

## 5. Technologie kształtowania struktury i własności powierzchni materiałów inżynierskich z wykorzystaniem promieniowania laserowego i innych technologii spawalniczych

### 5.1. Ogólna klasyfikacja technologii nanoszenia powłok metodami spawalniczymi

Metodami spawalniczymi są nanoszone warstwy materiału (m.in. stale niestopowe, niskostopowe i wysokostopowe, wysokostopowe żeliwa, stopy kobaltu, niklu, miedzi, stale odporne na korozję, cermetale ceramiczne i żaroodporne węgliki, tlenki, borki i krzemki, a także materiały polimerowe) na powierzchnię lub krawędź materiału podłoża o różnym składzie chemicznym. Zwykle uzyskuje się w ten sposób polepszenie odporności na zużycie ścierne, erozyjne, ciepłone lub chemiczne, bez konieczności dysponowania odpowiednio dużym elementem z kosztownego materiału lub trudnym do wytworzenia, albo niewykazującym wymaganych własności w całej objętości. Uzyskuje się w wyniku tego warstwy powierzchniowe o grubości od dziesiątych części milimetra do kilku milimetrów, które wykazują podwyższone własności użytkowe, wysoką twardość, oraz dużą odporność na zużycie ścierne i zmęczenie ciepłone. Odpowiedni dobór warunków technologicznych obróbki laserowej umożliwia nawet uzyskanie powierzchni o chropowatości, która nie wymaga zapewnienia dużych naddatków na obróbkę wykończającą. Zapewnia to znaczne oszczędności, gdyż można wykorzystać relatywnie tani materiał podłoża, a równocześnie uzyskać podwyższone własności eksploatacyjne powierzchni obrabianych elementów.

W przypadku, gdy metal podłoża ulega roztopieniu podczas nanoszenia warstwy powierzchniowej, proces jest napawaniem. Dla uzyskania wysokiej jakości połączenia z podłożem materiał nanoszony jest podawany w postaci proszku, drutów oraz taśm litych i proszkowych. Technika ta jest szeroko stosowana do wytwarzania elementów maszyn z uszlachetnioną warstwą wierzchnią zwiększającą odporność na: korozję, zużycie ścierne, erozję, kawitację, a czasami – żaroodporność i żarowytrzymałość, podczas napawania produkcyjnego. Często technika ta służy do regeneracji części maszyn, podczas napawania regeneracyjnego.

Nowoczesne **technologie napawania** wykorzystują energię wiązki laserowej. **Laserowa obróbka powierzchni** materiałów należy do jednych z najbardziej awangardowych i efektywnych technologii inżynierii produkcji. Oddziaływanie wiązki laserowej na powierzchnię obrabianego materiału powoduje absorpcję energii cieplnej i w wyniku tego przetapianie

warstwy powierzchniowej i wnikanie w głąb materiału części zaabsorbowanej energii cieplnej i w następstwie tego duży gradient temperatury pomiędzy roztopioną warstwą materiału a nie-nadtopionym podłożem. Duży gradient temperatury wpływa na szybkie krzepnięcie przetopionego i wymieszanego materiału warstwy powierzchniowej i zapewnia odpowiednie własności uzyskanej warstwy.

Do obróbki powierzchni można również wykorzystać wiązkę elektronów, a utworzone w ten sposób powłoki wykazują własności nieosiągalne metodami klasycznymi.

W razie gdy podłoże nie ulega roztopieniu podczas nanoszenia warstwy powierzchniowej, proces jest **natryskiwaniem cieplnym**, a połączenie jest wyłącznie mechanicznym, z częściowym udziałem dyfuzyjnego. Natryskiwanie cieplne jest grupą metod, w których stopiony lub ciastowaty materiał powłoki jest наносzony na powierzchnię wcześniej przygotowanego podłoża. Na powłoki stosuje się czyste metale, stopy metali, ceramiki (tlenki, węgliki, azotki, borki i niektóre szkła), związki metaliczne (siarczki, krzemki, cermetale, związki między-metaliczne), niektóre materiały polimerowe (epoksydy, nylon, teflon i inne). Powłoki z tych materiałów nakłada się na metale, ceramiki, szkła, niektóre maty plastyczne, drewno i papier. Najczęściej metody natryskiwania cieplnego używa się do nanoszenia metali na materiały niemetalowe. Metodę tę nazwano „metalizowaniem”.

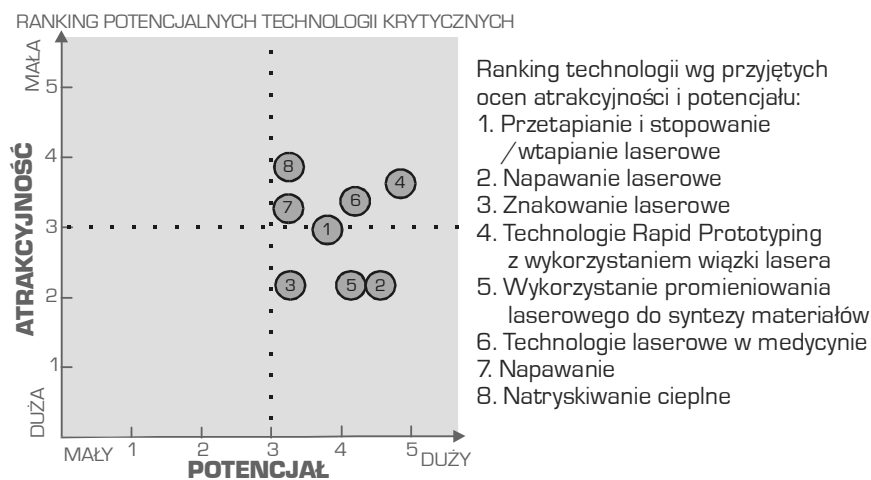
Detonacyjne nanoszenie cząstek proszku na podłoże metalowe (DGS, j. ang.: *detonation gun spraying*) wykorzystuje energię wybuchowego spalania mieszaniny gazowej do nagrzania i nadania cząstkom sproszkowanego materiału powłokowego wysokiej energii kinetycznej, by w odróżnieniu od innych technik natryskiwania cieplnego (gazowego, łukowego lub plazmowego), gdzie optymalne warunki formowania powłok otrzymuje się wtedy, gdy cząstki materiału powłokowego (proszku) nagrzane są do stanu ciekłego lub bardzo silnie zmiękzonego, cząstki наносzonego proszku, w zetknięciu z powierzchnią podłoża, są w stanie lekko zmiękczonym. Pomimo stosunkowo małego oddziaływania cieplnego na strukturę materiału podłoża, lekko zmiękzone cząstki proszku tworzące materiał powłoki, w wyniku bardzo dużej energii kinetycznej cząsteczek proszku unoszonych przez falę detonacyjną są наносzone na powierzchnię podłoża i odkształcając się w zetknięciu z nią, powodują jej zgniot, a tym samym wzmocnienie, co powoduje utworzenie powłoki o bardzo dobrych własnościach użytkowych.

W niniejszym rozdziale kolejno opisano różne technologie nanoszenia powłok metodami spawalniczymi.

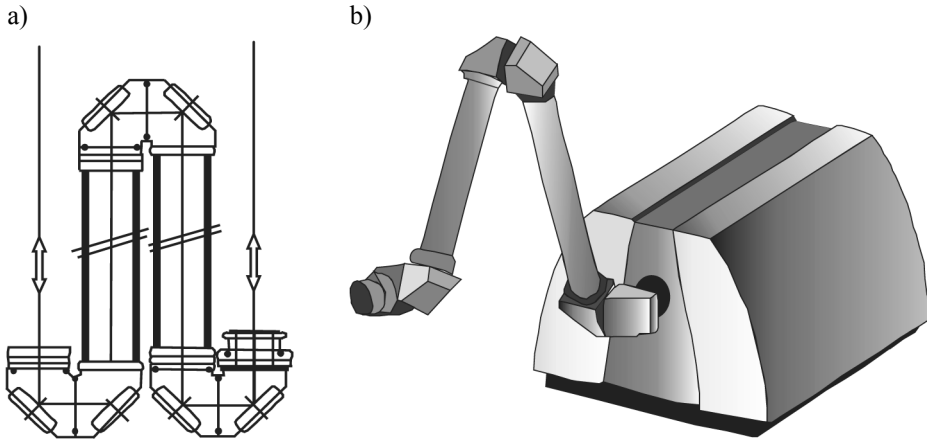
## 5.2. Warstwy powierzchniowe kształtowane z wykorzystaniem technologii laserowych

Generalnie znaczenie obróbki laserowej stosowanej do kształtowania struktury i własności materiałów inżynierskich, na przestrzeni ostatnich kilkudziesięciu lat znacząco wzrosło, pomimo istotnej konkurencji nie tylko ze strony innych nowoczesnych procesów spawalniczych, ale również innych metod obróbki powierzchniowej materiałów inżynierskich [8,547-550]. Potwierdzają to liczne opinie ekspertów uczestniczących w badaniach foresightowych metodą delficką [20]. Wśród rozpatrywanych technologii obróbki laserowej wymienić należy laserowa obróbka cieplna, przetapianie laserowe, stopowanie/ wtapianie laserowe, napawanie laserowe, laserowe wytwarzanie przyrostowe LAD (j. ang.: *laser additive manufacturing*), chemiczne osadzanie z fazy gazowej aktywowane laserowo (LCVD), fizyczne osadzanie z fazy gazowej wspomagane laserowo (LAPVD), obróbka laserowa materiałów funkcjonalnych (np. teksturowanie laserowe krzemu w fotowoltaice), ablacja laserowa PLD (j. ang.: *pulsed laser deposition*), obróbka laserowa biomateriałów. Najbardziej perspektywiczne technologie przedstawiono na rysunku 92.

Przystosowując lasery do coraz szerszej gamy zastosowań w przemyśle, oprócz laserów bezpośrednich opracowano systemy dostarczania wiązki umożliwiające ich działanie w trzech wymiarach, do obróbki przedmiotów o skomplikowanych przestrzennych kształtach (rys. 93). Długość fali promieniowania laserowego, generowanego przez lasery wykorzystujące ciała

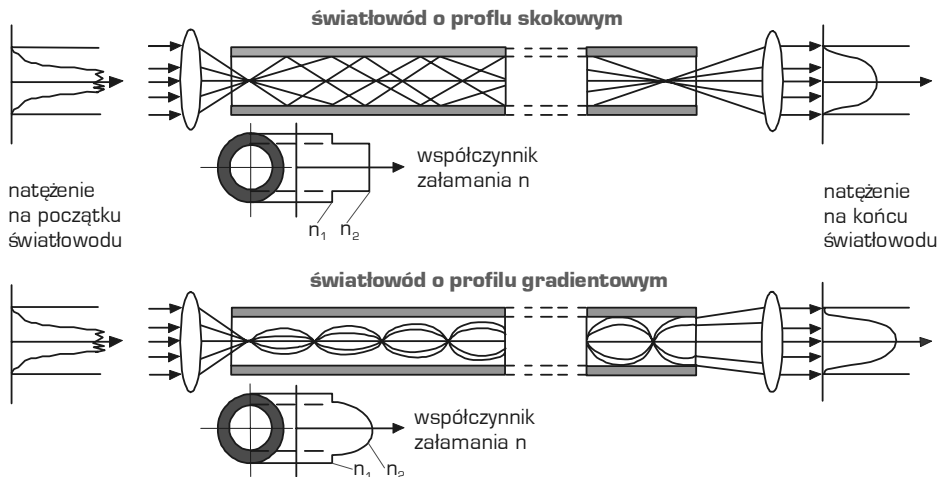


**Rysunek 92.** Analiza wzajemnych zależności wybranych technologii laserowej obróbki powierzchniowej ze względu na ich potencjał i atrakcyjność [20]



**Rysunek 93.** Schemat a) i rysunek b) przegubowego ramienia dostarczającego wiązkę laserową (według [551])

stałe jak i lasery diodowe, pozwala na użycie do ich transportu światłowodów, układanych podobnie jak przewody elektryczne od źródła lasera do miejsca pracy (rys. 94). Na długości przewodów światłowodowych instaluje się urządzenia korygujące i zapobiegające degradacji wiązki. Najnowsze generacje światłowodów wykorzystywanych w przemyśle laserowym mają do sześciu rdzeni – od 0,15 mm do 1,5 mm średnicy, pozwalających zaopatrywać kilka stanowisk roboczych jednocześnie, bądź rozdzielać moc dostarczaną do jednego stanowiska na kilka światłowodów.

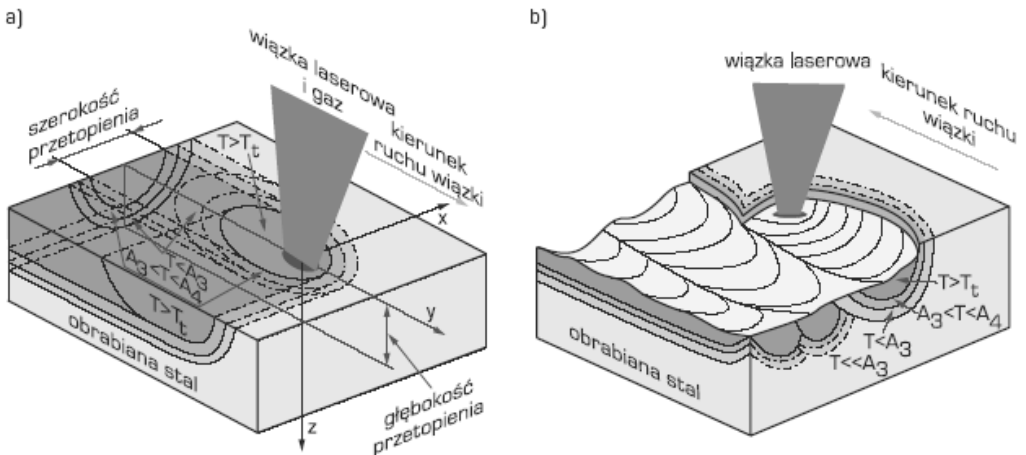


**Rysunek 94.** Transport wiązki laserowej przez światłowody o profilu skokowym i gradientowym (według [551])

**Technologie laserowe** zyskały zastosowanie do wytwarzania warstw powierzchniowych różnymi metodami (porównaj rozdz. 3):

- **cieplnymi** (hartowanie, nadtapianie, natapianie, abłacja laserowa),
- **cieplno-chemicznymi** (stopowanie),
- **cieplno-mechanicznymi** (utwardzanie).

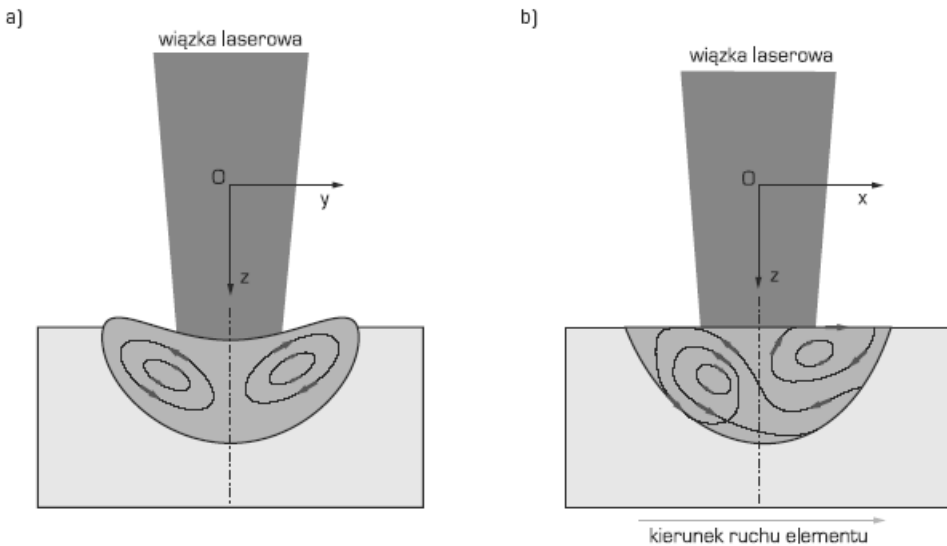
Wiązkę laserową wykorzystuje się do nagrzewania warstwy wierzchniej obrabianego materiału, w celu zapewnienia zmian struktury, umożliwiającą uzyskanie wymaganych własności mechanicznych, fizycznych lub chemicznych, a często gwarantujących również poprawę własności eksploatacyjnych obrabianego elementu.. **Laserowa obróbka powierzchni** wiąże się z oddziaływaniem wiązki laserowej na powierzchnię obrabianego materiału i absorpcją energii cieplnej i w wyniku tego przetapianie warstwy powierzchniowej i wnikanie w głąb materiału części zaabsorbowanej energii cieplnej i w następstwie tego duży gradient temperatury pomiędzy roztopioną warstwą materiału a nienadtapionym podłożem (rys. 95). W trakcie przetapiania, w wyniku konwekcji, w roztopionej warstwie materiału następuje jego mieszanie. Ruchy konwekcyjne materiału są wywołane różnicą temperatury między przetopioną powierzchnią i dnem obszaru przetopionego (rys. 96) oraz przez nadmuch gazu osłonowego i oddziaływanie wiązki laserowej. Duży gradient temperatury wpływa na szybkie krzepnięcie przetopionego i wymieszanego materiału warstwy powierzchniowej. Uzyskuje się w wyniku



**Rysunek 95.** Schematy nadtapiania laserowego stali: a) przy grzaniu ciągłym, b) przy grzaniu impulsowym;  $T_t$  – temperatura topnienia,  $A_3$  i  $A_4$  – temperatury przemian według wykresów równowagi stopów żelazo-węgiel,  $T$  – temperatura nagrzewanego przedmiotu (opracowano według A. Klimpla)

tego warstwy powierzchniowe o grubości od dziesiątych części milimetra do kilku milimetrów, zapewniając wykorzystanie relatywnie taniego materiału podłoża i podwyższonych własności eksploatacyjnych powierzchni obrabianych elementów [549-555].

**Przetapianiu laserowemu** warstwy powierzchniowej towarzyszy powstawanie plazmy i parowanie materiału. Plazma ekranuje powierzchnię przed dalszym nagrzewaniem laserowym, aktywnie oddziałując równocześnie na powierzchnię jeziora ciekłego materiału przez zwiększanie ciśnienia i mieszanie roztopionego materiału. W miejscu wnikania wiązki laserowej, w jeziorce powstaje lejkowate zagłębienie, na którego powierzchnię działa ciśnienie hydrostatyczne cieczy od strony roztopionego materiału oraz ciśnienie par od strony wiązki. Chwiejna równowaga między tymi oddziaływaniami jest nieustannie zaburzana, między innymi przez względny ruch obrabianego elementu i wiązki laserowej. W wyniku tego następuje ruch względny zagłębienia w stronę nieroztopionego materiału, czyli przeciwnie do ruchu elementu względem wiązki. Ciśnienie par powoduje wypełnienie zagłębienia po jego przesunięciu się. Procesowi towarzyszy jednak powstanie charakterystycznej wypływkii na obrzeżu przetopienia (rys. 96). Na powierzchni przetopionego materiału występuje więc pofałdowanie, podobne do występujących na spoinach spawalniczych. Wymieniony efekt może być osłabiony przez zdmuchiwanie plazmy przez gaz obojętny, korzystnie przy powtórnych



**Rysunek 96.** Schemat ruchów konwekcyjnych w jeziorce laserowym: a) w przekroju prostopadłym  $zOy$  do kierunku ruchu próbki (lub wiązki), b) w przekroju równoległym  $zOx$  do kierunku ruchu próbki (lub wiązki) (opracowano według J. Kusińskiego)

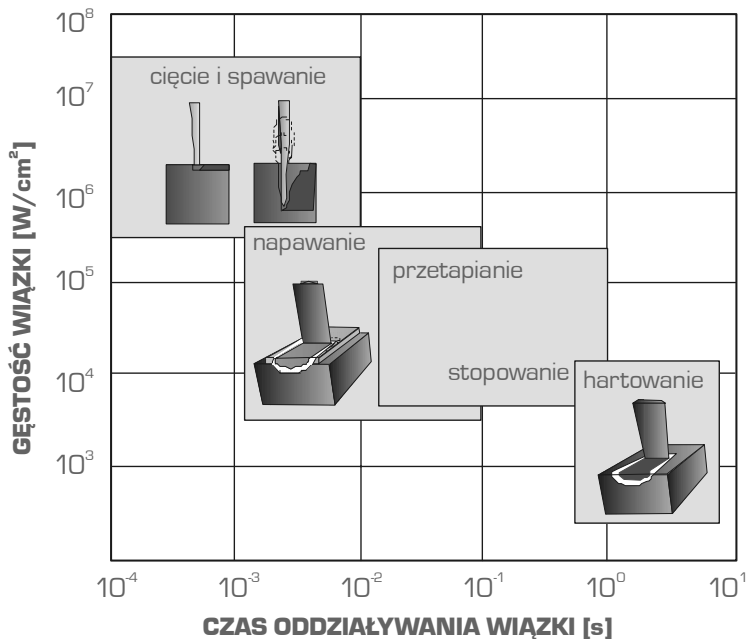
skierowaniu odbitego promieniowania laserowego pierwotnego do strefy obróbki przez układ zwierciadeł płaskich lub zwierciadlaną czaszę. Gaz ochronny równocześnie zabezpiecza elementy optyczne głowicy lasera przed osiadaniami na nich gazów, par i cząstek stałych powstających w czasie obróbki [550].

Wśród technologii laserowych zapewniających wymagane własności powierzchni materiałów, w zależności od gęstości mocy wiązki lasera i czasu oddziaływania wiązki na materiał (rys. 97) można wyróżnić:

- **przetapianie,**
- **stopowanie**
- **wtapianie**
- **natapianie (napawanie).**

W zależności od efektów uzyskiwanych w wyniku przetapiania i krzepnięcia, **przetapianie laserowe** można podzielić na:

- hartowanie przetopieniowe,
- szklwienie,



**Rysunek 97.** Porównanie gęstości mocy wiązki lasera i czasu oddziaływania wiązki na materiał w różnych procesach technologicznych (pracowano według M. Bonka)

- zagęszczanie oraz
- wygładzanie.

W zależności od zastosowanej energii wiązki laserowej oraz prędkości skanowania można wyróżnić [135]:

- podtapianie,
- przetapianie,
- intensywne przetapianie,
- bardzo intensywne przetapianie.

Hartowanie przetopieniowe powoduje rozdrobnienie struktury materiału wyjściowego. W warstwie powierzchniowej o grubości kilku mikrometrów, po hartowaniu przetopieniowym wyróżnia się kilka stref. Strefa powierzchniowa składa się głównie z tlenków metali i faz utworzonych w wyniku oddziaływania chemicznego i cieplnego stali oraz rozpuszczonych w niej gazów i składników powłoki absorpcyjnej z odpowiednią atmosferą oraz wiązką laserową. W kolejnej strefie, o morfologii dendrytycznej i strukturze martenzytycznej uzyskanej po zahartowaniu ze stanu ciekłego, węgliki zawarte w stali uległy całkowitemu lub częściowemu rozpuszczeniu w osnowie, w wyniku działania wiązki laserowej. Głębiej jest położona strefa podpowierzchniowa zahartowana ze stanu stałego o strukturze niejednorodnej, z martenzytem, austenitem szczątkowym i węglnikami w pobliżu strefy przetopionej, oraz z martenzytem i ferrytem w stalach podutektoidalnych lub cementytem w stalach nadeutektoidalnych w pobliżu rdzenia. Listwy martenzytu w tej strefie są 1,5-2-krotnie mniejsze niż po hartowaniu konwencjonalnym. Najgłębszą jest strefa przyrdzeniowa, zwana również przejściową, o strukturze martenzytu odpuszczonego [135,136].

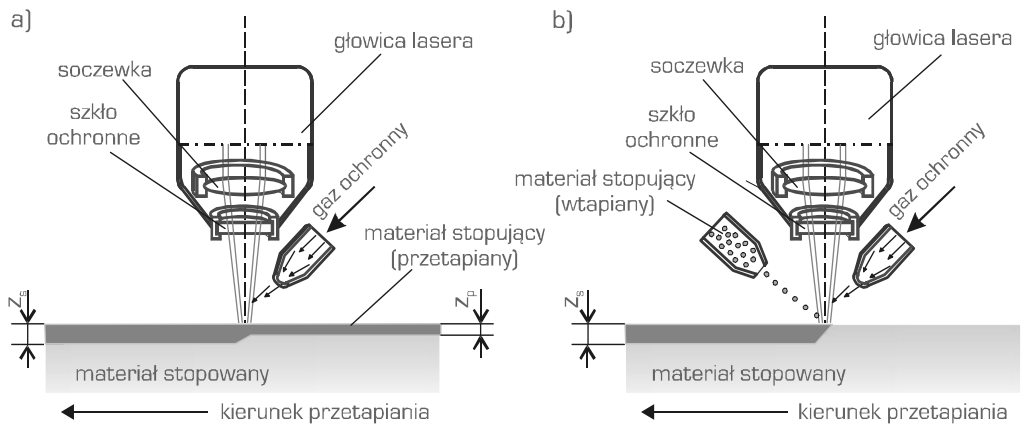
Przetopienie warstwy powierzchniowej materiału powoduje rozdrobnienie struktury oraz częściowe lub całkowite rozpuszczenie występujących w niej wydzielen lub wtrąceń, w tym węglików, grafitu lub tlenków. W wyniku szybkiej krystalizacji przy szybkości chłodzenia do ok. 100°C/s, fazy te nie wydzielają się ponownie lub mają znacznie drobniejszą postać, a roztwór stały jest silnie przesycony pierwiastkami pochodzącymi z rozpuszczonych faz, czemu towarzyszy zwykle oczyszczenie granic ziarn, powodujące zwiększenie odporności korozyjnej.

Laserowe hartowanie przetopieniowe wpływa na polepszenie własności eksploatacyjnych, trybologicznych, zmęczeniowych i antykorozyjnych oraz pogorszenie chropowatości powierzchni.



**Stopowanie laserowe** polega na jednoczesnym topieniu materiału stopującego i podłoża, przez wiązkę laserową, przy intensywnym mieszaniu ich w ciekłym jeziorce. W zależności od sposobu wprowadzania dodatku stopującego do jeziorca rozróżnia się przetapianie i wtapianie (rys. 98). Proces stopowania polega na naniesieniu na podłoże materiału stopującego i na następnym przetopieniu go wraz z warstwą wierzchnią materiału podłoża (rys. 99). Materiał stopujący nakłada się na materiał podłoża metodami malowania, pokrywania przyklejonymi pastami lub proszkami (ze sproszkowanymi żelazostopami metali nasycających, węglnikami boru, wolframu, tytanu), natryskiwania cieplnego (plazmowego, płomieniowego, detonacyjnego), naparowywania, osadzania elektrolitycznego, natryskiwania zawiesinami, nanoszenia elektroiskrowego, nakładania cienkich folii, płytek, prętów lub drutów. Przez przewodzenie ciepła z kąpieli, stopieniu ulega również cienka warstwa materiału w stanie stałym przylegająca do materiału jeziorca, w wyniku czego na granicy faz stałej i ciekłej występuje po ochłodzeniu bardzo cienka strefa dyfuzyjna, o grubości  $10\ \mu\text{m}$ , chociaż w niektórych przypadkach składniki stopujące dyfundują nawet na głębokość  $200\text{--}300\ \mu\text{m}$ . Stopowanie realizuje się przy jednym lub kilku przejściach wiązki laserowej [8,550].

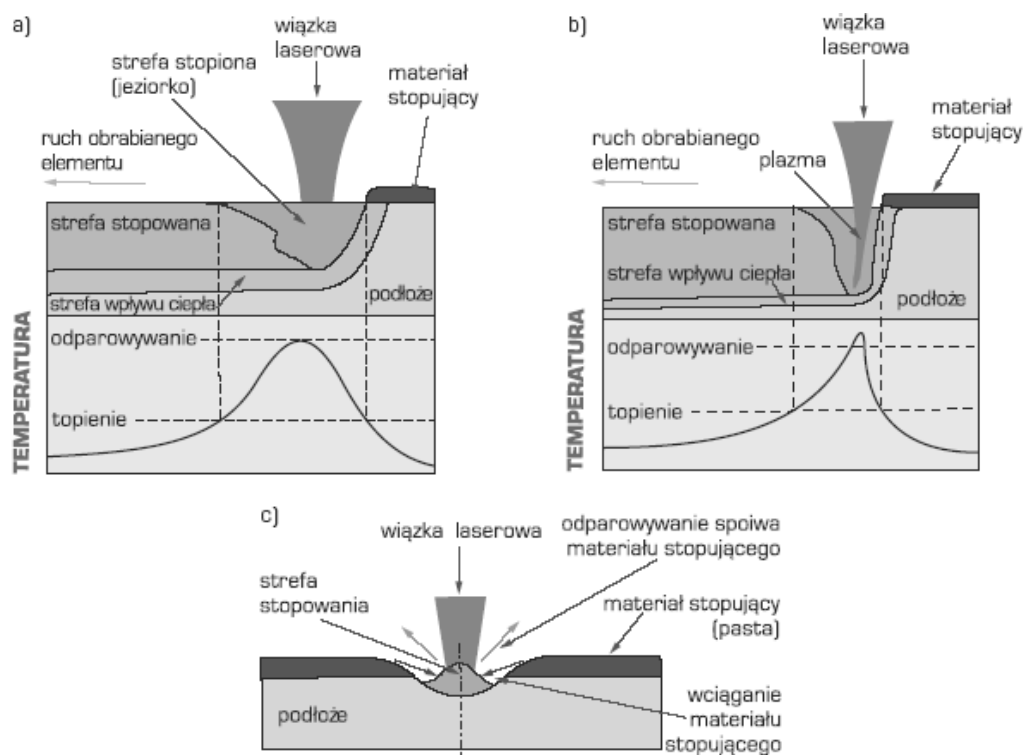
Materiał w warstwie stopowanej po zakończeniu oddziaływania wiązki laserowej krzepnie, a materiał podłoża w jego sąsiedztwie ulega zahartowaniu. Struktura tej warstwy, jej skład chemiczny i własności fizykochemiczne różnią się od podłoża i od materiału stopującego. Grubość warstw uzyskanych przez stopowanie przetopieniowe wynosi  $0,3\text{--}0,4\ \text{mm}$  przy nagrzewaniu impulsowym lub  $0,3\text{--}1,0\ \text{mm}$  przy nagrzewaniu ciągłym.



**Rysunek 98.** Schemat stopowania laserowego: a) przetapianie, b) wtapianie  $z_s$  – grubość warstwy stopowanej,  $z_p$  – grubość warstwy stopującej [555]

Stopowanie laserowe może dotyczyć wprowadzenia w warstwę wierzchnią niemetali, węgla, azotu, krzemu i boru. Najczęściej stopowanie laserowe polega jednak na wzbogacaniu warstwy wierzchniej materiałów w metale, takie jak: Co, Cr, Sn, Mn, Nb, Ni, Mo, W, Ta, V lub ich niektóre stopy, np. Cr-Mo-W, Ni-Nb. Stale maszynowe najczęściej stopuje się przetopieniowo węglem, chromem, niklem, molibdenem, borem naniesionym elektrolitycznie lub w postaci pasty, sproszkowanymi węglnikami WC, TiC lub mieszaninami WC-Co, a stale narzędziowe – różnymi mieszaninami węglików, wolframem, węglikiem wolframu i węglikiem tytanu, borkami chromu lub wanadu, węglnikami wanadu, węglnikami boru lub ich mieszaninami z chromem oraz mieszaninami Mo-Cr-B-Si-Ni [137-140].

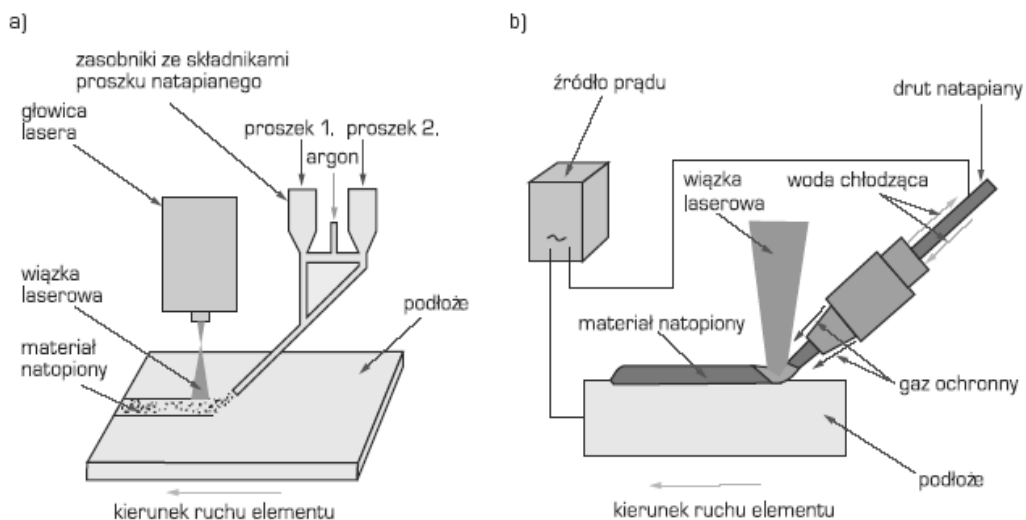
Proces **natapiania laserowego**, zwanego również platerowaniem lub napawaniem laserowym, polega na stopieniu grubej warstwy materiału natapianego i na podtopieniu bardzo cienkiej warstwy materiału podłoża wraz z przetopieniem naniesionego materiału powłoki,



**Rysunek 99.** Schemat przebiegu stopowania laserowego: a) bez powstawania plazmy, b) z powstawaniem plazmy, c) kształtowanie ścieżki laserowej w postaci wału (opracowano według J. Kusińskiego)

natapianego dla uzyskania powłoki bardziej odpornej na erozję, korozję lub ścieranie niż podłoże. Grubość warstw natapianych może wynosić kilka milimetrów i jest większa niż warstw stopowanych [136].

Materiał natapiany może być rozpuszczalny lub nierozpuszczalny w materiale podłoża. Wytworzona warstwa przejściowa pomiędzy podłożem a warstwą natapianą jest silnie związana z podłożem. Przetapianie od góry jest niekorzystne, sprzyjając powstawaniu pęcherzy i niedotopień w pobliżu podłoża, czemu sprzyja również spoiwo warstwy natapianej (żywica epoksydowa i inne materiały polimerowe, szkło wodne, roztwór boraksu z acetonem, alkohol izopropylowy, alkoholowy roztwór kalafonii, kleje nitrocelulozowe, krzemianowe i kauczukowe), odparowujące w trakcie nagrzewania wiązką lasera i okresowo ekranujące jeziorko roztopionego materiału. Zbyt głębokie przetopienie podłoża następuje przy zbyt dużej energii wiązki lasera, natomiast jeżeli jest za niskie – warstwa natopiona ma postać kroplową. Zwykle następuje także wypalanie spoiwa na bokach ściegu, co wymaga nakładaniu kilku ściegów, a czego można uniknąć w przypadku powłok w postaci proszku, pręta lub taśmy. W procesie natapiania iniekcyjnego, proszek może być nasypywany bezwładnościowo lub wibracyjnie albo dostarczany w strumieniu gazu obojętnego (np. azotu, helu, argonu) lub także powietrza. W przypadku użycia gazu aktywnego do podawania proszku następuje reakcja egzotermiczna intensyfikująca proces. W przypadku natapiania napawaniowego w sposób

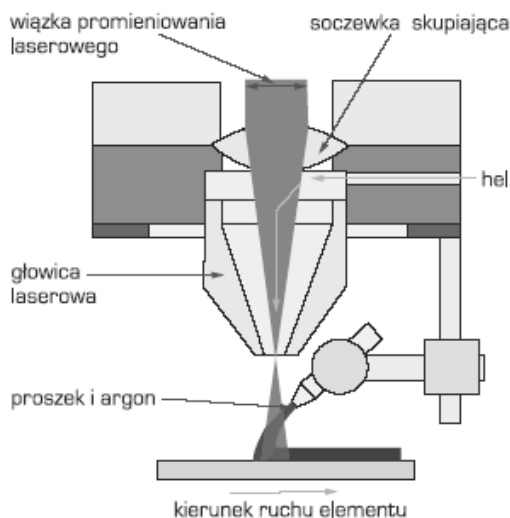


**Rysunek 100.** Schemat natapiania: a) proszkowego dwuskładnikowego, b) drutowego (opracowano według J. Kusińskiego)

ciągły jest podawany pręt, na podłoże zimne albo wstępnie lub równocześnie podgrzewane, np. oporowo (rys. 100) lub łukowo. Ponieważ w tych przypadkach proszek lub ich mieszanina są wdmuchiwane w strefę wiązki laserowej (rys. 100), a zatem ulegają przetopieniu i w tym stanie padają na podłoże, od dołu tworząc na jego powierzchni krzepnącą warstwę natopioną. Głowica lasera jest sprzężona z dyszą podającą proszek zgodnie lub przeciwnie do ruchu obrabianego elementu [10,548] (rys. 101).

Natapianie laserowe powoduje rozdrobnienie struktury oraz rozpuszczenie faz węglkowych, w wyniku czego po ochłodzeniu powstaje roztwór przesycony pierwiastkami stopowymi. Zapewnia to polepszenie własności eksploatacyjnych i zwiększenie odporności na ścieranie oraz poprawę własności w podwyższonej temperaturze, chociaż zwiększa się podatność na pękanie natopionych warstw. Te własności warstw natapianych laserowo decydują, że stosuje się je do materiałów odpornych na korozję, materiałów narzędziowych, odpornych na ścieranie, oraz materiałów żaroodpornych i odpornych na zużycie w wysokiej temperaturze.

Stal natapia się aluminium, stopami kobaltu lub tytanu, mieszaninami: C-Cr-Mn, C-Cr-W, Cr-B-Ni, Cr-Ni, Cr-Ni-B-Fe z domieszką C i Si, Fe-Cr-Mn-C, Mo-Cr-CrC-Ni-Si, Mo-Ni, TiC-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al, TiC-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-B<sub>4</sub>C-Al, stellitami, węglnikami WC, TiC, B<sub>4</sub>C, SiC, azotkami, w tym BN, tlenkami chromu i SiO<sub>2</sub>. Do natapiania stopów stosuje się stopy niklu, do natapiania aluminium i miedzi wykorzystuje się mieszaniny ZrO<sub>2</sub>-CaO lub ZrO<sub>2</sub>-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.



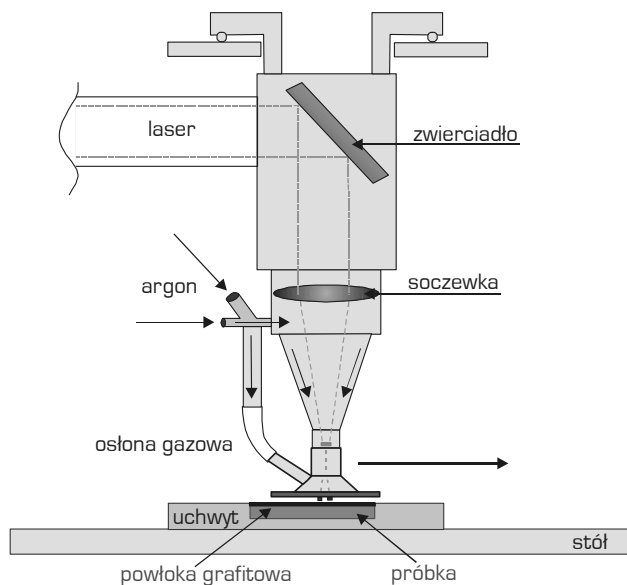
**Rysunek 101.** Schemat głowicy laserowej sprzężonej z urządzeniem podającym proszek (opracowano według J. Kusińskiego)

Stopowanie, wtapianie i napawanie laserowe zapewniają najwyższej jakości **warstwy wierzchnie** o grubości 0,1-1,5 mm i bardzo wysokiej jakości połączenia z podłożem możliwe do wykorzystania dla sporej części narzędzi wytwarzanych z tolerancją poniżej 0,1-0,5 mm, gdy kryterium wymiarowe trwałości nie przekracza 0,5-1,0 mm. Główną trudnością przy laserowym wytwarzaniu warstw wierzchnich kompozytowych cermetalowych o dużej twardości jest skłonność do pęknięcia w obszarze warstw wierzchnich i w strefie wpływu ciepła podłoża, ze względu na diametralnie różne własności, strukturę i skład chemiczny [227,228, 556-560].

Skłonność do pęknięcia warstw wierzchnich można ograniczyć lub całkowicie wyeliminować dzięki zastosowaniu gradientowego udziału twardych faz ceramicznych lub gradientowego stężenia składnika stopującego w warstwie wierzchniej, jak również przez zastosowanie warstwy pośredniej pomiędzy warstwą wierzchnią a podłożem, co zapewnia utworzenie strefy gradientowej i poprawne połączenie metalurgiczne [228,556,561]. **Warstwy gradientowe wytwarzane techniką laserową**, oprócz bardzo dobrego połączenia metalurgicznego z podłożem, zapewniają wysoką odporność korozyjną, odporność na zużycie, wysoką żaroodporność i twardość, jak i ciągliwość, plastyczność i wytrzymałość zmęczeniową, trudne lub wręcz niemożliwe do uzyskania innymi technologiami [226,228,557,562-564]. Światowy przemysł już obecnie w szerokim zakresie wykorzystuje technologie laserowe, a najszersze zastosowanie przemysłowe w procesach laserowej obróbki materiałów mają obecnie lasery stałe z elementem czynnym krystalicznym – Nd:YAG oraz lasery gazowe – CO<sub>2</sub> [547,548,550]. Badania prowadzone obecnie w kraju i zagranicą przez specjalistów w zakresie technologii laserowych [548,550,565-580], dotyczą klasycznych technologii laserowej obróbki powierzchniowej, stopowania i napawania laserowego, głównie stali szybko tnących oraz stali maszynowych przy zastosowaniu tych typów laserów. Dynamiczny rozwój technik oraz urządzeń laserowych spowodował wprowadzenie do przemysłu światowego laserów diodowych dużej mocy HPDL, co stwarza możliwości dalszego rozwoju oraz znacznego rozszerzenia zastosowania technologii obróbki powierzchniowej, jak i stopowania oraz napawania laserowego [135,137-139]. Zastosowanie metodyki napawania laserowego warstw gradientowych stanowi nowoczesne podejście do problemu dodatkowego zwiększenia twardości oraz odporności na zużycie ściernych nowych narzędzi przy jednoczesnym zmniejszeniu kosztów produkcji. Technologia napawania laserowego z regulacją składu chemicznego napoiwy w czasie procesu napawania oraz sposób laserowego wytwarzania warstw gradientowych pozwalają na ich napawanie warstw z bardzo

dużą dokładnością regulacji gradientu stężenia składników ceramicznych lub metalowych stopujących warstwę gradientową. Gradient stężenia składników stopujących regulowany może być jednocześnie trzema parametrami: natężeniem podawania proszku ceramicznego lub metalowego, prędkością podawania drutu tworzącego osnowę metalową napoiny oraz liczbą i grubością poszczególnych ściągów napoiny. Bardzo duża gęstość mocy wiązki laserowej, dochodząca w normalnych warunkach atmosferycznych do  $10^7$  W/cm<sup>2</sup>, sprawia, że oddziaływanie cieplne na napawany przedmiot jest bardzo ograniczone, powodując minimalne naprężenia i odkształcenia spawalnicze. Regulowana z dużą dokładnością głębokość nadtopienia metalu podłoża zapewnia minimalny jego udział w napoinie. Można uzyskać warstwy metalowe np. o budowie nanokrystalicznej, warstwy zawierające w miękkiej osnowie metalowej twarde fazy międzymetaliczne, warstwy cermetalowe i ceramiczne o bardzo wysokiej twardości, odporności na korozję, żaroodporności i odporności na zużycie ściernie. Jest to szczególna cecha procesu napawania laserowego proszkowego, niewystępująca w innych procesach napawania [548,550,553].

**Nawęglanie laserowe** należy do nowatorskich metod, zastosowanych m.in. do warstwy wierzchniej stopu TiAl6V4 stopowanej laserowo z wykorzystaniem proszku grafitu o średniej wielkości ziarna ok. 1  $\mu$ m, zmieszanego z rozcieńczonym alkoholem poli(winylovym)



**Rysunek 102.** Schemat eksperymentalnej metody nawęglania stopu TiAl6V4 za pomocą stopowania laserowego [581]

i naniesionego na powierzchnię próbki. Następnie tak przygotowana warstwa o grubości ok. 200  $\mu\text{m}$  została przetopiona laserem (rys. 102). Zastosowano 2 typy lasera: CW CO<sub>2</sub> o długości fali  $\lambda=10,6 \mu\text{m}$  i maksymalnej mocy 3 kW oraz impulsowy Nd:YAG o długości fali  $\lambda=1,06 \mu\text{m}$  i maksymalnej mocy 100 W. W wyniku przeprowadzonego eksperymentu, stosując różne wartości mocy lasera CW CO<sub>2</sub> (1000-3000 W), a także różne częstotliwości impulsów lasera Nd-YAG (100 W), uzyskano warstwy nawęglone o grubości 0,18-0,44 mm [581].

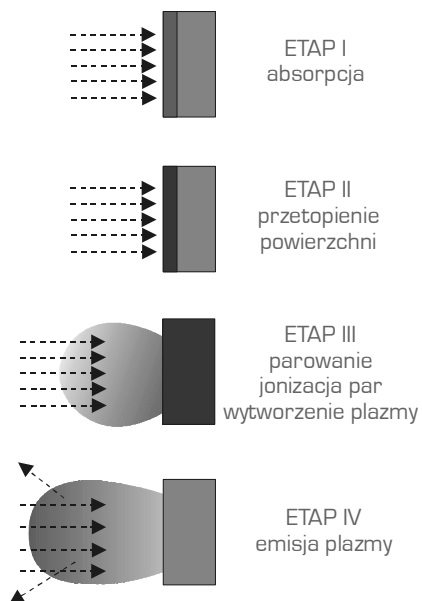
Obróbka laserowa, wprawdzie z wykorzystaniem laserów typu Nd:YAG lub innych małej mocy, jest wykorzystywana do złobienia rowków np. na powierzchni płytek krzemu polikrystalicznego, wykorzystywanych następnie do celów fotowoltaicznych w celu teksturowania powierzchni. Z wykorzystaniem laserów można również wykonywać elektrody w ogniwach fotowoltaicznych (porównaj rozdz. 6.8).

Techniki laserowe znalazły również liczne zastosowania w medycynie (porównaj rozdz. 6.9). Trudno byłoby obecnie wymienić dziedzinę medycyny, która nie korzystałaby z lasera jako źródła promieniowania. Oprócz zastosowań związanych z bezpośrednim oddziaływaniem na tkankę laserów wysokoenergetycznych stosowanych do zabiegów chirurgicznych i endodontycznych, w stomatologii do licznych rutynowych zabiegów, niskoenergetycznych (biostymulacyjnych He-Ne) do leczenia błony śluzowej jamy ustnej oraz pewnych schorzeń dziąseł, lasery są stosowane do wytwarzania cienkich i twardych powłok na implantach i wszczepach medycznych z biomateriałów metalicznych, ceramicznych lub polimerowych, głównie na potrzeby ortopedii, ortodoncji i stomatologii. Przewiduje się ponadto rozwój obszarów aplikacyjnych laserów do wzornikowania, lutowania laserowego i niekonwencjonalnego nadtapiania laserowego np. w ciekłym azocie. Istotna jest również możliwość wytwarzania nowych materiałów zawierających fazy metastabilne i przesycone roztwory stałe, np. do wytwarzania protez elementów twarzoczaszki o indywidualnie dobranych kształtach i wymiarach, głównie metodami laserowego wytwarzania przyrostowego LAM (j. ang.: *laser additive manufacturing*).

Jedną z nowszych metod kształtowania powierzchni jest wzornikowanie (j. ang.: *patterning*), czyli metoda zmiany własności i topografii powierzchni wykorzystująca zjawisko punktowego naświetlania laserem (a także bombardowania wiązką jonów, lub nastrzykiwania powierzchniowego). Dzięki możliwości połączenia wzornikowania z metodą wytwarzania warstw samoorganizujących się SAMs (j. ang.: *self assembled monolayers*) uzyskuje się powierzchnie o zróżnicowanej zwilżalności (hydrofilowy PVA modyfikowany monowarstwą w-alkanotiole). Wzornikowanie stwarza także znaczne możliwości konstruowania materiałów dla inżynierii

genetycznej (materiały inteligentne). Zastosowanie tej metody modyfikacji powierzchni pozwala na kontrolę funkcji powierzchni, a jej możliwości stosowania są praktycznie nieograniczone w związku z możliwością łączenia jej z innymi metodami (np. SAMs). (porównaj rozdz. 6.12).

Oprócz procesów obróbki laserowej, związanych z przejściem obrabianego podłoża w stan ciekły (przetapianie, stopowanie, wtapianie, natapianie), ważne znaczenie ma ablacja laserowa, często utożsamiana z odparowaniem, w którym w określonych warunkach temperatury i ciśnienia zachodzi przejście ze stanu stałego w stan gazowy z pominięciem fazy ciekłej. Ablacja laserowa jest procesem rozpylania, w którym usuwanie materiału następuje z szybkością kilku monowarstw atomowych na impuls, a powierzchnia w skali mezoskopowej ulega zmianom strukturalnym i pod względem składu chemicznego i fazowego. Oddziaływanie wiązki laserowej z materiałem, które prowadzi do jego odparowania (ablacji), jest procesem złożonym fizycznie. Można go podzielić na cztery etapy (rys. 103). W momencie, gdy wiązka laserowa napromieniowuje materiał, energia fotonów promieniowania laserowego zostaje wykorzystana do wzbudzenia elektronów i następnie zamienia się w energię cieplną (rys. 103 – etap I), co powoduje równoczesne topienie cienkiej warstwy materiału (rys. 103 – etap II), przy czym cała strefa stopiona ulega ablacji czyli gwałtownemu odparowaniu, nie pozostając na powierzchni



**Rysunek 103.** Schemat oddziaływania wiązki laserowej z materiałem tarczy (według [552])



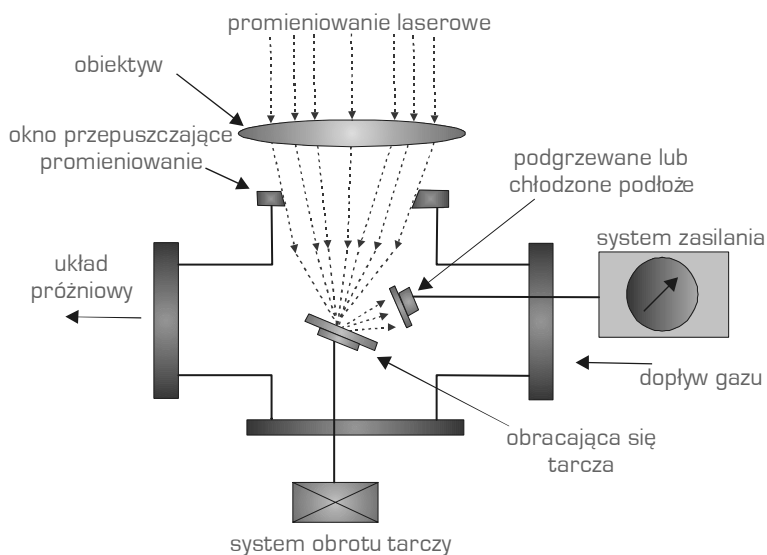
obrabanego materiału (rys. 103 – etap III), a z kolei następuje jonizacja i rozprężanie par oraz tworzenie się i eksplozyjne rozprzestrzenianie się plazmy w komorze roboczej, głównie w kierunku pokrywanego przedmiotu (rys. 103 – etap IV).

Do podstawowych zastosowań zjawiska ablacji należy zaliczyć:

- odparowanie materiału z tarczy i nanoszenie jego par na wytypowane podłoże,
- usuwanie w próżni, atmosferze powietrza lub w obecności gazów obojętnych zbędnego materiału, w celu oczyszczenia zabrudzonej powierzchni (proces stosowany często przy renowacji zabytków i dzieł sztuki),
- usuwanie części materiału drogą wybuchowego odparowania i umacnianie pozostałego materiału w wyniku oddziaływania fali uderzeniowej.

W wyniku wykorzystania zjawiska ablacji laserowej, na obrabianej powierzchni następuje synteza materiałów i powstają warstwy złożone z czystych metali lub faz, w następujących technologiach:

- laserowo wspomaganego fizycznego osadzania z fazy gazowej LAPVD (j. ang.: *laser assisted physical vapour disposition*) zwanego też ablacyjnym osadzaniem powłok,
- laserowo wspomaganego chemicznego osadzania z fazy gazowej LACVD (j. ang.: *laser assisted chemical vapour deposition*),
- laserowej syntezy z cieczy i gazów.



**Rysunek 104.** Schemat ideowy urządzenia do ablacji laserowej LAPVD (według [552])

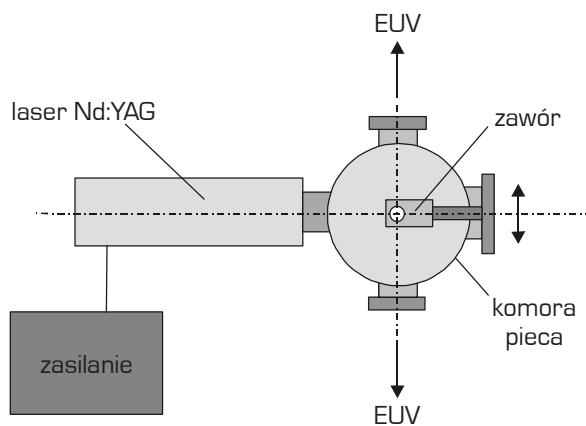
Synteza materiałów za pomocą laserowego odparowania materiału, nazywana też techniką ablacyjnego osadzania powłok LAPVD lub ablacji laserowej w procesie PLD (j. ang.: *pulsed laser deposition*) (rys. 104), następuje po odparowaniu materiału z tarczy w wyniku oddziaływania silnie zogniskowanej impulsowej wiązki laserowej skierowanej na wybrane miejsca tarczy, gdzie zaabsorbowana część energii powoduje wzbudzenie atomów materiału tarczy doprowadzając do ablacji. Następnie zachodzi oddziaływanie pomiędzy promieniowaniem laserowym a odparowanym materiałem z tarczy w wyniku czego następuje wzrost energii odparowanej materii i jej rozprzestrzenianie się. W powstającym strumieniu znajdują się: atomy, cząsteczki, elektrony, jony, klastery cząstek o wielkościach mikrometrycznych oraz kropelki cieczy. Średnia droga zderzeń wewnątrz powstałego strumienia jest znikoma, w wyniku czego po napromieniowaniu laserem o dużej gęstości mocy i krótkim nanosekundowym impulsie, strumień rozprzestrzenia się w próżni, a własności zależą przede wszystkim od intensywności oddziaływania wiązki laserowej z odparowaną materią, charakteryzowaną energią w impulsie i częstotliwością impulsów. Strumień napotykać na swej drodze powierzchnię materiału obrabianego rekondensuje, osadza się na niej i tworzy warstwę. Podczas wzrostu temperatury w odparowanym strumieniu, następuje równocześnie zwiększenie energii cząstek, w wyniku czego wzrasta ruchliwość atomów osadzanych na powierzchni wsadu, co wpływa korzystnie na konstytuowanie się warstwy [447]. Wiązka laserowa jest skupiana na powierzchni tarczy, w wyniku czego następuje gwałtowne nagrzanie powierzchni, jonizacja molekuł tarczy, ich dysocjacja oraz odparowanie. Odparowany materiał przemieszcza się bardzo szybko w kierunku prostopadłym do powierzchni tarczy, po czym następuje osadzanie materiału na podłożu, przy czym wzrost warstw zależy gęstości energii, stopnia jonizacji i rodzaju kondensującego materiału, a także od temperatury i fizyczno-chemicznych własności podłoża. Mechanizm prowadzący do ablacji materiału związany jest z charakterystyką lasera, jak również z własnościami fizykochemicznymi odparowanej tarczy, takimi jak: własności optyczne, topologiczne oraz termodynamiczne. Przy absorpcji promieniowania laserowego przez powierzchnię ciała stałego, energia elektromagnetyczna zamieniana jest w energię: cieplną, chemiczną, a nawet mechaniczną i zachodzą procesy prowadzące do: odparowania, ablacji, wzbudzenia, tworzenia się plazmy lub łuszczenia się powierzchni [447]. Do osadzania powłok techniką LAPVD PLD wykorzystywane są lasery emitujące promieniowanie nadfioletowe, z uwagi na największą absorpcję tego zakresu promieniowania przez materiały, co jest istotne w przypadku wykorzystywania ablacji. Technika ablacyjnego nanoszenia powłok

LAPVD PLD wytwarza się nią głównie twarde warstwy odporne na ścieranie, między innymi węglików lub azotków oraz cienkie warstwy dla potrzeb mikroelektroniki. Proces ten umożliwia wytwarzanie wielowarstwowych powłok z zachowaniem założonych stężeń poszczególnych pierwiastków, co jest bardzo proste z uwagi na możliwość szybkiej wymiany tarcz na które oddziałuje wiązka laserowa. Materiał odparowany i osadzony każdorazowo stanowi nowe podłoże dla wzrostu następnych nanoszonych warstw. W celu poprawy przyczepności nanoszonych powłok do podłoża są one podgrzewane. Chłodzenie podłoża umożliwia uzyskanie amorficznej lub nanokrystalicznej struktury powłok. Największym ograniczeniem stosowania metody PLD jest występowanie zakrzepniętych kropli w osadzonej powłoce, oprócz osadzających się atomów i jonów, co wpływa na pogorszenie jakości powłok. W powłokach metalicznych uzyskuje się wyższy stopień przesylenia niż w powłokach otrzymanych innymi technologiami, a nawet pojawianie się struktur amorficznych w osadzanych powłokach, chociaż normalnie wykazują one strukturę nanokrystaliczną. Powłoki wykazują jednak dużo większą jednorodność od wytworzonych przez rozpylanie, ale również teksturę krystalograficzną. Wzrost warstw następuje w kierunkach tzw. łatwego wzrostu (dla regularnej sieci krystalograficznej są to najczęściej kierunki  $\langle 100 \rangle$  i  $\langle 111 \rangle$ ). Oddziaływanie wiązki laserowej z materiałem zależy głównie od długości fali promieniowania laserowego, ale też od energii impulsu i szerokości wiązki. Wysoka energia fotonów powoduje rozrywanie niektórych wiązań atomowych w wyniku efektów cieplnych lub wskutek oddziaływań fotochemicznych, odpowiednio poniżej lub powyżej 3 eV.

Technika LAPVD PLD może być wykorzystywana do osadzania cienkich warstw prawie wszystkich materiałów. Wygoda stosowania tej techniki spowodowała, iż stała się ona bardzo popularna, o czym świadczy fakt, że dotychczas ponad 130 różnych materiałów było osadzanych tą techniką w postaci różnych warstw, w tym m.in. powłoki wysokotemperaturowych nadprzewodników HTSC (j. ang.: *high temperature superconductors*), np. tlenkowy materiał z układu Y-Ba-Cu-O (YBCO) o bardzo istotnym znaczeniu dla rozwoju elektroniki, a także innych nadprzewodników. Intensywne prace prowadzone są nad uzyskaniem metodą ablacyjnego nanoszenia powłok cienkich warstw o własnościach specjalnych. Metoda służy jako technologia wykończeniowa powierzchni, w celu uzyskania twardej i odpornej na zużycie powłoki czy uzyskania cienkiej warstwy materiału ceramicznego często o unikatowych własnościach. Prowadzone są badania nanoszenia biomateriałów na podłoże metaliczne. W zakresie uzyskiwania warstw twardych, badania koncentrują się na wytwarzaniu warstw

typu AlN, gdzie wartość CN jest wyższa od diamentu. Nanoszone są warstwy TiN na podłoża stopów metalicznych, amorficzne warstwy węglowe, a także diamentopodobne nanofazy węgla na podłożu Cu, stali nierdzewnej lub Si. Dla uzyskania wysokich własności trybologicznych, metoda LAPVD PLD jest wykorzystywana w celu wytwarzania warstwy WS<sub>2</sub>, tak na podłożu stalowym, jak i ze stopów aluminium, kompozytów MMCs na bazie Al<sub>7</sub>Si lub warstwy TiC. W zakresie warstw ceramicznych o różnych zastosowaniach, wykonane zostały badania naniesionych materiałów, takich jak: Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ZrO<sub>2</sub>, SiC, BN, BaTiO<sub>3</sub> na zróżnicowane podłoża. Metoda LAPVD PLD wykorzystana zostaje do wytwarzania warstw metalicznych: Au, Cu lub Ni na korundzie (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) czy Fe, Zr, Nb, Ti, Hf, Co, Pd w aspekcie tworzenia struktur amorficznych bądź nanokrystalicznych. Osadzanie laserem impulsowym może być wykorzystane także do wytwarzania cienkich warstw, np. TiN na materiałach polimerowych względu na możliwość prowadzenia procesu bez podgrzewania podłoża [582-584], a także azotka boru przy użyciu lasera Nd:YAG na podłożu polimerowym pokrytym azotkiem tytanu pozwalający na uzyskanie warstw o strukturze h-BN silnie stekstrowanych z płaszczyznami (00.2) ułożonych równolegle do podłoża [585]. Warstwy te wykazują niski współczynnik tarcia rosnący w miarę zwiększania wartości obciążenia.

Efekt ablacji materiału promieniowaniem elektromagnetycznym o długości fali w przedziale od kilku do kilkudziesięciu nanometrów wykorzystuje się w technologii mikro- i nanoobróbki polimerów organicznych promieniowaniem EUV (j. ang.: *extreme ultraviolet*) wytwarzanym z zastosowaniem źródeł laserowo-plazmowych (rys. 105). Wytworzenie odpowiedniej struktury na powierzchni materiałów polimerowych powoduje duży wpływ na ich hydrofobowość,

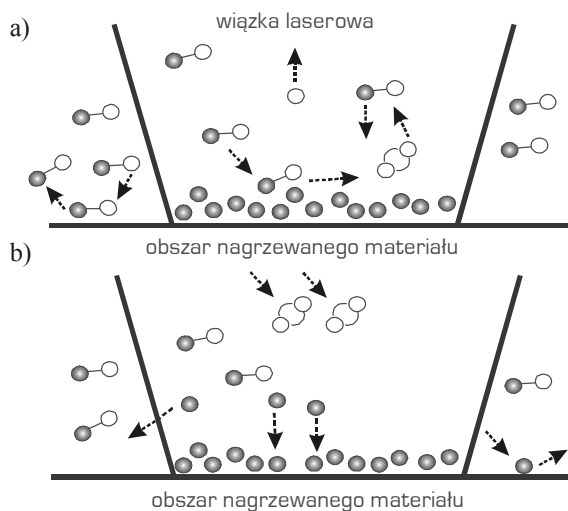


**Rysunek 105.** Schemat laserowo-plazmowego źródła promieniowania EUV [586]

zwilżalność, adsorpcję, przyczepność oraz własności optyczne. W przypadku technologii obróbki powierzchni promieniowaniem laserowo-plazmowych źródeł EUV promieniowanie w zakresie EUV może być wytwarzane z zastosowaniem synchrotronów, źródeł laserowo-plazmowych lub komór wyładowawczych, w których wysokotemperaturowa plazma powstaje w wyniku wysokoprądowego wyładowania elektrycznego w gazie lub w wyniku oddziaływania intensywnych impulsów laserowych z materią (laserowo-plazmowe źródła EUV). Mikro- i nanoobróbka polimerów organicznych promieniowaniem laserowo-plazmowych źródeł EUV jest dopiero w fazie badań laboratoryjnych. Dotychczas przedstawione zostały rezultaty modyfikacji powierzchni polimerów PMMA oraz FEP.

**Laserowo wspomagane chemiczne osadzanie z fazy gazowej LACVD** jest podobne do procesu LAPVD. Jako materiału do wytwarzania plazmy za pomocą wiązki laserowej zamiast tarczy w stanie stałym, stosuje się odpowiedni gaz (rys. 106), którego cząstki są rozkładane energią lasera przy równoczesnym podwyższeniu temperatury podłoża, na którym osadzana jest powłoka z takich materiałów, jak: metale, nadprzewodniki, warstwy o własnościach nie przewodzących prądu elektrycznego.

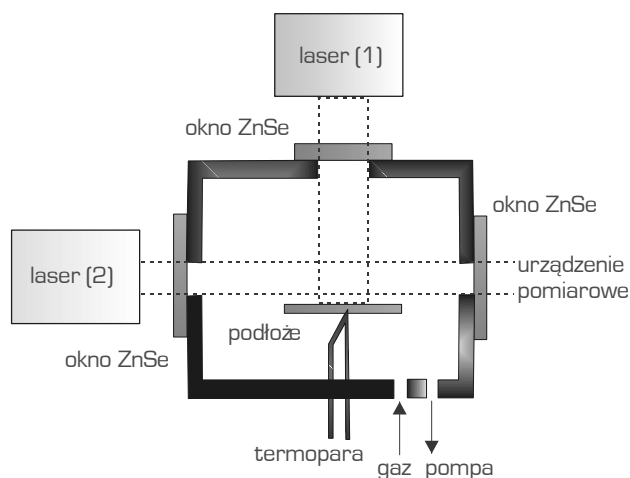
Rozerwanie wiązań międzyatomowych w cząsteczkach gazowych może następować poprzez efekt pirolizy, gdy gaz ulega rozkładowi termicznemu pośrednio, po zetknięciu z gorącą powierzchnią podłoża nagrzanego wiązką lasera oraz fotolizy, w przypadku której



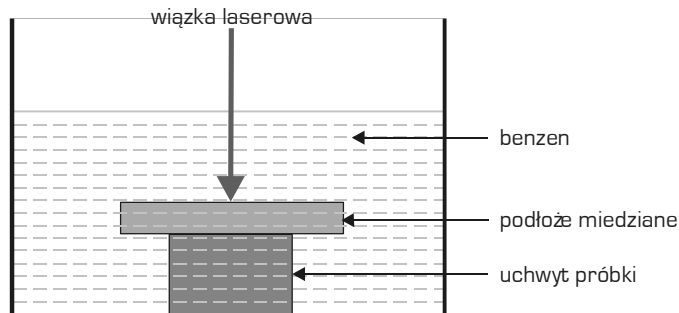
**Rysunek 106.** Schemat procesu laserowo wspomaganego chemicznego osadzania z fazy gazowej LACVD: a) drogą pirolizy, b) drogą fotolizy (według [552])

gaz jest nagrzewany do wymaganej temperatury bezpośrednio za pomocą wiązki światła laserowego. Do zalet tej techniki należy zlokalizowane osadzanie cienkich warstw i szybkość procesu dwa do czterech razy większa niż w przypadku konwencjonalnych procesów CVD. Istnieje również możliwość stosowania szerokiego zakresu szybkości nagrzewania i chłodzenia, co w przypadku dużych szybkości nagrzewania i chłodzenia pozwala regulować wielkość ziarna w powłoce, natomiast rozdrobnienie ziarn, a nawet uzyskanie struktury amorficznej, można uzyskać przez zastosowanie krótkich impulsów laserowych. Szybkość osadzania warstwy oraz jej własności w bardzo dużym stopniu zależą od szybkości przepływu gazu oraz w konsekwencji tego od kształtu przedmiotu i wielkości komory, w której dokonywany jest proces. Proces można znacznie przyspieszyć poprzez zastosowanie dwóch wiązek laserowych, z których jedna kierowana równoległe do podłoża ma na zadanie rozkład cząstek gazów i ich jonizację, druga natomiast skierowana prostopadle do podłoża intensyfikuje osadzanie par na podłożu (rys. 107).

**Laserowa synteza materiałów z fazy ciekłej** w postaci warstw lub nanocząstek ma miejsce, jeżeli napromieniowanie laserowe powierzchni ciała stałego jest zanurzone w cieczy o wystarczająco dużej przepuszczalności dla wiązki światła laserowego o określonej długości, np. benzen ( $C_6H_6$ ), woda ( $H_2O$ ), amoniak ( $NH_3$ ) (rys. 108). Wskutek zaabsorbowania energii wiązki laserowej, warstwa wierzchnia materiału podłoża jest gwałtownie ogrzewana a następnie chłodzona w cieczy, co wywołuje powstanie stanu nierównowagi w cieczy na granicy



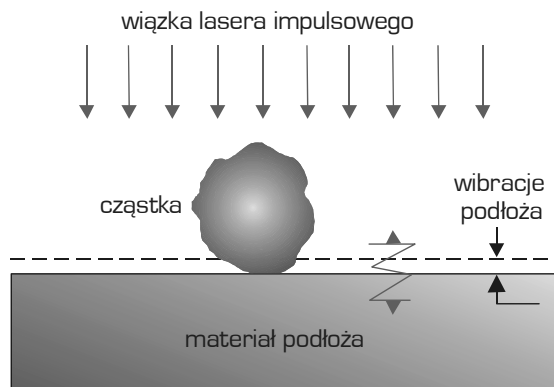
**Rysunek 107.** Schemat urządzenia do prowadzenia procesu LACVD techniką dwóch wiązek laserowych (według [552])



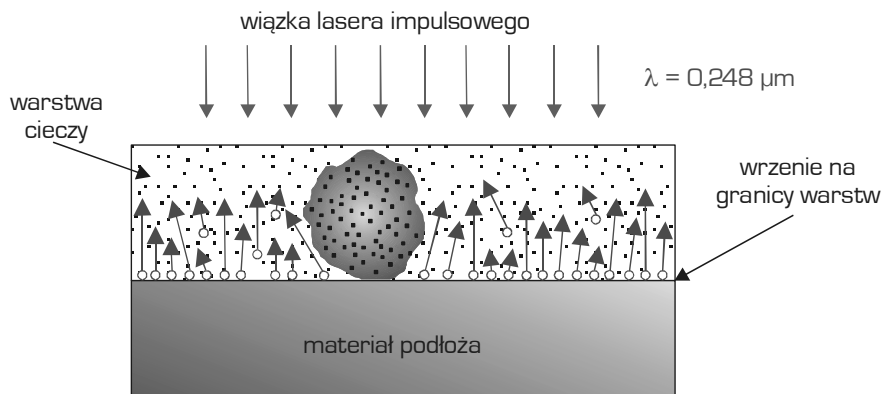
**Rysunek 108.** Schemat idealny procesu laserowej syntezy materiałów z fazy ciekłej (według [552])

z podłożem, co stwarza warunki do rozerwania wiązań w cząsteczkach fazy ciekłej i wytworzenia faz metastabilnych. Technologia ta może być wykorzystywana do wytwarzania cienkich warstw węglików i azotków żelaza, tytanu, tantal, wolframu i krzemu, a także węgla diamentopodobnego na podłożu monokryształów miedzi. Wytworzona warstwa nie wykazuje kontaminacji, jest bowiem chroniona przez ciecz.

Metoda ablacyjnego czyszczenia laserowego warstw powierzchniowych konstrukcyjnych materiałów niemetalowych posiadających nawarstwienia powstałe w procesach fizycznych oraz technologicznych jest technologią bardzo skuteczną, a ponadto bezkontaktową, uniwersalną i bezpieczną [587]. Oczyszczenie powierzchni z wykorzystaniem technologii ablacyjnego czyszczenia laserowego przez usuwanie cząstek znajdujących się niej mogą być wykonywane w procesach „na sucho” (rys. 109) lub „na mokro” (rys. 110) [588].



**Rysunek 109.** Usuwanie „na sucho” cząstek z podłoża techniką ablacyjnego czyszczenia laserowego [587]



**Rysunek 110.** *Usuwanie „na mokro” cząstek z podłoża techniką ablacyjnego czyszczenia laserowego [587]*

### 5.3. Technologie napawania kształtujące strukturę i własności warstw powierzchniowych elementów maszyn

Możliwie najwyższe własności eksploatacyjne warstw wierzchnich, przy możliwie najwyższych efektach ekonomicznych, można zapewnić nowoczesne technologie napawania [8, 548] (tabl. 18).

Procesy napawania wykonywane są wyłącznie materiałami dodatkowymi o składach chemicznych znacznie różniących się od składu chemicznego materiału podłoża. Napawanie prowadzone może być za pomocą materiałów w postaci drutów litych, drutów proszkowych o rdzeniu metalicznym lub topnikowym, drutów samoosłonowych (tabl. 19) oraz proszków o ziarnistości w zakresie 40-80  $\mu\text{m}$ .

Materiałem powłoki napawanej mogą być metale i stopy, cermetale, ceramika oraz materiały polimerowe. Największe znaczenie mają jednak stale nisko- i wysokostopowe, odporne na korozję, wysokowęglowe stopy żelaza, stopy niklu, kobaltu, miedzi i aluminium, czyste metale, w tym: cynk, aluminium, tytan, nikiel i cyrkon. W celu regeneracji i wytwarzania elementów maszyn stosuje się napawanie odpowiednio produkcyjne lub regeneracyjne (naprawcze). Jednym z nowoczesnych i ekonomicznych rozwiązań regeneracji zużytych elementów maszyn i urządzeń oraz produkcji nowych elementów, szczególnie o dużych powierzchniach roboczych, płaskich lub zakrzywionych oraz w przypadkach gdy masa tych elementów nie jest najważniejszym kryterium w odróżnieniu od odporności na zużycie są płyty ściernie [589-593]. Płyty ściernie wytwarzane są z wykorzystaniem automatycznego lub zrobotyzowanego



**Tablica 18.** Podstawowa charakterystyka technologiczna wybranych metod napawania [548]

Sposób nakładania powłoki	Podstawowe materiały napoiny	Grubość powłok (w jednym przejściu), mm	Udział materiału podłoża w powłoce, %	Wydajność procesu, kg/h
Napawanie gazowe – R, P, A	stopy Fe, Ni, Cr, Co, Cu węgliki, azotki, borki, cermetale	0,05-3,5	2-10	0,5-5
Napawanie elektrodą otuloną – R	stopy Fe, Ni, Cr, Co, Cu	1-5	10-40	1-5
Napawanie łukowe GMA – P, A, Z	metale: Al, Cu,; stopy Fe, Ni, Cr, Co, Cu, Al	0,5-6	5-40	2-30
Napawanie łukiem krytym – P, A	stopy Fe, Ni, Cr, Co	2-8	10-40	2-40
Napawanie łukowe GTA – R, P, A	Al, Cu, W, Ti, Cr, Ni, stale niestopowe, stale stopowe, stopy Ni, Cr, Co	1,5-5,0	5-10	1-8
Napawanie elektrożuźlowe – A	stale niskowęglowe i stopowe	12-100	10-60	20-200
Napawanie plazmowe – P, A, Z	stopy Fe, Ni, Cr, Co, Cu, tlenki, borki, węgliki, cermetale	0,2-15	5-15	0,5-20
R – ręcznie, P – półautomatycznie, A – automatycznie, Z – zrobotyzowane				

napawania SSAS, a także piecowego nalutowywania proszkowego warstw odpornych na zużycie ścierne, erozję i/lub korozję o grubości od 3-20 mm, na podłoża z blach ze stali niskowęglowych, niskostopowych i wysokostopowych, o maksymalnej powierzchni 3000×1500 mm. Produkowane są również rury ścierne o średnicach od 80 mm do 1000 mm. Płyty i rury ścierne są mocowane do regenerowanego podłoża przez spawanie, jako wymienne wykładziny czerpaków koparek, wewnętrznych i zewnętrznych powierzchni rur, rynien zszypów, stożków i dzwoń zszypowych, przenośników śrubowych, walców i płyt kruszarek. Płyty ścierne mogą być cięte na dowolne wymiary i kształtowane pod różnym promieniem krzywizny. Można również podać niekonwencjonalne sposoby wykorzystania technologii napawania, np. do utwardzania powierzchni wiertel stosowanych w stomatologii [594] oraz także do szklwienia powierzchni kostki brukowej. Metodę tę opatentowano w Polsce [595].

**Tablica 19.** Porównanie kosztów napawania narzędzi półautomatycznie drutem proszkowym samoosłonowym SSAS (j. ang.: *Self Shielded Arc Surfacing*) i łukowo ręcznie elektrodą otuloną (według materiałów firmy *Lincoln Electric, European Welding Consumables, 2010*)

Wielkości analizowane	Jednostka	Napawanie łukowe ręczne elektrodą otuloną $\phi$ 3,2 mm	Napawanie SSAS drutem proszkowym samoosłonowym $\phi$ 1,6 mm
Cena elektrod i drutu	\$/kg	13,5	16,0
Wydajność stapienia drutu i elektrod	kg/h	1,4	3,6
Współczynnik stapienia	%	70	85
Masa napoiny	kg/m <sup>2</sup>	31,4	31,4
Czas napawania	h/m <sup>2</sup>	22,14	8,72
Koszt robocizny	\$/h	15,5	15,5
Koszt drutu i elektrod	\$/h	27,00	67,68
Koszt napawania	\$/h	42,50	83,18
Koszt drutu i elektrod	\$/m <sup>2</sup>	605,47	591,04
Koszt robocizny	\$/m <sup>2</sup>	343,17	135,16
Koszty całkowite napawania	\$/m <sup>2</sup>	948,64	726,2
Wydajność napawania	m <sup>2</sup> napoiny/h	0,045	0,115
Napawanie ściegiem prostym o grubości ok. 4,0 mm powierzchni 1 m <sup>2</sup> , przy średnich parametrach napawania zalecanych przez producenta.			

Wśród stosowanych technologii, oprócz uprzednio opisanych metod laserowych, wyróżnia się napawanie [347]:

- gazowe,
- łukowe (ręczne elektrodą otuloną, łukiem krytym, elektrożużlowe, elektrożużlowe taśmą, łukowe elektrodą nietopliwą w osłonie gazowej GTA, łukowe elektrodą topliwą w osłonie gazowej GMA, łukowe drutem proszkowym samoosłonowym SSA),
- plazmowe,
- tarciove,
- wybuchowe, zwane też detonacyjnym.

Proces napawania wymaga dokładnego przygotowania powierzchni podłoża, która nie powinna wykazywać wad, a zwłaszcza pęknięć. W celu zmniejszenia naprężeń cieplnych

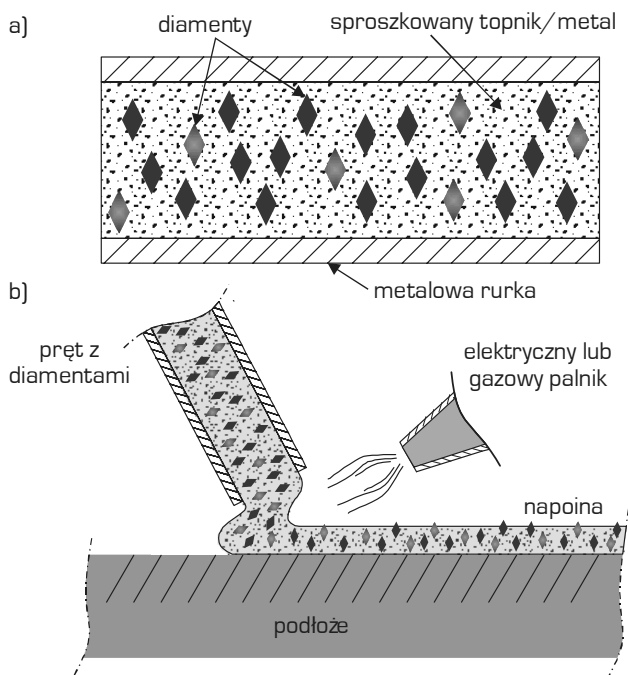
i minimalizacji odkształceń w nakładanej napoinie, a także zapobiegania tworzeniu się kruchych faz międzymetalicznych na granicy napoina–podłoże, wykonuje się napoinę wstępną. Grubość warstw napawanych w jednym przejściu, w zależności od stosowanej metody, wynosi 0,05-100 mm (tabl. 18). Wybór metody napawania zależy od rodzaju napawanych elementów, rodzaju materiału, jego stanu, i spawalności, wymaganych własności, grubości powłoki, stanu powierzchni, rodzajem materiałów dodatkowych oraz wydajności procesu [301,347]. W zależności od technologii napawania udział materiału podłoża w strukturze napoiny może dochodzić do kilkudziesięciu procent. Powłoki napawane nie powinny mieć wad i nieciągłości, które dopuszcza się jedynie w przypadku napawania stellitami. W strukturze napoiny można wyróżnić materiał podłoża, napoinę oraz strefę wpływu ciepła. Napoina wykazuje strukturę dendrytyczną, a układ głównych osi dendrytów odzwierciedla kierunek odpływu ciepła podczas jej krystalizacji. Napoiny charakteryzują się jednak niejednorodnością składu chemicznego, wynikającą z warunków krzepnięcia, objawiającą się mikrosegregacją dendrytyczną, której stopień jest zależny od szybkości chłodzenia. Szczególnie silna niejednorodność występuje w pobliżu linii wtopienia, wskutek braku dokładnego wymieszania roztopionego materiału rodzimego. Na granicy wtopienia udział materiału rodzimego jest większy niż w napoinie, zwłaszcza gdy są znaczne różnice między składem chemicznym materiałów rodzimego i dodatkowego. Zależnie od metody napawania, szerokość strefy przyległej do linii wtopienia, w której występują znaczne różnice składu chemicznego, może wynosić 0,2-0,5 mm.

**Napawanie gazowe** polega na nakładaniu na nadtopioną powierzchnię przedmiotu warstwy ciekłego metalu stopionego w płomieniu gazowym. Spoiwo może być w postaci drutu litego lub proszkowego, albo proszku metalicznego. Podstawowym gazem palnym jest acetylen o temperaturze płomienia ok. 3100°C. Napawanie acetylenowo-tlenowe wymaga bardzo dokładnej regulacji płomienia, dla większości stopów jest zalecany płomień lekko nawęglający lub neutralny, tylko dla stopów miedzi – płomień lekko utleniający. Konieczne jest bardzo często podgrzewanie wstępne i powolne chłodzenie po napawaniu. Przy napawaniu niektórymi stopami zalecane jest użycie topnika.

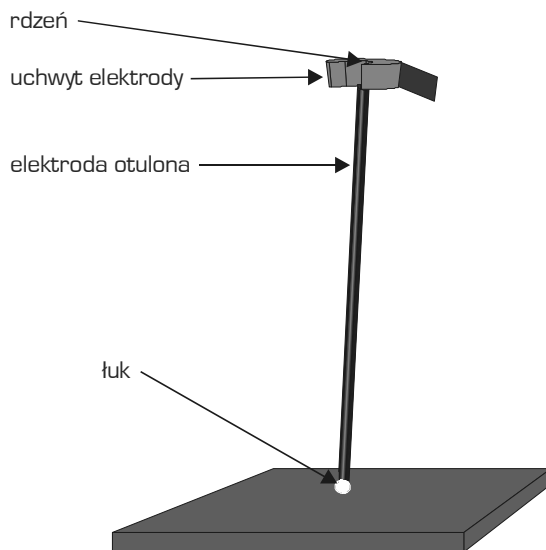
Metodą napawania gazowego nakłada się gładkie, równe powłoki o wysokiej jakości, przy minimalnym przetopieniu materiału podłoża, którego udział w napoinie jest w porównaniu do innych metod napawania bardzo mały. Tą metodą nakłada się stale wysokostopowe z dużym udziałem węglików, stopy niklu i kobaltu. W przemyśle najczęściej stosuje się napawanie gazowe części maszyn i urządzeń żarowytrzymałymi stopami Co-Cr-W z udziałem

1-3% węgla – stellitami i podobnymi materiałami bardzo twardymi, odpornymi na zużycie ścierne, adhezyjne, korozję i erozję. Zaleca się aby materiał napawany stellem był odpowiednio podgrzany. Oprócz spoiwa w postaci pręta lub drutu materiał spoiwa może być podawany przez zasypnik lub podajnik proszku. Jednym z rozwiązań jest zastosowanie spoiwa umieszczonego w metalowej rurce z dodatkiem proszku diamentu (rys. 111). Metoda ta została opatentowana w USA, a nakładanie napoiny może się odbywać metodą gazową lub łukową.

**Napawanie łukowe ręczne** elektrodą otuloną polega na stopieniu materiału elektrody i metalu pokrywanego ciepłem łuku elektrycznego (rys. 112) [596]. W jednym przejściu można ułożyć warstwę o grubości 1-5 mm. Dzięki dużej uniwersalności oraz niskim kosztom metoda jest powszechnie stosowana do układania napoin ze stali niskowęglowych, niskostopowych, wysokostopowych, specjalnych, żeliwa, stopów Ni, Cu, Al, Co, a przedmioty napawane mogą mieć dowolny kształt. Do nanoszenia powłok jako materiału dodatkowego stosuje się elektrody otulone z rdzeniem pełnym lub proszkowym: rutyłowe zasadowe lub rutyłowo-zasadowe. W temperaturze łuku dochodzącej do 5000°C podłoże ulega znacznemu nadtopieniu, tak że w napoinie jego udział sięga do 40%.



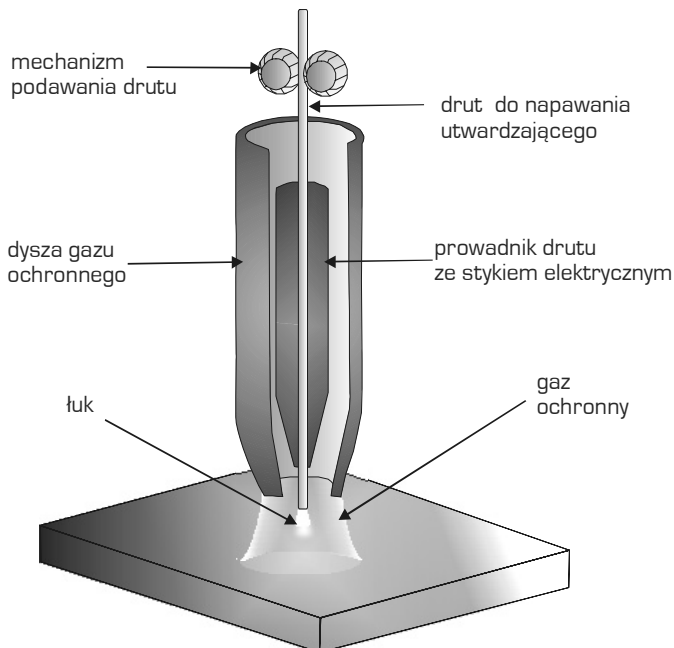
**Rysunek 111.** Sposób nakładania napoiny wzmacnianej proszkiem diamentowym;  
a) schemat rurki z proszkiem diamentowym wewnątrz, b) sposób nakładania napoiny [597]



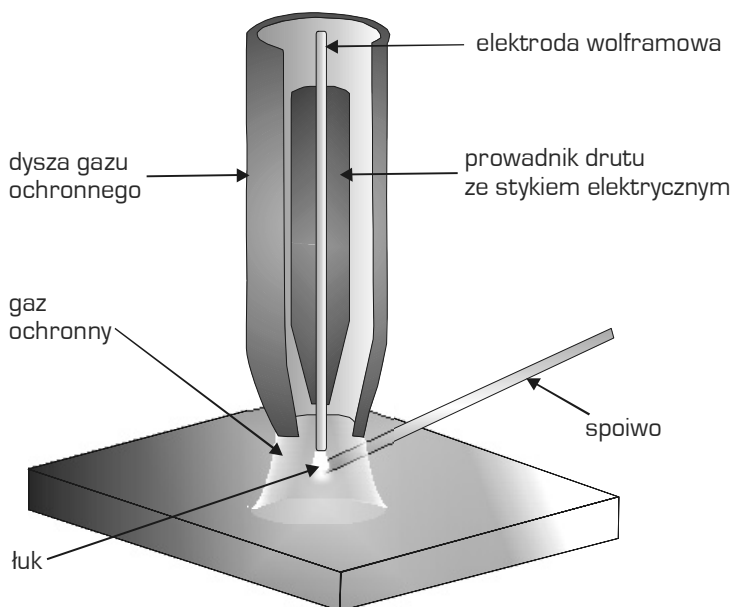
**Rysunek 112.** Schemat napawania łukiem elektrycznym za pomocą elektrody otulonej (według katalogów internetowych firmy Deloro Stellite Hardfacing Alloys Division)

**Napawanie łukowe elektrodą topliwą w osłonie gazu GMAW** (j. ang.: *gas metal arc welding: metal inert gas cladding MIG i metal active gas cladding MAG*) polega na stopianiu materiału elektrody i podłoża przez jarzący się łuk między elektrodą topliwą a napawanym przedmiotem, w osłonie gazu obojętnego lub aktywnego (rys. 113). Technologia jest stosowana do napawania dużych, płaskich powierzchni warstwami o specjalnych właściwościach użytkowych, lub regeneracji elementów ze stali niskowęglowych, niskostopowych, staliw, żeliw, stopów Cu, Al. Jako materiału dodatkowego stosuje się druty pełne oraz proszkowe. Gazami osłaniającymi są argon, hel i CO<sub>2</sub>, a od rodzaju osłony gazowej zależy m.in. skład chemiczny i własności napoiwy.

**Napawanie łukowe elektrodą nietopliwą w osłonie gazowej GTAW** (j. ang.: *gas tungsten arc welding: tungsten inert gas cladding TIG*) lub polega na wprowadzeniu materiału dodatkowego do obszaru łuku jarzącego się między nietopliwą elektrodą wolframową a napawanym przedmiotem, w osłonie gazu obojętnego (rys. 114). Mała wydajność i stąd wysoki koszt, przy wysokiej jakości jest powodem zastosowania do napawania przede wszystkim naprawczego elementów maszyn i wad odlewów. Udział materiału podłoża w napoinie osiąga 5-10%, a grubość warstwy w jednym przejściu wynosi 1,5-5 mm, a zastosowanie osłony gazu obojętnego (argon, hel) zapewnia jej wysoką jakość. Technologia jest stosowana do stali, żeliwa, stopów



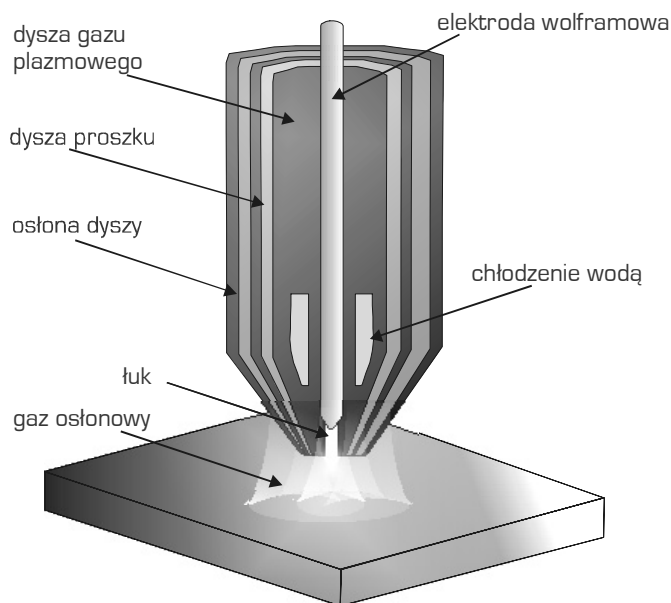
**Rysunek 113.** Schemat napawania łukowego elektrodą topliwą w osłonie gazowej GMAW (według katalogów internetowych firmy Deloro Stellite Hardfacing Alloys Division)



**Rysunek 114.** Schemat napawania metodą TIG z nietopliwą elektrodą wolframową (według katalogów internetowych firmy Deloro Stellite Hardfacing Alloys Division)

aluminium, miedzi, a jako powłoki stosuje się: stellite, stale wysokostopowe, w tym austenityczne ołów, stopy miedzi, niklu. Materiał dodatkowy w postaci drutu, pręta pełnego lub proszkowego albo proszku, ulega stopieniu i tworzy napoinę na nadtopionej powierzchni przedmiotu.

**Napawanie plazmowe** polega na stapianiu w łuku plazmowym o temperaturze 18000-24000°C materiału dodatkowego w postaci drutu lub proszku o ziarnach 0,06-0,3 mm z nieznacznie nadtopionym podłożem. Proszek jest wprowadzany do palnika plazmowego z dozownika za pomocą gazu transportującego, zazwyczaj argonu zapewniającego dokładną ochronę przed dostępem powietrza, by po stopieniu w łuku plazmowym (rys. 115) wychodzącym z dyszy, być przeniesionym przez gazy pod ciśnieniem na podłoże, tworząc napoinę o minimalnym udziale materiału podłoża i o grubości 0,25-6 mm w jednym przejściu. Materiałem dodatkowym jest proszek na osnowie kobaltu, niklu, żelaza, chromu, miedzi i cyny. Napawanie plazmowe stosuje się do części silników spalinowych, narzędzi skrawających, krawędzi tnących narzędzi do prac ziemnych, zaworów, gniazd zaworowych, czopów walców hutniczych, złączy przewodów wiertniczych ze stali niestopowych, odpornych na korozję, staliwa i niektórych gatunków żeliw. Napawanie plazmowe drutem podgrzanym przed wprowadzeniem do obszaru łuku plazmowego jest procesem całkowicie zautomatyzowanym, zapewniającym



**Rysunek 115.** Schemat napawania plazmowego (według katalogów internetowych firmy Deloro Stellite Hardfacing Alloys Division)

mniejsze przetopienie podłoża i większą wydajność napawania niż w przypadku stosowania drutu zimnego.

#### 5.4. Technologie natryskiwania cieplnego warstw powierzchniowych

**Natryskiwanie cieplne** jest sposobem uzyskiwania powłok, w którym stopiony lub ciastowaty materiał powłoki jest наносzony na powierzchnię wcześniej przygotowanego podłoża. Na powłoki stosuje się następujące materiały:

- czyste metale,
- stopy metali,
- ceramiki (tlenki, węgliki, azotki, borki i niektóre szkła),
- związki metaliczne (siarczki, krzemki, cermetale, związki międzymetaliczne),
- niektóre materiały polimerowe (epoksydy, nylon, teflon i inne).

Powłoki z tych materiałów nakłada się na podłożu z materiałów znacznie mniej kosztownych lub łatwiej dostępnych niż powłoka, w tym na metale, ceramiki, szkła, niektóre materiały polimerowe, drewno i papier.

Najczęściej metody natryskiwania cieplnego używa się do nanoszenia metali na materiały niemetalowe, wobec czego metodę tę nazwano „metalizowaniem”.

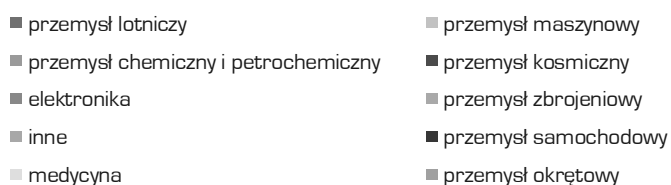
Drut lity lub proszkowy, pręt lub proszek materiału pokrycia jest umieszczany w płomieniu gazowym, łuku elektrycznym lub plazmowym, gdzie następuje jego stopienie i rozdrobnienie przez strumień gazu, takiego jak argon, azot, lub sprężone powietrze albo w płomieniu gazowym. Strumień gazu porywając ciekłe cząstki o średnicy 0,01-0,05 mm kieruje je na powierzchnię pokrywanego elementu, o którą uderzają, chłodzą się na niej i łączą się z nią. Na podłożu przekazywane jest niewiele ciepła, w wyniku czego jego temperatura podnosi się jedynie do 100-250°C. Natryskiwanie cieplne nie powoduje zatem zmian strukturalnych lub odkształcenia plastycznego podłoża, a tego typu pokrycia mogą być m.in. stosowane do cienkich i precyzyjnych elementów oraz do materiałów podatnych na oddziaływanie ciepła, np. do materiałów polimerowych. Natryskiwana powłoka ma strukturę warstwową o różnej koncentracji porów, która może dochodzić nawet do 20%. Grubość powłok jest na ogół większa niż grubość otrzymywana innymi technikami powlekania powierzchni i zwykle mieści się w przedziale 0,05-2,5 mm, chociaż może sięgać do 12 mm. Uzyskiwane powłoki mogą być również cieńsze niż w przypadku pozostałych metod [8,10,548,598-601].



Operację natryskiwania można wykonać zarówno u wykonawcy konstrukcji, w hali montażowej lub w miejscu eksploatacji obiektu. Pozwala to ograniczyć koszty transportu i montażu, które występują w przypadku np. metalizacji zanurzeniowej. Zastosowanie powłok natryskiwanych cieplnie z roku na rok wzrasta. Na rysunku 116 orientacyjnie przedstawiono wykorzystanie metody natryskiwania cieplnego przez różne gałęzie przemysłu. Przykładowo powłoki natryskiwane cieplnie z cynku i aluminium z powodzeniem stosuje się od lat trzydziestych XX wieku [548,602] do ochrony przed korozją w środowiskach miejskich, przemysłowych i morskich oraz do zwiększenia trwałości konstrukcji stalowych w takich dziedzinach jak: konstrukcje mostów, przemysł petrochemiczny, przemysł samochodowy, przemysł okrętowy, kolejnictwo, elektrotechnika, budownictwo, przemysł drogowy.

**Pokrycia natryskiwane cieplnie** zyskały liczne zastosowania praktyczne, a wśród nich zapewniające:

- ochronę przeciwkorozyjną – Zn lub Al natryskiwane na żeliwa lub stale powodują zwiększenie odporności na korozję, w wyniku czego przedłuża się trwałość mostów, budynków i innych elementów infrastruktury; wewnętrzne powierzchnie kotłów mogą być pokrywane stopami wysokochromowymi w celu zwiększenia ich żaroodporności i odporności na korozję;
- utwardzanie powierzchniowe – stosowane gdy wymagana jest mniejsza grubość niż możliwa do uzyskania przez napawanie; typowymi zastosowaniami są cylindry silników samochodowych, pierścienie tłokowe, elementy maszyn tekstylnych, elementy pomp i łożysk;



**Rysunek 116.** Wykorzystanie metody natryskiwania cieplnego przez różne gałęzie przemysłu

- naprawę ubytków powierzchniowych – powierzchnie uszkodzone w wyniku wad technologicznych lub w trakcie eksploatacji mogą być regenerowane przez uzupełnienie ubytków; najczęściej dotyczy to elementów silników lotniczych;
- przewodnictwo elektryczne – możliwe jest zapewnienie przewodnictwa elektrycznego na powierzchni słabych przewodników lub materiałów nieprzewodzących prądu elektrycznego; Cu, Al lub Ag są natryskiwane na podłoże ze szkła lub materiałów polimerowych oraz odwrotnie na powierzchnie przewodników są nanoszone warstwy izolacyjne z  $Al_2O_3$ ;
- porowatość powierzchni – porowate pokrycia Co lub Ti, a także materiałów ceramicznych są natryskiwane na implanty medyczne w celu zapewnienia adhezji i wzrostu kości lub tkanek;
- pokrywanie metalami szlachetnymi lub o dużych kosztach – stosowane gdy niemożliwe jest wykonanie konwencjonalnego platerowania; ze względu na czynniki technologiczne lub ekonomiczne;
- efekty dekoracyjne – materiały dekoracyjne są natryskiwane na różne produkty oraz na elementy obiektów architektonicznych;
- odbicie światła – przez natryskiwanie Al na powierzchnię szkła uzyskuje się lustra.

Do negatywnych cech procesu natryskiwania cieplnego zalicza się straty materiału użytkowanego do wytwarzania powłok. Część cząstek natryskiwanych nie osiada bowiem na materiale podłoża. Cząstki znajdujące się na obrzeżach strumienia natryskowego są gwałtownie chłodzone, mają poza tym mniejszą prędkość i w wyniku tego za małą energię, aby ulec odkształceniu i w konsekwencji tego osadzeniu na powierzchni podłoża. W przypadku materiałów powłok o niskiej temperaturze topnienia, część cząstek wyparowuje. Wielkość tych strat wynikających z istoty procesu technologicznego, zależy z jednej strony od temperatury topnienia i parowania materiału powłoki, a z drugiej – od metody natryskiwania, rozwiązania konstrukcyjnego pistoletu do natryskiwania i warunków natryskiwania, a głównie od odległości natryskiwania. Wielkość strat powstająca wskutek stosowania różnych materiałów powłok i pistoletów o zróżnicowanej konstrukcji może mieć zatem istotny wpływ na koszty wytwarzania powłoki.

Do nakładania powłok na konstrukcje wielkogabarytowe o dużych powierzchniach używa się z zasady wyłącznie drutowych pistoletów łukowych, które umożliwiają nakładanie powłok ochronnych przy najmniejszych nakładach energetycznych. W przeznaczonych do tego celu pistoletach stosowane są najczęściej dwa systemy rozpylania topionego materiału (tabl. 20):

**Tablica 20.** Wpływ systemu rozpylania topionego materiału na gęstość powłoki [603]

System rozpylania	Gęstość powłoki, g/cm <sup>3</sup>		
	Al	Zn	Zn-Al
Otwarty	1,95	6,44	5,01
Zamknięty	2,39	6,91	5,32

- otwarty,
- zamknięty, powodujący powstawanie cząstek o mniejszych rozmiarach, w wyniku czego natryskiwana powłokę cechuje mniejsza porowatość.

Szerokiemu zastosowaniu natryskiwania cieplnego sprzyja również wykorzystanie ostatnio do tego procesu nowoczesnych urządzeń łukowych, umożliwiających podniesienie jakości powłok i istotne obniżenie kosztów nakładania. W przypadku większych, ciężkich elementów koszt nakładania cynkowej powłoki natryskiwanej cieplnie jest porównywalny z kosztem powłoki zanurzeniowej. Wśród znanych i stosowanych metod wyróżnia się technologie natryskiwania cieplnego:

- płomieniowe klasyczne lub poddźwiękowe,
- płomieniowe naddźwiękowe HVOF i HP/HVOF (j. ang.: *high velocity oxy fuel*),
- łukowe,
- plazmowe.

Ponadto, w innych rozdziałach, odrębnie omówiono technologie natryskiwania laserowego i detonacyjnego.

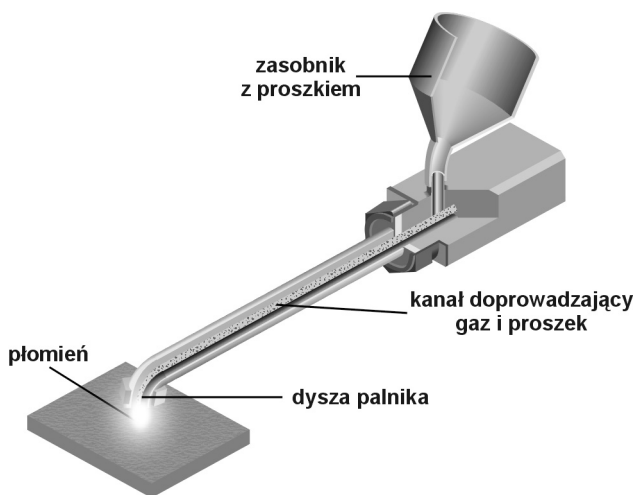
Proces jest efektywny, gdyż niemal cała włożona energia elektryczna jest użytkowana do roztopienia materiału drutów. W tablicy 21 porównano różne metody natryskiwania cieplnego.

**Natryskiwanie płomieniowe** (rys. 117) jest uznawane za najbardziej popularną i rozpowszechnioną technologię natryskiwania cieplnego, w której nanoszenie powłoki na natryskiwana powierzchnię następuje wyłącznie przez gazy spalinowe lub dodatkowo doprowadzony gaz rozpylający, którym może być powietrze, a natryskiwane cząstki osiągają prędkość od 100 do 350 m/s. Materiał przeznaczony na powłokę może być podawany w postaci proszku lub drutu, a źródłem ciepła jest płomień gazowy o temperaturze ok. 3000°C, najczęściej powstający ze spalania acetyleny w tlenie. W celu wykonania natryskiwania płomieniowego stosowane są palniki z płomieniem gazowym (rys. 118), do których nanoszony materiał może być dostarczany w postaci drutu, pręta lub proszku.

**Tablica 21.** Porównanie podstawowych metod natryskiwania cieplnego (opracowano według danych E.P. Degarmo, J.T. Blacka i R.A. Kohsera oraz A. Klimpla)

Metoda	Źródło ciepła	Temperatura procesu, °C	Nanoszony materiał	Prędkość uderzających cząstek, m/s	Przyczepność	Wydajność, kg/h
Natryskiwanie płomieniowe – drutem	płomień	3000	metale	180	☉	9
– proszkiem			metale, ceramika, materiały polimerowe	30	☼	7
Natryskiwanie naddźwiękowe HVOF			metale, węgliki	600-1200	○	14
Łukowa	łuk	5000-6000	tylko metale	250	☽	30
Natryskiwanie plazmowe	elektryczny	8000-20000	wszystkie	250-1200	☽	1-25
Oznaczenia: ○ bardzo wysoka, ☽ wysoka, ☉ średnia, ☼ niska.						

W przypadku stosowania materiału powłoki w postaci drutów konieczne jest utrzymanie równowagi pomiędzy prędkością wysuwania drutu w płomień i charakterystyką płomienia, aby uzyskać ciągle stapienie drutu i drobne cząstki materiału natrykiwanego. Pierścień sprężonego powietrza atomizuje roztopiony materiał i przyspiesza w kierunku powierzchni natrykiwanej.

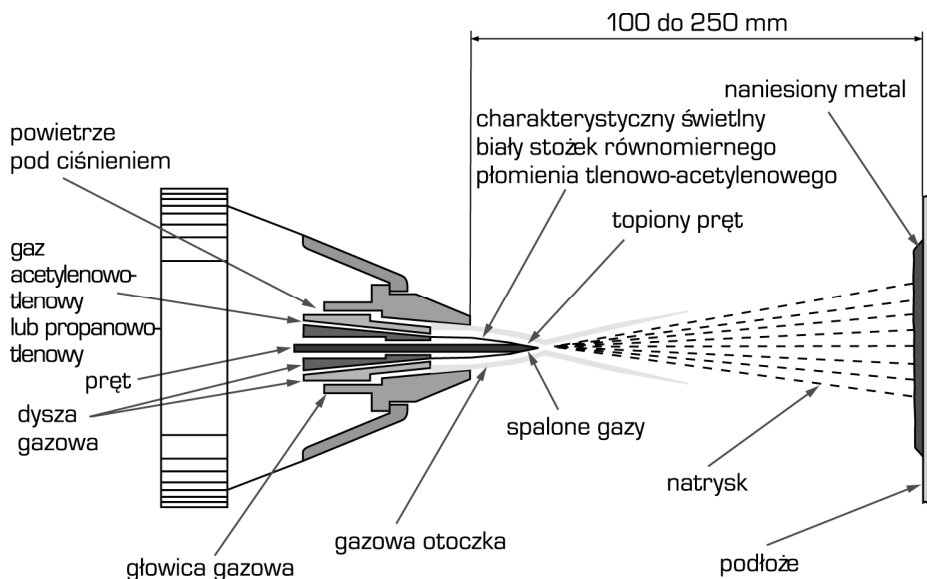


**Rysunek 117.** Schemat natryskiwania płomieniowego (według katalogów internetowych firmy Deloro Stellite Hardfacing Alloys Division)

W przypadku natryskiwania proszku jest on podawany bezpośrednio do płomienia za pomocą sprężonego powietrza lub gazu obojętnego (argonu lub azotu). Alternatywnie, w prostych systemach, proszek jest wciągany w płomień. Bardzo ważne jest aby proszek był ogrzewany w wystarczający sposób podczas lotu w płomieniu. Proszek jest podawany do centrum pierścienia płomienia. Kolejna dysza podaje strumień sprężonego powietrza formując pierścień wokół płomienia. Sprężone powietrze przyspiesza cząstki proszku i skupia wiązkę natryskiwanego materiału.

Ze względu na relatywnie niską temperaturę oraz stosunkowo niewielką szybkość cząstek natryskiwanego materiału, uzyskiwana powłoka w wyniku natryskiwania płomieniowego charakteryzuje się porowatością do 10% i stosunkowo małą przyczepnością. Natryskiwanie płomieniowe stosuje się jeśli konieczne jest ograniczenie kosztów, natomiast niższa jakość pokrycia jest akceptowalna. Typowe aplikacje to:

- ochrona przed korozją elementów i całości konstrukcji (np. mostów, platform wiertniczych, butli z ciekłym paliwem gazowym) warstwami z aluminium lub cynku; aluminium jest bardziej kosztowne, ale jest odporne na kwaśną atmosferę (występującą podczas przetwarzania paliw kopalnych) i roztwory obojętne, natomiast cynk wykazuje odporność na korozję zasadową,

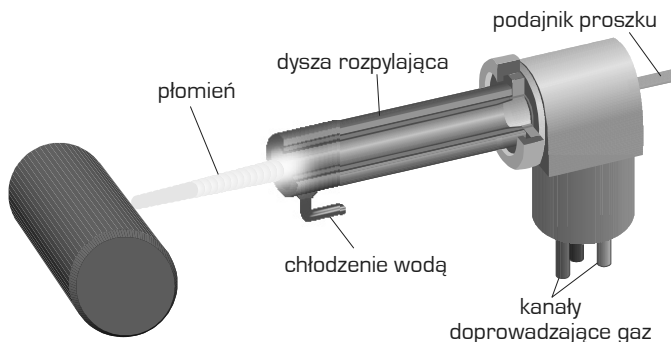


**Rysunek 118.** Schemat palnika acetylenowo-tlenowego do natryskiwania cieplnego (opracowano według METCO, Inc.)

- regeneracja zużytych elementów (zazwyczaj stalowych lub ze stopów miedzi), zwłaszcza wałków w miejscu łożyskowania; powłoki są dość porowate, więc substancje smarujące mogą wnikać w pory polepszając pracę łożyska,
- nanoszenie powłok polimerowych.

**Plomieniowe natryskiwanie naddźwiękowe HVOF** (j. ang.: *high-velocity oxy-fuel*) umożliwia zwiększenie gęstości powłoki oraz na poprawę jej przyczepności do podłoża, gdyż natryskiwane krople są unoszone przez naddźwiękowy strumień gorącego gazu, by następnie uderzać o podłoże z dużą energią kinetyczną. Podczas tego rodzaju natryskiwania materiał podawany jest do palnika w postaci proszku. W wyniku ciągłego spalania wewnątrz specjalnej komory mieszanki gazów (lub tlenu z benzyną lotniczą), wytwarza się wysokie ciśnienie, a następnie dzięki użyciu specjalnej dyszy rozprężnej, uzyskuje się strumień gazów o prędkości naddźwiękowej, co pozwala na nanoszenie cząstek dobranego materiału na powłokę ze znaczącą energią kinetyczną (rys. 119).

**Natryskiwanie łukowe** należy do najprostszych metod natryskiwania cieplnego, wykorzystujących łuk elektryczny (rys. 120). Rolę elektrod pomiędzy którymi dochodzi do wyładowania pełni para drutów z materiału przewodzącego elektrycznie, litych lub proszkowych podawanych z taką samą prędkością. Strumień gazu podawany w obszar łuku powoduje rozpylenie roztopionego metalu i kieruje go na podłoże. Stopiony materiał jest atomizowany sprężonym powietrzem i przyspieszany w kierunku podłoża. Cząstki materiału uderzając w podłoże, gwałtownie chłodzą się i zestalając tworzą powłokę. Średnica drutu wynosi zwykle 2-5 mm, a cząstki mogą osiągać prędkości do 150 m/s. Palnik zasilany jest zwykle mocą 5-10 kW, temperatura w łuku może osiągać 6100°C przy prądzie 280 A. Napięcie łuku wynosi



**Rysunek 119.** Schemat natryskiwania naddźwiękowego (według katalogów internetowych firmy Deloro Stellite Hardfacing Alloys Division)

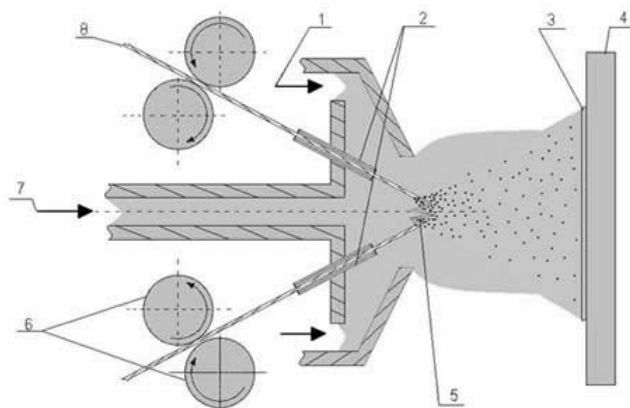
najczęściej 20-40 V. Uzyskuje się warstwy o porowatości 10-20%, o grubości zwykle 0,1-1,5 mm.

Poprawnie realizowany proces natryskiwania łukowego określa się mianem „cold process” czyli zimnego procesu, ponieważ temperatura podłoża pozostaje niska, zapobiega to jego uszkodzeniom, odkształcaniu i zmianom składu chemicznego. Nie zawsze jednak jest to pożądane, nakładanie gorącej warstwy na zimne podłoże prowadzi do generowania większych naprężeń podczas stygnięcia. Z tego powodu czasem podczas natryskiwania łukowego używa się dodatkowego palnika do grzania podłoża.

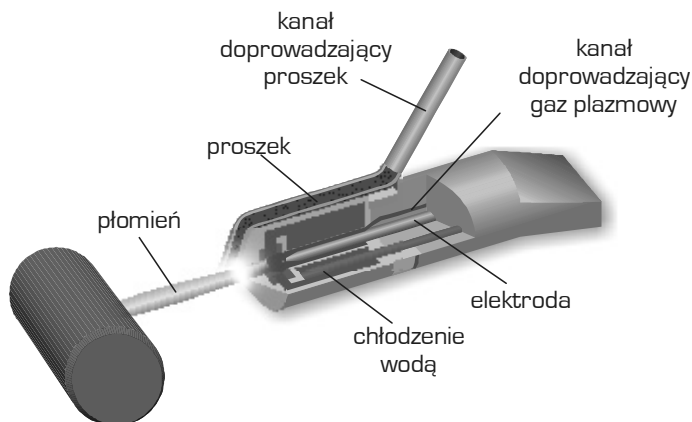
Powłoki wytworzone tą techniką są zwykle gęstsze i wytrzymalsze niż naniesione natryskiwaniem płomieniowym. Niskie koszty, duża prędkość nanoszenia i efektywność sprawiają, że natryskiwaniem łukowym można pokrywać duże powierzchnie. Wadą natryskiwania łukowego jest konieczność stosowania drutów przewodzących prąd elektryczny, a jeśli istnieje potrzeba grzania podłoża podczas nanoszenia trzeba stosować osobne źródło ciepła. Oprócz drutów z jednolitych metali i stopów stosuje się druty złożone z rdzenia i płaszczka (np. WC-W<sub>2</sub>C w osnowie Co), a zwykle płaszczka ma 50-cio % udział w kompozycji.

Główne zastosowania natryskiwania łukowego to:

- pokrycia antykorozyjne z cynku lub aluminium również dużych elementów (np. mostów),
- regeneracja elementów maszyn,
- powłoki odporne na ścieranie (druty z rdzeniem i płaszczem).

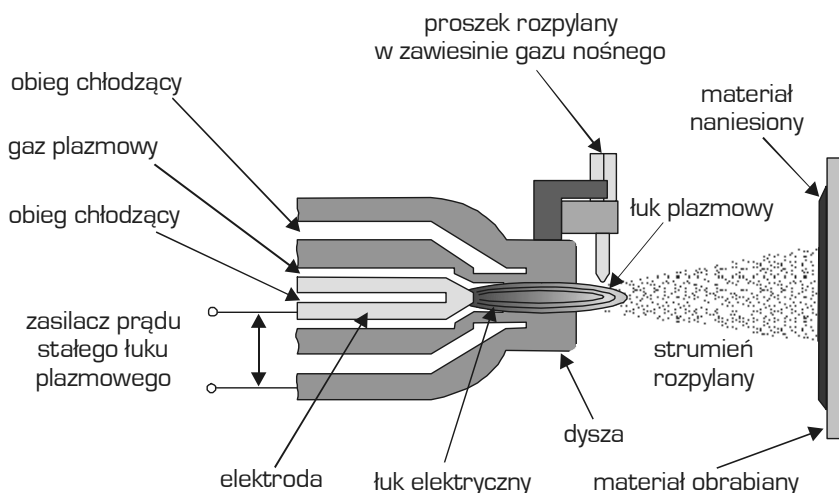


**Rysunek 120.** Szkic urządzenia do natryskiwania łukowego; 1 – sprężone powietrze, 2 – przewodnik drutu ze stykiem elektrycznym, 3 – warstwa natryskiwana, 4 – podłoże, 5 – łuk elektryczny, 6 – układ podający drut z określoną prędkością, 7 – sprężone powietrze (według katalogów internetowych firmy SciTeeX)



**Rysunek 121.** Schemat natryskiwania plazmowego (według katalogów internetowych firmy Deloro Stellite Hardfacing Alloys Division)

**Natryskiwanie plazmowe** polega na nagraniu nanoszonego materiału do stanu plastycznego lub ciekłego i nanoszony na powierzchnię przez strumień plazmy, która powstaje w łuku elektrycznym, jarzącym się między elektrodą (katodą) i dyszą (anodą) (rys. 121). Na rysunku 122 przedstawiono schemat palnika do natryskiwania plazmowego. Temperatura plazmy może dochodzić do 8000-20000°C, co wymusza konieczność intensywnego chłodzenia dyszy. Do natryskiwania mogą być stosowane wszystkie możliwe materiały, a jakość pokryć jest bardzo wysoka, gdyż cechują się minimalną porowatością i bardzo dobrą przyczepnością

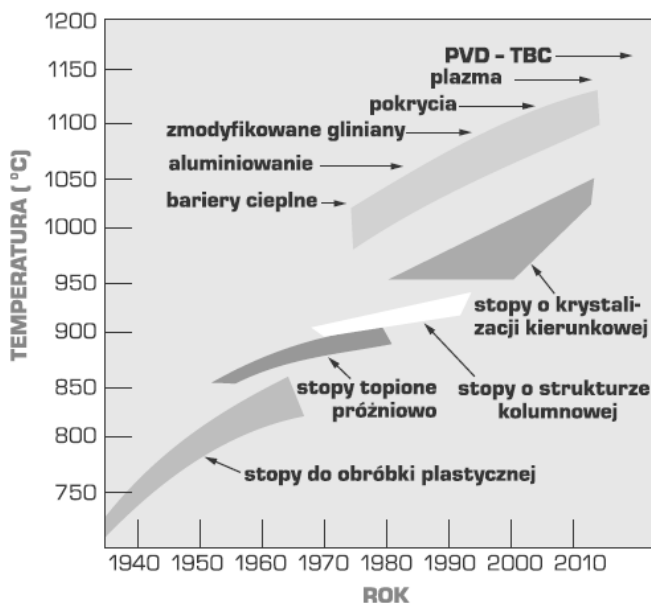


**Rysunek 122.** Schemat palnika do natryskiwania plazmowego (opracowano według METCO, Inc.)



do podłoża, co wynika z bardzo dużej prędkości roztopionych cząstek natrykiwanego materiału w strumieniu plazmy. Proszek materiału powłokowego wprowadzany jest przez gaz transportujący go aż do strumienia plazmy wewnątrz lub na zewnątrz dyszy plazmotronu. Duża prędkość strumienia plazmy jest wywołana przez rozprężanie cieplne gazu wypływającego z dyszy.

Procesy **natrykiwania cieplnego** stosowane są na pokrycia ochronne, aluminiowe lub modyfikowane na osnowie aluminium, takie jak: Al-Si, Al-Cr, Al-Pt, Pt-Al-Cr, co umożliwia zwiększenie maksymalnej temperatury pracy powyżej 1100°C, w której spełniane są wymagania odpowiednich własności użytkowych przez stopy Ni krystalizowane kierunkowo oraz monokryształy. Rozwój materiałów na elementy turbin gazowych determinowany jest bowiem przede wszystkim zwiększeniem temperatury pracy [604] (rys. 123).



**Rysunek 123.** *Rozwój materiałów oraz pokryć ochronnych determinowany wzrostem temperatury pracy elementów turbin do roku 2010 (według P. Saho i G.W. Gowarda)*

Dalsze możliwości zwiększania temperatury pracy poprzez modyfikację składu chemicznego stopów lub technologii otrzymywania elementów są coraz bardziej ograniczone. Pokrycia opisywane ogólnie jako  $MeCrAlY$ , gdzie Me to Co, Ni, NiCo, a także  $CoNiCrAlYHfSi$  oraz  $CoCrAlYSi$  oraz **pokrycia typu barier cieplnych TBC** (j. ang.: *thermal barrier coating*),

tworzących izolację cieplną chroniącą stop przed oddziaływaniem wysokiej temperatury. Materiałem na te pokrycia jest  $ZrO_2-Y_2O_3$  lub  $Al_2O_3$ ,  $Al_2O_3+5\% Ni$ , a jako międzywarstwy stosowane są pokrycia typu Me-CrAl. Rodzaj i morfologia warstw w różnym stopniu oddziałują na trwałość zmęczeniową stopów niklu z pokryciami. Najkorzystniej zachowują się warstwy adhezyjno-dyfuzyjne.

Koszty natryskiwania cieplnego płomieniowego są znacznie wyższe od natryskiwania plazmowego, natomiast linia produkcyjna do natryskiwania plazmowego jest znacznie droższa niż urządzenia do natryskiwania płomieniowego.

## 5.5. Technologie detonacyjnego nanoszenia powłok

**Detonacyjne nanoszenie powłok** na podłoże metalowe DGS (j. ang.: *detonation gun spraying*) jest jedną z szeroko wykorzystywanych w praktyce technologii kształtowania struktury i własności materiałów inżynierskich, chociaż jest przedmiotem licznych badań wykonywanych w różnych ośrodkach naukowych na świecie [369,605-614].

Powłoki detonacyjne znalazły szerokie zastosowanie w ciężkim przemyśle maszynowym, jądrowym, tekstylnym, papierniczym, maszyn włókienniczych i górniczych, lotniczym i rakiętowym [369,610], m.in. na najbardziej obciążone części samolotów: łopatki turbin i sprężarek silników turbinowych, uszczelnienia i łożyska, prowadnice klap, zawiasy skrzydeł, przekładnie zębate, części pomp hydraulicznych i paliwowych, krawędzie natarcia i przeguby łopatek śmigieł, elementy podwozia, oraz dźwignie ze stopów aluminium i łopatki sprężarek ze stopu tytanu. Metodą tą otrzymuje się warstwy o strukturze amorficzno-drobnokrystalicznej (amorficzna osnowa z drobnymi krystalicznymi wtrąceniami przesyconych roztworów stałych i trudnotopliwych faz) [609]. Możliwe jest również wytwarzanie powłok o strukturze faz międzymetalicznych z udziałem aluminium, a w szczególności FeAl i  $Fe_3Al$  [615] do zastosowań w przemyśle samochodowym i energetycznym.

Detonacyjne nanoszenie powłok jest jednym z możliwych wariantów technologicznych utwardzania detonacyjnego jako umacniania metalu przez falę uderzeniową powstającą w wyniku gwałtownego odparowania materiału podłoża pod działaniem energii czynnika zewnętrznego (strumienia elektronów, strumienia fotonów lub detonacji materiału wybuchowego), wśród których w zależności od zastosowanego czynnika zewnętrznego, rozróżnia się utwardzanie elektronowe, laserowe i wybuchowe [616]. Ze względu na relatywnie niższy koszt

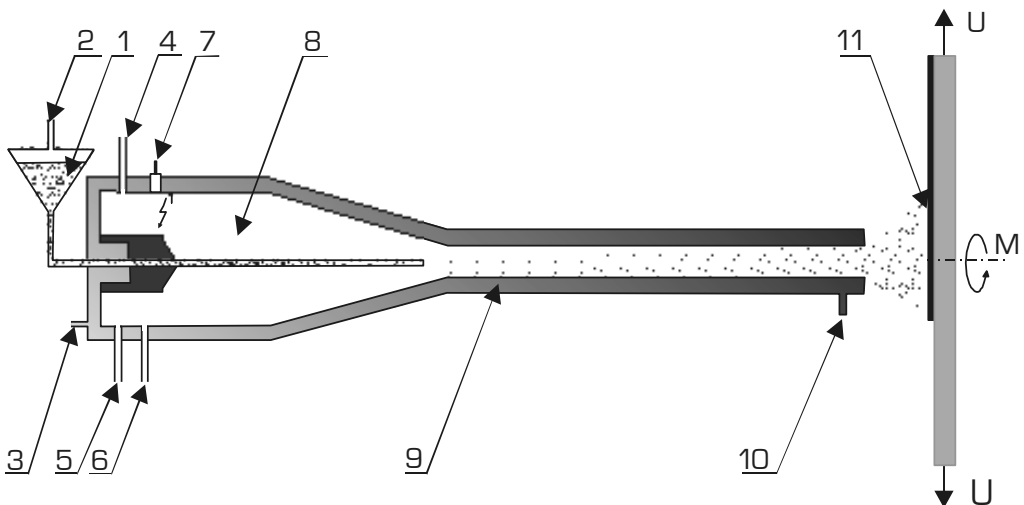
wytwarzania powłok, trwałość urządzeń i niewielkie wymagania dotyczące obsługi, metoda detonacyjnego nanoszenia powłok jest konkurencyjna w stosunku do metody płomieniowej naddźwiękowej HVOF. Istotą metody detonacyjnego nanoszenia powłok stanowi wykorzystanie energii wybuchowego spalania mieszaniny gazowej do nagrzania i nadania cząstkom sproszkowanego materiału powłok niezbędnej energii kinetycznej. W tablicy 22 porównano warunki nanoszenia powłok kilkoma metodami z uzyskiwanymi metodą detonacyjną oraz przedstawiono własności powłok nanoszonych tymi metodami.

**Tablica 22.** Zestawienie warunków nanoszenia powłok różnymi metodami [608,612,616]

Wyszczególnienie		Metody nanoszenia		
		detonacyjna	płomieniowa	plazmowa
Temperatura gazu, K		3200	3200	12000
Prędkość cząstek, m/s	wylotowa	1500	150	1000-1500
	dolotowa	500-1100	20-80	50-100
Temperatura cząstek, K		600-1500	do 3000	do 6000
Energia cząstki Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> o średnicy 30 μm	cieplna	5·10 <sup>-5</sup>	2·10 <sup>-4</sup>	2·10 <sup>-4</sup>
	kinetyczna	2·10 <sup>-2</sup>	6·10 <sup>-9</sup>	6·10 <sup>-7</sup>
Wytrzymałość połączenia powłoki z podłożem, MPa		do 200	do 50	do 80
Porowatość, %		0,1-1	6-13	2-12
Współczynnik wykorzystania materiału		0,3-0,7	0,7-0,9	0,7-0,9
Wydajność, kg/h		0,1-0,6	1-10	0,5-8
Szacunkowe koszty w stosunku do metody elektrołukowej		6	3	6

W metodzie detonacyjnej (inaczej jak w pozostałych) najkorzystniejsze warunki tworzenia powłoki występują wtedy, gdy cząstki nanoszonego proszku są w stanie lekko zmiękczonym podczas zetknięcia z powierzchnią podłoża [369,608,616]. Lekko zmiękzone cząstki proszku tworzące materiał powłoki, są detonacyjnie nanoszone na powierzchnię podłoża i w zetknięciu z nią odkształcają się, powodując jej zgniot, a tym samym umocnienie. W wyniku bardzo dużej energii kinetycznej cząsteczek proszku niesionych przez falę detonacyjną, konstituuje się powłoka o bardzo dobrych własnościach użytkowych, pomimo stosunkowo małego oddziaływania termicznego na podłoże.

Na rysunku 124 schematycznie przedstawiono budowę działła detonacyjnego. Niektóre działła umożliwiają detonacyjne pokrywanie powierzchni wewnętrznej rur. W procesie detonacyjnego nanoszenia powłok w zależności od stosowanych materiałów należy wykorzystywać ściśle określone mieszaniny wybuchowe [608], głównie acetylenu i tlenu (do nanoszenia tlenków metali trudnotopliwych, cermetali i spieków ceramicznych) lub gazu ziemnego z powietrzem (do nanoszenia powłok z metali łatwotopliwych), ale również propanbutan, metan oraz wodór z tlenem. Odpowiednio dobrany przepływ mieszaniny wybuchowej i gazu transportującego oraz odległość natryskiwania, zapewniają korzystne warunki natryskiwania poprzez zapewnienie wymaganego poziomu energii detonacji, decydującej o jakości uzyskiwanych powłok. Stała prędkości detonacji zależy przy tym także od geometrii i chropowatości wewnętrznej powierzchni lufy urządzenia detonacyjnego oraz rodzaju, granulacji i morfologii natryskiwanego proszkowego materiału powłoki [608,613]. Granulacja proszków powinna przeciwdziałać przegrzaniu ziarn powyżej temperatury topnienia lub ich odparowaniu. W przypadku proszków samorozpadowych utrudnione jest konstituowanie powłok detonacyjnych, gdyż wykazują niekorzystną porowatość. Proszki o zbyt dużej granulacji po uprzednim naniesieniu są z kolei wrywane z podłoża w wyniku oddziaływania erozyjnego na czole dwufazowego strumienia metalizacyjnego.



**Rysunek 124.** Schemat budowy urządzenia detonacyjnego (według [616]); 1 – proszek powłokowy, 2 – dopływ azotu, 3 – dopływ wody chłodzącej, 4 – dopływ flegmatyzatora (azot), 5 – dopływ gazu palnego, 6 – dopływ tlenu, 7 – świeca zapłonowa, 8 – komora detonacyjna, 9 – lufa, 10 – odpływ wody, 11 – nałożona powłoka

Niezależnie od rozwiązania konstrukcyjnego stosowanego urządzenia detonacyjnego, w procesie technologicznym nanoszenia powłok wyróżnia się następujące elementy cyklu roboczego :

- wprowadzanie mieszaniny wybuchowej do komory detonacyjnej jednostronnie zamkniętej,
- jednoczesne podawanie proszku materiału powłoki i gazu neutralizującego (najczęściej azotu), zapobiegającego samozapłonowi,
- inicjacja zapłonu i detonacja wybuchowej mieszaniny gazowej oraz utworzenie fali uderzeniowej rozprzestrzeniającej cząsteczki proszku,
- uformowanie się za czołem fali detonacyjnej strumienia metalizacyjnego przemieszczającego się z falą detonacyjną w kierunku otwartego wylotu lufy, ze zwiększeniem prędkości i temperatury,
- formowanie powłoki w wyniku uderzenia z dużą energią kinetyczną mieszaniny cząsteczek proszku i dynamicznych gazów w materiał podłoża,
- płukanie azotem lufy po każdym cyklu roboczym [612].

W wyniku wielokrotnych powtórzeń jednostkowego cyklu roboczego z częstotliwością wynikającą z wykorzystywanej mieszaniny wybuchowej oraz materiału proszkowego, powstaje powłoka o małej porowatości i bardzo dobrej przyczepności do podłoża. Strukturę powłoki stanowią kolejne warstwy o silnej anizotropii, ze spłaszczonymi, zorientowanymi równolegle ziarnami o wysokiej kohezji i małej porowatości. Temperatura podłoża nie przekracza zazwyczaj 100°C [616-618], a dodatkowe chłodzenie umożliwia utrzymywanie podłoża w temperaturze pokojowej. Z tego powodu podłożem mogą być materiały polimerowe, a nawet tekstylne. Powłoki detonacyjne na materiałach metalicznych wykazują o ok. 20% większą wytrzymałość w porównaniu z rdzeniem, a głębokość warstwy umocnionej zależy m.in. od rodzaju materiału podłoża i proszku. Powłoki detonacyjne wykazują bardzo dobrą odporność na zużycie ściernie, dużą twardość, wytrzymałość statyczną i zmęczeniową, odporność korozyjną i dobre własności termoizolacyjne [369,608,611,617,618].