MIG/MAG (rys. 2.64a-b). Dzięki takiemu połączeniu możliwe jest wprowadzenie w obszar złącza materiału dodatkowego i modyfikacja składu chemicznego spoiny oraz wykonanie złącza z elementów zestawionych ze szczeliną (mniejsze koszty przygotowania elementów do spawania) przy równoczesnym zachowaniu lub nawet zwiększeniu prędkości spawania w porównaniu do prędkości uzyskiwanych w procesie klasycznego spawania laserowego (rys. 2.64c-e).

Bardzo ciekawe wyniki uzyskano stosując hybrydową metodę spawania do łączenia elementów ze stopu aluminium. Aluminium i jego stopy charakteryzują się bardzo dużym współczynnikiem odbicia promieniowania laserowego, co znacznie utrudnia rozpoczęcie procesu spawania (w szczególności przy zastosowaniu laserów o niższej mocy). Ponadto złącza spawane laserowo charakteryzują się dużą porowatością, wynikającą z małej stabilności aluminiowego kanału gazodynamicznego. Łuk elektryczny stabilizuje proces, wydłuża czas odgazowania ciekłego metalu, a materiał dodatkowy umożliwia modyfikację składu chemicznego spoiny i uzyskanie połączeń elementów, których spawanie bez materiału dodatkowego jest bardzo utrudnione (rys. 2.65).



Rys. 2.64. Proces spawania hybrydowego laser $CO_2 + MIG/MAG$ (a); głowica do spawania hybrydowego z wykorzystaniem lasera dyskowego o mocy 12 kW zainstalowana w centrum laserowym Instytutu Spawalnictwa (b); przykładowe porównanie kształtu spoiny w złączu doczołowym blach ze stali niestopowej o grubości 4 mm, bez ukosowania krawędzi spawanych materiałów przy różnych technikach spawania: spawanie laserowe techniką z oczkiem – Vs = 1,8 m/min, szczelina pomiędzy spawanymi blachami g = 0 mm (c) oraz spawanie hybrydowe laser CO_2+MIG : Vs = 2,6 m/min, szczelina pomiędzy spawanymi blachami g = 0 mm (d) i g = 1,2 mm (e)



Rys. 2.65. Złącze ze stopu aluminium EN AW-6101 o grubości 2 mm spawane hybrydowo laser YAG+MIG, z materiałem dodatkowym AlMg4,5MnZr. Prędkość spawania 1,2 m/min – makrostruktura złącza (a) i wynik badań RTG (b)

2.6.2.5. Spawanie laserowe wiązką skanującą

Jedną z najbardziej perspektywicznych technik spawania laserowego jest obecnie intensywnie rozwijana technika spawania wiązką skanującą (*remote welding, skanner welding*). W przypadku spawania wiązką skanującą podstawowym warunkiem zastosowania tej techniki jest bardzo wysoka jakość wiązki laserowej. Tylko niektóre typy laserów, takie jak lasery typu SLAB, lasery włóknowe i lasery dyskowe mogą być wykorzystane do spawania tą metodą. Wiązka laserowa kierowana jest do obszaru spawania za pomocą luster (rys. 2.66a). Dzięki temu uzyskuje się znaczące skrócenie czasu związanego z pozycjonowaniem wiązki w miejscach początkowych spoin. Możliwa jest również korelacja jednostajnego ruchu robota z ruchem zwierciadeł kierujących tak, aby uzyskać żądaną trajektorię spoiny (rys. 2.66c).



Rys. 2.66. Spawanie wiązką skanującą z wykorzystaniem lasera dyskowego: schemat konstrukcji głowicy skanującej (a); głowica do spawania wiązką skanującą PFO33 zainstalowana w centrum laserowym Instytutu Spawalnictwa (b); proces spawania wiązką skanującą (c)

Podsumowanie

W Instytucie Spawalnictwa od wielu już lat prowadzone są badania w zakresie wykorzystania technologii laserowych w spawalnictwie. Powstałe centrum laserowe ciągle jest wzbogacane w nowoczesny sprzęt odpowiadający współczesnym standardom przemysłowym. Dzięki temu warunki wykonania prób technologicznych w Instytucie Spawalnictwa są bardzo zbliżone do warunków przemysłowych, a zaadoptowanie wyników badań do rzeczywistej produkcji przemysłowej jest dużo łatwiejsze.

Nadążając za ciągłym, dynamicznym rozwojem w zakresie urządzeń laserowych Instytut Spawalnictwa realizuje obecnie projekt modernizacji centrum laserowego w ramach programu POIG, działanie 2.1. W ramach projektu zakupiono urządzenie do spawania z laserem impulsowym TruLaser Station 5004. Zrobotyzowane stanowisko zostało doposażone w nowoczesny laser dyskowy TruDisk 12002 o mocy 12 kW wraz z oprzyrządowaniem technologicznym niezbędnym do prowadzenia procesów: spawania laserowego, spawania z ogniskowaniem wiązki w dwóch punktach, spawania laserowego z zimnym i gorącym drutem, lutospawania laserowego z taktylnym układem śledzenia złącza, spawania hybrydowego, spawania wiązką skanującą oraz napawania laserowego proszkowego. Dodatkowo zakupiono specjalistyczną aparaturę do pomiarów mocy i profilu wiązki tak, aby wyniki szeroko prowadzonych badań były łatwe do wdrożenia i odtworzenia na różnego typu maszynach pracujących w przemyśle.

Obecnie planowana jest realizacja badań z zakresu wykorzystania laserów dużej mocy do różnorodnych procesów spawalniczych, z wykorzystaniem różnorodnych materiałów, a także nieustanne promowanie technologii laserowych wśród partne-rów przemysłowych, jako technologii mogącej podnieść konkurencyjność przedsiębiorstw i przynieść realne korzyści z jej stosowania.

2.7. WYKORZYSTANIE MIKROOBRÓBKI LASEROWEJ W PROCESACH TECHNOLOGICZNYCH RENOWACJI POWŁOK LAKIEROWYCH

Wojciech Napadłek, Izabela Kalman

Powierzchnia elementów nadwozi pojazdów samochodowych pokryta jest lakierowym systemem powłokowym zbudowanym z wielu powłok polimerowych o grubości od kilku do kilkudziesięciu mikrometrów. Cały system powłokowy ma za zadanie ochronę nadwozia przed działaniem czynników zewnętrznych, np. uderzeniami mechanicznymi, czynnikami chemicznymi i atmosferycznymi, a także powinien spełniać funkcję dekoracyjną. Każda z powłok wchodzących w skład systemu lakierowego spełnia odrębną funkcję, np. powłoka fosforanowa i kataforetyczna zabezpieczają elementy nadwozia przed korozją, a lakier bazowy i bezbarwny chronią przed uszkodzeniami mechanicznymi, a także spełniają funkcję dekoracyjną.

Powłoka lakierowa to ciągła warstwa wytworzona w wyniku nałożenia wyrobu lakierowego na podłoże [66].

Powłoki możemy podzielić na [66-68]:

- a) powłoki produkcyjne powłoki nałożone na nadwozie samochodowe podczas procesu produkcji, w celu nadania mu odpowiednich właściwości,
- b) powłoki renowacyjne powłoki wytworzone w procesie naprawy, w celu uzyskania pierwotnego lub nowego efektu dekoracyjnego i/lub ochronnego.

Niestety, lakierowy system powłokowy nie zawsze spełnia swoje zadanie. Jest narażony na działanie czynników atmosferycznych (np. woda, sól, temperatura, promieniowanie słoneczne), chemicznych oraz mechanicznych. Jego uszkodzenia są często zbyt głębokie, aby ochronić nadwozie np. przed korozją, pękaniem lub zarysowaniem (rys. 2.67). W takim przypadku stosuje się lakierowanie renowacyjne.



Rys. 2.67. Uszkodzenia powłoki lakierowej spowodowane eksploatacją pojazdu: a) zarysowanie powłoki lakierowej, b) korozja podpowłokowa, c) spękanie powłoki lakierowej, d) odpryski lakieru na pokrywie komory silnika

Podczas procesu renowacji bardzo ważne jest usunięcie "starej" powłoki lakierowej oraz odpowiednie przygotowanie powierzchni poprzez np. usunięcie korozji, tlenków i wszelkich zanieczyszczeń, a także wytworzenie na powierzchni odpowiedniego profilu chropowatości. Gwarantuje to odpowiednią przyczepność nowej powłoki oraz wymagane walory dekoracyjne. Proces oczyszczania przeprowadzany jest zazwyczaj technikami mechanicznymi (np. szlifowanie) lub chemicznymi. Są one jednak bardzo trudne w kontrolowaniu oraz powodują uboczne skutki ekologiczne (np. zanieczyszczenia lub skażenie środowiska). Aby uzyskać pełną kontrolę procesu usuwania nawarstwień można wykorzystać technologie laserowe, a przede wszystkim zjawisko ablacji laserowej, czyli proces usuwania (poprzez ultraszybkie odparowanie) materiału z powierzchni ciała stałego z pominięciem stanu ciekłego [69-73].

Ideę procesu ablacji przedstawiono na rysunku 2.68.

Produkcyjna powłoka lakierowa ma grubość 95-135 µm (rys. 2.69), co powoduje ograniczone możliwości w kontrolowaniu procesu oczyszczania mechanicznego. W takim przypadku, celowym jest zastosowanie ablacyjnego oczyszczania laserowego ze względu na możliwość bardzo precyzyjnego i selektywnego usuwania powłoki. Selektywne oczyszczanie laserowe pozwala także na zminimalizowanie ilości materiałów stosowanych do naprawy samochodów, a także na uzyskanie właściwości materiału zbliżonych do stanu przed naprawą.



Rys. 2.68. Schemat ideowy zjawiska ablacji laserowej



Rys. 2.69. Schemat budowy produkcyjnej powłoki lakierowej

2.7.1. WYBRANE WYNIKI BADAŃ

Badaniom laboratoryjnym zostały poddane następujące elementy:

- a) blachy wykonane ze stali węglowej zwykłej jakości pokryte produktami korozji powierzchniowej i wżerowej,
- b) próbki wycinki z poszycia zewnętrznego nadwozia samonośnego pojazdu samochodowego pokryte systemem lakierowym z wypełniaczem metalicznym (płatki aluminium).

Badania zostały przeprowadzone na laserze Yb: YAG włóknowym o długości fali promieniowania $\lambda = 1064$ nm, czas ekspozycji impulsu laserowego 25 ns, częstotliwość repetycji 30-500 kHz, układ optyczny – głowica Galvo.

2.7.1.1. Oczyszczanie laserowe blachy stalowej z produktów korozji

Obiektem badań była blacha ze stali węglowej zwykłej jakości pokryta produktami korozji powierzchniowej. Została ona poddana oczyszczaniu laserowemu przy różnych parametrach wiązki laserowej (rys. 2.70).



Rys. 2.70. Blacha stalowa pokryta produktami korozji powierzchniowej i oczyszczona przy różnych parametrach oddziaływania wiązki laserowej: A – blacha pokryta produktami korozji; 1, 2, 3, 4 – strefy oczyszczone laserowo przy różnych parametrach technologicznych; laser włóknowy Yb: YAG, λ = 1064 nm, czas ekspozycji impulsu laserowego 25 ns, częstotliwość repetycji 30-500 kHz, układ optyczny – głowica Galvo

W wariancie 2 oczyszczania laserowego uzyskano częściowe oczyszczenie blachy stalowej z produktów korozji. Było to spowodowane zbyt małą gęstością mocy promieniowania ($q = 5,2 \cdot 10^5$ W/cm²) oraz zbyt dużą prędkością skanowania (v = 5000 mm/s). Warianty 1 i 4, przy tej samej mocy, ale o mniejszej prędkości skanowania v = 4000 i v = 3000 mm/s, okazały się znacznie korzystniejsze. W wariancie 3 przy większej gęstości mocy ($q = 7,7 \cdot 10^5$ W/cm²) oraz mniejszej prędkości skanowania v = 2000 mm/s, uzyskano całkowite usunięcie produktów korozji z blachy stalowej.

Analizując powierzchnię próbki poddanej oddziaływaniu wiązki laserowej i oczyszczonej z produktów korozji powierzchniowej (wariant 3) można zauważyć wyraźną granicę pomiędzy powierzchnią oczyszczoną i nieoczyszczoną (rys. 2.71a). Powierzchnia oczyszczona charakteryzuje się dużą czystością i posiada metaliczny połysk (rys. 2.71b).

Badając skład chemiczny powierzchni próbki oczyszczonej z produktów korozji można stwierdzić, że zostały usunięte zanieczyszczenia i nawarstwienia, takie jak: tlenki, związki krzemu, sodu oraz chloru. Pochodzą one w dużej mierze od oddziaływań atmosfery (tlen, woda) oraz związane są z czynnikiem ludzkim (wielokrotny kontakt ze skórą). Oczyszczona powierzchnia charakteryzuje się bardzo dużą czystością.



Rys. 2.71. Powierzchnia próbki oczyszczonej laserowo z produktów korozji powierzchniowej: a) granica oczyszczenia, b) powierzchnia oczyszczona, A – powierzchnia pokryta produktami korozji powierzchniowej, B – powierzchnia po oczyszczeniu laserowym; laser włóknowy Yb: YAG, λ = 1064 nm, t = 25 ns



Rys. 2.72. Skład chemiczny próbki ze stali węglowej zwykłej jakości: a) przed oczyszczeniem laserowym, b) po oczyszczeniu laserowym

W przypadku zastosowania obróbki mechanicznej (np. szlifowania) podczas naprawy elementów nadwozia samonośnego lub ramy pojazdu samochodowego zostaje usunięta bardzo duża objętość materiału (rys. 2.73a). Skutkiem tego typu operacji jest znaczne zmniejszenie przekroju krytycznego, a tym samym osłabienie wytrzymałości zmęczeniowej materiału. Jest to również związane ze znacznym zwiększeniem zużytej w naprawie masy szpachlowej, co niekorzystnie wpływa na jakość naprawy blacharsko-lakierniczej.

Ablacyjne oczyszczanie laserowe pozwala na zminimalizowanie ilości materiałów stosowanych do naprawy samochodów (rys. 2.73b), a także pozwala uzyskać właściwości materiału zbliżone do stanu przed naprawą.



Rys. 2.73. Schemat poglądowy obrazujący różnice w procesach oczyszczania blachy karoserii samochodu z korozji: a) w wyniku oczyszczania powierzchni z korozji metodą mechaniczną, b) w wyniku oczyszczania materiału z korozji metodą ablacji laserowej

2.7.1.2. Ablacyjne usuwanie metalicznych powłok lakierowych z nadwozi samonośnych pojazdów samochodowych



Rys. 2.74. Próbka z nadwozia samonośnego samochodu z naniesionym lakierowym systemem powłokowym, poddana oddziaływaniu wiązki laserowej dla różnych parametrów promieniowania; laser włóknowy Yb: YAG, $\lambda = 1064$ nm, t = 25 ns układ optyczny z głowicą Galvo; 1-16 – warianty oczyszczania laserowego (różna gęstość mocy, częstotliwość repetycji, prędkość skanowania, różne ilości skanów wiązki)

Badania zostały przeprowadzone na próbce pobranej z nadwozia samonośnego samochodu marki Fiat Panda, pokrytej lakierowym systemem powłokowym z wypełniaczem metalicznym (płytki aluminium) – rysunek 2.74. Powierzchnia powłoki poddana została różnym parametrom oddziaływania wiązki laserowej. Powłoka ta została oczyszczona za pomocą wiązki lasera włóknowego Yb: YAG o następujących parametrach: długość fali promieniowania $\lambda = 1064$ nm, czas ekspozycji 25 ns, częstotliwość repetycji 3-500 kHz, układ optyki wyposażony w głowicę Galvo. Zastosowano 16 różnych parametrów oddziaływania wiązki laserowej. Różne efekty oczyszczania powłoki uzyskano regulując moc wiązki laserowej, częstotliwość repetycji oraz prędkość skanowania głowicy.

W pracy przedstawione zostały trzy wybrane, charakterystyczne warianty oczyszczania lakierowego systemu powłokowego (wariant 1, 10 oraz 15). Dla zobrazowania efektów usuwania powłoki lakierowej, na rysunkach 2.75-2.77 przedstawiono topografię powierzchni oraz profil charakterystycznych stref oczyszczania laserowego w wybranych wariantach.



Rys. 2.75. Profil powierzchni powłoki lakierowej po skanowaniu wiązką laserową przy nieodpowiednim doborze parametrów procesu ($q = 5, 2 \cdot 10^5 \text{ W/cm}^2$, v = 1500 mm/s): A – powierzchnia przed oczyszczaniem laserowym, B – powierzchnia po oczyszczaniu laserowym – wariant 1 mikroobróbki laserowej (z rys. 2.74); laser włóknowy Yb: YAG, $\lambda = 1064 \text{ nm}$, t = 25 ns

W pierwszym wariancie nieodpowiednie dobranie parametrów, czyli zbyt małej gęstości mocy promieniowania ($q = 5, 2 \cdot 10^5$ W/cm²) oraz niewielkiej prędkości skanowania v = 1500 mm/s, spowodowało nadtopienie powłoki lakierowej i jej uniesienie na wysokość ok. 10 µm w środkowej strefie oczyszczanej powierzchni. Na obrzeżu stref oczyszczonych, tam gdzie przy zadanej gęstości mocy promieniowania oraz dłuższym czasie naświetlania, spowodowanym zmianą kierunku skanowania promienia laserowego (zawrócenie) wystąpiło uniesienie się powłoki lakierowej o ok. 13 µm (rys. 2.75).

Na rysunku 2.76 przedstawiona została topografia powierzchni powłoki lakierowej z usuniętą warstwą ok. 12,4 μ m.



Rys. 2.76. Topografia powierzchni próbki pobranej z nadwozia samonośnego z naniesionym lakierowym systemem powłokowym po oddziaływaniu wiązki laserowej i usunięciu ok. 12,4 µm powłoki ($q = 7,7 \cdot 10^5 W/cm^2$, v = 4000 mm/s); a) widok ogólny, b) widok z góry, c) profilogram 2D; A – powierzchnia przed oczyszczaniem laserowym, B – powierzchnia po oczyszczaniu laserowym, wariant 15 mikroobróbki laserowej z rysunku 2.74, laser włóknowy Yb: YAG, $\lambda = 1064 nm, t = 25 ns$
Aby usunąć taką warstwę zastosowano większą gęstość mocy promieniowania laserowego ($q = 7,7 \cdot 10^5$ W/cm²) oraz prędkość skanowania v = 4000 mm/s. Takie częściowe usunięcie lakierowego systemu powłokowego, a dokładniej warstwy lakieru bezbarwnego, jest potrzebne np. w przypadku zmatowienia lub lekkiego porysowania powłoki. Metody mechaniczne w takiej sytuacji nie zawsze są korzystne, ponieważ polerowanie nie zawsze da zamierzony efekt, natomiast szlifowanie wiąże się z usunięciem większej warstwy lakieru, co prowadzi do konieczności ponownego lakierowania, a tym samym zwiększenia kosztów naprawy. Dzięki oczyszczaniu laserowemu można w ten sposób kontrolować obróbkę, aby usunąć tylko kilka mikrometrów lakieru bazowego, tak aby odnowić jego walory dekoracyjne.

Za pomocą wiązki laserowej można usuwać kolejne warstwy powłoki lakierowego systemu powłokowego. Na rysunku 2.77 przedstawiono topografię powierzchni powłoki lakierowej na granicy oczyszczenia laserowego.



Rys. 2.77. Topografia powierzchni próbki pobranej z nadwozia samonośnego z naniesionym lakierowym systemem powłokowym po oddziaływaniu wiązki laserowej i usunięciu ok. 70 µm powłoki ($q = 7,7 \cdot 10^5$ W/cm², v = 4000 mm/s, 5-krotne skanowanie wiązką laserową): a) widok ogólny, b) widok z góry, c) profilogram 2D; A – powierzchnia przed oczyszczaniem laserowym, B – powierzchnia po oczyszczaniu laserowym; laser włóknowy Yb: YAG, $\lambda = 1064$ nm, t = 25 ns; wariant 10 mikroobróbki laserowej z rysunku 2.74

Usunięta warstwa powłoki wynosi ok. 70 µm, co oznacza, że zdjęty został zarówno lakier bezbarwny, jak i lakier bazowy. Została odsłonięta warstwa podkładu wypełniającego. Efekt ten uzyskano poprzez 5-krotne skanowanie wiązką laserową przy takich samych parametrach, jak w poprzednim wariancie.

Takie oczyszczenie może być stosowane, gdy nastąpiło mechaniczne uszkodzenie powłoki lakierowej, np. zarysowanie, odprysk spowodowany uderzeniem kamienia itp. W przypadku tego rodzaju uszkodzenia nie jest konieczne usuwanie całej powłoki lakierowej (dzieje się tak w przypadku oczyszczania mechanicznego), gdyż nie została naruszona warstwa antykorozyjna. Wystarczy usunąć uszkodzone warstwy powłoki i bezpośrednio natrysnąć nowy lakier. W takiej sytuacji obróbka laserowa jest korzystna ze względu na możliwość kontrolowania strefy oczyszczonej oraz ilości zbieranej powłoki lakierowej.

Podsumowanie

Przeprowadzone badania wykazały, że stosując ablacyjną mikroobróbkę laserową można oczyszczać elementy nadwozi pojazdów samochodowych oraz selektywnie i bardzo dokładnie usuwać lakierowy system powłokowy.

- 1. Aby selektywnie usuwać poszczególne powłoki lakierowe, należy właściwie dobrać parametry wiązki laserowej (gęstość mocy, częstotliwość repetycji, czas ekspozycji impulsu, długość fali promieniowania laserowego, absorpcyjność oczyszczanej powierzchni).
- 2. Wskazanym jest, aby podczas usuwania powłok stosować duże gęstości mocy przy krótkich impulsach promieniowania laserowego (maksymalnie do kilkudziesięciu nanosekund).
- 3. Bardzo ważną cechą oczyszczania laserowego jest możliwość selektywnego usuwania powłoki lakierowej. Warstwy powłoki mogą być usuwane pojedynczo, z dokładnością nawet do kilku mikrometrów, a przy długości promieniowania $\lambda = 532$, 355 i 256 nm nawet warstwy nanometryczne.
- 4. Wykonując oczyszczanie laserowe możliwe jest usuwanie nawet bardzo zaawansowanej korozji z miejsc bardzo trudno dostępnych lub niemożliwych do usunięcia tradycyjnymi metodami. W porównaniu do oczyszczania wykonywanego metodami mechanicznymi jest to metoda bardzo skuteczna.
- 5. Przy niewielkiej gęstości mocy promieniowania laserowego ($q = 5, 2 \cdot 10^5$ W/cm²) oraz małej prędkości skanowania (v = 1500 mm/s) uzyskano niekorzystny efekt nadtopienia powłoki lakierowej. Lakier pod wpływem temperatury zwiększył swoją objętość i podniósł się o ok. 10 µm.
- 6. Stosując większą prędkość skanowania (v = 4000 mm/s) oraz większą gęstość mocy promieniowania laserowego ($q = 7,7 \cdot 10^5 \text{ W/cm}^2$) uzyskano bardzo korzystny efekt technologiczny, tj. w wyniku zjawiska ablacji laserowej nastąpiło usunięcie kilku mikrometrów lakieru bezbarwnego.

7. Kilkukrotne skanowanie tej samej powierzchni systemu powłokowego, przy takiej samej gęstości mocy promieniowania laserowego, spowodowało usunięcie kilkunastu lub nawet kilkudziesięciu mikrometrów powłoki lakierowej. Wynika z tego, że możliwe jest jednoczesne usuwanie kilku warstw powłoki lakierowej przy jednym skanowaniu, a nawet usunięcie całego lakierowego systemu powłokowego bez uszkodzenia materiału podłoża.

WYKAZ LITERATURY

- Costerton B., Cook G., Shirliff M., Stoodley P., Pasmore M., Chapter 4.8: *Biofilms, Biomaterials and Device-Related Infections*, in Biomaterials Science; An Introduction to Materials in Medicine; Edited by: Buddy D. Rather, Allan S. Hoffman, Frederick J. Schoen, Jack E. Lemons, Elsevier Inc., 2nd edition (2004), pp. 345-354.
- [2] Shih-Horng Su, Suzanne Conroy, Tung-Liang Lin, Min-Shyan Sheu, Ih-Houng Loh., Chapter: *Surface Coatings*, pp. 1412-1420 and S.L. McArthur, K. McLean., Chapter: *Surface Modification*, pp. 1421-1431; in Encyclopedia of Biomaterials and Biomedical Engineering, Edited by: G.E. Wnek, G.L. Bowlin Eds., Vol. 2. (2004), pp. 1412-1431.
- [3] Simon J. McCarthy, Gordon F. Meijs et al.: *In-vivo degradation of polyurethanes: transmission-FTIR microscopic characterization of polyurethanes sectioned by cryomicrotomy*, Biomaterials, 18(1997), pp. 1387-1409.
- [4] Major R., Czarnowska E., Sowinska A., Kustosz R., Lackner J.M., Waldhauser W., Wozniak M., Wierzchon T., Major B.: *Structure and biocompatibility of TiN coatings* on polyurethane produced by laser ablation, e-Polymers no. 026 (2005), pp. 1-8.
- [5] Sarna J., Kustosz R., Major R., Lackner J.M., Major B.: Polish Artificial Heart material, technology, diagnostics, Bull.Pol.Ac.Ser.Techn.58(2010), pp. 329-336.
- [6] Major R., Bruckert F., Lackner J.M., Waldhauser W., Pietrzyk M., Major B.: Kinetics of eucariote cells adhesion under shear flow detachment on the PLD deposited surfaces, Bull.Pol.Acad.Sci.Tech.; 56(2008), pp. 223-228.
- [7] Bruckert F., Demily M., Brecht Y., Boulangé L.: Kinetics of yeast detachment from controlled stainless steel surfaces; Colloids and Surfaces B, Biointerfaces, Elsevier Inc., (2006), pp. 51-58.
- [8] Major B.: *Ablacja i osadzanie laserem impulsowym*, Wydawnictwo Naukowe Akapit, Kraków (2002).
- [9] Lackner J.M.: Industrially-scaled hybrid Pulsed Laser deposition at Room Temperature, Distributed and Copyright by Joanneum Research Forschungsgesellschaft, Laser Center Leoben, Austria/ Institute of Metallurgy and Materials Science, Polish Academy of Sciences, Published by Orecop sc., Cracow (2005).
- [10] Major B., Mróz W., Wierzchoń T., Waldhauser W., Lackner J.M., Ebner R.: Pulsed laser deposition of advanced titanium nitride thin layers, Surf. Coat. Techn., 180-181(2004), pp. 580-584.
- [11] Bäuerle D.: Laser processing and Chemistry, Third Edition, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg (2000).

- [12] Lackner J.M., Waldhauser W., Schwarz M., Mahoney L., Major L., Major B.: Polymer pre-treatment by linear anode layer source plasma for adhesion improvement of sputtered TiN coatings, Vacuum 83(2009), pp. 302-307.
- [13] Lackner J.M., Waldhauser W., Alamanou A., Teichert Chr, Schmied F., Major L., Major B.: Mechanisms for self-assembling topography formation in low-temperature vacuum deposition of inorganic coatings on polymer surfaces, Bull.Pol.Ac.Ser.Techn. 58(2010), pp. 281-294.
- [14] Bozzaro S., Ponte E.: Cell adhesion in the life cycle of Dictyostelium, Experientia, 51(1995), pp. 1175-1182.
- [15] Ashworth J.M., Watts D.J.: Metabolism of the cellular slime mould Dictyostelium discoideum grown in axenic culture. Biochem. J., 119(1970), pp. 175-186.
- [16] Morio T., Urushihara H., Saito T., Ugawa Y., Mizuno H., Yoshida M., Yoshino R., Mitra B.N., Pi M., Sato T., Takemoto K., Yasukawa H., Williams J., Maeda M., Takeuchi I, Ochiai H. and Tanaka Y.: *The Dictyostelium discoideum developmental cDNA project: generation and analysis of expressed sequence tags from the firstfinger stage of development*. DNA Res. 5(1998), pp. 335-341.
- [17] Kusiński J.: Lasery i ich zastosowanie w inżynierii materiałowej, Wydawnictwo Naukowe Akapit, Kraków 2000.
- [18] Steen W.M.: Metals and Materials, 12, 1985, pp. 730-736.
- [19] Steen W.M.: Laser Materials Processing, Springer-Verlag, 1991.
- [20] Kurtz W., Trivedi R.: *Rapid solidification processing and microstructure formation*, Mat.Sci.and Eng., (1994), pp. 46-51.
- [21] Singh J.: Review: Laser-beam and photon-assisted processed materials and their microstructures, Journal of Materials Science, Vol. 29, (1994), pp. 5232.
- [22] Cooper K.P.: Laser Surface Processing, ASM Handbook, Friction, Lubrication, and Wear Technology, ASM International, Vol. 18, 1992, pp. 861.
- [23] Frenk A., Kurz W.: High Speed Laser Cladding: Solidification Conditions and Microstructure of Cobalt-Based Alloy, Materials Science and Engineering, Vol. A173, (1993), pp. 339.
- [24] Oberlander B.C., Lugscheider E.: Comparison of Properties of Coatings Produced by Laser Cladding and Conventional Methods, Materials Science and Technology, v. 8, (1992), pp. 657.
- [25] Przybyłowicz J.: Struktura i własności eksploatacyjne laserowo natapianych powłok ze stopów kobaltu, praca doktorska, AGH, Kraków 1999.
- [26] Rickerby D.S., Matthews A. eds: Advanced Surface Coatings, Chapman and Hall, 1991.
- [27] Chrisley D.B., Hubler G.K. eds.: Pulsed laser Deposition of Thin Films, John Wiley and Sons, 1994.
- [28] Chmielowska M.: Wpływ Cu i Nd na strukturę, przewodnictwo elektryczne oraz własności katalityczne warstw CeO₂ otrzymanych metodą ablacji laserowej, praca doktorska, AGH, 2005.
- [29] Nowakowski P.: Wytwarzanie, struktura i właściwości materiałów na wielofunkcyjne czujniki gazu, praca doktorska, AGH, Kraków 2008.
- [30] Beech F., Boyd I.W.: Photochemical processing of electronic Materials, Academic Press, New York, 1999, pp. 387-429.

- [31] Napadłek W., Sarzyński A.: Influence of laser shock peening on topography of Ti-6Al-2Cr-2Mo titanium alloy surface layer. Inżynieria Materiałowa 3-4 (2007), pp. 707-710.
- [32] Rozmus-Górnikowska M.: Surface Modifications of a Ti6Al4V Alloys by a Laser Shock Processing, Acta Physica Polonica A, Vol. 117 (2010), pp. 808-811.
- [33] Etsion I.: State of the Art in Laser Surface Texturing. Journal of Tribology, Transaction of the ASME. January 2005. Vol. 127. Issue 1.
- [34] Erdemir A.: Review of engineered tribological interfaces for improved boundary lubrication. TRIBOLOGY International 38 (2005), pp. 249-256.
- [35] Kovalchenko A., Ajayi A., Erdemir A., Fenske G., Etison I.: The effect of laser surface texturing on transitions In lubrication regimes during unidirectional sliding contact. Tribology International 38 (2005), pp. 219-225.
- [36] Etsion I.: *A laser surface textured hydrostatic mechanical seal*. Sealing Technology. March 2003.
- [37] McGeough J.A., Rasmussen H.: A theoretical model of electrodischarge texturing. Journal of Materials Processing Technology 68 (1997), pp. 172-178.
- [38] Volchok A., Halperin G., Etsion I.: *The effect of surface regular microtopography on fretting fatigue life*. Wear 235 (2002), pp. 509-515.
- [39] Powel P.M.: Laser-Based Micromachining Gets Practical. Photonics Spectra, July 2003, 70.
- [40] Steen W.M.: Laser Material Processing. Springer 2003.
- [41] Stacewicz T., Witowski A.: Ginter J.: Wstęp do optyki i fizyki ciała stałego. Wydawnictwa Uniwersytetu Warszawskiego, 2002.
- [42] Handbook of Laser Materials Processing. Editor in Chief John F. Ready. Laser Institute of America, 2001.
- [43] Chan C.L.: Review of Ultrashort Pulse Laser Materials Interaction. Proceedings of the International Congress on Applications of Lasers and Electro-Optics (ICALEO), Laser Institute of America, 2001.
- [44] Qiu T.Q., Tien C.L.: Short-pulse laser heating on metals. Int. J. Heat Mass Transfer, Vol. 35, No. 3, pp. 719-726.
- [45] Domański R.: Promieniowanie laserowe oddziaływanie na ciała stałe. WNT, Warszawa, 1990.
- [46] Burakowski T., Wierzchoń T.: Inżynieria powierzchni metali, WNT, Warszawa 1995.
- [47] Kusiński J.: Lasery i ich zastosowanie w inżynierii materiałowej, Wydawnictwo Naukowe "Akapit", Kraków 2000.
- [48] http://www.pl.trumpf.com/
- [49] Dobrzański L.A.: Metalowe materiały konstrukcyjne. WNT, wyd. 1, Warszawa 2004.
- [50] Dobrzański L.A.: Kształtowanie struktury i własności powierzchni materiałów inżynierskich i biomedycznych. OCSCO, Gliwice 2009.
- [51] Dręczewski B., Herman A., Wroczyński P.: Nanotechnologia: stan obecny i perspektywy. Gdańsk 1997.
- [52] Messer Eutectic Castlin Sp. z o.o., www.castolin.com.pl/wCastolin_pl/index.php
- [53] Gary R.: *Heath Nanotechnology and welding actual and possible future applications*. Wear & Fusion Technology, Castolin Eutectic.

- [54] http://tm-consultants.com/proszki.htm#Sferoidalny Węglik Wolframu
- [55] Mucha Z.: Deformacje i naprężenia indukowane w materiałach pod działaniem poruszającej się wiązki lasera CO₂. MECHANIK Nr 12, 2008, s. 1018-1021.
- [56] Mucha Z.: Efficiency of Materials Laser Forming. International Workshop on Thermal Forming and Welding Distortion. BIAS, 2008, pp. 55-64.
- [57] Myśliwiec M.: Cieplno-mechaniczne podstawy spawalnictwa. Wydawnictwa Naukowo-Techniczne. Warszawa 1972.
- [58] Anderson R.J.: *Experiments and simulation of line heating of plates*. Master of Sciences Thesis, Massachusetts Institute of Technology, 1999.
- [59] Vollertsen F.: Laserstrahlumformen. Lasergestützte Formgebung: Verfahren, Mechanismen, Modellierung. Meisenbach Verlag Bamberg, 1996, 245 s.
- [60] http://www.50-years-laser.com/50-years/milestones.html dostęp z dnia 3.09.2010 r.
- [61] Trumpf GmbH + Co. KG. http://www.trumpf-laser.com dostęp z dnia 1.10.2010 r.
- [62] IPG Laser GmbH http://www.ipgphotonics.com dostęp z dnia 1.10.2010 r.
- [63] The Laser as a tool. A ligh bem conquers industrial production. Trumpf GmbH + Co. KG. Vogel Buch Verlag Wurtzburg. 2007.
- [64] Cam G., Erim S., Yeni C.: Determination of mechanical and fracture properties of laser beam welded steel joints. Welding Journal, 1999, No. 6.
- [65] Cam G., Kocak M., Dos Santos J.K.: *Developments in laser welding of metallic materials and characterization of the joints.* Welding in the World, 1999, No. 3, 4.
- [66] PN-EN ISO 4618:2007 "Farby i lakiery. Terminy i definicje".
- [67] Sobierajska G., Neuman N.: Lakiernictwo samochodowe. SIMP ZORPOT Ośrodek Rzeczoznawstwa, Szczecin 2006.
- [68] Szarama Ł.: Vademecum lakiernika, cz 1. Poradnik serwisowy 2/2008.
- [69] Marczak J., Napadłek W., Sarzyński A.: Modyfikacja właściwości warstwy wierzchniej aluminium za pomocą laserowej fali uderzeniowej, Inżynieria Materiałowa nr 5(147), Katowice 2005, s. 622- 624.
- [70] Napadłek W., Sarzyński A., Marczak J.: Analiza procesów zachodzących podczas ablacji laserowej na stopach aluminium, "Przegląd Spawalnictwa" nr 5-6 (2006), s. 64-67.
- [71] Burakowski T., Marczak J., Napadłek W.: Istota ablacyjnego oczyszczania laserowego materialów, Prace Instytutu Elektrotechniki, LIII, Zeszyt 228'06 (2006), s. 125-135.
- [72] Burakowski T., Napadłek W., Marczak J.: Ablacyjna mikroobróbka laserowa w areologii, Inżynieria Materiałowa nr 5 (153), rok XXVII, wrzesień – październik, 2006, s. 882-889.
- [73] Burakowski T., Kubicki J., Marczak J., Napadłek W.: Technologiczne możliwości zastosowania ablacyjnego oczyszczania laserowego materiałów, prace Instytutu Elektrotechniki, LIII, Zeszyt 228'06, (2006), s. 137-146.

3. INNE TECHNOLOGIE INŻYNIERII POWIERZCHNI

3.1. ZASTOSOWANIE MIESZANIA TARCIOWEGO MATERIAŁU DO OBRÓBKI WARSTWY WIERZCHNIEJ WYROBU

Marek Blicharski, Tadeusz Knych, Piotr Uliasz

Obróbka powierzchniowa polegająca na mieszaniu tarciowym materiału FSP (*Friction Stir Processing*) została opracowana w oparciu o znaną od kilkunastu lat technikę FSW (*Friction Stir Welding*) łączenia materiałów w stanie stałym – bez udziału fazy ciekłej. Technika FSW, tj. zgrzewanie tarciowe z mieszaniem materiału zgrzeiny, została opracowana i opatentowana w Instytucie Spawalnictwa (*The Welding Institute* TWI) w Cambridge w Wielkiej Brytanii w 1991 r. i jest uważana za jedno z największych osiągnięć w technice spajania materiałów w ostatnim dwudziestoleciu [1].

Zasada procesu FSW jest bardzo prosta. Rotujące narzędzie składające się z kołnierza oporowego i trzpienia o znacznie mniejszej średnicy wciśniętego między dociśnięte do siebie łączone elementy jest przesuwane wzdłuż ich linii styku, gdy kołnierz zaczyna naciskać na łączone elementy (rys. 3.1). Na skutek tarcia między narzędziem i materiałem oraz mieszania i intensywnego odkształcania plastycznego materiału wytwarzane jest ciepło prowadzące do lokalnego wzrostu temperatury i zmięknięcia materiału wokół trzpienia i pod kołnierzem. Połączenie obrotu i przemieszczania się narzędzia powoduje natomiast przemieszczanie się materiału z frontu do tyłu trzpienia oraz wymieszanie materiału z sąsiednich obszarów wokół trzpienia.



Rys. 3.1. Schemat procesu FSW

Łączenie tą metodą zachodzi w stanie stałym, tj. w temperaturze niższej niż temperatura topnienia łączonych elementów, a ilość ciepła wydzielająca się podczas procesu jest znacznie mniejsza niż podczas spawania tradycyjnego, co zmniejsza naprężenia wewnętrzne oraz pozwala uniknąć tworzenia struktury dendrytycznej oraz niekorzystnych faz, np. eutektyk. Mikrostruktura złącza utworzona w wyniku dużego odkształcenia plastycznego i mieszania materiału z jednoczesną rekrystalizacją dynamiczną jest drobnoziarnista i zasadniczo pozbawiona wad wprowadzanych przez tradycyjne spawanie.

Metoda FSW była i jest przedmiotem intensywnych badań od ponad 18 lat. W Polsce prace nad tą metodą są prowadzone od kilku lat w Instytucie Spawalnictwa w Gliwicach [2, 3], w Polskiej Akademii Nauk w Krakowie [4-6] oraz w Akademii Górniczo-Hutniczej [7-18]. Obecny stan badań nad zgrzewaniem tarciowym z mieszaniem materiału spoiny został przedstawiony w przeglądowych pracach Mishry i Ma [19], Threadgilla i wsp. [20] oraz w książce "Friction Stir Welding and Processing" [1]. Pomimo wielu wysiłków, istota procesu łączenia jest daleka od zadowalającego wyjaśnienia. Badania zmian mikrostrukturalnych podczas procesu zrodziły jednak pomysł jego wykorzystania nie do łączenia, lecz do modyfikacji mikrostruktury w materiale monolitycznym, a obróbkę nazwano FSP. Za autorów tego pomysłu uznaje się Mishrę i wsp. [21, 22]. Aktualny stan wiedzy w zakresie FSP przedstawia praca Ma [23].

Metoda FSP tym różni się od FSW, że jej głównym celem nie jest wykonanie połączenia elementów metalowych, lecz tylko modyfikacja mikrostruktury w warstwie wierzchniej wyrobu. Dlatego narzędzie składające się tak samo z kołnierza oporowego i zwykle trzpienia o znacznie mniejszej średnicy wprowadzonego w głąb materiału jest przesuwane w określonym kierunku po powierzchni obrabianego materiału. Podczas procesu FSP materiał jest poddawany mechanicznemu zmieszaniu, oraz intensywnemu odkształceniu plastycznemu w podwyższonej temperaturze, które rozciąga się także poza strefę zmieszania SZ do strefy cieplnoplastycznej SCP. Ocenia się, że odkształcenie rzeczywiste w strefie zmieszania (nazywanej często jądrem) dochodzi do 40, a szybkość odkształcania mieści się w zakresie $1-10^3$ s⁻¹ [23]. Dodatkowo, na przekroju prostopadłym do linii przesuwu narzędzia występuje znaczny gradient temperatury rozciągający się poza strefę cieplno-plastyczną (strefa wpływu ciepła SWC). Wynikiem tych czynników jest formowanie się bardzo złożonej mikrostruktury wpływającej bezpośrednio na właściwości mechaniczne strefy procesowej. Z dotychczasowych badań wynika, że mikrostruktura w strefie procesowej zależy od parametrów procesu (szybkości obrotowej narzędzia, szybkości przesuwu, siły nacisku), rodzaju obrabianego materiału oraz kształtu narzędzia, który jest chroniony zwykle patentami. Zmiany mikrostruktury związane są zarówno z procesami zdrowienia i rekrystalizacji, jak również z rozdrabnianiem cząstek drugiej fazy oraz zagęszczaniem i ujednorodnianiem materiału. Pod tym względem metoda FSP jest unikatową techniką, gdyż wszystkie wymienione zmiany mikrostrukturalne uzyskuje się podczas jednej, krótkiej operacji. Ponadto ewolucje mikrostruktury w strefie procesowej można ściśle ustalać poprzez dobór warunków procesu, rodzaju i kształtu narzędzia oraz poprocesowej obróbki cieplnej. Głębokość zmian mikrostruktury można łatwo regulować poprzez kształt narzędzia, a szczególnie długość trzpienia używanego w procesie mieszania, średnicę kołnierza oraz siłę docisku narzędzia do obrabianej powierzchni. O ile w metodzie FSW proces ogranicza się do jednego ściegu (zgrzewu), to w metodzie FSP ściegi pokrywają całą obrabianą powierzchnię, a ich odległość od siebie powinna być dostosowana do warunków procesu. Szczególną zaletą tej metody jest to, że mikrostruktura od powierzchni wgłąb wyrobu zmienia się w sposób gradientowy, a więc nie występuje wyraźna granica pomiędzy warstwą wierzchnią i wnętrzem, która mogłaby być przyczyną defektów, np. łuszczenia.

Liczne badania pokazują, że proces FSW, a więc także FSP, prowadzi do bardzo silnego rozdrobnienia ziarna w strefie zmieszania, przy czym nie tworzy się uprzywilejowana orientacja ziarn (tekstura), jak to ma miejsce w przypadku innych technik wykorzystujących odkształcenie plastyczne, np. obróbka cieplno-plastyczna, odkształcenie w kanale (*equal channel angular pressing*) lub wieloosiowe naprzemienne przekuwanie (*multiaxial alternative forging*), a wielkość ziarna może być znacznie mniejsza. Nawet w stopach Al można uzyskać ziarno o średniej średnicy poniżej 1 µm. Ponadto przewagą metody FSP jest to, że nie występuje zmiana kształtu wyrobu podczas odkształcenia oraz fakt, że wymaganą drobnoziarnistą mikrostrukturę uzyskuje się podczas jednej, a nie kilku operacji.

Ponieważ energia konieczna do modyfikacji mikrostruktury warstwy wierzchniej pochodzi z tarcia i odkształcenia plastycznego, a nie z zewnętrznych źródeł energii, to proces FSP uznaje się za "zieloną" technologię przyjazną dla naturalnego środowiska. Przy obecnych trendach postrzegania środowiska naturalnego i emisji gazów cieplarnianych ten aspekt nabiera niebagatelnego znaczenia. W porównaniu z klasycznymi metodami spawania (zgrzewania), FSW i FSP są technikami ekologicznymi, tzn. nie powodują emisji gazów spawalniczych, hałasu, czy też powstawania żużla i pól magnetycznych. Ponadto nie jest wymagana osłona gazów obojętnych, gdyż materiał jest w stanie stałym, a czas przebywania materiału w podwyższonej temperaturze – krótki.

Jest to technika nowa, lecz bardzo obiecująca, która dopiero wkracza w fazę zastosowań technologicznych. Optymistyczne prognozy zastosowania procesu FSP oparte są na coraz powszechniejszym stosowaniu metody FSW ze względu na jej niewątpliwe zalety. Ponadto ze względu na to, że intensywne odkształcenie i podwyższona temperatura powodują, że w przypadku odlewów proces FSP prowadzi do pokruszenia grubych dendrytów i cząstek innej fazy, rozdrobnienia ziarn osnowy, usunięcia porowatości i rozpuszczenia cząstek. Dlatego mikrostruktura po obróbce jest jednorodna i drobnoziarnista, a ponadto pozbawiona porowatości, tj. odpowiada materiałowi obrobionemu plastycznie. Pomyślne zastosowanie FSP do wytwarzania struktury drobnoziarnistej, kompozytowej warstwy wierzchniej, modyfikacji mikrostruktury materiałów niejednorodnych, otrzymywania in situ kompozytów wskazuje, że metoda jest efektywna energetycznie, przyjazna dla środowiska, uniwersalna i może być stosowana z powodzeniem do lokalnej modyfikacji i regulacji mikrostruktury warstwy wierzchniej wyrobu.

3.1.1. PROBLEM PRAKTYCZNY

Problem praktyczny, jaki rozwiązano w ramach prezentowanej pracy dotyczył usunięcia porów z warstwy wierzchniej kołnierza łączeniowego (rys. 3.2) rozdzielnicy elektroenergetycznej napełnionej gazem SF₆ (*Gas Insulated Switchgear – GIS*). Podczas pracy rozdzielnicy konieczne jest utrzymanie w jej wnętrzu stałego ciśnienia roboczego SF₆, gdyż obniżenie ciśnienia o 0,05 MPa powoduje jej awaryjne wyłączenie. Korpusy nośne rozdzielnic są wytwarzane ze stopów Al w technologii odlewania. Wiele korpusów nie spełnia testów szczelności [24], co jest powodem strat ekonomicznych. Straty są znaczne, gdyż testom szczelności poddawane są korpusy dopiero po końcowej obróbce skrawaniem. Dlatego podjęto badania nad opracowaniem technologii umożliwiającej naprawę wadliwych korpusów rozdzielnic.



Rys. 3.2. Widok połączenia kołnierzowego rozdzielnicy GIS, wg [24]

Korpusy rozdzielnic GIS są wykonywane z odlewniczego stopu aluminium w gatunku EN AC-42100 o składzie chemicznym podanym w tabeli 3.1, wg [25].

Stop	Skład chemiczny, % mas.							
	Cu	Si	Mg	Mn	Fe	Ti	Zn	
AlSi7Mg0,3	0,04	7,5	0,38	0,087	0,2	0,11	0,02	

Tabela 3.1. Skład chemiczny stopu stosowanego na korpusy rozdzielnic GIS

Skurcz podczas krzepnięcia oraz szeroki zakres temperatury krzepnięcia stopu są powodem występowania we wnętrzu odlewów licznych wad odlewniczych w postaci porowatości oraz rzadzizn. Przykład rozmieszczenia wad odlewniczych oraz ich usytuowanie w strukturze odlewu przedstawiono na rysunku 3.3. Jak można zauważyć, porowatości w odlewie znajdują się w przestrzeni między dendrytami pierwotnego roztworu stałego aluminium.

Podczas obróbki skrawaniem elementów połączenia, takich jak rowek na O-ring, otwory montażowe oraz powierzchnie uszczelniające, zostają ujawnione niewi-

doczne wcześniej wady odlewnicze. Tego typu wady są głównym powodem nieszczelności korpusów rozdzielnic GIS.

Rozwiązania konstrukcyjne narzucają dopuszczalny zakres tolerancji $\pm 0,3$ mm wysokości korpusu. W związku z tym w trakcie obróbki uszczelniającej warstwy wierzchniej kołnierza możliwe jest usunięcie warstwy materiału o grubości nie większej niż 0,3 mm.



Rys. 3.3. Wady odlewnicze w odlanym korpusie rozdzielnicy: a) rozmieszczenie, b) kształt typowej wad

3.1.2. STAN ZAGADNIENIA

Ze względu na brak urządzenia dedykowanego do procesu FSP, w pracy skupiono się nad opracowaniem technologii umożliwiającej realizację procesu FSP na typowych urządzeniach do obróbki skrawaniem. Takie postępowanie wymagało użycia narzędzia o specjalnej konstrukcji umożliwiającej uszczelnienie warstwie wierzchniej przy jednoczesnym zachowaniu wymaganej tolerancji wymiarowej wyrobu. W związku z powyższym przeprowadzone badania miały na celu dobór parametrów procesu FSP oraz konstrukcji narzędzia, umożliwiających usuwanie wad odlewów w warstwie wierzchniej gotowego wyrobu.

3.1.3. BADANIA LABORATORYJNE

Badania polegały na laboratoryjnych próbach zastosowania procesu FSP do usuwania wad celowo wprowadzonych do materiału. Doświadczenia przeprowadzono na frezarce. W tym celu próbkę mocowano na stole frezarki, tak aby obrabiana powierzchnia próbki była prostopadła do osi narzędzia. Następnie wywiercono otwory symulujące wady powierzchniowe (otwory o średnicy 1,5 mm i głębokości 3 mm), po czym uruchomiano urządzenie i realizowano proces [26]. Do badań wykorzystano narzędzie w kształcie ściętego stożka, którego płaszczyzna ścięcia tworzyła płaską powierzchnię o średnicy 4 mm. Widok narzędzia przedstawiono na rysunku 3.4.

Proces obróbki prowadzono z założoną głębokością zagłębienia narzędzia w materiał wynoszącą 0,3 mm. Z uwagi na ograniczone możliwości zastosowanej frezarki proces realizowano z prędkością obrotową głowicy 960 obr/min oraz posuwem roboczym 180 mm/min. Temperatura powierzchni próbki za narzędziem wynosiła ok. 150°C. Po zakończeniu obróbki z obrabianej warstwy wierzchniej materiału wycinano próbki wzdłuż osi wywierconych otworów w celu przeprowadzenia badań mikrostrukturalnych.



Rys. 3.4. Widok narzędzia

Z badań metalograficznych wynika, że warstwa wierzchnia obrobionych próbek składa się ze strefy o mocno rozdrobnionej mikrostrukturze w stosunku do struktury odlewu, tj. strefy zmieszania tworzącej szczelną warstwę, nie zawierającą wad. Poniżej strefy zmieszania znajduje się strefa cieplno-plastyczna, a następnie strefa wpływu ciepła przylegająca do materiału rodzimego. W obrobionej warstwie nie stwierdzono występowania wad odlewniczych w postaci porowatości. Głębokość zagłębienia narzędzia wynosiła 0,3 mm, natomiast grubość strefy zmieszania wynosiła ok. 1,1 mm. W wykonanych otworach występują zapłynięcia materiału o niemal niezmienionej strukturze odlewniczej, nad którymi znajduje się materiał naniesiony, wymieszany i odkształcony (SM) (rys. 3.5).

Odkształcenie i mieszanie materiału naniesionego nad otwory podczas procesu było na tyle duże, że warstwa ta nie różni się od warstwy wierzchniej materiału nad litym podłożem. W strefie otworu nastąpiło zatem trwałe zespolenie materiału w trakcie obróbki.



Rys. 3.5. Mikrostruktura próbki z otworami po obróbce

3.1.4. BADANIA PRZEMYSŁOWE

Dobór parametrów siłowych potrzebnych do realizacji procesu w warunkach przemysłowych określono na podstawie badań laboratoryjnych oraz analizy literaturowej. Określenie siły nacisku narzędzia na obrabiany przedmiot polegało na stacjonarnym wciskaniu narzędzia w powierzchnię materiału w temperaturze pokojowej na odpowiednią głębokość i rejestracji siły nacisku. Wyniki pomiarów przedstawiono na rysunku 3.6.

Prędkość obrotową narzędzia konieczną do uzyskania wymaganej temperatury w warstwie wierzchniej obrabianego odlewu wyznaczono na podstawie badań J.P. Archarda [27]. W tym celu skorzystano z następującej zależności:

$$\Delta T = \frac{\mu(\pi p)^{\frac{3}{4}} N^{\frac{1}{4}} \upsilon^{\frac{1}{2}}}{3,25I_c (\lambda \gamma C_p)^{\frac{1}{2}}}$$

gdzie: ΔT – przyrost temperatury, μ – współczynnik tarcia, równy około 0,5, p – nacisk odpowiadający granicy plastyczności, N – obciążenie, v – prędkość obrotowa, I_c – mechaniczny równoważnik ciepła = 4,1868 J/cal, λ – współczynnik przewodnictwa ciepła, γ – gęstość, C_p – ciepło właściwe.

Obliczony przyrost temperatury w oparciu o powyższą zależność w funkcji prędkości obrotowej narzędzia przedstawiono na rysunku 3.7.







Rys. 3.7. Krzywa wpływu prędkości obrotowej narzędzia na przyrost temperatury materiału

Przemysłowe badania nad zastosowaniem procesu FSP do obróbki warstwy wierzchniej kołnierzy prowadzono na odlewach, które nie spełniały wymagań szczelności. Odlewy posiadały wady powierzchniowe oraz przekroczoną tolerancję wymiarową. Powierzchnie odlewów poddawano obróbce w obszarze połączenia. Przykład realizacji procesu przedstawiono na rysunku 3.8. Pierwsze dwa kołnierze obrobiono z prędkością obrotową 2000 obr/min i posuwem głowicy 150 mm/min. Odstęp pomiędzy poszczególnymi cyklami pracy narzędzia wynosił 4 mm. Zastosowane parametry umożliwiły nagrzanie obszaru odkształcanego do temperatury

ponad 200°C. Czas trwania obróbki wynosił ponad 40 minut, w związku z czym stopniowo zmieniano parametry procesu w taki sposób, aby uzyskać skrócenie czasu trwania obróbki. Przyspieszenie realizacji procesu FSP poprzez zwiększenie posuwu narzędzia i zwiększenie odstępów między kolejnymi cyklami odkształcenia powoduje obniżenie temperatury strefy procesowej. Parametry poszczególnych prób przedstawiono w tabeli 3.2.



Rys. 3.8a) przykład realizacji procesu, b) kołnierz po obróbce

Daramatr/inducation	Numer kołnierza				
r arameu/jeunosika	1	2	3	4	
Obroty głowicy	obr/min	2000	2000	2500	2500
Posuw głowicy	mm/min	150	150	200	300
Odstęp między cyklami	mm	4	4	6	8
Głębokość zagłębienia narzędzia	mm	0,3	0,3	0,3	0,3
Temperatura na powierzchni	°C	213	219	185	100
Czas procesu	min	47	46	20	13
Chropowatość Ra	μm	0,69	0,56	0,80	0,72

Tabela 3.2. Parametry prób przemysłowych

Z warstwy wierzchniej kołnierzy po obróbce FSP wycięto próbki, które poddano badaniom mikroskopowym oraz pomiarom twardości. Otrzymana warstwa wierzchnia składa się ze SM, która przechodzi w sposób ciągły w strefę SCP i w strefę o strukturze pierwotnej (rys. 3.9). Strefa zmieszania charakteryzuje się brakiem wad w postaci porów i rzadzizn oraz równomiernym rozmieszczeniem twardych cząstek eutektycznych. Jej mikrostruktura jest typowa dla materiału obrobionego plastycznie z dużym odkształceniem, a nie dla odlewu (rys. 3.9a).

Warstwy wierzchnie obrobionych powierzchni kołnierzy nr 1, 2 oraz 3 niezależnie od parametrów obróbki (tab. 3.2) były ciągłe, tj. obszary o zmienionej mikrostrukturze wytworzone w poszczególnych cyklach obróbki (okrążeniach) narzędzia zachodziły na siebie (rys. 3.10). Na rysunku strzałką zaznaczono obszary zachodzenia na siebie stref zmieszania utworzonych w poszczególnych cyklach okrążenia. Dla kołnierza nr 1 i 2 grubość strefy zmieszania wynosi ok. 1,0 mm, natomiast dla kołnierza nr 3 ok. 0,5 mm. Należy jednak zauważyć, że wytworzone warstwy wierzchnie są ciągłe i równomierne na całym przekroju. W przypadku kołnierza 4 (znacznie skrócono czas obróbki) strefy zmieszania nie zachodzą na siebie. Dlatego podczas wykańczającej obróbki skrawaniem powierzchni może dojść do odsłonięcia pierwotnej struktury odlewu z wadami.



Rys. 3.9. Mikrostruktura obrobionej warstwy wierzchniej: a) strefa zmieszania, b) materiał bazowy



Rys. 3.10. Mikrostruktura próbki z kołnierza nr 1 – obszar 1 (frezowanie – 0,3 mm)

Twardość materiału w strefie zmieszania wynosi ok. 60 HB, natomiast w strefie materiału bazowego ok. 90 HB (rys. 3.11). Pomiędzy tymi strefami znajduje się strefa przejściowa o twardości rosnącej w miarę oddalania się od powierzchni. Zakres występowania strefy o obniżonej twardości wynosi ok. 1,1 mm.



Rys. 3.11. Zmiana twardości spowodowana obróbką w funkcji odległości od powierzchni

Opracowany w oparciu o przeprowadzone badania proces usuwania porowatości w warstwie wierzchniej odlewów polega na tym, że obrabiany element ustawia się na stole, np. centrum obróbki sterowanej komputerowo CNC (*Computerized Numerical Control*). Następnie realizuje się obróbkę tak, aby strefy zmieszania od sąsiednich okrążeń nachodziły na siebie. Dobrane na podstawie badań parametry procesu obejmują: głębokość penetracji narzędzia 0,3 mm, prędkość obrotową w zakresie 2000-2500 obr/min oraz posuw liniowy głowicy 150-300 mm/min. Odległość kolejnych stref penetracji narzędzia w zakresie 4-6 mm.

Realizacja procesu przy zachowaniu wyżej podanych parametrów zapewnia wytworzenie w warstwie wierzchniej ciągłej strefy zmieszania. Strefa ta pozbawiona jest wad odlewniczych (porowatości, rzadzizn), co zapewnia szczelność połączeń kołnierzowych.

Podsumowanie

- Opracowana metoda FSP umożliwia usunięcie wad odlewów (porowatości, nieciągłości) z warstwy wierzchniej wyrobu. Cechą charakterystyczną opracowanego procesu jest konstrukcja narzędzia, które nie posiada elementu penetrującego i mieszającego materiał (pin). Proces nie wymaga również stosowania specjalistycznych urządzeń oraz pochylenia narzędzia względem obrabianej powierzchni podczas procesu.
- Odkształcenie warstwy wierzchniej materiału jest realizowane poprzez tarciowe mieszanie materiału za pomocą naciskającego i obracającego się narzędzia. Głębokość zagłębienia narzędzia wynosi 0,3 mm, jednakże uzyskana warstwa posiada grubość wynoszącą około 1,1 mm.

- 3. Odkształcona warstwa wierzchnia materiału pozbawiona jest wad odlewniczych, które zostają trwale zespolone. Tym samym proces umożliwia naprawę wadliwych odlewów i uzyskanie wymaganej szczelność połączeń rozdzielnic GIS.
- 4. Przyczyną mniejszej twardości obrobionej warstwy wierzchniej (rys. 3.11) jest rozbicie twardej i zbrojącej siatki eutektycznej oraz ujednorodnienie mikrostruktury stopu.

3.2. POWŁOKI NATRYSKIWANIE ZIMNYM GAZEM

Wojciech Żórawski

Powstawanie nowych technologii inżynierii powierzchni zawsze wiązało się z badaniami nad otrzymywaniem warstw powierzchniowych o nowych, lepszych właściwościach, niż te, które uzyskiwano dotychczas stosowanymi metodami. W przypadku natryskiwania cieplnego do podstawowych czynników, które decydują o właściwościach otrzymanej powłoki, można zaliczyć: prędkość cząstki i jej temperaturę w momencie uderzenia w podłoże oraz atmosferę, w jakiej ten proces przebiega (rys. 3.12).



Rys. 3.12. Temperatury i prędkości cząstek w różnych procesach natryskiwania cieplnego [29], oznaczenie technik natryskiwania: AS - lukowa, FS - plomieniowa, PS - plazmowa, HVOF - naddźwiękowa

Zastosowanie natryskiwania płomieniowego powoduje, że materiały metaliczne ulegają utlenianiu, co w konsekwencji obniża właściwości powłok. Wzrost prędkości cząstek w przypadku natryskiwania płomieniowego naddźwiękowego (HVOF) umożliwia znaczne ograniczenie tego procesu, mimo że cząstki materiału powłokowego mają kontakt z produktami spalania oraz z tlenem, który jest obecny w mieszance palnej i otaczającej atmosferze. Proces utleniania można w znacznym stopniu ograniczyć stosując natryskiwanie łukowe lub plazmowe w komorach próżniowych lub z kontrolowaną atmosferą. Takie rozwiązanie wiąże się jednak ze znacznie zwiększonymi kosztami procesu natryskiwania. Ponadto wysoka temperatura występująca w przypadku natryskiwania plazmowego powoduje szereg innych niekorzystnych zjawisk, jak: odparowanie materiału, zmiany fazowe, rekrystalizacja, uwalnianie gazów, rozwarstwienia, odkształcenia itp. Dlatego też poszukiwano rozwiązań, które ograniczyłyby niekorzystny wpływ temperatury przy jednoczesnym wzroście prędkości cząstek [28-30].

Koncepcja natryskiwania z wykorzystaniem energii kinetycznej cząstek proszku powstała już w końcu lat 50. ubiegłego stulecia [31], jednak jej realizacja nastąpiła około 25 lat temu, dając początek nowej metodzie natryskiwania zimnym gazem.

3.2.1. PODSTAWY PROCESU NATRYSKIWANIA ZIMNYM GAZEM

Podstawy teoretyczne i pierwsze powłoki natryskane zimnym gazem były przedmiotem badań na przełomie lat 80. ubiegłego stulecia przez zespół prof. A. Papyrina w Instytucie Teoretycznej i Stosowanej Mechaniki w Nowosybirsku. W wyniku prowadzonych tam prac otrzymano powłoki z różnych metali, stopów oraz kompozytów i wykazano w ten sposób możliwość wykorzystania tej techniki natryskiwania do wielu zastosowań. Nowa metoda została nazwana "Cold Gas Dynamic Metod" (CGDM). Obecnie zgodnie z EN 657-2005 stosuje sie nazwe "Cold Spraying". Prace nad ta metoda sa prowadzone w wielu ośrodkach badawczych w USA, Rosji, Niemczech oraz Japonii. Jej zasada polega na sprężeniu i ogrzaniu gazu nawet do temperatury 873 K i następnie przyśpieszeniu go do prędkości naddźwiękowej (2-4 Ma) w dyszy de Lavala. Ponieważ gaz w czasie przepływu przez rozbieżną część dyszy ulega rozprężeniu, następuje jego znaczny spadek temperatury, nawet poniżej temperatury otoczenia, stąd nazwa "natryskiwanie zimnym gazem" [32]. Materiał powłokowy jest wprowadzany współosiowo do strumienia gazu i w momencie uderzenia w powierzchnię osiąga prędkość od 300 do 1200 m/s (rys. 3.13).



Rys. 3.13. Zasada natryskiwania zimnym gazem, wg [32]

W obecnie pracujących systemach do natryskiwania zimnym gazem jest on sprężany do ciśnienia 3,5 MPa przy wydatku 90 m³/h [33, 34]. Stosowane proszki mają różne zakresy granulacji od 1 do 50 μ m. Jako gaz roboczy wykorzystuje się azot, hel, powietrze lub ich mieszaninę. Zaletą azotu jest niższy koszt, jednak w przypadku, gdy wymagane są wyższe prędkości, stosuje się hel. Z uwagi na wysoki koszt helu jest on najczęściej dodawany do azotu w celu osiągnięcia pożądanej prędkości strumienia gazów, a gdy stosowany jest sam, wówczas instaluje się systemy umożliwiające jego odzyskiwanie.

Do podstawowych zagadnień związanych z natryskiwaniem zimnym gazem należy wyznaczenie prędkości krytycznej v_{kr} , dla określonego układu: materiał powłokowy-podłoże. Jeżeli prędkość cząstki jest za niska – to ulega ona odbiciu od podłoża nie tworząc powłoki. Przy wyższej prędkości, cząstki zachowują się tak jak w procesie obróbki strumieniowo-ściernej, powodując proces erozji podłoża. Dopiero po przekroczeniu prędkości krytycznej v_{kr} , cząsteczki ulegają odkształceniu plastycznemu, przylegają do podłoża i tworzą powłokę (rys. 3.14).



Rys. 3.14. Wpływ prędkości cząstki na sprawność osadzania, wg [29]

Na proces ten ma również istotny wpływ temperatura, z jaką cząstka uderza w podłoże t_{ud} . Zależność prędkości krytycznej v_{kr} oraz prędkości, przy której zachodzi erozja podłoża v_{er} od temperatury cząstki jest przedstawiona na rysunku 3.15.



Rys. 3.15. Prędkość cząstek v_{kr} i v_{er} w funkcji temperatury cząstki, wg [35]

Poniżej prędkości krytycznej v_{kr} (rys. 3.15) znajduje się obszar, gdzie występuje brak osadzania lub słaba erozja, natomiast powyżej prędkości, przy której zachodzi

erozja v_{er} , następuje silna erozja lub w przypadku miękkich cząstek uderzających w twarde podłoże – brak osadzania. Obszar pomiędzy obiema krzywymi (z wyłączeniem zakresu niskich temperatur oraz możliwości zastosowania kruchych materiałów) określa zakres temperatur i prędkości, przy których zachodzi możliwość natryskiwania powłoki. Zaznaczone optymalne warunki natryskiwania wynikają z takiego zakresu prędkości i temperatury cząstek, które pozwalają na otrzymanie powłoki o najwyższej jakości.

Prędkość czastek podczas natryskiwania jest ściśle związana z ich wielkością. W strumieniu gazów o wysokiej predkości cząstki mniejsze są przyspieszane do znacznie wyższych predkości niż cząstki duże (poza bardzo drobnymi cząstkami, których prędkość ulega spadkowi). Dlatego ilość materiału powłokowego osadzanego na powierzchni może być skorelowana z granulacją zastosowanego proszku. Prędkość krytyczna v_{kr} jest więc prędkością największej cząstki, przy której zachodzi jej związanie z podłożem. Dla większości materiałów występuje optymalny zakres wielkości cząstek, przy którym prędkość uderzenia vud jest znacznie wyższa od prędkości krytycznej vkr. Przy standardowych warunkach natryskiwania (N2, 3,0 MPa, 573 K) maksimum prędkości osiągają cząstki: Al o wielkości 15 µm, Cu o wielkości 6 µm, Ta o wielkości 4 µm [35]. Na rysunku 3.16 przedstawiona jest zależność prędkości uderzenia oraz prędkości krytycznej w funkcji wielkości czastki. Małe cząstki nie tworzą powłoki lub jest ona słabo związana (lewa część wykresu). Optymalny zakres wielkości cząstek to 10-45 µm. Wraz ze wzrostem wielkości ziarna krzywe prędkości uderzenia i prędkości krytycznej prawie się pokrywają, co z kolei prowadzi do obniżenia sprawności osadzania i powstawania powłok o zwiększonej porowatości [29].



Rys. 3.16. Prędkość uderzenia cząstek v_{ud} i prędkość krytyczna v_{kr} w funkcji wielkości cząstek, wg [35]

Proces natryskiwania zimnym gazem oraz otrzymane powłoki mają wielu zalet, do których należą: wysoki współczynnik osadzania, niska zawartość tlenków, wysoka gęstość, wysoka przewodność cieplna i elektryczna, niskie naprężenia własne, minimalne nagrzanie podłoża, zachowanie struktury nanokrystalicznej natryskiwanych nanomateriałów, wysoka twardość w porównaniu do powłok tradycyjnych, stabilność składu fazowego, minimalne maskowanie i wysoka dokładność jego odwzorowania, możliwość otrzymywania gładkich powierzchni oraz mała odległość dyszy od natryskiwanego przedmiotu (mniej niż 10 mm) [33, 34].

3.2.2. BADANIA MIKROSTRUKTURY POWŁOK MIEDZIANYCH

Powłoka do badań została otrzymana za pomocą systemu do natryskiwania zimnym CGT Kinetics 4000, znajdującym się w Politechnice Świętokrzyskiej (rys. 3.17.) Do natryskiwania zastosowano proszek miedziany o granulacji 10-38 μm. Badania mikrostruktury natryskiwanej powłoki oraz jej analizę liniową wykonano za pomocą mikroskopu skaningowego Jeol JSM 5400 i mikrosondy ISIS 300 Oxford (EDS) w Politechnice Świętokrzyskiej.

Widok powierzchni powłoki miedzianej natryskiwanej zimnym gazem pokazany jest na rysunku 3.18. Widoczna jest bardzo duża deformacja plastyczna ziaren. Ich zgniecenie powoduje eliminację lub znaczne zmniejszenie pustych przestrzeni w powłoce, w którą uderzają cząstki powodując obniżenie jej porowatości. Dlatego na powierzchni powłoki natryskiwanej na zimno widoczne są słabo odkształcone i niedostatecznie silnie związane z podłożem ziarna proszku.



Rys. 3.17. Widok stanowiska do natryskiwania zimnym gazem



Rys. 3.18. Widok powierzchni powłoki miedzianej natryskiwanej zimnym gazem

Zagadnienia łączenia się cząstek z podłożem oraz formowania powłoki nie są do końca wyjaśnione [29, 31]. W czasie natryskiwania cząstki pozostają w stanie stałym i posiadają relatywnie niską temperaturę, która nie przekracza temperatury pozwalającej na podwyższenie właściwości plastycznych materiału powłokowego. Dlatego też przyjmuje się, że powłoka powstaje w wyniku lokalnej intensywnej deformacji plastycznej cząstki. Pod wpływem naprężeń wywołanych bardzo silnym uderzeniem, w wyniku wzajemnego oddziaływania cząstki i powierzchni podłoża, następuje przerwanie cienkich powłok tlenkowych [35], co umożliwia kontakt pomiędzy chemicznie czystymi powierzchniami, przy jednoczesnym intensywnym i lokalnym wydzieleniu ciepła spowodowanego zamianą energii kinetycznej w cieplną [31]. Opisany w ten sposób mechanizm wiązania cząstki z podłożem jest podobny do mechanizmu występującego podczas zgrzewania wybuchowego [36-38].

Na rysunku 3.19 przedstawiona jest mikrostruktura powłoki miedzianej natryskanej zimnym gazem. Natryskane ziarna miedzi utworzyły powłokę o bardzo wysokiej gęstości. Odkształcone cząstki silnie przylegają do siebie ze znikomą ilością pasm tlenkowych. Ponieważ natryskana powłoka miedziana posiada niską twardość, różnice pomiędzy poszczególnymi lamelami są bardzo słabo widoczne, ponieważ uległy zatarciu podczas procesu polerowania zgładu (rys. 3.19a). Struktura natryskanej powłoki ujawnia się dopiero w wyniku trawienia. Widoczne są wyraźnie granice pomiędzy silnie odkształconymi i przylegającymi do siebie ziarnami proszku miedzi (rys. 3.19b). Widoczna jest również niewielka ilość bardzo małych porów. Takie połączenie znikomej porowatości powłoki z jednoczesną bardzo niską zawartością tlenu (rys. 3.20) pozwala na osiągnięcie przez natryskane zimnym gazem powłoki miedziane doskonałych właściwości elektrycznych (rys. 3.21).



Rys. 3.19. Powłoka miedziana natryskana zimnym gazem: a) mikrostruktura, b) mikrostruktura po trawieniu



Rys. 3.20. Analiza liniowa powłoki miedzianej natryskiwanej zimnym gazem

3.2.3. ZASTOSOWANIA POWŁOK NATRYSKIWANYCH ZIMNYM GAZEM

Zakres materiałów wykorzystywanych w procesie natryskiwania zimnym gazem obejmuje czyste metale, stopy oraz cermetale. Twarde i kruche materiały mogą być natryskiwane jako kompozyty łącznie z fazą wiążącą stanowiącą matryce. Powłoki można natryskiwać na takie materiały podłoża, które są w stanie wytrzymać agresywne oddziaływanie strumienia cząstek. W przypadku podłoża miękkiego lub kruchego występuje raczej zjawisko jego erozji niż osadzania powłoki. Do najczęściej stosowanych należą powłoki miedziane dzięki bardzo dobremu przewodnictwu cieplnemu oraz doskonałym właściwościom elektrycznym (rys. 3.21).



Rys. 3.21. Przewodność elektryczna powłok miedzianych natryskiwanych: plazmowo, HVOF i zimnym gazem, wg [28]

Pierwsze zastosowania przemysłowe dotyczyły powłok miedzianych na aluminiowych elementach urządzeń elektronicznych, gdzie pozwoliło to na znaczną intensyfikację wymiany ciepła. Ponadto takie powłoki natryskane na aluminium umożliwiają przeprowadzenie operacji lutowania [29-40]. Powłoki niklowe są stosowane jako ochrona przed korozją oraz przed zużyciem. Natryskane zimnym gazem powłoki aluminiowe posiadają doskonałe właściwości antykorozyjne. Tantal jest stosowany na powłoki o wysokiej odporności chemicznej. Ponieważ jest materiałem bardzo drogim, wymagany jest wysoki współczynnik sprawności osadzania proszku. Nowe możliwości aplikacji umożliwiają natryskane zimnym gazem powłoki kompozytowe jak Al-Al₂O₃, Cu-TiO₂, Ni-Cu, WC-Co [29, 39, 41, 42]. Podstawowe zalety powłok natryskanych zimnym gazem tj.: wysoka czystość i doskonałe właściwości fizyczne stwarzają nowe możliwości niekonwencjonalnych zastosowań. Obecnie stosowane materiały i zakres ich wykorzystania są przedstawione w tabeli 3.3.

Zastosowanie	Stosowany materiał	Właściwości powłok natryskanych zimnym gazem		
ochrona przed korozją	cynk, nikiel, brąz	niska porowatość		
wymiana ciepła miedź		niska porowatość, niska zawartość tlenu		
regeneracja, powłoki kompozytowe	aluminium, miedź, stal, nikiel, stopy	niska porowatość, brak zmian fazowych		
podłoże pod lutowanie stopy do lutowania twarde- miękkie i twarde go i miękkiego		wysoka adhezja, niska zawartość tlenu, brak zmian fazowych		
lutowanie miękkie	miedź	niska zawartość tlenu		

Tabela 3.3. Zastosowania, materiały i właściwości powłok natryskanych zimnym gazem, wg [39]

Podsumowanie

W wyniku procesu natryskiwania zimnym gazem następuje duża deformacja plastyczna ziaren miedzi, których zgniecenie powoduje eliminację oraz znaczne zmniejszenie pustych przestrzeni w powłoce. Otrzymana powłoka charakteryzuje się bardzo wysoką gęstością oraz znikomą ilością pasm tlenkowych. Na podstawie zmiany poziomu zawartości pierwiastków w miejscu połączenia miedzianej powłoki z podłożem ze stopu aluminium nie stwierdzono połączenia dyfuzyjnego między podłożem a powłoką.

3.3. STRUKTURA GEOMETRYCZNA POWIERZCHNI I WŁAŚCIWOŚCI TRIBOLOGICZNE PRZECIWZUŻYCIOWYCH POWŁOK ELEKTROISKROWYCH

Norbert Radek, Zdzisław Wrzałka, Jurji Szalapko, Jozef Bronček

Geneza obróbki wyładowaniami elektrycznymi (*electrical discharge machining* – EDM) sięga 1770 roku, kiedy to angielski naukowiec Joseph Priestly odkrył erozyjny efekt wyładowań elektrycznych. W latach 30. XX wieku wykonane zostały pierwsze próby obróbki metali i diamentów wyładowaniami elektrycznymi. Erozja była spowodowana przez nieregularne wyładowania łukowe, występujące w powietrzu pomiędzy elektrodą i materiałem obrabianym, które były podłączone do źródła zasilania prądem stałym. Te procesy nie były zbyt precyzyjne głównie z powodu przegrzania obszaru próbki i zostały zdefiniowane jako "obróbka łukowa" lub "obróbka elektroiskrowa".

Pionierskie prace dotyczące obróbki elektroiskrowej zapoczątkowane zostały w 1943 roku przez dwoje radzieckich naukowców (B.R. Łazarenko i N.I. Łazarenko) na Uniwersytecie Moskiewskim [43].

W latach 50. XX wieku został wprowadzony obwód RC (opornik-kondensator), który zapewnił pełną kontrolę czasu trwania impulsu, jak również prostą serwokontrolę obwodu, w celu automatycznego znajdywania i utrzymywania określonej szczeliny pomiędzy elektrodą (narzędziem), a przedmiotem obrabianym. Obwód RC był powszechnie używany w latach 50., a później służył jako model w sukcesywnym rozwoju technologii obróbki elektroiskrowej. Mniej więcej w tym samym czasie trzej amerykańscy naukowcy przedstawili pomysł używania wyładowań elektrycznych do regeneracji gwintowników i wierteł oraz zaworów hydraulicznych. Prace amerykań-skich uczonych stały się podstawą do konstrukcji urządzenia do obróbki elektroiskrowej z lampą próżniową i serwo-układem elektronicznym [44]. Zadaniem serwo-układu było automatyczne ustalanie odpowiedniego odstępu elektrody roboczej (ER) od przedmiotu obrabianego (bez kontaktu elektrody z przedmiotem obrabianym). Jednak dopiero w latach 80. nastąpił duży postęp w poprawie sprawności obróbki elektroiskrowej.

Proces obróbki elektroiskrowej jest możliwy dla wszystkich materiałów, które są przewodnikami prądu, bez względu na ich twardość, kształt lub wytrzymałość [45].

Współcześnie stosowane są różne odmiany obróbki elektroiskrowej spełniające standardy wytwarzania powłok, a także kształtowania mikrogeometrii powierzchni [46-48].

Warstwa wierzchnia, ukonstytuowana w rezultacie obróbki elektroiskrowej posiada założone cechy, zarówno w aspekcie struktury wewnętrznej, jak również struktury geometrycznej powierzchni (SGP).

W pracy przedstawiono spostrzeżenia dotyczące technologii wytwarzania i badania powłok metodą elektroiskrową. Wymieniona technologia jest przedmiotem systematycznych badań na Politechnice Świętokrzyskiej w Kielcach, gdzie zgromadzono niezbędne urządzenia do wytwarzania i badania powłok nanoszonych elektroiskrowo.

3.3.1. MATERIAŁY I URZĄDZENIA STOSOWANE W BADANIACH

Przedmiotem badań były powłoki nakładane elektrodami WC-Co-Al₂O₃ (85% WC, 10% Co, 5% Al₂O₃) oraz WC-Co-Al₂O₃3TiO₂ (85% WC, 10% Co, 5% Al₂O₃3TiO₂) o przekroju 3x4 mm (anody) metodą elektroiskrową na próbki wykonane ze stali C45 (katoda).

Do nanoszenia powłok elektroiskrowych użyto urządzenie produkcji ukraińskiej, model EIL-8A (rys. 3.22). Opierając się na doświadczeniach własnych oraz zaleceniach producenta urządzenia przyjęto następujące parametry nanoszenia powłok elektroiskrowych:

- napięcie U = 230 V,
- pojemność kondensatorów $C = 150 \mu F$,
- natężenie prądu I = 2,4 A.



Rys. 3.22. Urządzenie do nanoszenia powłok elektroiskrowych EIL-8A

3.3.2. WYNIKI BADAŃ

3.3.2.1. Obserwacje mikrostruktury

Analizie mikrostruktury poddano powłoki WC-Co-Al₂O₃ oraz WC-Co-Al₂O₃3TiO₂. Do badań mikrostruktury wykorzystano elektronowy mikroskop skaningowy Joel typ JSM-5400.

Na przykładowej fotografii (rys. 3.23) przedstawiono widok mikrostruktury powłoki WC-Co-Al₂O₃ stopowanej elektroiskrowo. Na podstawie otrzymanych wyników badań stwierdzono, że grubość uzyskanych warstw wyniosła od 60-70 μ m, natomiast zasięg strefy wpływu ciepła (SWC) w głąb materiału podłoża wyniósł ok. 30-40 μ m. Na fotografiach mikrostruktur widoczna jest wyraźna granica pomiędzy powłoką a podłożem. Można zaobserwować niekorzystne zjawiska w postaci porów i mikropęknięć powłoki.



Rys. 3.23. Mikrostruktura powłoki WC-Co-Al₂O₃

3.3.2.2. Badania tribologiczne

Badania oporów tarcia (tarcie technicznie suche) przeprowadzono na testerze tribologicznym T-01M typu trzpień-tarcza. Jako próbki stosowano pierścienie ze stali węglowej wyższej jakości C45, na które naniesiono elektroiskrowo powłoki WC-Co-Al₂O₃ i WC-Co-Al₂O₃3TiO₂. Przeciwpróbką była kulka o średnicy ¢6,3 mm wykonana ze stali 100Cr6.

Badania na testerze przeprowadzono przy następujących parametrach tarcia:

- prędkość liniowa V = 0.8 m/s,
- czas próby t = 3600 s,
- zakres zmian obciążenia Q = 4,9 N; 9,8 N; 14,7 N.

Wyniki badań przedstawiono na wykresach (rys. 3.24 i 3.25), które ilustrują przebiegi zmian wartości współczynnika tarcia w funkcji czasu próby przy obciążeniu 4,9 N.



Rys. 3.24. Zależność współczynnika tarcia od czasu (powłoka WC-Co-Al₂O₃)



Rys. 3.25. Zależność współczynnika tarcia od czasu (powłoka WC-Co-Al₂O₃3TiO₂)

Podczas tarcia technicznie suchego badanych powłok nastąpiło przekształcenie technologicznej warstwy powierzchniowej (TWP) w eksploatacyjną warstwę powierzchniową (EWP). Efekt ten nastąpił głównie na skutek nacisków i prędkości ślizgania oraz oddziaływania atmosfery otoczenia bliskiego z badaną powierzchnią. Obserwowano stabilizację stanu przeciwzużyciowej warstwy powierzchniowej (PWP).

Na przebiegu (rys. 3.24) można zaobserwować, że stabilizacja współczynnika tarcia następuje po upływie około 1600 sekund, a wartość jego oscyluje na poziomie 0,44-0,47.

Dla powłoki WC-Co-Al₂O₃3TiO₂ (rys. 3.25) współczynnik tarcia stabilizuje się po upływie około 2600 sekund, a jego wartość wynosi 0,58-0,59.

3.3.2.3. Pomiary mikrogeometrii

Pomiary chropowatości przeprowadzono w Laboratorium Pomiarów Wielkości Geometrycznych Politechniki Świętokrzyskiej za pomocą przyrządu topo L120 przy wykorzystaniu programu PROFILOMETR.

Pomiary chropowatości powłok WC-Co-Al₂O₃ i WC-Co-Al₂O₃3TiO₂ wykonano w dwóch prostopadłych do siebie kierunkach. Pierwszy pomiar był wykonany zgodnie z ruchem przemieszczania się elektrody, natomiast drugi pomiar był prostopadły do ściegów skanujących. Z dwóch pomiarów obliczono wartość średnią parametru Ra dla danej powłoki. Powłoki WC-Co-Al₂O₃ posiadały chropowatość Ra = 6,16-07,79 µm, natomiast w przypadku powłok WC-Co-Al₂O₃3TiO₂ parametr Ra = 4,18-4,58 µm. Próbki ze stali C45, na które nanoszono powłoki miały chropowatość Ra = 0,38-0,41 µm. Przykładowe protokoły pomiarów parametrów mikrogeometrii badanych próbek przedstawiono na rysunkach 3.26 i 3.27.



Rys. 3.26. Przykładowy protokół pomiarów parametrów mikrogeometrii dla powłoki WC-Co- Al_2O_3



Rys. 3.27. Przykładowy protokół pomiarów parametrów mikrogeometrii dla powłoki WC-Co-Al₂O₃3TiO₂

3.3.2.4. Pomiary mikrotwardości

Pomiary mikrotwardości wykonano metodą Vickersa, stosując obciążenie 40 G. Odciski penetratorem wykonano na zgładach prostopadłych w trzech strefach: w powłoce (białej trudno trawiącej się, jednorodnej), w strefie wpływu ciepła (SWC), jak również w materiale rodzimym. Wyniki badań mikrotwardości przedstawiono na wykresie (rys. 3.28).



Rys. 3.28. Wyniki pomiarów mikrotwardości powłok

Zastosowanie obróbki elektroiskrowej spowodowało zmiany mikrotwardości w obrabianym materiale. Mikrotwardość materiału podłoża po obróbce elektroiskrowej wynosiła średnio około 141 HV_{0,04} (taką samą wartość mikrotwardości miał materiał w stanie wyjściowym). Nakładając obróbką elektroiskrową powłoki WC-Co-Al₂O₃ oraz WC-Co-Al₂O₃3TiO₂ uzyskano znaczny wzrost mikrotwardości w stosunku do mikrotwardości materiału podłoża. Powłoka WC-Co-Al₂O₃ posiadała średnią mikrotwardość 843 HV_{0,04} (nastąpił wzrost mikrotwardości średnio o 498% w stosunku do mikrotwardości materiału podłoża), a powłoka WC-Co-Al₂O₃3TiO₂ około 851 HV_{0,04} (nastąpił wzrost mikrotwardości średnio o 504%

w stosunku do mikrotwardości materiału podłoża). Mikrotwardość SWC po obróbce elektroiskrowej wzrosła o 168% (powłoka WC-Co-Al₂O₃) i o 179% (powłoka WC-Co-Al₂O₃3TiO₂) w stosunku do mikrotwardości materiału podłoża. Większa wartość mikrotwardości w SWC powłoki WC-Co-Al₂O₃3TiO₂ w stosunku do powłoki WC-Co-Al₂O₃ może być spowodowana powstaniem w niej węglików tytanu. Ta tematyka będzie przedmiotem dalszych badań.

3.3.2.5. Pomiary przyczepności

Pomiary przyczepności powłok WC-Co-Al₂O₃ oraz WC-Co-Al₂O₃3TiO₂ wykonano metodą zarysowania (ang. *scratch test*). Do pomiarów użyto przyrządu typu REVETEST produkcji szwajcarskiej firmy CSEM. Pomiary przeprowadzono przy następujących parametrach testu zarysowania: szybkość wzrostu obciążenia – 103,2 N/min; prędkość przesuwu stolika z próbką – 9,77 mm/min; długość rysy – 9,5 mm; stożek diamentowy Rockwella o promieniu zaokrąglenia – 200 µm.

Test zarysowania polegał na wykonaniu rysy za pomocą odpowiednio dobranego penetratora (w tym przypadku stożek diamentowy – Rockwella) przy stopniowym wzroście siły normalnej (obciążającej ten penetrator) z jednoczesnym pomiarem siły oporu stawianego przez materiał (siły stycznej) i rejestracji sygnałów emisji akustycznej informujących o powstawaniu uszkodzeń warstwy w postaci pęknięć lub złuszczeń warstwy. Najmniejsza siła normalna, powodująca utratę adhezji powłoki z podłożem, określana jest mianem siły krytycznej i jest przyjmowana za miarę tej adhezji.

Do oceny wartości siły krytycznej służy zapis zmian sygnałów emisji akustycznej i siły stycznej oraz obserwacje mikroskopowe (mikroskop optyczny wbudowany w aparat REVETEST). W przeprowadzonych badaniach wartości sił krytycznych oceniono na podstawie obserwacji mikroskopowych powstałych rys po przejściu penetratora, które odnoszono do przebiegów sygnałów emisji akustycznej. Wyniki badań przyczepności przedstawiono w tabeli 3.4.

	Sił	a krytyczna	Wartość średnia [N]	
Powłoka	Ν	umer pomia		
	1	2	3	
WC-Co-Al ₂ O ₃	7,42	6,67	4,89	6,33
WC-Co-Al ₂ O ₃ 3TiO ₂	5,46	7,92	6,54	6,64

Tabela 3.4. Wyniki pomiarów przyczepności powłok

Powłoki elektroiskrowe posiadały porównywalną przyczepność. Średnia wartość (z trzech pomiarów) siły krytycznej powłoki WC-Co-Al₂O₃ wyniosła 6,33 N. Powłoka WC-Co-Al₂O₃3TiO₂ posiadała średnią wartość siły krytycznej (z trzech pomiarów) na poziomie 6,64 N. Większą przyczepność powłok elektroiskrowych można uzyskać poprzez ich obróbkę laserową. Jednak szczegółowe ustalenia dotyczące tego problemu będą realizowane w kolejnych etapach badań.

Podsumowanie

W wyniku przeprowadzonych badań można wysunąć następujące wnioski:

- Analizując mikrostrukturę stwierdzono, że grubość badanych powłok wyniosła od 60-70 μm, natomiast zasięg strefy wpływu ciepła w głąb materiału podłoża wyniósł ok. 30-40 μm. Ponadto powłoki posiadały mikropęknięcia oraz pory.
- Powłoki WC-Co-Al₂O₃ i WC-Co-Al₂O₃3TiO₂ naniesione elektroiskrowo charakteryzowały się znacznym wzrostem chropowatości Ra w stosunku do chropowatości materiału podłoża. Powłoki WC-Co-Al₂O₃ posiadały chropowatość Ra = 6,16-7,79 µm, natomiast chropowatość powłok WC-Co-Al₂O₃3TiO₂ wynosiła Ra = 4,18-4,58 µm.
- 3. Współczynniki tarcia w obydwu przypadkach naniesionych powłok elektroiskrowych mają zbliżone wartości.
- 4. Zastosowanie obróbki elektroiskrowej wpłynęło korzystnie na zmiany mikrotwardości w obrabianym materiale.
- 5. Przyczepność powłok WC-Co-Al₂O₃ i WC-Co-Al₂O₃3TiO₂ jest porównywalna.

3.4. WYTWARZANIE SEGMENTÓW METALICZNO-DIAMENTOWYCH Z ZASTOSOWANIEM METODY GAZODETONACYJNEJ

Joanna Borowiecka-Jamrozek

Spieki metaliczno-diamentowe to kompozytowe materiały narzędziowe, w których w metalicznej osnowie rozmieszczone są cząstki diamentów. Produkcja tego typu materiałów możliwa jest tylko dzięki zastosowaniu technologii metalurgii proszków [49].

Na rysunku 3.29 przedstawiono przykładowo wybrany typowy przełom kompozytu metaliczno-diamentowego.

Proces wytwarzania spieków metaliczno-diamentowych polega na wymieszaniu proszku stanowiącego metaliczną osnowę z proszkiem diamentowym, prasowaniu na gorąco bądź prasowaniu kształtek i następnym ich spiekaniu. W wyniku tych operacji otrzymujemy element roboczy, popularnie nazywany **segmentem meta-***liczno-diamentowym*.

Segmenty lutuje się do stalowych tarcz i stanowią one elementy tnące pił tarczowych służących do cięcia kamienia naturalnego i materiałów budowlanych.



Rys. 3.29. Przełom kompozytu metaliczno-diamentowego

Segmenty równomiernie rozmieszczone na tarczy, stanowiące elementy robocze pił to nic innego, jak spieki kobaltu i diamentu [50].

W niektórych zastosowaniach narzędzi metaliczno-diamentowych, w których istotne znaczenie ma jakość przecinanej powierzchni, stosowane są trójwarstwowe segmenty typu *sandwich*. Poszczególne warstwy, z których składają się takie segmenty różnią się pod względem odporności na ścieranie. Warstwy wewnętrzne charakteryzują się niższą odpornością na ścieranie od warstw zewnętrznych, po to, aby podczas pracy piły wystąpiło siodłowe zużycie roboczej powierzchni narzędzia, co sprawia, że piła nie zbacza z wyznaczonej płaszczyzny cięcia.

W przypadku segmentów jednorodnych dochodzi do wyoblenia roboczej powierzchni segmentu, co utrudnia prawidłowe prowadzenie piły w rzazie. Strukturę segmentów *sandwich* kształtuje się podczas operacji prasowania na zimno. Produkcja jest szczególnie kłopotliwa technicznie w przypadku wąskich segmentów stosowanych do pił o średnicach mniejszych od 500 mm, gdyż wymaga zastosowania pras hydraulicznych wyposażonych w podajniki objętościowe umożliwiające idealnie równomierne wypełnienie matrycy proszkiem i poddanie mieszanki proszku metalicznej osnowy oraz diamentu wstępnemu procesowi granulacji, co podnosi koszty produkcji [51].

Biorąc pod uwagę trudności produkcyjne segmentów *Sandwich*, w prezentowanej pracy zaproponowano alternatywną metodę ich wytwarzania poprzez: nałożenie na segmenty jednorodne powłok WC-12%Co i WC-17%Co metodą gazodetonacyjną [52].



Rys. 3.30. Schemat budowy segmentu typu sandwich, siodłowy kształt powierzchni roboczej

3.4.1. METODYKA BADAŃ

Do badań zastosowano spieki otrzymane z proszku kobaltu z gatunku SMS (Umicore, Belgia) o średniej wielkości cząstek wynoszącej 1 µm (rys. 3.31).

Wielkość cząstek zmierzono przy użyciu aparatu Fishera. Próbki do badań wykonano metodą prasowania na gorąco w grafitowej matrycy. Parametry procesu wytwarzania spieków były następujące: temperatura 850°C, ciśnienie 35 MPa i czas 2 minuty.

Powłoki natryskiwano przy pomocy bezzaworowego urządzenia Perun S w Spółce Surface Advance Technology w Warszawie. Przed nałożeniem powłoki, powierzchnia każdej próbki została starannie odtłuszczona (acetonem) i poddana obróbce strumieniowo-ściernej przy użyciu elektrokorundu *EB 14*.

Przeprowadzono następujące badania uzyskanych powłok: obserwację mikrostruktury, analizę punktową, liniową za pomocą mikroskopu skaningowego Jeol JSM 5400 wyposażonego w spektrometr rentgenowski (EDS) ISIS 300, analizę składu fazowego przy pomocy dyfraktometru rentgenowskiego D-8 Advance firmy Broker, pomiar mikrotwardości, badanie odporności powłok na zużycie ścierne z wykorzystaniem Testera T-07.



Rys. 3. 31. Proszek kobaltu SMS

3.4.2. WYNIKI BADAŃ

Mikrostrukturę uzyskanych powłok i wyniki mikroanalizy przedstawiono na rysunku 3.32.

Mikrostruktura natryskanych powłok posiada budowę warstwową powstałą w wyniku silnego odkształcenia cząstek proszku podczas jego nanoszenia. Warstwy różnią się bardzo wyraźnie pod względem zawartości tlenu, co dowodzą wyniki przeprowadzonych analiz: punktowej i liniowej.



Rys. 3.32. Mikrostruktura powłoki: a) WC-12%Co, b) WC-17%Co



Rys. 3.33. Analiza liniowa powłok: a) WC-12%Co, b) WC-17%Co



Rys. 3.34. Analiza punktowa powłoki WC-12%Co: 1 – ciemny składnik strukturalny, 2 – jasny składnik strukturalny



Rys. 3.35. Analiza punktowa powłoki WC-17%Co: 1 – ciemny składnik strukturalny, 2 – jasny składnik strukturalny

Rentgenowska analiza fazowa ujawniła istotne różnice składu fazy węglikowej w powłokach. Powłoka WC-12%Co zawierała węglik WC oraz nieznaczną ilość węglika W₂C. Natomiast powłoka WC-17%Co węglik WC, W₂C, jego udział znacznie wzrósł w powłoce, w której ujawniono ponadto obecność węglika (W,Co)₆C.



Rys. 3.36. Dyfraktogram powłoki: a) WC-12%Co, b) WC-17%Co

Zmiana składu fazy węglikowej mogła nastąpić w wyniku częściowego wypalenia węgla podczas detonacyjnego nanoszenia powłoki, czemu sprzyjała porowata struktura cząstek proszku *Diamalloy 04152*, umożliwiająca dostęp gazów utleniających do ich wnętrza.

Niekorzystnym zjawiskiem może być utworzenie złożonego węglika typu M_6C , który zmniejszając zawartość kobaltowej fazy wiążącej może się przyczynić do obniżenia właściwości wytrzymałościowych i plastycznych materiału powłoki.

Powłoka WC-12% Co charakteryzuje się wyraźnie wyższą twardością niż powłoka WC-17% Co. Brak widocznych pęknięć, w narożach odcisków Vickersa, świadczy o zadowalającej plastyczności powłok, a brak pęknięć i rozwarstwień w pobliżu odcisków wykonanych na granicy powłoki z podłożem – o ich dobrej przyczepności do podłoża, którego przypowierzchniowa warstwa została silnie umocniona przez zgniot wywołany kolizjami cząstek proszku WC-Co z powierzchnią spieku.



Rys. 3.37. Zależność mikrotwardości powłoki od odległości od powierzchni
Na podstawie przeprowadzonych badań odporności powłok na zużycie ścierne, z wykorzystaniem testera T-07, można stwierdzić, że powłoka WC-12%Co charakteryzuje się bardzo wysoką odpornością na zużycie, wyraźnie większą niż powłoka WC-17%Co. Przypuszcza się, że przyczyną prawie dwukrotnego przyspieszenia procesu zużycia powłoki WC-17%Co w porównaniu z WC-12%Co może być zmniejszenie udziału węglika WC kosztem W_2C i (W,Co)₆C.



Rys. 3.38. Ślady wytarcia po pomiarze odporności na zużycie ścierne: a) powłoka WC-12%Co, b) powłoka WC-12%Co (pomiar niebrany pod uwagę), c) powłoka WC-17%Co, d) powłoka WC-17%Co (pomiar niebrany pod uwagę)

Podsumowanie

Na podstawie badań doświadczalnych stwierdzono, że metodą gazodetonacyjną można nanosić powłoki WC-Co o wysokiej twardości, zróżnicowanym składzie chemicznym i fazowym.

Powłoka utworzona z proszku o składzie WC-12%Co charakteryzuje się wyższą twardością i ponad dwukrotnie wyższą odpornością na zużycie ścierne niż powłoka uzyskana z proszku o składzie WC-17%Co. Niezależnie od rodzaju proszku użytego do natryskiwania, utworzone powłoki charakteryzują się bardzo dobrą przyczepnością do kobaltowego podłoża, którego wierzchnia warstwa, o grubości kilkudziesięciu mikrometrów, uległa wyraźnemu umocnieniu przez zgniot.

W warunkach nanoszenia powłok metodą gazodetonacyjną, temperatura materiału podłoża nie przekracza 150°C i praktycznie nie wpływa na właściwości kryształów diamentu. Należy wnioskować, że metodę tę można stosować do zwiększenia odporności bocznych powierzchni segmentów na zużycie ścierne. Nałożenie cienkich powłok WC-Co na boczne powierzchnie jednorodnych segmentów metaliczno-diamentowych umożliwi równomierne, poprzeczne zużycie eksploatowanej piły i może stanowić alternatywny sposób wytwarzania segmentów typu *sandwich*. Przeprowadzono tylko ocenę jakościową, nie podjęto próby oszacowania eksploatacyjnej wydajności testowanego narzędzia. Miarodajne badania trwałości eksploatacyjnej narzędzi metaliczno-diamentowych mają charakter statystyczny i wymagają długotrwałych, bardzo kosztownych testów. Dlatego w niniejszej pracy poprzestano na ocenie jakościowej, piła zużywała się z szybkością typową dla cięcia płyt z piaskowców.

3.5. WYBRANE WŁAŚCIWOŚCI POWIERZCHNI MATERIAŁÓW JUBILERSKICH PO POLEROWANIU

Stanisław Zaborski, Stanisław J. Skrzypek, Adam Sudzik, Wiktoria Ratuszek, Krzysztof Chruściel

Polerowanie elektrochemiczne (jako sposób obróbki wykończającej) znane było już przed II wojną światową. Jego zastosowanie ograniczało się głównie do nabłyszczania wyrobów z metali kolorowych i przedmiotów galanteryjnych.

Zarówno w technologiach przemysłowych, jak i w warunkach rzemieślniczych koszty polerowania mechanicznego obejmują ponad 50% wszystkich kosztów obróbki wykończeniowej przedmiotu, dlatego polerowanie elektrochemiczne jest coraz częściej stosowane jako metoda pozwalająca wydatnie zmniejszyć te koszty.

W przemyśle maszynowym zastosowanie polerowania elektrochemicznego ma miejsce podczas obróbki metali sprawiających duże trudności w uzyskaniu zadowalających efektów (stan warstwy wierzchniej). Do tych materiałów należą głównie metale lekkie, jak: aluminium, tytan i ich stopy, niektóre stopy metali kolorowych, niektóre gatunki stali, np. stale nierdzewne, kwasoodporne, jak również metale szlachetne.

Przy produkcji wyrobów jubilerskich wykonywanych z metali szlachetnych jedną z najważniejszych operacji jest wykończenie powierzchni. W ostatnich latach, wraz ze zmieniającą się modą, popularne staje się matowanie powierzchni. Przeprowadzane jest ono bądź w sposób klasyczny za pomocą specjalnych rylców grawerskich [53, 54, 59, 60], bądź poprzez matowanie mechaniczne szczotkami drucianymi, matówkami z włókniny ściernej lub poprzez obróbkę strumieniowo-ścierną (piaskowanie). Spotykane są też różne odmiany szlifowania pozostawiające wyraźną kierunkową strukturę rys na powierzchni. Wyroby srebrne często podlegają barwieniu chemicznemu, głównie w odcieniach szaro-czarnych imitujących naturalną patynę. Również ostatnio stosowane jest szeroko pokrywanie powierzchni srebra barwnymi polimerami za pomocą elektroforezy. Nadal jednak podstawową metodą wykończania powierzchni jest **polerowanie**. Wśród wyrobów srebrnych, jak i złotych biżuteria polerowana stanowi większość na rynku jubilerskim.

3.5.1. MATERIAŁY STOSOWANE W JUBILERSTWIE

Srebro (Ag) to pierwiastek chemiczny z grupy metali przejściowych w układzie okresowym pierwiastków. Srebro jest ciągliwym i kowalnym jednowartościowym metalem. Posiada największą ze wszystkich metali przewodność elektryczną, największą przewodność cieplną, najjaśniejszą barwę i największy współczynnik odbicia światła. Srebro posiada także najmniejszą rezystancję kontaktową spośród wszystkich metali. Halogenki srebra są czułe na światło i ulegają pod jego wpływem powolnemu rozkładowi. Zjawisko to stało się podstawą fotografii [63]. Związki srebra są toksyczne dla bakterii, wirusów, glonów i grzybów. Właściwości katalityczne srebra powodują, że znajduje ono zastosowanie jako katalizator w reakcjach utleniania.

Praktyczne zastosowanie mają głównie stopy srebra z miedzią. Metal czysty, ze względu na swoją dużą plastyczność i bardzo małą twardość używany jest w wyjątkowych, uzasadnionych technologicznie przypadkach [54, 60]. Obecnie najczęściej stosowanym stopem srebra jest stop próby 0,925 zawierający 92,5% srebra i 7,5% miedzi. W okresie międzywojennym, aż do lat 80. XX wieku dużą popularnością cieszył się stop próby 0,800 (zawierający 80% Ag) służący głównie do produkcji sztućców i naczyń stołowych. Na rysunku 3.39 pokazano srebro rodzime i sztabkę srebra próby 0,999, a na rysunku 3.40 przedstawiono układ równowagi Ag-Cu [58].



Rys. 3.39. Srebro rodzime i sztabka bankowa

Rys. 3.40. Układ równowagi Ag-Cu

Złoto (Au) jest kowalne, giętkie, doskonale ciągliwe. Jest bardzo dobrym przewodnikiem ciepła i elektryczności. Złoto jest odporne na działanie czynników atmosferycznych i prawie wszystkich kwasów. Rozpuszcza się: w wodzie królewskiej (1 część kwasu azotowego i 3 części kwasu solnego), w mieszaninie kwasu azotowego i siarkowego, w kwasie selenowym, w rtęci, tworząc tzw. amalgamat, w kwasie solnym w obecności ozonu, w cyjankach tworząc cyjanek złota.

Złoto jako jeden z nielicznych metali występujący w przyrodzie w stanie rodzimym znany jest ludziom od czasów starożytnych. Na rysunku 3.41 pokazano złoto rodzime oraz sztabki złota próby 0,9999. Stanowiło ono podstawę systemów monetarnych. Obecnie największe zastosowanie złoto znajduje w elektronice oraz w niewielkim zakresie w medycynie, stomatologii, oraz w technikach dekoracyjnych. Najbardziej znanym i jednocześnie jednym z największych użytkowników złota jest przemysł jubilerski. Na przestrzeni wieków stosowano stopy złota o różnym składzie. Obecnie zawartość złota w stopach regulowana jest Prawem Probierczym. Najczęściej używane są stopy złota o próbach 0,750 – zawierający 75% czystego Au oraz 0,585 – zawierający 58,5% Au. Dodatkowo w skład stopów złota wchodzą takie metale jak: srebro, miedź, nikiel, pallad, cynk, krzem, żelazo. Różny dobór składników stopowych pozwala na osiąganie bardzo szerokiej gamy kolorów, począwszy od różnych odcieni żółci, poprzez złoto czerwone, zielone aż do białego. Przykładowe składy różnych stopów złota podano w tabeli 3.5.



Rys. 3.41. Złoto rodzime i sztabki czystego złota próby 0,9999

Złoto	Srebro	Miedź	Inne	Kolor
75	4	21	_	czerwony
75	15	10	_	żółty
75	7	_	Pd-14, Ni-4	biały
75	_	3,5	Ni-16,5, Zn-5	biały
58,3	14,6	27,1		czerwony
58,3	3,25	37,5	Ni-2,75	różowy
58,3	25	16,7	_	żółty
58,3	23,7	_	Pd-18	biały
58,3	-	23,5	Ni-12,2, Zn-6	biały

Tabela 3.5. Przykładowe stopy złota używane w jubilerstwie

3.5.2. PROCESY TECHNOLOGICZNE WPŁYWAJĄCE NA STAN POWIERZCHNI

Podczas obróbki wyrób jubilerski poddawany jest wielokrotnemu oddziaływaniu wysokich temperatur. Wynoszą one około 600-800°C lub więcej, w zależności od rodzaju użytego lutu oraz występującej często nierównomierności nagrzewania niektórych partii wyrobu, w których temperatura zbliża się do temperatur topnienia materiału. W procesie lutowania używane są topniki oparte najczęściej na czteroboranie sodowym. Zawierają one czasem również inne związki boranowe, zawiązki fluoru, alkohole itp. Szkliwo wytworzone poprzez przetopienie topników usuwane jest następnie poprzez wytrawianie. Jako roztwory trawiące używane są roztwory kwasów. Tradycyjną kąpielą trawiącą jest 5-10% roztwór wodny H₂SO₄. Używane są również roztwory kwasów organicznych oraz kwasu ortofosforowego.

W wyniku opisanych oddziaływań powierzchnia wyrobu pokryta jest warstwami o składzie chemicznym znacznie różniącym się od materiału podstawowego. Na rysunku 3.42 przedstawiono schematycznie układ warstw o odmiennym składzie. Dla badanego stopu srebra próby 0,925 poddanego wyżarzaniu i trawieniu w roztworze H₂SO₄ warstwa 1 składa się z ponad 98% srebra. Ilość ta nieznacznie zmienia się w zależności od intensywności wytrawienia. Warstwa 2 zawiera około 10% tlenku miedzi i około 90% srebra, oraz śladowe ilości siarczków miedzi i srebra i innych związków powstałych podczas obróbki cieplnej i reakcji z topnikami oraz gazami palnymi. Strefa 3 jest materiałem podstawowym wyrobu.



Rys. 3.42. Warstwy o różnym składzie na powierzchni metalu szlachetnego

3.5.3. METODY POLEROWANIA WYROBÓW JUBILERSKICH

Obróbka wykończeniowa wyrobów jubilerskich polega na usunięciu powstałych w wyniku oddziaływania ciepła i kapieli trawiacych warstw o odmiennym kolorze i nadaniu przedmiotowi wymaganego połysku. Zadanie to jest realizowane poprzez wstępną obróbkę ścierną za pomocą papierów ściernych, tarcz ściernych itp. Następnie wyrób polerowany jest za pomocą szczotek wykonanych z włosia, tarcz płóciennych, filcowych, bawełnianych i podobnych. Do polerowania używane są różnego rodzaju pasty polerskie, począwszy od past o silnych właściwościach ściernych, do coraz delikatniejszych zapewniających uzyskanie połysku. Najcześciej używane są pasty na osnowie ziemi okrzemkowej (trypla) do polerowanie wstępnego za pomocą szczotek oraz pasty zawierające tlenek chromu (zieleń polerska) lub tlenek żelaza (róż polerowniczy) i innych [53, 54, 57, 60]. Usuwanie warstwy powierzchniowej o odmiennym kolorze jest bardzo praco- i czasochłonne. Może również spowodować uszkodzenia przedmiotów, zwłaszcza filigranowych, zaokrąglenia ostrych krawędzi lub zatarcie faktury powierzchni. Cały proces polerowania powoduje również straty metalu szlachetnego, dochodzące nawet do kilku procent masy wyrobu. Jego odzysk z polerowin jest uciażliwy i dość kosztowny.

Srebrne wyroby masowe zazwyczaj polerowane są mechanicznie, bezpośrednio po wytrawienu, w różnego rodzaju bębnach polerskich, polerkach wibracyjnych lub magnetycznych. Najczęściej używane są kształtki stalowe i różnego rodzaju płyny obróbkowe. Podczas takiego polerowania powierzchnia wyrobu zostaje wybłyszczona i utwardzona poprzez zgniot, co powoduje większą trwałość wypolerowanej powierzchni. Straty metalu szlachetnego są minimalne. Największą wadą tych metod jest ścieranie się podczas użytkowania warstewki prawie czystego metalu z powierzchni i odsłonięcie warstwy nieusuniętych tlenków, która zaczyna być widoczna na wyrobie w postaci ciemnych plam.

Kolejną metodą polerowania jest polerowanie elektrochemiczne. Proces polerowania elektrochemicznego polega na wykorzystaniu zjawiska elektrolizy i towarzyszących mu procesów elektrodowych.

Według przyjętych hipotez proces polerowania, czyli usunięcia mikronierówności i wybłyszczenia powierzchni, związany jest z warstwą pasywną, która nie dopuszcza do intensywnie trawiącego działania elektrolitu. Pomiędzy elektrolitem a warstwą pasywną znajduje się obszar znacznego stężenia produktów rozpuszczania metalu, składników elektrolitu i jonów metalu – zwany warstwą lepką. W porównaniu z elektrolitem ma ona znacznie większy opór elektryczny i dużą lepkość. Właśnie jej obecność umożliwia wygładzenie powierzchni, powodując większą prędkość roztwarzania wierzchołków mikronierówności.

Elektrolity do polerowania elektrochemicznego metali szlachetnych powinny zawierać w swoim składzie związki umożliwiające rozpuszczanie tych metali. Najskuteczniejszymi związkami, stosowanymi zarówno w kąpielach galwanicznych, jak i elektrolitach do polerowania elektrochemicznego, są cyjanki. Elektrolity zawierające związki cyjankowe ulegają dość szybkiemu rozkładowi zarówno pod wpływem zużycia, jak i upływu czasu. W związku z tym wymagają stałej kontroli składu chemicznego, zwłaszcza ilości wolnego cyjanku i uzupełniania składników. Wraz ze zmianą składu chemicznego zmieniają się właściwości elektrolitu, co powoduje zastosowanie zmiennej intensywności mieszania, jak również innych parametrów prądowych. Zapewnienie wymaganych parametrów pracy elektrolitu i utrzymanie właściwego składu chemicznego jest kłopotliwe, zwłaszcza w zakładach rzemieślniczych i firmach niedysponujących zapleczem laboratoryjnym. Również skład elektrolitu musi być dobrany odpowiednio do składu stopu polerowanego, różny dla różnej próby srebra [55, 56].

Również w przypadku polerowania elektrochemicznego złota największą skuteczność wykazują elektrolity zawierające cyjanki. W ostatnich latach elektrolity zawierające cyjanki nie są praktycznie używane przez małe i średnie zakłady jubilerskie. Głównym powodem zaniechania ich używania, oprócz wymienionych trudności technologicznych, jest bardzo wysoka toksyczność wchodzącego w ich skład cyjanku.

Elektrolity cyjankowe do polerowania elektrochemicznego stopów złota zostały zastąpione przez kąpiele bezcyjankowe. Najczęściej używa się roztwory, których głównym składnikiem jest tiomocznik. Popularnie stosowany jest elektrolit o następującym składzie:

_	tiomocznik	90 g
_	kwas siarkowy	50 ml
_	woda	do 1 l

Polerowanie przeprowadza się w elektrolicie ogrzanym do temperatury 70°C i napięciu około 6 V. Zasadniczą wadą tej metody jest konieczność wyżarzania wyrobów przed polerowaniem. Biżuteria poddana odkształceniu plastycznemu, np. przez oprawienie kamienia, odbicie cech probierczych itp., po wypolerowaniu staje się w miejscach, w których wystąpił zgniot bardzo krucha, co powoduje jej uszkodzenie podczas użytkowania lub nawet w trakcie wykończania wyrobu. Często zdarza się również nierównomierne roztwarzanie powierzchni metalu głównie na granicach ziarn i ujawnienie na powierzchni struktury krystalicznej. Szczególnie widoczne jest to w wyrobach odlewanych nie poddawanych dalszej obróbce plastycznej. Podobnie zachowują się gotowe elektrolity znajdujące się w handlu, o składzie zbliżonym do podanego [61, 62].

Do polerowania elektrochemicznego srebra używa się niektórych elektrolitów niezawierających cyjanków. Ich zastosowanie nie rozpowszechniło się jednak w praktyce warsztatowej.

3.5.4. BADANIA DOŚWIADCZALNE

W badaniach doświadczalnych użyto próbek wykonanych ze stopu srebra próby 0,925, stopu złota próby 0,585. Próbki złote i srebrne wykonano z wlewków poprzez walcowanie, następnie poddano wyżarzaniu i trawieniu w 10% roztworze H₂SO₄. Tak przygotowane próbki zostały poddane obróbce ściernej poprzez szlifowanie ściernicą listkową, następnie polerowaniu mechanicznemu i elektrochemicznemu. Ocenie została poddana chropowatość, uzyskany połysk powierzchni oraz naprężenia warstwy wierzchniej.

Jedną z najważniejszych cech powierzchni wyrobów jubilerskich jest połysk. Połysk powierzchni określany jest jako stosunek ilości światła odbitego od powierzchni do ilości światła padającego, i wyrażony jest w procentach. Większość dostępnych na rynku połyskomierzy przeznaczona jest do oceny połysku powłok lakierniczych. W przypadku pomiaru połysku polerowanych powierzchni metalowych uzyskane rezultaty znacznie odbiegały od przewidywanych wartości i nie uzyskiwano powtarzalnych wyników. W związku z zaistniałymi problemami, dla potrzeb badań skonstruowano połyskomierz wykorzystujący element światłoczuły światłomierza fotograficznego, połączony z galwanometrem. Wzorcowania dokonano przyjmując ilość światła odbitego od szkła pokrytego srebrnym lustrem za 100%, zaś od czarnej matowej powierzchni (brak reakcji elementu światłoczułego) za 0% [64]. Na rysunkach 3.43 i 3.44 przedstawiono przykładowe zdjęcia obrobionych powierzchni. Fotografie i pomiar chropowatości powierzchni wykonano za pomocą laserowego mikroskopu konfokalnego Olympus LEXT OLS3100.



Rys. 3.43. Powierzchnia złota po polerowaniu: a) mechanicznym, b) elektrochemicznym



Rys. 3.44. Powierzchnia srebra po polerowaniu: a) mechanicznym, b) elektrochemicznym

Tabela 3.6. Zestawienie zmierzonych wartości połysku i chropowatości badanych próbek

Materiał	Obróbka	Połysk	Chropowatość
Złoto 0,585	Polerowanie mechaniczne	90%	Ra = 0,066 μm
	Polerowanie elektrochemiczne	93%	Ra = 0,068 μm
Srebro 0,925	Polerowanie mechaniczne	91%	Ra = 0,055 μm
	Polerowanie elektrochemiczne	85%	Ra = 0,054 μm

3.5.5. POMIARY MAKRONAPRĘŻEŃ WŁASNYCH METODAMI DYFRAKCYJNYMI

Aby mierzyć rzeczywiste i bezwzględne sprężyste odkształcenie/naprężenie sieci krystalicznej próbki, konieczny jest pomiar odległości między płaszczyznami atomowymi d_{hkl} w odpowiednich kierunkach półprzestrzeni nad próbką. W tym celu stosuje się odpowiednie systemy nachyleń próbki (układu współrzędnych próbki S(i)) względem układu pomiarowego L(i) i względem płaszczyzny dyfrakcji. Dalsze szczegóły można znaleźć w obszernej literaturze na ten temat [65-69, 72].

Rentgenowskie metody dyfrakcyjne opierają się na pomiarze rzeczywistych odkształceń sprężystych sieci krystalicznej poszczególnych faz tworzywa krystalicznego i dlatego często używane są jako wzorcowe lub weryfikujące. Mierzone są za pomocą odległości między płaszczyznami krystalograficznymi {hkl}. Rentgenowska metoda dyfrakcyjna "sin² ψ " umożliwia określenie kierunków i wartości naprężeń głównych, a także umożliwia pomiar anizotropowych stałych sprężystości E_{hkl} i v_{hkl} związanych z tzw. rentgenowskimi stałymi sprężystości 1/2S₂ (hkl) i S₁ (hkl) gdy w eksperymencie dysponujemy znanym zewnętrznym naprężeniem.

3.5.5.1. Zasady metody " $\sin^2 \psi$ "

Metoda " $\sin^2 \psi$ " łączy równania Hooke`a dla płaskiego stanu naprężeń ze składowymi elipsoidy odkształceń w układach współrzędnych próbki (S) i pomiaru (L) [65-67] (rys. 3.45).



Rys. 3.45. Przestrzenny układ biegu promieni oraz odkształceń i naprężeń przy płaskim stanie naprężeń na powierzchni we współrzędnych próbki S_i i układu pomiarowego L_j . Dyfrakcyjna rejestracja w symetrycznej geometrii Bragga-Brentana [72]. Składowa σ_{φ} może być mierzona w dowolnym kierunku na płaszczyźnie powierzchni próbki

Podstawowe równanie metody jest następujące:

$$\varepsilon_{\varphi\psi} = S_{1,hkl} \left(\sigma_{11}^{I} + \sigma_{12}^{I} \right) + \frac{1}{2} S_{2,hkl} (hkl) \left(\sigma_{11}^{I} \cos^{2} \varphi + \sigma_{22}^{I} \sin^{2} \varphi + \sigma_{12}^{I} \sin 2 \varphi \right) \sin^{2} \psi =$$

= $\frac{a_{\varphi\psi} - a_{0}}{a_{0}}$ (3.1)

Po odpowiednich uproszczeniach i przy założeniu płaskiego stanu naprężeń otrzymujemy:

$$\varepsilon_{\varphi,\psi} = 1/2 S_2 \sigma_{\varphi} \sin^2 \psi + S_1(\sigma_1 + \sigma_2) = \frac{d_{\psi} - d_o}{d_o}$$
(3.2)

gdzie: d_{ψ} , d_o – odległości płaszczyzn krystalograficznych (hkl), $\varepsilon_{\varphi,\psi}$ – odkształcenie w kierunku osi L_3 .

Praktyczny pomiar polega na obliczaniu odkształceń sieci krystalicznej w odpowiednich kierunkach półprzestrzeni nad próbką określonych kątami φ i ψ . Zależnie od oczekiwanej dokładności pomiaru dobieramy kilka kątów ψ (w praktyce 5-10), jednak ze względów geometrycznych powinny to być kąty z przedziału 0-60°.

Do obliczeń bezwzględnych wartości naprężenia nie jest konieczny pomiar d_{hkl} materiału wzorcowego bez istnienia naprężeń (d_0), gdyż σ_{φ} obliczone jest przez różniczkowanie powyższego równania. Wtedy możliwe jest podstawienie:

$$d^{hkl_o} = d^{hkl_{\psi}} = d_0 \tag{3.3}$$

Takie postępowanie czyni tę metodę bezwzorcową. Ze względu na procedurę pomiaru i obliczeń, błąd pomiaru jest obliczany dla *n*-2 stopni swobody dla przedziałów ufności $1-\alpha = 0.9$; gdzie α jest założonym prawdopodobieństwem błędu. Zasady metody " $\sin^2 \psi$ " można stosować w obu typach goniometrów, tj. ψ i ω . W przypadku klasycznej metody " $\sin^2 \psi$ " występuje jednak problem zmieniającej się efektywnej głębokości wnikania promieni X ze zmianą kąta ψ [66, 70, 71]. Przyczynia się to do błędów pomiaru, zwłaszcza w przypadku występowania gradientów naprężeń i niejednorodności struktury i tekstury.

Takich wad i metodologiczne ograniczenia można uniknąć przez zastosowanie geometrii stałego kąta padania (SKP) do dyfrakcyjnego pomiaru odkształceń sieci krystalicznej [71, 72]. Taką geometrię pomiaru można stosować tylko w goniometrach typu ω . Odmianę tej metody nazywa się "*g*-sin² ψ " [69, 71, 72]. Ogólne zasady pomiaru makronaprężeń własnych w tej odmianie metody są podobne do klasycznej metody sin² ψ .

Największą korzyścią metody "g-sin² ψ " jest prawie stała efektywna głębokość wnikania promieni X, co jest równoważne głębokości pomiaru [70]. Ta głębokość pomiaru może być regulowana doborem długości fali i kąta padania [71, 72]. Z do-tychczasowych doświadczeń stosowania dyfrakcji SKP wynika, że szczególne korzyści można uzyskać dla cienkich i bardzo cienkich filmów i warstw powierzchniowych.

3.5.5.2. Wyniki pomiarów makronaprężeń własnych

Pomiary wykonywano na próbkach, których oznaczenia podano w tabeli 3.7. Linie dyfrakcyjne rejestrowano na dyfraktometrze Bruker D-8 Advance z lampą Cu. Pomiaru dokonywano w dwóch prostopadłych kierunkach. Wyniki z oznaczeniami zamieszczono w tabeli 3.7. Obliczenia wykonano dla dyfrakcyjnych stałych sprężystości $1/2S_2 = 17,095 \times 10^{-6} \text{ MPa}^{-1}$ i 1 dla Au, co odpowiada stałym sprężystości E = 77 GPa i v = 0,28 dla Au i E = 74 GPa i v = 0,28 dla Ag/2S₂ = 17,7x10⁻⁶ MPa⁻¹.

Nazwa próbek	Sposób obróbki powierzchniowej	Pomiar metodą $g - \sin^2 \psi$ $\sigma_x [MPa] + błąd$	Średni rozmiar krystalitu [nm]
Au	wyżarzanie	0	38
	szlifowanie	-156+-8	62
	szlifowanie + polerowanie mechaniczne	+95+-10	168
	szlifowanie + polerowanie elektrochemiczne	-204+-20	240
Ag	wyżarzanie	0	136
	szlifowanie	+24+-7	74
	szlifowanie + polerowanie mechaniczne	-20	112
	szlifowanie + polerowanie elektrochemiczne	-110+-12	260

Tabela 3.7. Wyniki pomiarów makroskopowych naprężeń własnych

Podsumowanie

Badane próbki zawierają znaczący stan makronaprężeń własnych ściskających i rozciągających. Zmierzone ściskające naprężenia wskazują na konieczność wystąpienia równoważnych naprężeń rozciągających w warstewkach położonych głębiej pod powierzchnią i odwrotnie. Ich rozkład w poprzecznym przekroju charakteryzuje się dużymi gradientami.

Wykazano znaczące zróżnicowanie wielkości krystalitów zależnie od zastosowanej obróbki. Rozmiar krystalitów definiuje umocnienie warstw wierzchnich, m.in. zgodnie z równaniem Hulla-Petcha. Zmierzone znaczne odchylenia ilorazów intensywności poszczególnych linii dyfrakcyjnych, np. i{111}/1{222} i i{200}/i{400} oznacza duże stężenia wakancji i dyslokacji, co również wywołuje umocnienie.

Zarówno polerowanie mechaniczne, jak i elektrochemiczne daje zbliżone efekty końcowe w przypadku wielkości chropowatości powierzchni i jej połysku.

Obróbka metali szlachetnych metodą polerowania elektrochemicznego jest stosunkowo mało poznana, zarówno od strony zachodzących zjawisk, jak i efektów końcowych obróbki. Dalsze badania pozwolą na lepsze opracowanie metod polerowania metali szlachetnych i szersze zastosowanie ich w praktyce.

WYKAZ LITERATURY

- [1] Mishra R.S., Ma Z.Y.: Friction Stir Welding and Processing. ASM International 2007.
- [2] Pietras A., Zadroga L.: Rozwój metody zgrzewania tarciowego z mieszaniem materiału zgrzeiny (FSW) i możliwości jej zastosowania. Biuletyn Instytutu Spawalnictwa 5(2003), s. 148-154.
- [3] Pietras A.: *Możliwości zastosowania metody FSW*, Materiały seminaryjne Instytut Spawalnictwa, Gliwice 2004.

- [4] Mroczka K., Dutkiewicz J., Lityńska-Dobrzyńska L., Pietras P.: Microstructure and properties of FSW joints of 2017A/6013 aluminium alloys sheets. Archives of Material Science and Engineering 33(2008), pp. 93-96.
- [5] Lityńska L., Braun R., Staniek G., Dalle Donne C., Dutkiewicz J.: TEM Study of Microstructure Evolution in Friction-Stir-Welded AlCuMgAg Alloy. Materials Chemistry and Physics 81(2003), pp. 293-295.
- [6] Braun R., Lityńska-Dobrzyńska L.: Friction Stir Welding of Al-Cu-Mg-Ag Alloys. Mat. Sci. Forum 396-402(2002), pp. 1531-1536.
- [7] Hamilton C., Dymek S., Blicharski M., Brzegowy W.: Microstructural and flow characteristics of friction stir welded aluminium 6061-T6 extrusions. Science and Technology of Welding & Joining 12(2007), pp. 702-707.
- [8] Hamilton C., Dymek S., Blicharski M.: A model of material flow during friction stir welding. Materials Characterization 59(2008), pp. 1206-1214.
- [9] Hamilton C., Dymek S., Blicharski M.: *Mechanical properties of Al 6101-T6 welds by friction stir welding and metal inert gas welding*. Archives of Metallurgy and Materials 52 (2007), pp. 67-72.
- [10] Dymek S., Hamilton C., Blicharski M.: Microstructure and mechanical properties of friction stir welded aluminum 6101-T6 extrusions. Inżynieria Materiałowa 28(2007), pp. 527-530.
- [11] Hamilton C., Dymek S., Blicharski M.: Friction Stir Welding of Aluminuum 7136-T76511 Extrusions for Aerospace Applications, Proc. of the 2007 "International Mechanical Engineering Congress & Expsitions IMECE07". Seattle, Washington, USA 2007.
- [12] Hamilton C., Dymek S., Sommers A.: A thermal model of friction stir welding in aluminum alloys. International Journal of Machine Tools & Manufacture 48(2008), pp. 1120-1130.
- [13] Hamilton C., Dymek S., Kalemba I., Blicharski M.: Friction stir welding of aluminium 7136-T76511 extrusions. Science and Technology of Welding & Joining 13(2008), pp. 714-720.
- [14] Hamilton C., Dymek S., Blicharski M.: Friction Stir Welding of Aluminum 7136-T76511 Extrusions. Archives of Metallurgy and Materials 53(2008), pp. 1047-1054.
- [15] Hamilton C., Dymek S., Blicharski M., Kalemba I.: A thermal model of friction stir welding applied to aluminium 7136-T76511 extrusions. Proc of 137th TMS annual meeting & exhibition. New Orleans, Louisiana, USA 2008, p. 33.
- [16] Kalemba I., Dymek S., Hamilton C., Blicharski M.: *Microstructure Evolution in Friction Stir Welded Aluminum Alloys*. Archives of Metallurgy and Materials 54(2009), pp. 75-82.
- [17] Kalemba I., Dymek S., Hamilton C., Wróbel M., Blicharski M.: *Exfoliation corrosion behavior of friction stir welded AA7136-T76 extrusions*. Kovove Materialy Metallic Materials 47(2009), pp. 101-107.
- [18] Hamilton C., Dymek S., Sommers S.: A Thermal Model of Friction Stir Welding Applied to Sc-Modified Al-Zn-Mg-Cu Alloy Extrusions. International Journal of Machine Tools & Manufacture 49(2009), pp. 230-238.
- [19] Mishra R.S., Ma Z.Y.: Friction stir welding and processing. Mat. Sci. Eng R50(2005). pp. 1-78.
- [20] Threadgill P.L., Leonard A.J., Shercliff H.R., Withers P.J.: Friction stir welding of aluminium alloys. International Materials Review 54(2009), pp. 49-93.

- [21] Mishra R.S., Mahoney M.W., McFadden S.X., Mara N.A., Mukherjee A.K.: High strain rate superplasticity in a friction stir processed 7075 Al alloy. Scripta Mater. 42(2000), pp. 163-168.
- [22] Mishra R.S., Mahoney M.W.: Mater. Sci. Forum 507 (2001), pp. 357-359.
- [23] Ma Z.Y.: Metall. Mat. Trans. 39A(2008), p. 642.
- [24] EN 50052, Osłony odlewane ze stopów aluminium do wysokonapięciowych rozdzielnic napełnianych gazem.
- [25] EN 1706, Aluminium i stopy aluminium. Odlewy, Skład chemiczny i własności mechaniczne.
- [26] Uliasz P., Knych T., Mamala A.: *New method of manufacturing the gradient structure materials on the industrial scale and their application*. Archives of Metallurgy and Materials 54(2009), pp. 711-721.
- [27] Gierzyńska M.: Tarcie zużycie i smarowanie w obróbce plastycznej metali. WNT Warszawa 1983.
- [28] Klassen T. at al.: Cold spraying new developments and application potential. 8. Kolloquium HVOF Spraying, Erding 2009, pp. 9-16.
- [29] Gärtner F., Stoltenhoff T., Schmidt T., Kreye H.: *The cold spray process and its potential for industrial applications*. Proceedings of the ITSC 2005 Basel, pp.158-163.
- [30] Żórawski W.: HVOF spraying as an alternative to chromium plating. International Conference "Modern Wear and Corrosion Resistant Coatings Obtained by Thermal Spraying" Warszawa 2003, pp. 109-117.
- [31] Van Steenkiste H., Smith J.R., Teets R.E., Moleski J.J.: Kinetic spray coatings. Surface and Coatings Technology 111(1999), pp. 62-71.
- [32] Stoltenhoff T., Voyer M., Kreye H.: *Cold Spraying State of the art and applicability*, Proceedings of the ITSC 2002, Essen., pp. 366-374.
- [33] Richer P., Krömmer W., Heinrich P.: Equipment engineering and process control for cold spraying. Proceedings of the ITSC 2002, Essen., pp. 375-379.
- [34] Cheng O.: *Equipment engineering and process control for cold spraying*. Proceedings of the ITSC 2004, Osaka, pp. 309-314.
- [35] Schmidt T., G\u00e4rtner F., Stoltenhoff T., Kreye H., Assadi H.: High velocity impact phenomena and coating quality in cold spraying. Proceedings of the ITSC 2005 Basel, pp. 232-238.
- [36] Papyrin A.N., Kosarev V.F., Klinkov S.V., Alkhimov A.P.: On the interaction of high speed particles with a substrate under the cold spraying. Proceedings of the ITSC 2002, Essen, pp. 380-384.
- [37] Assadi H., Gärtner F., Stoltenhoff T., Kreye H.: Bonding mechanism in cold gas spraying. Acta Materialia, 51/2003, Issue 15, pp. 4379-4394.
- [38] Richer P., Jodoin B., Taylor K., Sansoucy E., Johnson M., Ajdelsztajn L.: Effect of particle geometry and substrate preparation in cold spray. Proceedings of the ITSC 2005, Basel, pp. 193-198.
- [39] Marx S., Paul A., Köhler A., Hüttl G.: *Cold spraying innovative layers for new applications*. Proceedings of the ITSC 2005, Basel, pp. 209-215.
- [40] The Innovation Surface Treatment: Cold Gas Spraying, Materiały reklamowe firmy Dresel & Grasme GmbH Bad Krozingen.
- [41] Raletz F., Ezo'o G., Vardelle M., Ducos M.: Characterization of cold-sprayed nickelbase coatings. Proceedings of the ITSC 2004, Osaka 2004, pp. 323-328.

- [42] Lima R.S., Karthikeyan J., Kay C.M, Lindemann J., Berndt C.C.: *Microstructural characteristics of cold-sprayed nanostructured WC-Co coatings*. Thin Solid Films 416 (2002), pp. 129-135.
- [43] Łazarenko B.R., Łazarenko N.I.: Elektroiskrovaja obrabotka tokoprovodiaszćih materiałow. Akademia Nauk CCCP, Moskwa 1958.
- [44] Jameson E.C.: *Description and Development of Electrical DischargeMachining*. Society of Manufacturing Engineers, Dearbern, Michigan 2001, USA.
- [45] Abu Zeid O.A.: On the effect of electrodischarge machining parameters on the fatigue life of AISI D6 tool steel. Journal of Materials Processing Technology, 68, 1(1997), pp. 27-32.
- [46] Radek N.: Tworzenie powłok o zróżnicowanych własnościach wybranymi technologiami: elektroiskrową i laserową. Politechnika Świętokrzyska, Praca doktorska, Kielce 2006.
- [47] Radek N.: Determining the operational properties of steel beaters after electrospark deposition. Eksploatacja i Niezawodność - Maintenance and Reliability, 4(2009), pp. 10-16.
- [48] Radek N., Antoszewski B., Kamiński J.: Badania eksperymentalne powłok stellitowych nanoszonych elektroiskrowo. Inżynieria Maszyn, 12, 2-3(2009), s. 92-97.
- [49] Tönshoff H.K., Hillmann-Apmann H., Asche J.: Diamond tools in stone and civil engineering industry: cutting principles, wear and applications, Diamond and Related Materials 11/2002, pp. 736-741.
- [50] Konstanty J.: The materials science of stone sawing, Industrial Diamond Review, 1/91, pp. 27-31.
- [51] Konstanty J.: Cobalt as a Matrix in Diamond Impregnated Tools for Stone Sawing Applications (Rozprawy, Monografie), AGH. Uczelniane Wydawnictwa Naukowo-Techniczne, Kraków 2002.
- [52] Borowiecka-Jamrozek J., Rozprawa Doktorska, PŚK, 2008.
- [53] Untracht O.: Jewelry Concepts and Technology, Hardcover, Trafalgar Square Books, 1996.
- [54] Brepohl E.: Theory and Practice of Goldsmithing, Hardcover, Trafalgar Square Books.
- [55] Safarzyński S.: *Elektropolerowanie srebra*, Polski Jubiler nr 1/1997-98 (1).
- [56] Kuhn A.T.: *Electropolishing of silver*, Galvanotechnik 4/2006.
- [57] Jopkiewicz M., Kubica J.: *Metale szlachetne, towaroznawstwo*, "Libra", Warszawa 1983.
- [58] Małyszew W.M., Rumjancew D.W.: Serebro, Metalurgija, Moskwa 1987.
- [59] Marczenkow W.I.: Juwielirnoje dieło, Wysszaja Szkoła, Moskwa 1984.
- [60] Nowikow W.P., Pawłow W.S.: Izgotowlienje juwielirnych izdielenji, Kontinent, Sankt Petersburg 1993.
- [61] Corti C.: *Electroplating & Electropolishing of Jewellery*, Gold Technology Issue 35, Summer 2002.
- [62] Gwynne E.: Patent US4663005, Electropolishing process, 1987-05-05.
- [63] Solf K.D.: Fotografia, Wydawnictwa Artystyczne i Filmowe, Warszawa 1980.
- [64] Zaborski S., Sudzik A.: Polerowanie elektrochemiczne metali szlachetnych, Artykuł SNOE, Warszawa 2007.
- [65] Genev N., Kraus J.: Application of X-Ray tensometry to States of Stress Due to Tangential Machinig of Metal, Surface Physics State Solids nr 106/1988.

- [66] Senczyk D.: Laboratorium z rentgenografii strukturalnej. Wydawnictwo Uczelniane Politechniki Poznańskiej, Poznań 1974.
- [67] Skrzypek S.J., Karp J., Chruściel K.: *Automatyczny pomiar makronaprężeń własnych*. Przegląd Mechaniczny z.20, (1989), s. 13-15.
- [68] Skrzypek S.J.: New methodological Approach in Surface Residual Stress Examinations, Inżynieria Materiałowa Nr 4, (1998), pp. 1035-1038.
- [69] Cullity B.D.: Podstawy dyfrakcji promieni rentgenowskich, PWN, Warszawa 1964.
- [70] Skrzypek S.J.: Makronaprężenia własne cienkich warstw pomiar metodą g-sin² ψ w nowej geometrii dyfrakcji przy stałym kącie padania. Inżynieria Powierzchni (2001), Nr 2, s. 47.
- [71] Skrzypek S.J.: Nowe możliwości pomiaru makro-naprężeń własnych w materialach przy zastosowaniu dyfrakcji promieniowania X w geometrii stałego kąta padania, Rozprawy i Monografie 108, Uczelniane Wydawnictwo Naukowo-Dydaktyczne AGH, Kraków 2002.
- [72] Skrzypek S.J., Baczmański A.: Progress in X-ray Diffraction of Residual Macrostresses Determination Related to Surface Layer Gradients and Anisotropy. Advances in X-Ray Analysis, 44, 2001, pp. 134-145.

4. BADANIA WŁAŚCIWOŚCI WARSTW POWIERZCHNIOWYCH ORAZ ZAGADNIENIA KOROZJI

4.1. PRZEGLĄD DYFRAKCYJNYCH METOD RENTGENOWSKICH DO CHARAKTERYZOWANIA WYBRANYCH WŁAŚCIWOŚCI POWŁOK

Stanisław Skrzypek, Wojciech Żórawski, Krzysztof Chruściel, Marcin Goły

Jednym z istotnych zagadnień technologicznych inżynierii produkcji jest kontrola jakości. Ważną cechą metod kontroli jakości jest ich nieniszczący charakter. W przypadku wielu wyrobów istotne jest precyzyjne pomiary grubości warstw i powłok, szczególnie w skomplikowanych układach wielowarstwowych. Kolejnymi cechami warstw wierzchnich i powłok, które podlegają kontroli jakości są: zawartość fazy szczątkowej np. austenit szczątkowy, stan naprężeń własnych, chropowatość, twardość itp. W praktyce inżynierskiej spotykamy nano-, mikro- i makroskopowe warstwy i powłoki. Do pomiaru grubości powłok stosowane są między innymi metody: mechaniczne, mikroskopowe, magnetyczne, odcisku wgłębnika kulowego, itp. Metody dyfrakcji, fluorescencji i absorpcji promieniowania rentgenowskiego są metodami umożliwiającymi pomiary w sposób nieniszczący. Tymi metodami można mierzyć wiele istotnych dla jakości wyrobu właściwości, jak np. naprężenia własne, stan tekstury krystalograficznej, rozmiar ziarna, a nawet twardość. Metody rentgenowskie są jednak pośrednie, dość skomplikowane i drogie, ale szybkie w użyciu i nadają się do zastosowań automatyzacji na liniach produkcyjnych.

4.1. METODOLOGIA

4.1.1.1. Nieniszczący pomiar grubości warstwy lub powłoki – efektywne grubości pomiarowe – skala mikro-

W przypadku dowolnych badań dyfrakcyjnych przeprowadzanych na cienkich warstwach czy też powłokach bardzo ważnym parametrem jest grubość badanej warstwy, którą można określić za pomocą efektywnej głębokości wnikania promieniowania X. W zależności od rodzaju geometrii układu: promieniowanie padające-próbka-promienie dyfrakcyjne uzyskujemy różne głębokości wnikania (*z*), które wyznaczamy według wzorów: (4.1) – klasyczna geometria Bragg-Brentano; (4.2) – geometria stałego kąta padania (SKP) [1, 2]:

$$z = \frac{\ln \frac{1}{1 - G_x}}{2\mu} \sin \theta \tag{4.1}$$

$$z = \frac{-\ln(1 - G_x)}{\mu \left[\frac{1}{\sin \alpha} + \frac{1}{\sin(2\theta - \alpha)}\right]}$$
(4.2)

gdzie: z – efektywna głębokość wnikania [µm], G_x – część całkowitego natężenia ugiętego pochodzącego od warstwy powierzchniowej na głębokości x (G_x = 0,8-0,95), α – kąt padania wiązki promieniowania, θ – kąt Bragga, ψ – kąt między normalną do powierzchni a normalną do uginających się płaszczyzn, μ – liniowy współczynnik absorpcji promieniowania.

Wyznaczone w ten sposób efektywne głębokości wnikania promieniowania rentgenowskiego pozwalają na dobór warunków badań dyfrakcyjnych, tj.: geometrii pomiarów dyfrakcyjnych, kąta padania (w przypadku geometrii stałego kąta padania) czy też dobór odpowiedniej linii dyfrakcyjnej pod kątem pomiarów naprężeń własnych, co analizy fazowej, badania tekstury krystalograficznej, itp.

Stosowanie różnych długości promieniowania rentgenowskiego oraz odpowiedni dobór kąta padania w przypadku geometrii stałego kąta padania umożliwia analizę warstwy o zadanej grubości oraz pozwala na ewentualny pomiar grubości warstw lub układów wielowarstwowych (rys. 4.1 i 4.2, tab. 4.1) [1, 8].

Precyzyjny pomiar grubości warstw, szczególnie w skali mikro- lub manometrycznej, sprowadza się do odpowiedniego doboru długości promieniowania oraz kąta padania. Najmniejsze grubości pomiarowe w przypadku powłok Cu przy użyciu dyfrakcji SKP uzyskujemy dla promieniowania $Cr_{K\alpha}$, które umożliwia pomiary warstw o grubościach poniżej 500 nm (tab. 4.1).

Efektywna głębokość wnikania z [µm]						
Lampa	Kąt padania α [deg]					
rtg/długość fali [nm]	1	3	4	5	7	9
Mo/0.071	1,16	3,35	4,39	5,40	7,32	9,11
Cu/0.154	1,09	3,16	4,14	5,09	6,90	8,59
Co/0.179	0,72	2,09	2,74	3,36	4,56	5,67
Cr/0.2289	0,37	1,08	1,42	1,74	2,36	2,94

Tabela 4.1. Wartości efektywnych głębokości wnikania (z) dla warstw Cu dla poszczególnych długości promieniowania rentgenowskiego

Tabela 4.2. Głębokości wnikania promieniowania rentgenowskiego [µm] ($G_x = 95\%$) dla próbek wykonanych z różnych materiałów i badanych przy użyciu lamp rentgenowskich o różnych anodach. Stosowano geometrię Bragg-Brentano, a kąt padania 20 był równy 20° i 160°

Próbka	Rodzaj anody lampy rentgenowskiej Długość fali promieniowania X [Å]				
ρ[Mg/m]	Cr/2.2896	Fe/1.9360	Co/1.7889	Cu/1.5405	Mo/0.7093
Cu/8.93	1.88/10.64	3.04/17.23	3.73/21.13	5.65/32.07	5.90/33.45
Fe/7.87	2.92/16.54	4.90/27.78	5.86/33.22	1.08/6.14	8.73/49.50
Ti/4.51	1.01/5.72	1.56/8.83	1.92/10.89	2.85/16.16	24.77/140.49
Al/2.7	6.09/34.55	10.20/57.85	12.45/70.58	19.13/16.16	185.8/1053.6

Należy jednak pamiętać, że do pomiaru bardzo cienkich warstw konieczne jest stosowanie lamp rentgenowskich o długości fali przekraczającej 1,7 Å (tab. 4.1 i 4.2, rys. 4.1) co pozwala na pomiar warstw o grubościach poniżej 1 µm przy stosowaniu kąta padania równego 1°.



Rys. 4.1. Zapisy dyfrakcyjne wykonane w geometrii stałego kąta padania dla kątów $\alpha = 1-9^{\circ}$. Widoczne linie charakterystyczne pochodzące od warstwy niklu i od podłoża – mosiądzu. Promieniowanie Cu_{Ka}

Metody dyfrakcyjne wykorzystujące geometrię stałego kąta padania umożliwiają również pomiar grubości warstw w układzie wielowarstwowym, z niepowtarzalnymi warstwami. O tym czy promieniowanie przeniknęło kolejne warstwy informują pojawiające się linie charakterystyczne od kolejnych warstw (rys. 4.1). Przykładowo grubość warstwy buforowej niklu możemy wyznaczyć na podstawie analizy zapisów wykonanych dla kolejnych kątów padania. I tak dla kąta $\alpha = 5^{\circ}$ rejestrujemy słabą linię od niklu, co informuje nas, że promieniowanie przeniknęło przez warstwę miedzi, co odpowiada grubości $z = 5,09 \ \mu\text{m}$. Dla kąta $\alpha = 7^{\circ}$ rejestrujemy słabą linię od mosiądzu, i świadczy to o przeniknięciu promieniowania przez warstwy miedzi i niklu, co odpowiada grubości $z = 6,9 \ \mu\text{m}$. Zestawienie wyników pomiarów metodami rentgenowskimi z pomiarami grubości metodami metalograficznymi daje zadowalającą zgodność. Niewielkie różnice pomiędzy wartościami grubości dla poszczególnych metod wynikają z nierównomierności badanych powłok, i miejsca pomiarowego wykonania dyfrakcji, które nie odpowiada w pełni miejscu wykonania przekroju poprzecznego. Zadowalającą zgodność możemy potwierdzić na podstawie pomiaru grubości warstwy buforowej niklu, gdzie mamy idealną zgodność wyników dla obydwu metod.

4.1.1.2. Nieniszczący pomiar grubości warstwy lub powłoki – efektywne grubości pomiarowe – skala nano-

Duże zainteresowanie rozpraszaniem i dyfrakcją promieniowania X przy bardzo małych kątach padania wiązki związane jest z rozwojem badań cienkich warstw powierzchniowych i powłok. Metoda badawcza takich ultracienkich warstw polega na dyfrakcji promieniowania X przy kątach padania w otoczeniu kąta krytycznego α_c . Kąt krytyczny α_c jest małym kątem padania, przy którym następuje całkowite zewnętrzne odbicie (rys. 4.2), co oznacza, że promieniowanie X przy tym kącie padania nie wnika do materii, bo kąt załamania jest większy od 90°. Wartość krytycznego kąta wyrażona jest formułą (4.3) i służy do obliczania gęstości cienkich warstw [4]:

$$\alpha_c = (2, 6 \cdot 10^{-6} \rho \lambda^2)^{0,5} \tag{4.3}$$

Głębokość penetracji promieniowania X (λCoKα) w żelazie wynosi zaledwie 100 nm dla kąta padania równego kątowi krytycznemu $\alpha_c = 0,47^\circ$ [4]. Eksperyment dyfrakcyjny (skanowanie θ/θ lub θ/2θ) przy kącie padania w pobliżu kąta krytycznego (α_c) stanowi kolejną nową technikę badawczą, zwaną reflektometrią¹ [4]. Obraz rejestrowanej intensywności promieniowania ugiętego przy symetrycznym skanowaniu typu θ/θ przy bardzo małych kątach zaprezentowano na rysunku 4.2.

Na podstawie zmierzonych parametrów obrazu, takich jak: kąt krytyczny, refleksy jednowymiarowej supersieci i absorpcji, obliczono: grubości warstw Cr(43A)/NiFe(16A)/Au(28A), gęstości i chropowatość [9].

Taka technika pomiarowa umożliwia badanie ultracienkich warstw – nanowarstw o grubości nawet kilku warstw atomowych, a w szczególności ich: gęstości, grubości i topografii powierzchni [3, 4]. Symetryczne skanowanie θ/θ przy bardzo małych kątach dla nanowarstw (o grubości do kilku nm) daje możliwość uzyskania refleksu od płaszczyzn granicznych (zewnętrznych) warstwy o odległości z' i z'/n (gdzie n jest liczbą całkowitą – rzędem odbicia). Wtedy równanie Bragga spełnione jest dla odległości d_{hkl} równej grubości filmu z' i dla kolejnych rzędów odbicia z'/n (rys. 4.2).

¹ W języku angielskim – *reflectivity*. W języku polskim nadal brakuje powszechnie zaakceptowanej nazwy. Propozycją w tym opracowaniu jest nazwa "metoda reflektometrii".



Rys. 4.2. Charakterystyczny obraz otrzymany metodą reflektomerii przy zastosowaniu promieniowania $\lambda CuK\alpha_1 z$ multiwarstwy Cr/Ni₈₀Fe₂₀/Au na podkładzie szklanym

Charakterystyczna budowa warstw powierzchniowych oraz niejednorodność składu chemicznego, fazowego, strukturalnego i naprężeń objawia się odpowiednią niejednorodnością optyczną dla promieniowania X, w tym odpowiednio zróżnicowanym współczynnikiem załamania. Zmienność współczynników załamania promieniowania X powoduje zróżnicowanie kątów krytycznych α_c i odchylenie dyfrakcji związane z refrakcją [3, 4]. Wpływ refrakcji na obraz dyfrakcyjny powinien być ujęty przez odpowiednie współczynniki, uwzględniane zarówno przy analizie efektywnych głębokości wnikania, jak i przy precyzyjnym określaniu kątów Bragga.

Dopiero dzięki zastosowaniu promieniowania synchrotronowego i technicznym możliwościom ograniczenia rozbieżności wiązki promieniowania X do 0,5° powstały możliwości intensywnego rozwoju badań dyfrakcyjnych przy małym i stałym kącie padania.

4.1.2. NAPRĘŻENIA WŁASNE

Aktywowane cieplnie i energią pól naprężeń termicznych i mechanicznych procesy dyfuzji, poślizgu i wspinania dyslokacji, generowanie i anihilacja defektów sieciowych oraz przemiany fazowe są skutecznymi sposobami wytwarzania NW bądź ich relaksacji. Powstawanie NW w wyniku niektórych obróbek cieplnych łączy się z dużymi szybkościami nagrzewania lub chłodzenia, które z kolei są niezbędne w celu uzyskania odpowiedniego gradientu temperatury dla tworzenia termodynamicznych warunków do przemian bezdyfuzyjnych. Relaksacja NW następuje przy odpowiednio długotrwałym wygrzewaniu i następującym powolnym studzeniu. Cykliczne obciążenie mechaniczne również może przyczyniać się do relaksacji NW.

Występujące w czasie zabiegów cieplnych naprężenia termiczne mogą hamować bądź przyspieszać przemiany fazowe, zgodnie z regułą Le Chateliera. Wzrost objętości właściwej, towarzyszący martenzytycznej przemianie fazowej Fe $\gamma \rightarrow$ Fe α w stali, zależy od zawartości węgla i może być określany z empirycznej zależności, wg [5].

$$\frac{\Delta V}{V(293\,\mathrm{K})} = 3,216 + 0,859 \cdot \%\,\mathrm{mas.C} - 0,343 \cdot (\%\,\mathrm{mas.C})^2 \,\left[\%\,\mathrm{obj.}\right] \tag{4.4}$$

Końcowa wielkość odkształceń objętościowych zależy dodatkowo od wytworzonych naprężeń własnych (σ_i), które kompensują odkształcenia przemian fazowych, a relacja zaproponowana przez Greenwooda-Johnsona [5] jest następująca:

$$\varepsilon_{\sigma,\text{przem}} = \frac{5}{6} \frac{\sigma_{\text{I}}}{R_e} \frac{\Delta V}{V}$$
(4.5)

Odkształcenie sprężyste $\varepsilon_{\varphi\psi}$ próbki można wyrazić za pomocą składowych tensora stanu odkształcenia, w układzie odniesienia związanym z próbką, z zależności [1, 2]:

$$\varepsilon_{\varphi\psi} = \varepsilon_1 a_1^2 + \varepsilon_2 a_2^2 + \varepsilon_3 a_3^2 \tag{4.6}$$

gdzie: φ – kąt zawarty między osią *x* i rzutem kierunku pomiaru odkształcenia $\varepsilon_{\varphi\psi}$, na płaszczyznę próbki *xy*, ψ – kąt między normalną do powierzchni próbki (osią *z*) i normalną do płaszczyzn uginających {hkl} odmierzany w płaszczyźnie dyfrakcji wyznaczonej przez promień padający, normalną i promień ugięty, σ_1 , σ_2 , σ_3 – odkształcenia główne, a_1 , a_2 , a_3 – kosinusy kierunkowe kątów pomiędzy kierunkiem pomiaru odkształcenia i kierunkami głównymi 1, 2, 3.

Metoda $g-\sin^2\psi$ łączy równania Hooke'a dla płaskiego stanu naprężeń zdefiniowanych w układzie współrzędnych próbki *S* ze składowymi odkształceń w układzie pomiarowym *L* (rys. 4.3).



Rys. 4.3. Układ przestrzenny wiązki padającej i ugiętej dla trzech refleksów {hkl} w dyfrakcji przy stałym kącie padania oraz składowe naprężenia na powierzchni we współrzędnych próbki S_i i układu pomiarowego L_j . Orientację wektorów dyfrakcji dla wybranych trzech rodzin płaszczyzn {hkl} oznaczono przez q_{hkl} [1]

Wprowadzając do równania (4.6) współrzędne sferyczne dla r = 1 w postaci:

$$a_1 = \sin\psi \cdot \cos\varphi \tag{4.7}$$

$$a_2 = \sin\psi \cdot \sin\varphi \tag{4.8}$$

$$a_3 = \cos\psi \tag{4.9}$$

Transformacja ogólnego tensora odkształceń ε_{ij} z układu *S* do *L* i uwzględnienie prawa Hooke'a prowadzi do równania:

$$\varepsilon_{\varphi\psi} = \frac{1}{2} S_{2,hkl} \left\{ \left[\vec{\sigma}_{11} \cos^2 \varphi + \sigma_{22} \sin^2 \varphi \right] \sin^2 \psi + \sigma_{33} \cos^2 \psi + \sigma_{12} \sin 2\varphi \sin^2 \psi + \sigma_{13} \cos \varphi \sin 2\psi_i + \sigma_{23} \sin \varphi \sin 2\psi \right\} + S_{1,hkl} (\sigma_{11} + \sigma_{22} + \sigma_{33}) = \frac{a_{\varphi\psi} - a_0}{a_0}$$
(4.10)

Po odpowiednich uproszczeniach, dla płaskiego stanu naprężeń otrzymano:

$$\varepsilon_{\varphi\psi} = S_{1,\text{hkl}} \left(\sigma_{11}^{I} + \sigma_{12}^{I} \right) + \frac{1}{2} S_{2,\text{hkl}} (\text{hkl}) \times \left(\sigma_{11}^{I} \cos^{2}\varphi + \sigma_{22}^{I} \sin^{2}\varphi + \sigma_{12}^{I} \sin 2\varphi \right) \sin^{2}\psi = \frac{a_{\varphi\psi} - a_{0}}{a_{0}}$$
(4.11)

czyli podstawowe równanie metody $g-\sin^2\psi$, wyrażające zależność pomiędzy naprężeniami głównymi i mierzonym odkształceniem [1, 2, 6]: gdzie: $\sigma_{\varphi} = \sigma_1 \cos^2 \varphi + \sigma_2 \sin^2 \varphi$, σ_1 i σ_2 – naprężenia główne, $\sigma_3 = 0$, E, v – współczynniki sprężystości. W metodzie $g-\sin^2 \psi$ makronaprężenie σ_{φ} – jest składową tensora stanu naprężenia, działającą w płaszczyźnie próbki i nachyloną do kierunków głównych pod kątem φ .

Dyfrakcyjne obrazy próbek z natryskiwanymi powłokami otrzymane w geometrii stałego kąta padania promieniowania X posłużyły do pomiaru makronaprężeń własnych (tab. 4.3 i rys. 4.4).

Dráhla	Naprężenie [MP	a], EGW = 2 μm	I_{100}/I_{101}	I ₁₀₀ /I ₁₁₂
РТООКа	σ_x – błąd względny 10%	σ_y – błąd względny 10%	wzorcowy 1,0	wzorcowy 7,14
N1	+330		0,81	4,17
N2	+202		0,82	4,10
N3	+261		0,82	4,01
A1	+539	440	0,80	3,44
A2	+503	437	0,83	3,62
A3	+482	440	0,85	3,77

Tabela 4.3. Wyniki pomiaru makroskopowych naprężeń własnych i dwóch wskaźników tekstury natryskiwanych powłok



Rys. 4.4. Zapisy dyfraktometryczne w geometrii Bragga-Brentana (B-B) i przy stałym kącie padania (SKP), powłok nakładanych naddźwiękowo przy użyciu proszków WC12Co-N

4.1.3. ILOŚCIOWA ANALIZA FAZOWA



Rys. 4.5. Zapisy dyfraktometryczne obrobionej cieplnie stali w geometrii Bragga-Brentana (B-B) i przy stałym kącie padania (SKP), które pokazują zmniejszanie (z lewej) i wzrost (z prawej) intensywności piku {111} austenitu szczątkowego ze wzrostem grubości warstewki pomiarowej

Zawartości austenitu w badanym materiale określono metodą rentgenowskiej ilościowej analizy fazowej (RIAF) [2, 7]. Pomiary dyfrakcyjne zostały wykonane na dyfraktometrze D8-Advance z wykorzystaniem filtrowanego promieniowania lampy kobaltowej. Wykonano przeglądowy zapis dyfraktometryczny w zakresie kątowym obejmującym refleksy dyfrakcyjne od płaszczyzn {111}, {200} dla austenitu (faza γ , Fe_{γ}) oraz {110}, {200} i {211} dla ferrytu (faza α , Fe_{α}). Uproszczony sposób pomia-168

ru zawartości austenitu w badanych próbkach polega na zastosowaniu metody bezpośredniego porównania całkowitych intensywności odbić pary linii dyfrakcyjnych {111} austenitu i {110} ferrytu (rys. 4.5) na podstawie wzoru, wg [1]:

$$V_{\gamma} = \frac{C \cdot \frac{I_{\gamma}}{I_{\alpha}}}{1 + C \cdot \frac{I_{\gamma}}{I_{\alpha}}} \cdot (1 - V_{w}) \quad [\% \text{ obj.}]$$
(4.12)

gdzie: V_{γ} – zawartość austenitu szczątkowego, I_{γ} – całkowita intensywność piku {111} γ , I_{α} – całkowita intensywność piku {110} α , C, – współczynnik zależny od składu chemicznego stali oraz warunków pomiaru ($C = R_{\alpha}/R_{\gamma} = 1,3$), V_w – zawartość węglików w stali (w badanym przypadku $V_w = 6,5\%$ obj. [1]).

4.1.4. TEKSTURA KRYSTALOGRAFICZNA

Poszczególne procesy technologiczne, a nawet pojedyncze operacje technologiczne, prowadzą na ogół do powstania charakterystycznego typu tekstury, a więc do zorientowania ziaren, których odpowiednie płaszczyzny krystalograficzne {hkl} są równoległe do powierzchni. Ogólnie *teksturą* nazywamy uprzywilejowaną orientację krystalograficzną pewnej części ziaren polikrystalicznego materiału.

Najbardziej ogólną informacją o teksturze jest pełna figura biegunowa (rys. 4.6). Tekstury można również analizować przy użyciu odwrotnych figur biegunowych (rys. 4.7). Oba sposoby są dość pracochłonne i drogie.



Rys. 4.6. Obliczone figury biegunowe {111}, {200} i {220} dla próbek foil9, chem1 i chem2



Rys. 4.7. Odwrotne figury biegunowe obliczone z funkcji rozkładu orientacji (FRO) dla próbek era1-era5

Po wstępnej analizie otrzymanych tekstur powłok Cu ustalono charakterystyczne ilorazy odpowiednich pików dyfrakcyjnych, które są najbardziej czułe na zmiany tekstury. Sens fizyczny takich uproszczonych ilorazów wynika z ich powiązania z rodzajem i intensywnością tekstury, która przejawia się uprzywilejowaną orientacją krystalograficzną ziaren. Taki pomiar może być wdrożony do kontroli procesu elektrolitycznego nanoszenia powłok na elementy. Ponieważ tekstura zwiększa anizotropię właściwości (co wykazano pomiarami), to taki uproszczony i nieniszczący sposób kontroli jakości może być istotny. Istnieją obecnie takie dyfraktometry, które mogą wykonywać pomiary gotowych wyrobów nawet na dużych elementach.

Najbardziej zaawansowaną metodą analizy tekstury jest obliczanie funkcji rozkładu orientacji (FRO) [2].

	Stosunki intensywności linii		Mar EDO	
	111/200 (2.17)	111/220 (3.3)	Max FRO	
ERA-1	1,03	0,97	3,0 {011}<100>	
ERA-3	1,06	3,27	2,4 {011}<332>	
ERA-4	1,22	7,26	2,9 {111}<112>	
ERA-5	3,79	5,54	3,5 {001}<100>	
ERA-6	3,30	0,41	1,8 {113}<112>	
ERA-7	17,79	43,60	5,9 {111}<110>	
ERA-8	1,13	1,58	2,2 {113}<013>	
ERA-9	4,25	0,38	5,0 {110}<449>	

Tabela 4.4. Stosunki intensywności pików I(111)/I(200) i I(111)/I(220) oraz maksymalne wartości FRO. Teoretyczna wartość I(111)/I(200) = 2,17, I(111)/I(220) = 3,3

Podsumowanie

- 1. Metody dyfrakcyjne wykorzystujące geometrię stałego kąta padania i reflektometrii umożliwiają nieniszczące pomiary wybranych właściwości warstw wierzchnich i powłok o rozmiarach mikro- i nanometrycznych.
- 2. Wybór i opracowanie odpowiedniej geometrii pomiarowej umożliwia zastosowanie rentgenowskich metod dyfrakcyjnych do charakteryzowania właściwości strukturalnych i pośrednio mechanicznych materiału.
- 3. Analiza zapisów dyfrakcyjnych (wskaźniki płaszczyzn {hkl} i intensywności pików) pozwala na nieniszczący pomiar grubości warstw umiejscowionych pod powierzchnią materiału.
- 4. Natryskiwane ultradźwiękowo powłoki WC-Co charakteryzują się rozciągającymi makronaprężeniami własnymi.
- 5. Współczesny etap rozwoju rentgenowskich urządzeń dyfraktometrycznych pozwala na zastosowanie wybranych metod dyfrakcyjnych do nieniszczącego pomiaru naprężeń, zawartości faz i wskaźników tekstury krystalograficznej.

4.2. ANALIZA ENERGETYCZNA WARSTWY WIERZCHNIEJ PO OZONOWANIU MATERIAŁÓW KONSTRUKCYJNYCH STOSOWANYCH W PRZEMYŚLE LOTNICZYM

Mariusz Kłonica, Józef Kuczmaszewski

Adhezyjne właściwości warstwy wierzchniej wykorzystuje się w różnych rodzajach połączeń materiałów konstrukcyjnych, wykonywanych w przemyśle. Istotnym elementem wykonania połączeń adhezyjnych jest odpowiednie przygotowanie tej warstwy. Praktyczne znaczenie w inżynierii powierzchni mają badania właściwości warstwy wierzchniej. Możemy tu zaliczyć badania: struktury geometrycznej powierzchni materiałów, składu chemicznego oraz zjawisk międzyfazowych. Warstwa wierzchnia, w odróżnieniu do powierzchni, może mieć różną grubość i zależy od cech fizycznych i chemicznych danego materiału konstrukcyjnego. Wartość jej może wynosić od ułamka nanometra do kilku czy kilkudziesięciu mikrometrów. Natomiast powierzchnia w sensie fizycznym jest jednym z podstawowych pojęć geometrii i jest definiowana jako zbiór punktów lub prostych, a zatem nie posiada grubości. W literaturze występuje definicja powierzchni określona w sposób stosowany w analizie powierzchni, jako warstwa o grubości od 1 do 4 zewnętrznych warstw atomowych. Stosuje się również określenie *warstwa powierzchniowa* lub *warstwa przypowierzchniowa* [22, 24].

Badania właściwości warstwy wierzchniej materiałów konstrukcyjnych, takich jak zwilżalność i swobodna energia powierzchniowa są od blisko pięćdziesięciu lat obiektem zainteresowań wielu dyscyplin naukowych: fizyki, chemii, inżynierii materiałowej oraz biotechnologii. Zwilżalność materiałów wykorzystywanych

w przemyśle różnymi cieczami ma duże znaczenie praktyczne, głównie w procesach przemysłowych, takich jak: klejenie, uszczelnianie, malowanie, drukowanie oraz nanoszenie różnego rodzaju powłok ochronnych.

W przemyśle powszechnie stosuje się metodę oznaczania zwilżalności materiałów konstrukcyjnych polegającą na nanoszeniu cienkiej warstwy cieczy pomiarowej na badaną powierzchnię. Po naniesieniu cieczy pomiarowej następuje pomiar czasu, po jakim warstwa cieczy pomiarowej rozdzieli się na pojedyncze krople. Zazwyczaj metoda ta jest stosowana do oszacowania zwilżalności materiałów konstrukcyjnych o stosunkowo niskiej wartości swobodnej energii powierzchniowej. Poza tym metoda ta jest dość pracochłonna, wymaga stosowania cieczy pomiarowych o różnych wartościach swobodnej energii powierzchniowej γ_L [23].

Stopy na bazie tytanu i aluminium należą do tej grupy materiałów, których aktywowanie energetyczne warstwy wierzchniej jest niezbędne do uzyskania odpowiednich właściwości połączeń adhezyjnych z ich udziałem. Aktywacja ta najczęściej dokonywana jest poprzez trawienie w kąpielach o odczynie kwaśnym lub zasadowym. Ze względów ekologicznych celowe jest poszukiwanie innych metod proekologicznych.

Znane i stosowane obecnie metody chemiczne, takie jak: fotolitograficzne wytrawianie powierzchni polimeru, radiacyjne metody modyfikacji poprzez działanie promieniami UV, γ lub bombardowaniem elektronami powierzchni materiału są przykładami wielu metod wykorzystywanych do modyfikacji warstwy wierzchniej tworzyw polimerowych.

Najbardziej obiecującą metodą modyfikacji warstwy wierzchniej jest oddziaływanie ozonu na powierzchnię materiałów konstrukcyjnych [10, 13-15]. Ze względu na silne właściwości utleniające i rodnikotwórcze ozonu metoda ta może mieć szerokie zastosowanie zarówno w przemyśle tworzyw sztucznych, budownictwie, lotnictwie, przemyśle metalurgicznym i ceramicznym. W porównaniu z innymi metodami modyfikacji warstwy wierzchniej materiałów konstrukcyjnych ozonowanie jest metodą prostą w wykonaniu, o niskich kosztach eksploatacji i braku odpadów negatywnie wpływających na stan środowiska naturalnego.

Głównym celem niniejszej pracy jest analiza właściwości energetycznych warstwy wierzchniej materiałów konstrukcyjnych stosowanych w przemyśle lotniczym przed i po modyfikacji w atmosferze ozonu. Określenie swobodnej energii powierzchniowej badanych materiałów odbywa się na podstawie wyników pomiarów kąta zwilżania cieczami pomiarowymi.

4.2.1. WŁAŚCIWOŚCI FIZYKOCHEMICZNE OZONU

Ozon O₃ jest trójatomową cząsteczką zawierającą trzy atomy tlenu. Struktura ozonu została odkryta w 1953 r. przez Trambarulo, a pomiaru kąta i długości wiązań dokonano po raz pierwszy w 1970 r. [16, 18]. Na rysunku 4.8 przedstawiono schemat cząsteczki ozonu wraz z naniesionymi wartościami pomiaru kąta oraz długością wiązań.



Rys. 4.8. Schemat cząsteczki ozonu, wg [16]

Ozon jest naturalnym składnikiem atmosfery. Dlatego niezmiernie istotne stało się w ostatnich dziesięcioleciach dokładne poznanie struktury i właściwości ozonu oraz jego wpływu na organizmy żywe.

W środowisku naturalnym ozon występuje w stratosferze, natomiast przy powierzchni ziemi w śladowych ilościach, powstaje podczas wyładowań elektrycznych w czasie burzy oraz przy utlenianiu niektórych substancji organicznych. Ozon jest gazem bakteriobójczym, lecz tylko w sprzyjających warunkach. W czystym powietrzu o wilgotności względnej poniżej 50% działanie bakteriobójcze ozonu jest dość słabe. Właściwości bakteriobójcze, grzybobójcze i wirusobójcze ozonu wykorzystywane są w medycynie do dezynfekcji ran [17, 18].

Jest gazem o charakterystycznym zapachu. Cząsteczka ozonu w górnej części atmosfery powstaje w wyniku zderzeń cząsteczki tlenu z atomem tlenu i w obecności neutralnej cząsteczki M (np. O₂, N₂) przejmującej nadmiar energii (4.13).

$$O^{\bullet} + O_2 + M = O_3 + M \tag{4.13}$$

$$O_2 + hv = 2O^{\bullet} \tag{4.14}$$

Atomy tlenu powstają poprzez działanie promieniowania UV na cząsteczkę tlenu (4.14). W atmosferze ozon pełni funkcję warstwy ochronnej dla Ziemi absorbując promieniowanie UV-B i UV-C, najlepiej w ultrafiolecie z maksimum absorpcji dla $\lambda = 253,7$ nm oraz w podczerwieni z maksimum przy $\lambda = 4,7$ µm [16].

Do najważniejszych właściwości chemicznych ozonu należy jego niezwykle silna zdolność utleniająca. Bezpieczne stężenie ozonu dla ludzi wynosi 0,1 mg/m³ [15]. W tabeli 4.5 przedstawiono ważniejsze właściwości fizykochemiczne ozonu.

Ozon występuje we wszystkich stanach skupienia, i we wszystkich stanach wykazuje dużą niestabilność. W postaci gazowej jest bezbarwny, o przenikliwym zapachu, dobrze rozpuszcza się w wodzie oraz ma tendencję do rozkładania się w zależności od temperatury. W postaci ciekłej i stałej jest substancją wybuchową.

Potencjał oksydacyjno-redukcyjny wynosi E = 2,08 V. Jest gazem silnie bakteriobójczym (10 razy bardziej skutecznym niż chlor). W tabeli 4.6 przedstawiono potencjały utleniające wybranych cząstek utleniających.

Produkty reakcji ozonu ze związkami chemicznymi stanowiącymi zanieczyszczenia (tłuszcze) są najczęściej nietoksyczne i ulegające biodegradacji, a ozon rozpada się, tworząc tlen, a więc substancję przyjazną dla środowiska.

47,9982 g·mol ⁻¹
2,144 kg·m ⁻³
$1,59\ 10^3\ \mathrm{kg}\cdot\mathrm{m}^{-3}$
80,6 K
161,3 K
261,1 K
5,56 MPa
$1,7 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$
12,8-13,5 eV
0,58 D
142,32 kJ·mol ⁻¹
163,5 kJ·mol ⁻¹
238,89 kJ·mol ⁻¹ ·K ⁻¹

Tabela 4.5. Właściwości fizykochemiczne ozonu, wg [16]

Tabela 4.6. Potencjały utleniające wybranych cząstek utleniających, wg [16]

Cząstka utleniająca	Potencjał utleniający, V	Względny potencjał utleniający w odniesieniu do chloru
Dwutlenek chloru (ClO ₂)	1,27	0,93
Chlor (Cl ₂)	1,36	1,00
Kwas podchlorawy (HClO)	1,48	1,09
Kwas podbromawy	1,59	1,17
Nadmanganian potasu (KMnO ₄)	1,70	1,25
Nadtlenek wodoru (H ₂ O ₂)	1,78	1,31
Ozon (O ₃)	2,08	1,52
Tlen atomowy (O)	2,42	1,78
Rodnik hydroksylowy(*OH)	2,80	2,05
Fluor (F ₂)	2,87	2,11

4.2.2. METODY OTRZYMYWANIA OZONU

W technice ozon uzyskuje się następującymi metodami: elektryczną, elektrochemiczną, fotochemiczną, radiacyjno-chemiczną, cieplną. Ozon jest gazem nietrwałym i z tego powodu nie może być transportowany ani magazynowany, produkuje się go w miejscu jego stosowania. Najczęściej stosowaną metodą do wytwarzania ozonu jest metoda wykorzystująca wyładowania elektryczne w tlenie lub powietrzu. Rysunek 4.9 przedstawia schematycznie konstrukcję reaktora plazmowego z wyładowaniami barierowymi. Reaktory tego typu są najbardziej zaawansowane technologicznie. Zaletą takiego reaktora jest zamontowanie elektrod na zewnątrz strefy reakcyjnej. Eliminuje to problem erozji i zanieczyszczenia elektrod. Przy rozważaniach mechanizmu generowania ozonu należy mieć na uwadze przebieg głównych procesów w szczelinie ozonatora.



Rys. 4.9. Schemat generatora ozonu [15]

W procesie wytwarzania ozonu w mikrowyładowaniu możemy wyodrębnić 3 fazy:

- 1. Faza wyładowań w gazie; składają się na nią liczne mikrowyładowania, w czasie których następuje dysocjacja cząsteczek tlenu na atomy pod wpływem zderzenia z elektronem o wysokiej energii, przekraczającej energię dysocjacji molekuł tlenu (powyżej 6,0 eV).
- 2. Faza reakcji; jest to czas w którym następuje powstanie wzbudzonych cząsteczek ozonu w wyniku zderzeń atomów tlenu z cząsteczkami tlenu.
- 3. Faza przepływu; w tym czasie następuje przejście wzbudzonych cząsteczek ozonu do stanu podstawowego, w wyniku zderzenia z niereaktywną cząsteczką, odgrywającą rolę ciała trzeciego, któremu przekazywany jest nadmiar energii niezbędny dla osiągnięcia równowagi energetycznej [18].

4.2.3. SPOSÓB WYZNACZANIA SWOBODNEJ ENERGII POWIERZCHNIOWEJ

Najczęściej wartość swobodnej energii powierzchniowej materiałów konstrukcyjnych określa się w sposób pośredni wykorzystujący pomiar kątów zwilżania wybranymi cieczami pomiarowymi. Istotę oddziaływania pomiędzy ciałem stałym i cieczą opisuje równanie Younga [11, 12, 21]:

$$\sigma_{SV} = \sigma_{SL} + \sigma_{LV} \cos \Theta_V \tag{4.15}$$

gdzie: σ_{SV} – napięcie powierzchniowe na granicy faz: ciało stałe-gaz, σ_{SL} – napięcie powierzchniowe na granicy faz: ciało stałe-ciecz, σ_{LV} – napięcie powierzchniowe na granicy faz: ciecz-gaz, Θ_V – równowagowy kąt zwilżania.

Na rysunku 4.10 przedstawiono w sposób uproszczony graficzną interpretację równania Younga.



Rys. 4.10. Graficzna interpretacja równania Younga oraz pomiar kąta zwilżania

Z bilansu energetycznego dla punktu równowagi trzech faz równanie to jest zapisane w postaci:

$$\gamma_{SV} = \gamma_{SL} + \gamma_{LV} \cos \Theta_V \tag{4.16}$$

gdzie symbol γ oznacza swobodną energię powierzchniową, a pozostałe symbole zachowują znaczenie jak w równaniu (4.15).

Najczęściej stosowaną metodą do wyznaczania swobodnej energii powierzchniowej jest metoda Owensa-Wendta, [19, 20] w której przyjęto, że swobodna energia powierzchniowa jest sumą (4.17) dwóch składowych: dyspersyjnej (4.18) i polarnej (4.19):

$$\gamma_s = \gamma_s^d + \gamma_s^p \tag{4.17}$$

gdzie: γ_S^d – składowa dyspersyjna swobodnej energii powierzchniowej, γ_S^p – składowa polarna swobodnej energii powierzchniowej.

$$\left(\gamma_{s}^{d}\right)^{0,5} = \frac{\gamma_{d}\left(\cos\Theta_{d}+1\right) - \sqrt{\frac{\gamma_{d}^{p}}{\gamma_{w}^{p}}}\gamma_{w}\left(\cos\Theta_{w}+1\right)}{2\left(\sqrt{\gamma_{d}^{d}} - \sqrt{\gamma_{d}^{p}\frac{\gamma_{w}^{d}}{\gamma_{w}^{p}}}\right)}$$
(4.18)

$$\left(\gamma_s^p\right)^{0,5} = \frac{\gamma_w(\cos\Theta_w + 1) - 2\sqrt{\gamma_s^d \gamma_w^d}}{2\sqrt{\gamma_w^p}}$$
(4.19)

gdzie: γ_d – swobodna energia powierzchniowa dijodometanu, γ_d^d – składowa dyspersyjna swobodnej energii powierzchniowej dijodometanu, γ_d^p – składowa polarna swobodnej energii powierzchniowej dijodometanu, γ_w – swobodna energia powierzchniowa wody, γ_w^d – składowa dyspersyjna swobodnej

energii powierzchniowej wody, γ_w^p – składowa polarna swobodnej energii powierzchniowej wody, Θ_d – kąt zwilżania dijodometanem, Θ_w – kąt zwilżania wodą.

4.2.4. MATERIAŁ I METODYKA BADAŃ

Badane próbki wykonano ze stopu tytanu Ti6Al2Mo2Cr, stopu aluminium AlZn5,5MgCu oraz poliamidu PA6 o wymiarach 20x100x4 mm. Przed przystąpieniem do pomiaru kąta zwilżania i wyznaczenia swobodnej energii powierzchniowej dokonano rozwinięcia powierzchni geometrycznej za pomocą narzędzia nasypowego o ziarnistości P = 320. Po obróbce ściernej próbki odtłuszczono Loctitem 7061. Do pomiaru kąta zwilżania jako cieczy pomiarowych użyto wody destylowanej i dijodometanu. Przyjęto następujące wartości stałych swobodnej energii powierzchniowej cieczy pomiarowych oraz jej składowych polarnej i dyspersyjnej: $\gamma_w = 72,8 \text{ mJ/m}^2$, $\gamma_w^p = 51,0 \text{ mJ/m}^2$, $\gamma_w^d = 21,8 \text{ mJ/m}^2$, $\gamma_d = 50,8 \text{ mJ/m}^2$, $\gamma_d^p = 2,3 \text{ mJ/m}^2$, $\gamma_d^d = 48,5 \text{ mJ/m}^2$. Ciecz pomiarową nanoszono na badaną powierzchnię za pomoca mikropipety (rys. 4.11) o stałej objetości 5 µl.



Rys. 4.11. Mikropipeta użyta do nanoszenia cieczy pomiarowej



Rys. 4.12. Schemat stanowiska do pomiaru kąta zwilżania cieczami pomiarowymi: 1 - mikro-skop stereoskopowy z płynną regulacją ostrości, 2 - kamera, 3 - komputer z oprogramowa-niem MicroScan v 1.3, 4 -stolik pomiarowy, wg [13]

Na rysunku 4.12 przedstawiono uproszczony schemat stanowiska do pomiaru kąta zwilżania. Do obserwacji kropli i pomiaru kąta zwilżania stosowano mikroskop stereoskopowy wraz z kamerą oraz oprogramowanie MicroScan v 1.3. Pomiar kąta zwilżania zarówno wodą destylowaną, jak i dijodometanem był wykonany minimum dziesięć razy na każdej z próbek.

Na rysunku 4.13 przedstawiono obraz naniesionej kropli cieczy pomiarowej wraz z zaznaczonym sposobem pomiaru kąta zwilżania badanej próbki.



Rys. 4.13. Widok naniesionej kropli cieczy pomiarowej w oknie dialogowym programu MicroScan v 1.3 wraz z zaznaczonym sposobem pomiaru kąta zwilżania

Na rysunku 4.14 schematycznie przedstawiono stanowisko laboratoryjne do syntezy ozonu i modyfikacji warstwy wierzchniej badanych próbek. Przepływ ozonu podczas ozonowania próbek wynosił 0,90 dm³/min. Do pomiaru stężenia ozonu użyto miernika ozonu Ozone ANALYZER BMT 964. Stężenie ozonu podczas ozonowania próbek wykonanych ze stopu tytanu Ti6Al2Mo2Cr wynosiło 10 g/m³, natomiast dla próbek wykonanych ze stopu Al oraz poliamidu PA6 stężenie ozonu wynosiło 7 g/m³.



Rys. 4.14. Schemat stanowiska do procesu ozonowania: 1 - koncentrator tlenu, <math>2 - prze-pływomierz z regulacją, 3 - generator ozonu, 4 - miernik stężenia ozonu, 5 - komora reakcyjna, 6 - próbki poddawane modyfikacji warstwy wierzchniej, 7 - destruktor ozonu, 8 - pompka ssąca

4.2.5. WYNIKI BADAŃ

Dla danej grupy materiałowej oraz dla jednego czasu analizowano 5 próbek. Wartości swobodnej energii powierzchniowej oszacowanej na podstawie pomiarów kąta zwilżania cieczami pomiarowymi uśredniono i przedstawiono poniżej na rysunkach.

Wyniki pomiaru swobodnej energii powierzchniowej badanych próbek stopu tytanu Ti6Al2Mo2Cr po obróbce ściernej i odtłuszczaniu oraz po obróbce ściernej, odtłuszczaniu i ozonowaniu przedstawiono na rysunku 4.15.



Rys. 4.15. Wartość swobodnej energii powierzchniowej stopu tytanu Ti6Al2Mo2Cr w funkcji czasu ozonowania

Wyniki pomiaru swobodnej energii powierzchniowej badanych próbek stopu aluminium AlZn5,5MgCu po obróbce ściernej i odtłuszczaniu oraz po obróbce ściernej, odtłuszczaniu i ozonowaniu przedstawiono na rysunku 4.16.



Rys. 4.16. Wartość swobodnej energii powierzchniowej stopu aluminium AlZn5,5MgCu w funkcji czasu ozonowania

Wyniki pomiaru swobodnej energii powierzchniowej badanych próbek PA6 po obróbce ściernej oraz po obróbce ściernej i ozonowaniu zestawiono na rysunku 4.17.

Po zmierzeniu kątów zwilżania cieczami pomiarowymi oraz oszacowaniu na ich podstawie swobodnej energii powierzchniowej, na próbkach poddanych ozonowaniu zauważono znaczący wzrost ww. energii.



Rys. 4.17. Wartość swobodnej energii powierzchniowej poliamidu PA 6 w funkcji czasu ozonowania

Podsumowanie

- 1. Dla stopów tytanu, ważnej grupy materiałów dla przemysłu lotniczego, aktywowanie energetyczne warstwy wierzchniej w wyniku ozonowania może być (po dobrych procesach optymalizacyjnych), interesującą alternatywą dla stosowanych metod tzw. "mokrej chemii", czyli obróbki chemicznej lub elektrochemicznej w roztworach kwasów lub zasad.
- Dla stopów tytanu ważne jest skrócenie czasu ozonowania. Po badaniach wstępnych stwierdzono, że czas ten może być skrócony poprzez zastosowanie większych stężeń ozonu.
- 3. Znaczny przyrost wartości swobodnej energii powierzchniowej, uzyskany po ozonowaniu stopu aluminium, po 20 minutach ozonowania uzyskano kilkunastoprocentowy przyrost wartości γ_S w stosunku do próbek tylko oczyszczonych i odtłuszczonych.
- 4. Dla poliamidu PA6 uzyskano przyrost wartości γ_s , przy czym przyrost ten nastąpił w największym stopniu w pierwszym okresie ozonowania (10 min.), po kolejnych 10 minutach przyrost ten nie jest znaczący.
- 5. Ozonowanie może być interesującą ekologiczną technologią do wykorzystania w przemyśle, w tych obszarach, w których adhezja odgrywa rolę ważną lub kluczową, jednak jego wykorzystanie przemysłowe musi być poparte dalszymi badaniami.
4.3. ODDZIAŁYWANIE JONU 1-BUTYLO-4-METYLOPIRYDYNIOWEGO Z POWIERZCHNIĄ MIEDZI W WODNYCH ROZTWORACH FOSFORANOWYCH

Mieczysław Scendo, Joanna Uznańska

Miedź ze względu na swoje właściwości jest szeroko stosowana w przemyśle elektrochemicznym, maszynowym, a także do budowy różnych urządzeń grzewczych oraz rur do przesyłania gorącej wody. Eksploatowane instalacje pokrywają się kamieniem kotłowym, który powoduje korozję metalu. Kamień i różne produkty korozji często usuwa się za pomocą wodnych roztworów kwasów mineralnych, głównie solnego. Wspomniane roztwory przyczyniają się do przyśpieszonego niszczenia instalacji. Dodanie do przesyłanej wody niewielkich ilości odpowiednio dobranych związków organicznych, najczęściej *N*-heterocyklicznych (inhibitorów) znacznie ogranicza skutki korozji [25-43]. Mechanizm działania inhibitora polega najczęściej na utworzeniu na powierzchni metalu zaadsorbowanej warstwy ochronnej, która zabezpiecza go przed niszczącym działaniem agresywnego środowiska.

Wymaga się aby inhibitory były nietoksyczne i obojętne dla środowiska naturalnego. Dlatego w ostatniej dekadzie wzrosło zainteresowanie tzw. *inhibitorami zielonymi*. Wśród nich znalazły się **puryna** i jej pochodna, **adenina**, które okazały się skutecznymi inhibitorami korozji miedzi w wodnych roztworach mocnych elektrolitów [44-47].

Nadal poszukuje się skutecznych inhibitorów korozji, które by dobrze chroniły metale, zwłaszcza w roztworach silnie kwaśnych. Ostatnio zwrócono uwagę na ciecze jonowe (*Ionic Liquid, IL*), które mają specyficzne właściwości rozpuszczalników (nazywanych często *zielonymi*), mogące jednocześnie pełnić rolę elektrolitów. Ciecze jonowe zwykle zbudowane są z dużego niesymetrycznego kationu (imidazolowego, pirydynowego) i małego anionu np. tetrafluoroboranowego, BF⁻₄, zatem mają one dużą masę molową. Kation *IL* posiada właściwości hydrofobowe, natomiast hydrofilowy jest jego węglowodorowy *ogon*. Związki te występują wyłącznie w postaci jonów, mają bardzo niskie temperatury topnienia, ale nie można ich zaliczyć do stopionych soli. Znakomicie rozpuszczają się w wodzie i w wielu rozpuszczalnikach organicznych. Ciecze jonowe znalazły ogromne zastosowanie w wielu dziedzinach chemii, biochemii, energetyce oraz elektrochemii. Podjęto również próby wykorzystania *ILs* jako inhibitorów korozji metali i ich stopów [48-56].

Celem pracy było:

- 1. Zbadanie oddziaływania jonu 1-butylo-4-metylopirydyniowego z powierzchnią miedzi w 0,5 M roztworach diwodorofosforanu sodowego, NaH₂PO₄, których pH wynosiło 2 lub 4.
- 2. Wyznaczenie parametrów korozji miedzi w elektrolitach fosforanowych bez i z udziałem cieczy jonowej.

3. Określenie przydatności 4MBPBF₄ jako inhibitora procesu korozji miedzi w roztworach fosforanowych oraz mechanizmu powstawania warstwy ochronnej na powierzchni metalu.

4.3.1. TECHNIKA DOŚWIADCZALNA

Odczynniki. Do sporządzenia wodnych roztworów stosowano następujące substancje: diwodorofosforan sodowy, NaH₂PO₄, cz.d.a., POCH, tetrafluoroboran 1-butylo-4-metylopirydyny, 4MBPBF₄ (<97%), Fluka oraz kwas fosforowy(V), H₃PO₄, cz.d.a., POCH. Wszystkie badane elektrolity nie były odtleniane.

Elektrody. Jako elektrody wskaźnikowej (*W*E) używano stacjonarnej elektrody dyskowej (SDE), która była wykonana z elektrolitycznie czystej miedzi (99,99% Cu) o powierzchni dysku 0,181 cm².

Elektrodę porównawczą (*RE*) stanowiła elektroda kalomelowa z nasyconym roztworem chlorku sodowego, SCE(NaCl).

Elektrodę przeciwną (CE) stosowano w postaci spiralnego drutu platynowego o dużej czystości (99,99% Pt).

Aparatura pomiarowa. Pomiary woltamperometryczne wykonywano za pomocą analizatora elektrochemicznego EA9C (Zakład Elektroniki MTM Kraków), który współpracował z oprogramowaniem EAGRAPH w wersji 3.0 dla WindowsTM, rysunek 4.18.



Rys. 4.18. Schemat blokowy zestawu aparatury do pomiarów techniką stacjonarnej elektrody dyskowej. Symbole oznaczają elektrody: WE – wskaźnikowa, CE – przeciwna i RE – porównawcza

Topografię powierzchni próbek miedzi zobrazowano za pomocą skaningowego mikroskopu elektronowego (SME) firmy PHILIPS XL 30.

Wszystkie pomiary prowadzono w stałej temperaturze 20±1°C, którą utrzymywano za pomocą termostatu z wymuszonym obiegiem powietrza, produkcji IChF, PAN.

4.3.2. WYNIKI I ICH DYSKUSJA

4.3.2.1. Krzywe polaryzacyjne dla miedzi

W celu zbadania oddziaływania jonu 1-butylo-4-metylopirydyniowego z miedzią w 0,5 M roztworach fosforanowych zarejestrowano krzywe polaryzacyjne katodowo-anodowe z wykorzystaniem stacjonarnej elektrody dyskowej z miedzi. Potencjał elektrody zmieniano od -1100 do +50 mV z szybkością 1 mV·s⁻¹. Otrzymane krzywe dla roztworów fosforanowych z dodatkiem 4MBPBF₄, pH 4 przedstawiono na rysunku 4.19. Dla porównania na cytowanym rysunku zamieszczono krzywą (a), która dotyczy elektrolitu bez cieczy jonowej. Podobne krzywe otrzymano dla roztworów, których pH wynosiło 2.



Rys. 4.19. Wybrane krzywe polaryzacyjne dla elektrody miedzianej w 0,5 M roztworze PO_4^{3-} , który zawierał dodatkowo tetrafluoroboran 1-butylo-4-metylopirydynę: (a) 0, (b) 1,0, (c) 10,0 i (d) 50,0 mM, pH 4, dE/dt 1 mV·s⁻¹

W miarę wzrostu stężenia 4MBPBF₄ w roztworze, gęstość prądu związana z reakcją katodową redukcji tlenu:

$$O_2 + 4 H^+ + 4 e^- \leftrightarrow 2 H_2O$$

$$(4.20)$$

i anodową utleniania miedzi:

$$Cu - e^{-} \leftrightarrow Cu^{+},$$
 (4.21)

osiąga coraz to mniejsze wartości (krzywe (b)-(d)), niezależnie od pH elektrolitu. Zatem badana ciecz jonowa inhibituje obydwie reakcje elektrodowe. Jednak, w przypadku elektrolitów słabo kwaśnych efekt inhibitowania omawianych reakcji jest większy.

Na podstawie uzyskanych wyników należy stwierdzić, że tetrafluoroboran 1-butylo-4-metylopirydyna należy do grupy inhibitorów katodowo-anodowych (mieszanych).

W celu wyznaczenia tzw. parametrów korozji miedzi krzywe polaryzacyjne zostały przedstawione w układzie półlogarytmicznym (*tafelowskim*) – rysunek 4.20.



Rys. 4.20. Wybrane krzywe polaryzacyjne w układzie półlogarytmicznym (tafelowskim) dla elektrody miedzianej w 0,5 M roztworze PO_4^{3-} , który zawierał dodatkowo tetrafluoroboran 1-butylo-4-metylopirydynę: (a) 0, (b) 1,0, (c) 10,0 i (d) 50,0 mM, pH 2, dE/dt 1 mV·s⁻¹

Parametry korozji miedzi oraz opór polaryzacji elektrody Cu bez inhibitora lub w obecności 4MBPBF₄ dla pH 2 lub 4 zestawiono w tabeli 4.7.

Wzrost stężenia inhibitora powoduje nieznaczne zmiany potencjału korozji, E_{kor} (co jest charakterystyczne dla tzw. inhibitorów mieszanych) oraz znaczne obniżenie wartości gęstości prądu korozji, j_{kor} (w porównaniu z roztworami bez inhibitora) zwłaszcza dla elektrolitów, których pH wynosiło 4. W związku z czym można stwierdzić, że dodanie 4MBPBF₄ do roztworów fosforanowych hamuje korozję miedzi. Przy czym, korozja jest bardziej spowalniana dla roztworów słabo kwaśnych. Warto zauważyć, że nie obserwuje się dużych zmian nachylenia krzywych *Tafela*, (- b_c) i (b_a) (tab. 4.7). Zatem wzrost stężenia tetrafluoroboranu 1-butylo-4metylopirydyny (niezależnie od wartości pH) nie powoduje wyraźnej zmiany mechanizmu reakcji korozji miedzi w kwaśnych i słabo kwaśnych roztworach fosforanowych.

Inhibitor	рН	Stężenie inhibitora (mM)	$-E_{kor}$ (mV)	J_{kor} ($\mu A \text{ cm}^{-2}$)	-b _c (mV/	b _a j.log)	$\frac{R_{\rm p}}{(\Omega {\rm cm}^2)}$
brak		0,0	60	29,0	300	75	898
4MBPBF ₄		1,0	64	16,0	280	70	1519
	2	5,0	79	13,2	277	67	1846
		10,0	94	10,5	275	65	2174
		25,0	99	6,5	228	63	5158
		50,0	104	2,4	180	60	8141
brak		0,0	60	20,0	240	160	2084
4MBPBF ₄		1,0	200	10,0	175	190	3955
	4	5,0	240	8,0	148	291	5987
		10,0	278	5,0	120	400	8016
		25,0	273	3,4	115	410	13478
		50,0	268	1,2	110	420	27824

Tabela 4.7. Parametry korozji i opór polaryzacji elektrody miedzianej w 0,5 M roztworze PO_4^{3-} oraz w obecności tetrafluoroboranu 1-butylo-4-metylopirydyny, pH wynosiło 2 lub 4

Opór polaryzacji elektrody, R_p , charakteryzuje wymianę masy i ładunku elektrycznego w układzie elektroda/roztwór. W miarę wzrostu stężenia tetrafluoroboranu 1-butylo-4-metylopirydyny obserwuje się wzrost wartości oporu polaryzacji elektrody (tab. 4.7). Oznacza to, że powierzchnia miedzi pokrywa się zaadsorbowaną warstwą inhibitora izolując ją od roztworu. Należy dodać, że wspomniana warstwa jest bardziej szczelna w przypadku elektrolitów słabo kwaśnych, o czym świadczą znacznie większe wartości R_p w przypadku roztworów, których pH wynosi 4.

4.3.2.2. Wydajność inhibitowania

Miarą skuteczności działania inhibitora jest wydajność inhibitowania, *IE*, która zależy głównie od właściwości inhibitora oraz jego stężenia. Wartości *IE* dla badanych roztworów fosforanowych z udziałem 4MBPBF₄ zamieszczono na rysunku 4.21.

Wydajność inhibitowania korozji miedzi w badanych roztworach wzrasta wraz ze wzrostem stężenia tetrafluoroboranu 1-butylo-4-metylopirydyny, jednak jest ona większa dla roztworów słabo kwaśnych. Można powiedzieć, że w przypadku tych elektrolitów inhibitor działa bardziej skutecznie, zabezpieczając miedź przed korozją.



Rys. 4.21. Wydajność inhibitowania korozji miedzi w 0,5 M roztworze PO_4^{3-} , który zawierał dodatkowo tetrafluoroboran 1-butylo-4-metylopirydynę, pH elektrolitów wynosiło 2 lub 4

4.3.2.3. Topografia powierzchni

Skaningowy mikroskop elektronowy (SEM) wykorzystano do zobrazowania topografii powierzchni próbek miedzi, które poddano działaniu 0,5 M roztworu PO $_4^{3-}$ z dodatkiem 50,0 mM tetrafluoroboranu 1-butylo-4-metylopirydyny (pH 2 lub 4) w czasie 24 godzin. Zdjęcia powierzchni próbek Cu przedstawiono na rysunku 4.22.

Kwaśny wodny roztwór fosforanowy powoduje głębokie wżery na powierzchni próbki miedzi, rysunek 4.22b. W wyniku dobowej ekspozycji próbek w roztworach fosforanowych słabo kwaśnych (pH 4) i kwaśnych (pH 2) z udziałem tetrafluoroboranu 1-butylo-4-metylopirydyny miedź pokrywa się warstwą inhibitora, rysunki 4.22c-d. Warto zauważyć, że w przypadku roztworu kwaśnego (rys. 4.22d) nie otrzymuje się jednak na całej powierzchni próbki jednorodnej warstwy cieczy jonowej. Aby sprawdzić skuteczność działania inhibitora, usunięto inhibitor z powierzchni próbek, rysunek 4.22e-f. Potwierdziło się, że badana ciecz jonowa skutecznie zabezpiecza miedź przed korozją, zwłaszcza w słabo kwaśnych roztworach fosforanowych (rys. 4.22e). Wydaje się, że mechanizm powstawania warstwy ochronnej polega na adsorpcji tetrafluoroboranu 1-butylo-4-metylopirydyny na powierzchni miedzi.



Rys. 4.22. Zdjęcia próbek miedzi: (a) przed (b) po umieszczeniu w 0,5 M roztworze PO_4^{3-} (pH 2) w czasie 24 godzin, (c), (d) roztwory zawierały dodatkowo 50,0 mM tetrafluoroboranu 1-butylo-4-metylopirydyny, których pH wynosiło odpowiednio: 4 lub 2. Powierzchnia próbek po usunięciu filmu, który powstał w roztworach o pH: (e) 4 i (f) 2

4.3.2.4. Izoterma adsorpcji

Mechanizm procesu adsorpcji inhibitora na powierzchni metalu zależy głównie od struktury cząsteczki i rozkładu ładunku cząstkowego związku. Aby określić mechanizm oddziaływania tetrafluoroboranu 1-butylo-4-metylopirydyny z powierzchnią miedzi, sporządzono izotermę adsorpcji, rysunek 4.23.

Stwierdzono, że adsorpcję tetrafluoroboranu 1-butylo-4-metylopirydyny z 0,5 M roztworu PO₄³⁻ na powierzchni miedzi najlepiej opisuje izoterma *Langmuira*: $c/\Theta = 1/K + c$ (gdzie *c* oznacza stężenie inhibitora, Θ – stopień pokrycia elektrody, *K* – stałą równowagi adsorpcji/desorpcji inhibitora.



Rys. 4.23. Izoterma adsorpcji dla tetrafluoroboranu 1-butylo-4-metylopirydyny na miedzi z 0,5 M roztworu PO_4^{3-} , pH elektrolitów wynosiło: (a) 2 i (b) 4

Na tej podstawie można wnioskować odnośnie mechanizmu adsorpcji inhibitora, że: warstwa inhibitora na powierzchni elektrody Cu powstaje w wyniku reakcji substytucji jednej cząsteczki 4MBPBF₄ w miejsce jednej cząsteczki wody, proces adsorpcji zachodzi jedynie na *centrach aktywnych* elektrody i ma charakter dynamiczny oraz zaadsorbowane cząsteczki nie oddziałują ze sobą.

Izoterma adsorpcji (rys. 4.23) posłużyła do wyznaczenia stałej równowagi adsorpcji/desorpcji oraz standardowej energii swobodnej adsorpcji inhibitora dla badanych roztworów, a otrzymane wyniki zestawiono w tabeli 4.8.

Tabela 4.8. Nachylenie, b, współczynnik dopasowania liniowego, R^2 , stała równowagi adsorpcji/desorpcji inhibitora, K oraz standardowa energia swobodna adsorpcji, ΔG^0_{ads}

pH	Ь	R^2	К (М ⁻¹)	ΔG^{0}_{ads} (kJ·mol ⁻¹)
2	1,00	0,9998	$2,2 \times 10^2$	-23,3
4	1,01	0,9998	$3,8 \times 10^{2}$	-24,7

4 MBPBF₄ z 0,5 M roztworu PO $_{4}^{3-}$, pH wynosiło 2 lub 4

Wartości stałej równowagi są małe, czyli jest słabe oddziaływanie cząsteczek 4MBPBF₄ z powierzchnią miedzi. Ujemne wartości standardowej energii adsorpcji świadczą, że proces adsorpcji inhibitora na powierzchni miedzi ma charakter samo-rzutny. Z literatury [41-47] wiadomo, że jeśli wartości ΔG^0_{ads} są mniejsze niż -40 kJ·mol⁻¹, wówczas cząsteczki inhibitora tworzą wiązania chemiczne (*chemi*-

sorpcja) z powierzchnią metalu. W tym przypadku wartości ΔG^{0}_{ads} są niewiele mniejsze od -20 kJ mol⁻¹ (tab. 4.8), co oznacza, że cząsteczki tetrafluoroboranu 1-butylo-4-metylopirydyny z 0,5 M roztworu PO₄³⁻ dla pH 2 i 4 ulegają adsorpcji fizycznej tworząc wielowarstwę na powierzchni miedzi, która wyraźnie zapobiega wymianie masy i ładunku z elektrolitem.

Podsumowanie

- 1. Jon 1-butylo-4-metylopirydyniowy jako kation cieczy jonowej (4MBP⁺) w wodnych kwaśnych i słabo kwaśnych roztworach fosforanowych oddziałuje z powierzchnią miedzi, ograniczając w czasie elektrolizy wymianę masy i ładunku.
- 2. Działanie inhibicyjne jonu 4MBP⁺ dotyczy procesu katodowego i anodowego na elektrodzie miedzianej. Zatem, badany związek należy zaliczyć do grupy inhibitorów mieszanych.
- Wydajność inhibitowania procesu korozji miedzi w badanych 0,5 M roztworach fosforanowych wzrasta ze wzrostem stężenia tetrafluoroboranu 1-butylo-4metylopirydyny (4MBPBF₄). Ponadto, *IE* jest największa dla elektrolitów o pH 4.
- 4. Adsorpcję tetrafluoroboranu 1-butylo-4-metylopirydyny na powierzchni miedzi opisuje izoterma Langmuira.
- 5. Inhibitujące działanie 4MBPBF₄ polega na utworzeniu na powierzchni miedzi warstwy ochronnej w wyniku adsorpcji fizycznej.
- 6. Ciecz jonowa, tetrafluoroboran 1-butylo-4-metylopirydyna może być zastosowana jako inhibitor korozji miedzi głównie w wodnych słabo kwaśnych roztworach fosforanowych.

4.4. WPŁYW STĘŻENIA PURYNY NA KOROZJĘ STALI 0H18N9^{*} W WODNYCH ROZTWORACH CHLORKÓW

Joanna Uznańska, Mieczysław Scendo

Korozja jest samorzutnym, nieodwracalnym zjawiskiem polegającym na niszczeniu materiałów. Proces ten może zachodzić pod wpływem otaczającego środowiska, czynników technologicznych lub chemikaliów. Przyczynia się do strat w czasie wytwarzania, transportu oraz przechowywania elementów narażonych na korozję, np. wyrobów metalowych wykonanych ze stali, aluminium, brązu lub miedzi [56, 57].

Można wyróżnić dwa podstawowe mechanizmy procesu korozji:

1. *Korozję elektrochemiczną*, która przebiega w roztworach elektrolitów i polega na spontanicznej reakcji elektrochemicznej, związanej z działaniem krótko zwartych ogniw lokalnych powstających w wyniku zetknięcia się powierzchni faz metalicznych z elektrolitem. W ogniwach anoda ulega reakcji utlenienia, natomiast na katodzie zachodzi reakcja redukcji jonu wodoru lub rozpuszczonego w elektrolicie tlenu. Procesy utleniania i redukcji zachodzą równocześnie i są przyczyną korozji metali w środowisku kwaśnym, obojętnym oraz zasadowym.

2. *Korozję chemiczną* ma ona miejsce w suchych gazach i bezwodnych środowiskach organicznych. Polega na reakcji metalu ze środowiskiem. Efektem tego zjawiska jest gromadzenie się powstałych produktów na granicy faz metal/otoczenie [58].

Opracowano wiele metod walki z korozją. Najczęściej stosowaną i skuteczną metodą jest wprowadzenie do środowiska korozyjnego zabezpieczeń w postaci inhibitorów, które nawet w niewielkich ilościach znacznie zmniejszają szybkość korozji. Udowodniono, że dobrymi inhibitorami korozji metali są związki *N*-heterocykliczne. Aby zapobiec korozji urządzeń wykonanych z miedzi i jej sto-pów, stosuje się benzotriazol (BTA) i jego pochodne. Ciągle jednak poszukuje się nowych substancji, które są mniej toksyczne dla środowiska naturalnego. W tym celu zbadano takie związki, jak: puryna (PU), adenina (AD), benzimidazol (BIM), 2-metylobenzimidazol (MBIM), indol (IN), 5-chloroindol (Cl-IN) oraz etyloksan-togenian potasowy (KEtX).

Puryna (PU) jest związkiem chemicznym należącym do tzw. zasad purynowych. Nie występuje w przyrodzie w stanie wolnym, ale wchodzi w skład białek, peptydów i kwasów nukleinowych. Pochodne puryny pełnią ważną rolę jako alkaloidy, metabolity oraz nukleotydy. Jest ona syntezowana w komórkach zwierzęcych w postaci monofosforanów nukleozydów. Puryna jest związkiem nietoksycznym, łatwo ulegającym biodegradacji [59, 60]. Strukturę cząsteczki PU przedstawiono na rysunku 4.24.



Rys. 4.24. Struktura cząsteczki puryny

Celem pracy było zbadanie wpływu stężenia puryny na korozję stali austenitycznej (gatunek 0H18N9) w kwaśnym roztworze chlorków. Stosowano głównie metody woltamperometryczne z wykorzystaniem stacjonarnej elektrody wskaźnikowej.

Temat był realizowany w ramach współpracy z *Centrum Laserowych Technologii Metali,* które działa przy *Politechnice Świętokrzyskiej* w Kielcach.

Odczynniki. Do sporządzenia roztworów stosowano następujące odczynniki: chlorek sodu, NaCl, cz.d.a., CHEMPUR, purynę, $C_5H_4N_4$ (99,8%), CHEMIKA oraz kwas solny, HCl, cz.d.a., POCH. Wszystkie badane roztwory nie były odtleniane.

4.4.1. TECHNIKA DOŚWIADCZALNA

Do pomiarów woltamperometrycznych stosowano jako elektrodę wskaźnikową stacjonarną elektrodę, wykonaną ze stali austenitycznej (gatunek 0H18N9). Powierzchnia elektrody, która kontaktowała się z elektrolitem wynosiła A = 4,62 cm². Przed każdym pomiarem elektroda była polerowana do otrzymania lustrzanego połysku za pomocą papieru ściernego o gradacji ziaren 800, 1000 i na końcu 2000. Następnie elektrodę płukano trzykrotnie wodą destylowaną, odtłuszczano w alkoholu etylowym z wykorzystaniem łaźni ultradźwiękowej (5 minut). Tak przygotowaną elektrodę natychmiast zanurzano w badanym roztworze i przystępowano do pomiarów.

Układ odniesienia stanowiła elektroda kalomelowa z nasyconym roztworem chlorku potasu, SCE(KCl), która była połączona z badanym roztworem poprzez kapilarę Ługgina, wypełnioną badanym roztworem. Rolę elektrody przeciwnej pełniła spirala platynowa (99,99% Pt), o dużej powierzchni.

Pomiary woltamperometryczne wykonywano za pomocą analizatora elektrochemicznego EA9C (Zakład Elektroniki MTM Kraków), który współpracował z oprogramowaniem EAGRAPH w wersji 5.0 dla WindowsTM.

4.4.2. WYNIKI I ICH DYSKUSJA



4.4.2.1. Krzywe polaryzacyjne

Rys. 4.25. Wpływ stężenia puryny na wybrane krzywe polaryzacyjne dla stali. Roztwór zawierał 1 M Cl⁻ oraz: (a) 0, (b) 0,1, (c) 1,0, (d) 10,0 mM PU, $dE/dt 2 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$

W celu zbadania wpływu stężenia puryny na korozję stali w roztworach kwaśnych, zarejestrowano krzywe polaryzacyjne. Do pomiarów użyto roztworu elektrolitu podstawowego, który zawierał 1 M Cl⁻ oraz odpowiednie stężenie puryny. Wybrane krzywe polaryzacyjne przedstawiono na rysunku 4.25. Krzywa (*a*) odpowiada roztworowi elektrolitu podstawowego. Należy zauważyć, że wspomniana krzywa jest charakterystyczna dla metali pasywujących się. Charakterystyczny *pik pasywacyjny* pojawia się przy potencjale ok. -300 mV. Na tej podstawie można przypuszczać, że w kwaśnych roztworach chlorkowych badana stal ulega pasywacji. Po przekroczeniu potencjału ok. +350 mV obserwuje się proces *depasywacji* metalu.

W miarę zwiększania stężenia puryny w roztworze, gęstości prądu katodowego i piku anodowego ulegają znacznemu obniżeniu; zob. krzywe (b)+(d). Ponadto, ze wzrostem stężenia PU potencjał piku anodowego przesuwa się w kierunku wartości dodatnich. Świadczy to o wyraźnym wpływie stężenia PU na mechanizm korozji stali.

4.4.2.2. Wydajność inhibitowania

Wydajność inhibitowania jest miarą skuteczności działania inhibitora w badanym roztworze. Wartości wydajność inhibitowania przez purynę procesu korozji badanej stali przedstawiono w tabeli 4.9.

Tabela 4.9. Wpływ stężenia puryny na wydajności inhibitowania korozji stali

Stężenie puryny (mM)	0,1	0,5	1,0	5,0	10,0
Wydajność inhibitowania (%)	71	74	79	82	85

Wraz ze wzrostem stężenia PU wzrasta wydajność inhibitowania korozji stali, osiągając dla najwyższego stężenia badanego związku wartość ok. 85%. Uzyskane wyniki potwierdzają wcześniejsze przypuszczenie, że obecność PU w kwaśnych roztworach chlorków powoduje spowalnianie procesu korozji stali.

4.4.2.3. Efekt temperatury

W celu zbadania wpływu temperatury środowiska elektrolitu na korozję stali w kwaśnych roztworach chlorków z udziałem puryny, zarejestrowano krzywe polaryzacyjne dla temperatur: 30, 40, 50, 60 i 70°C. Wybrane krzywe dla 1,0 mM PU przedstawiono na rysunku 4.26. Podobne wyniki otrzymano dla pozostałych stężeń puryny i temperatur roztworu.

W miarę wzrostu temperatury roztworu (krzywe (a)-(c)) następuje wyraźne zwiększenie gęstości prądu katodowego i anodowego. Ponadto, zmniejsza się zakres potencjału odnoszącego się do obszaru pasywnego elektrody. Zatem, wzrost temperatury roztworu znacząco wpływa na zmianę składu zaadsorbowanej warstwy ochronnej na powierzchni badanej stali.



Rys. 4.26. Wpływ temperatury na wybrane krzywe polaryzacyjne dla stali. Roztwór zawierał 1 M C^{Γ} oraz 1,0 mM PU, dla (a) 30, (b) 50, (c) 70°C, dE/dt 2 mV·s⁻¹

4.4.2.4. Izoterma adsorpcji

Mechanizm procesu adsorpcji inhibitora na powierzchni metalu zależy głównie od struktury cząsteczki i rozkładu ładunku cząstkowego związku. Aby określić mechanizm oddziaływania puryny z powierzchnią stali, sporządzono izotermę adsorpcji, rysunek 4.27.

Okazało się, że proste w układzie współrzędnych: $c /\Theta = f(c)$, spełniają warunki odpowiadające *izotermie Langmuira* [59, 61]. Na tej podstawie można wnioskować że warstwa inhibitora na powierzchni elektrody powstaje w wyniku reakcji substytucji (jednej cząsteczki puryny w miejsce jednej cząsteczki wody). Proces adsorpcji zachodzi jedynie na *centrach aktywnych* elektrody i ma charakter dynamiczny, a zaadsorbowane cząsteczki PU nie oddziałują ze sobą. Izoterma adsorpcji posłużyła do wyznaczenia wartości *stałej równowagi adsorpcji/desorpcji* (K_{ads}), a następnie wartości K_{ads} wykorzystano do obliczenia *standardowej energii swobodnej adsorpcji* (ΔG°_{ads}). Otrzymane wyniki przedstawiono w tabeli 4.10. Wiadomo [59], że jeżeli ΔG^{0}_{ads} wynosi ok. -20 kJ mol⁻¹, to na powierzchni elek-

Wiadomo [59], że jeżeli ΔG^0_{ads} wynosi ok. -20 kJ mol⁻¹, to na powierzchni elektrody dominuje mechanizm adsorpcji fizycznej inhibitora. Bardziej ujemne wartości standardowej energii swobodnej adsorpcji, tj. ok. -40 kJ mol⁻¹ wskazują na tworzenie wiązań chemicznych (*chemisorpcję*). Niezależnie od temperatury wartości – ΔG^0_{ads} dla puryny wynoszą ok. 30 kJ mol⁻¹, zatem można stwierdzić, że cząsteczki PU ulegają samorzutnej adsorpcji z dużym prawdopodobieństwem utworzenia wiązań chemicznych z powierzchnią stali.



Rys. 4.27. Izoterma adsorpcji PU na powierzchni stali. Roztwór zawierał 1 M Cľ. Stężenie puryny zmieniano w granicach od 0,1 do 10,0 mM. Temperatura roztworu wynosiła: (a) 30, (b) 40, (c) 50, (d) 60 i (e) 70°C

Tabela 4.10.	Wpływ	temperatury	na wartośc	ci stałej r	ównowagi	adsorpcji/desc	orpcji oraz
standardowej	energi	i swobodnej	adsorpcji	dla stali	w kwaśn	ym roztworze	chlorków
z udziałem pu	ryny, kto	órej stężenie z	zmieniano o	od 0,1 do 1	10,0 mM		

Temperatura, °C	$K_{ads} \times 10^3$, (M ⁻¹)	ΔG°_{ads} , (kJ mol ⁻¹)
30	3,72	-30,32
40	3,42	-30,11
50	2,95	-29,75
60	1,73	-28,42
70	1,51	-28,09

W celu zbadania dokładnego mechanizmu procesu adsorpcji i powstawania warstwy PU na powierzchni stali wyznaczono *standardową entalpię* (ΔH^{o}_{ads}) i *standardową entropię* (ΔS^{o}_{ads}) *adsorpcji*. W tym celu sporządzono wykres zależności *ln K*_{ads} od 1000/*T*, rysunek 4.28, a otrzymane wyniki zestawiono w tabeli 4.11.



Rys. 4.28. Zależność lnK_{ads} od 1000/T dla stali. Roztwór zawierał 1 M Cl⁻ oraz 1,0 mM PU. Temperaturę roztworu zmieniano w granicach od 30 do 70°C

Tabela 4.11. Wpływ temperatury na wartości standardowej swobodnej entalpii i entropii adsorpcji dla stali w kwaśnym roztworze zawierającym 1 M Cl⁻ oraz 1,0 mM puryny

Temperatura, °C	ΔH°_{ads} , (kJ mol ⁻¹)	ΔS°_{ads} , (J mol ⁻¹ K ⁻¹)	
30		30,31	
40		29,60	
50	-21,29	28,39	
60		23,93	
70		22,83	

Ujemna wartość, $\Delta H^{\circ}_{ads} i \Delta S_{ads}$ (tab. 4.11), świadczy o tym, że w roztworze Cl⁻ adsorpcja PU na powierzchni stali jest procesem dynamicznym i egzotermicznym, który polega na reakcji podstawiania cząsteczek wody cząsteczkami inhibitora.

Cząsteczki inhibitora w roztworze poruszają się chaotycznie i swobodnie, o czym świadczy wysoka wartość ΔS_{ads}° . W miarę postępu adsorpcji cząsteczki PU na powierzchni stali ustawiają się w sposób regularny i uporządkowany, co potwierdza obniżenie się wartości standardowej entropii swobodnej adsorpcji (tab. 4.11).

Podsumowanie

Puryna w 1 M roztworze Cl⁻ inhibituje proces korozji badanej stali. Wydajność inhibitowania wzrasta ze wzrostem stężenia puryny, dla najwyższych stężeń inhibitora osiąga wartość ok. 85%.

- 1. Adsorpcja puryny na powierzchni stali spełnia warunki izotermy Langmuira.
- 2. Obniżenie wartości standardowej energii swobodnej adsorpcji ze wzrostem temperatury roztworu wskazuje, że puryna ulega samorzutnej chemisorpcji na powierzchni stali.
- 3. W miarę postępu adsorpcji cząsteczki PU na powierzchni stali ustawiają się w sposób regularny i uporządkowany.

WYKAZ LITERATURY

- Skrzypek S.J.: Nowe możliwości pomiaru makro-naprężeń własnych w materiałach przy zastosowaniu dyfrakcji promieniowania X w geometrii stałego kąta padania, Rozprawy i Monografie 108, Uczelniane Wydawnictwo Naukowo-Dydaktyczne AGH, Kraków 2002.
- [2] Cullity B.D.: Podstawy dyfrakcji promieni rentgenowskich, PWN, Warszawa 1964.
- [3] Kanak J., Stobiecki T. et.al.: J. of Magnetism and Magn. Mat., 239, 2002, 330.
- [4] Huang T.C., Parrish W.: Characterization of single and multilayer films by X-ray reflectometry. Advances in X-Ray Analysis, 35, 1992, pp. 137142.
- [5] Liscic B., Tensi H.M., Luty W.: *Theory and Technology of Quenching*. Berlin-New York-Budapeszt, Springer–Verlag 1992.
- [6] Senczyk D.: Dyfraktometria rentgenowska w badaniach stanów naprężenia i własności sprężystych, Wyd. Politechniki Poznańskiej, Poznań 1995.
- [7] Karp J., Pofelska-Filip I.: *Rentgenowska ilościowa analiza fazowa (RIAF) austenitu w stalach*. Hutnik, 1979, s. 253-269.
- [8] Skrzypek S.J., Goły M., Chruściel K., Garcia E.: Nieniszczący pomiar grubości powłok. Krajowa Konf. Badań Radiograficznych, 24-26.08.2009, Wyd. Politechniki Poznańskiej, NDT System, Warszawa-Poznań 2009, s.123-127.
- [9] Kanak J., Stobiecki T. et.al.: J. of Magnetism and Magn. Mat., 239, 2002, p. 330.
- [10] Cataldo F.: The action of ozone on polymers having unconjugated and cross or linearly conjugated unsaturation: chemistry and technological aspects. Polymers Degradations and Stability 73 (2001), pp. 511-520.
- [11] Chibowski E., Gonzalez-Caballero F.: Interpretation of contact angle hysteresis. Journal of Adhesion Science and Technology. 11 (1993), pp. 1195-1209.
- [12] Jańczuk B., Białopiotrowicz T.: Swobodna energia powierzchniowa niektórych polimerów. "Polimery" 32 (1987), s. 269-271.
- [13] Kłonica M., Kuczmaszewski J., Ozonek J.: Ocena porównawcza właściwości energetycznych warstwy wierzchniej stopu tytanu. Inżynieria materiałowa. Nr 5 (171), 2009, s. 396-399.
- [14] Kuczmaszewski J.: *Fundamentals of metal-metal adhesive joint design*. Politechnika Lubelska. Oddział PAN w Lublinie, 2006.

- [15] Kwiatkowski M., Kłonica M., Kuczmaszewski J., Ozonek J.: Zastosowanie procesu ozonowania do modyfikacji właściwości energetycznych warstwy wierzchniej poliamidu PA6. Monografia Komitetu Inżynierii Środowiska Polskiej Akademii Nauk vol. 59. III Kongres Inżynierii Środowiska, Polska inżynieria środowiska pięć lat po wstąpieniu do Unii Europejskiej. Tom 2 pod redakcją Janusza Ozonka, Artura Pawłowskiego, Lublin 2009, s. 71-80.
- [16] Ozonek J.: Laboratorium syntezy ozonu. Wydawnictwa Uczelniane, Politechnika Lubelska, Lublin 1993.
- [17] Ozonek J.: Ozon w uzdatnianiu wody i oczyszczaniu zanieczyszczeń przemysłowych. Ekoinżynieria, 7(1996), s. 20-24.
- [18] Ozonek J., Fijałkowski S.: *Energetyczne i procesowe aspekty produkcji i zastosowań ozonu w technice*, Monografie Komitetu Inżynierii Środowiska PAN, Lublin 2007.
- [19] Rudawska A., Jacniacka E.: Analysis for determining surface free energy uncertainty by the Owen-Wendt method. International Journal of Adhesion & Adhesives 29 (2009), pp. 451-457.
- [20] Rudawska A., Kuczmaszewski J.: Surface free energy of zinc coating after finishing treatment. Material Science, Vol. 24, No. 4 (2006).
- [21] Shalel-Levanon S., Marmur A.: Validity and accuracy in evaluating surface tension of solids by additive approaches. Journal of Colloid and Interface Science 262 (2003), pp. 489-499.
- [22] Żenkiewicz M.: Porównawcza ocena niektórych metod obliczania swobodnej energii powierzchniowej aktywowanej folii polietylenowej. "Polimery" 33 (1988), s. 328-331.
- [23] Żenkiewicz M.: Adhezja i modyfikowanie warstw wierzchniej tworzyw wielkocząsteczkowych. WNT, Warszawa 2000.
- [24] Żenkiewicz M.: Analiza głównych metod badania swobodnej energii powierzchniowej materiałów polimerowych. "Polimery" 52 (2007), s. 760-767.
- [25] Cruz J., Martinez R., Genesca J., García-Ochoa E.: J. Electroanal. Chem. 566 (2004), p. 111.
- [26] Abdennaby A.M.S., Abdulhady A.I., Abu-Orabi S.T., Saricimen H.: Corros. Sci. 38 (1996), p. 1791.
- [27] Bentiss F., Traisnel M., Gengembre L., Lagrenée M.: Appl. Surf. Sci. 152 (1999), p. 237.
- [28] Wang L.: Corros. Sci. 48 (2006), p. 608.
- [29] Kertit S., Hammouti B.: Appl. Surf. Sci. 93 (1996), p. 59.
- [30] Hudson R.M., Bulter T.J., Warning C.J.: Corros. Sci. 17 (1977), p. 571.
- [31] Veloz M.A., Martinez I.G.: Corrosion 62 (2006), p. 283.
- [32] Ouchrif A., Zegmout M., Hammouti B., El-Kadiri S., Ramolani A.: Appl. Surf. Sci. 252 (2005), p. 339.
- [33] Chetouani A., Hammouti B., Benhadda T., Daondi M.: Appl. Surf. Sci. 249 (2005), p. 375.
- [34] Abd El-Maksoud S.A.: Appl. Surf. Sci. 206 (2003), p. 129.
- [35] Chetouani A., Aouniti A., Hammouti B., Benchat N., Benhadda T., Kertit S.: Corros. Sci. 45 (2003), p. 1675.
- [36] Ohsawa M., Suetaka W.: Corros. Sci. 19 (1978), p. 709.
- [37] Walter G.W.: Corros. Sci. 26 (1986), p. 681.

- [38] Trachli M., Keddam M., Takenouti H., Srhiri A.: Corros. Sci. 44 (2002), p. 997.
- [39] Hepel M., Scendo M.: Growth Kinetics of Multi-Layer CuEtX Films on Copper Piezoelectrodes, [in]: Thin Films: Preparation, Characterization, Applications, Ed: M.P. Soriaga, J. Stickney, L.A. Bottomley, Y.-G. Kim, Kluwer Academic/Plenum Publishers, New York 2001.
- [40] Hepel M., Scendo M.: J. Electroanal. Chem. 538-539 (2000), p. 121.
- [41] Scendo M.: Corros. Sci. 47 (2005), p. 1738.
- [42] Scendo M.: Corros. Sci. 47 (2005), p. 2778.
- [43] Scendo M., Poddebniak D., Malyszko J.: J. Appl. Electrochem. 33 (2003), p. 287.
- [44] Scendo M.: Corros. Sci. 49 (2007), p. 373.
- [45] Scendo M.: Corros. Sci. 50 (2008), p. 2070.
- [46] Scendo M.: Corros. Sci. 49 (2007), p. 2985.
- [47] Scendo M.: Corros. Sci. 50 (2008), p. 1584.
- [48] Muralidharan S., Iyer S.V.K.: Anti. Corros. Met. Mat. 44 (1977), p. 100.
- [49] Gašparac R., Martin C.R., Stupnišek-Lisac E.: J. Electrochem. Soc. 147 (2000), p. 548.
- [50] Zhang D.Q., Gao L.X., Zhu G.D.: Corros. Sci. 46 (2004), p. 3031.
- [51] Quraishi M.A., Rafiquee M.Z.A., Khan S., Saxena N.: J. Appl. Electrochem. 37 (2007), p. 1153.
- [52] Caporali S., Fossati A., Lavacchi A., Perissi I., Tolstogouzov A., Bardi U.: Corros. Sci. 50 (2008), p. 534.
- [53] Yue G., Lu X., Zhu Y., Zhang X., Zhang S.: Chem. Eng. J. 147 (2009), p. 79.
- [54] Inglese A., D'Angelo P., De Lisi R., Milioto S.: J. Sol. Chem. 27 (1998), p. 403.
- [55] Peng Z., Cheng Z., Lei H., Lihong N., Fushi Z.: Corros. Sci. 50 (2008), p. 2166.
- [56] Dejnega B., Narniecki B.: "Lakiernictwo Przemysłowe" 1/45 (2007), s. 42.
- [57] Uhlig H.H.: Korozja i jej zapobieganie, WNT, Warszawa 1976.
- [58] Baszkiewicz J., Kamiński M.: Korozja materiałów, Oficyna Wydawnicza Politechniki Warszawskiej, Warszawa 2006.
- [59] Scendo M.: Działanie wybranych inhibitorów korozji miedzi w wodnych roztworach chlorków, Wyd. Akademii Świętokrzyskiej, Kielce 2006.
- [60] Scendo M.: Ochrona przed korozją, 12 (2006), s. 1.
- [61] Lagrene M., Mersari B., Bouaris M., Traisnel M.: Corros. Sci., 44 (2002), p. 573.