

2. Analiza stanu wiedzy

W niniejszym rozdziale pracy przedstawiono analizę stanu wiedzy, dotyczącej ogólnych trendów rozwojowych i najbardziej perspektywicznych obszarów inżynierii powierzchni materiałów. W toku prac dokonano, na podstawie analizy światowej i krajowej literatury, pełnego przeglądu ponad 500 technologii szczegółowych inżynierii materiałów i ich licznych odmian technologicznych, w odniesieniu do wszystkich podstawowych grup materiałów inżynierskich. Rezultaty tych studiów literaturowych wsparte wynikami uprzednio wykonanych badań własnych [90-98, 169-174] zamieszczono w odrębnym kilkusetstronicowym opracowaniu książkowym [99]. W związku z tym, w niniejszej pracy zestawiono jedynie w syntetyczny sposób ogólny pogląd na temat roli inżynierii powierzchni we współczesnej inżynierii materiałowej i inżynierii wytwarzania, przy założeniu że wszelkie szczegóły i rozwinięcie tej koncepcji na podstawie istniejącego stanu wiedzy zostały opisane w wymienionej publikacji [99].

Podstawowa grupa zagadnień inżynierii powierzchni materiałów inżynierskich dotyczy kształtowania struktury i własności warstw powierzchniowych przez wytworzenie warunków termodynamicznych do przebiegu zjawisk strukturalnych i/lub przemian fazowych, wpływających na własności warstw powierzchniowych, jak również przez nanoszenie pokryć i powłok zapewniających wymagane własności produktów lub ich elementów. Spełnienie postulatu dostarczenia materiałów na żądanie najczęściej nie jest w istotny sposób związane z zapewnieniem odpowiednich własności rdzenia, przenoszącego wyłącznie obciążenia mechaniczne, lecz głównie polega na wdrożeniu – zawartej w nim integralnie i niejako domyślnie – idei odpowiedniego ukształtowania własności warstwy powierzchniowej [5-8, 73-77].

Metody inżynierii powierzchni są także często stosowane do uzupełniania ubytków w eksploatowanych długotrwanie elementach maszyn i urządzeń, a także w procesach tzw. *remanufacturingu* do kształtowania struktury i własności warstw powierzchniowych ponownie przerabianych elementów konstrukcyjnych [176]. Należy ponadto zauważyć, że w trakcie eksploatacji produktów i ich elementów własności warstw powierzchniowych ulegają zwykle znacznej degradacji, w wyniku zmian struktury w tym obszarze [177-178], spowodowanych m.in. korozją metali i stopów, zużyciem trybologicznym, zużyciem i niszczeniem narzędzi skrawających i zużyciem narzędzi do pracy na gorąco [179]. Mechanizmy zużycia należy uwzględniać już na etapie projektowania materiałowego i technologicznego produktów,

traktując je jako czynniki analogiczne do obróbki powierzchniowej, gdyż w istocie wpływają one decydująco na jej strukturę i własności, z reguły jednak są to zmiany niekorzystne i nasilające się z upływem czasu eksploatacji produktu [74, 78, 89].

2.1. Ogólna klasyfikacja technologii obróbki powierzchni materiałów inżynierskich

Warstwy powierzchniowe można sklasyfikować jako warstwy wierzchnie, ograniczone powierzchnią obrabianego elementu i obejmujące obszar materiału o strukturze i własnościach różniących się od własności rdzenia, albo jako powłoki, będące warstwą materiału najczęściej różniącego się składem fazowym, chemicznym i strukturą od rdzenia, naniesione trwale na powierzchnię podłoża. Metody wytwarzania warstw powierzchniowych, w zależności od rodzaju zjawisk przebiegających podczas tych procesów, można podzielić na następujące grupy, pozwalające na uzyskanie odpowiedniego rodzaju warstwy powierzchniowej o zróżnicowanej grubości i przeznaczeniu [74, 75, 99]:

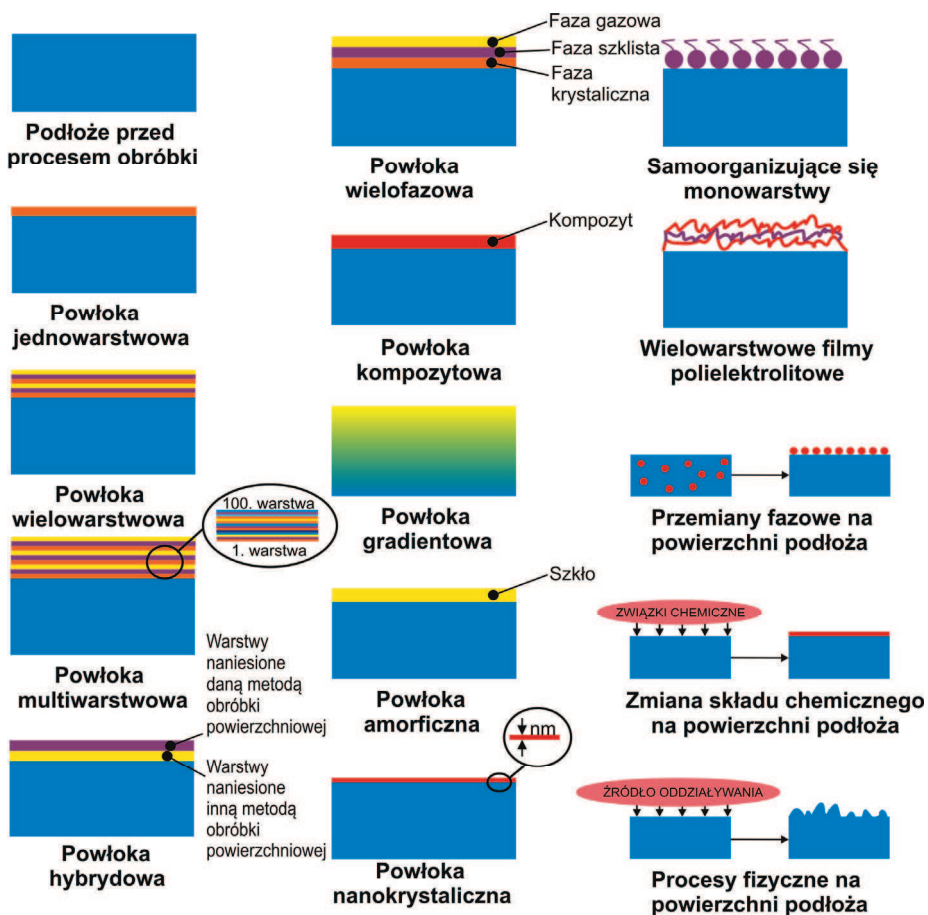
- mechaniczne, związane z umocnieniem warstwy powierzchniowej na zimno, bądź otrzymaniem powłoki ochronnej na zimnym podłożu,
- cieplno-mechaniczne, wykorzystujące łączne oddziaływanie ciepła i nacisku,
- cieplne, powstałe w wyniku zmiany struktury materiału przez oddziaływanie ciepła zarówno w stanie stałym, jak i przez zmianę stanu skupienia ze stałego w ciekły lub odwrotnie,
- cieplno-chemiczne, utworzone w wyniku łącznego oddziaływania ciepła i ośrodka aktywnego chemicznie,
- chemiczne i elektrochemiczne ukonstytuowane przez osadzanie materiału metalowego lub niemetalowego na powierzchni elementu, bądź w wyniku usuwania uszkodzonej warstwy powierzchniowej, zestalania cieplno-chemicznego substancji błonotwórczych lub sieciowania żywic chemoutwardzalnych,
- fizyczne, osadzone jako powłoki z udziałem procesów adhezji i dyfuzji.

Stosując jako kryterium uwarunkowania technologiczne, warstwy powierzchniowe można podzielić w sposób podany w tablicy 1 i na rysunku 1.

Dokonując w ramach prac własnych [90-98, 169-174, 180-188] analizy aktualnego stanu rozwoju technologii inżynierii powierzchni opisanych w literaturze, na tle makro- i mikrootoczenia, sklasyfikowano te technologie w dziesięciu arbitralnie ustalonych grupach,

Tablica 1. Klasyfikacja warstw powierzchniowych ze względu na uwarunkowania technologiczne [99]

Rodzaje możliwych warstw powierzchniowych lub procesów zachodzących na powierzchni podłoża		
jednowarstwowa	wielofazowa	amorficzna
wielowarstwowa	gradientowa	nanokrystaliczna
multiwarstwowa (>100 warstw)	kompozytowa	hybrydowa
przemiany fazowe warstwy powierzchniowej podłoża	zmiana składu chemicznego warstwy powierzchniowej podłoża	procesy fizyczne na powierzchni podłoża



Rysunek 1. Schematyczne przykłady warstw powierzchniowych oraz procesów zachodzących na powierzchni podłoża ze względu na uwarunkowania technologiczne

przypisanych poszczególnym fazom cyklu życia technologii, stosując dziesięciostopniową uniwersalną skalę stanów względnych, i zakwalifikowując do dalszych badań, również materiałoznawczych o charakterze uzupełniającym, tylko technologie najlepiej rokujące, przy czym szczególną uwagę poświęcono technologiom awangardowym i skrajnie rozwojowym. Do grupy tej należą: stale rozwijana koncepcja funkcjonalnych i narzędziowych materiałów gradientowych (ang.: *functionally graded materials* – FGM; *tool graded materials* – TGM) [96, 141-142, 189-195]; nowe nanotechnologie kształtowania powłok o grubości kilku mikrometrów [196-199], złożonych niejednokrotnie z kilkudziesięciu do kilkuset warstw, w tym pokrywanie wielowarstwowe i gradientowe metodami fizycznego (ang.: *Physical Vapour Deposition* – PVD) i chemicznego osadzania z fazy gazowej (ang.: *Chemical Vapour Deposition* – CVD), ale także pokrycia kompozytowe o osnowie polimerowej [200-201] wzmacniane nanorurkami węglowymi lub mineralnymi [152, 202-205]. Szerokie perspektywy rozwojowe mają także technologie hybrydowe, zapewniające możliwie najlepsze własności kolejno na siebie nałożonych warstw powierzchniowych [80, 206-211], w wyniku połączenia niektórych klasycznych metod kształtowania struktury i własności warstw powierzchniowych (np. obróbki cieplno-chemicznej) z technologiami awangardowymi (np. stopowaniem, przetapianiem lub wtapianiem laserowym, formowaniem wtryskowym proszku, a także fizycznym osadzeniem z fazy gazowej). Na uwagę zasługują również: wytwarzanie struktur warstwowych m.in. różnymi metodami obróbki cieplno-chemicznej [9, 11-12, 14-15, 38, 130-133, 212-214]; przez wytworzenie materiałów kompozytowych [84, 215]; przez pokrywanie jednowarstwowe metodami fizycznego i chemicznego osadzania z fazy gazowej oraz napawanie lub natryskiwanie twardych warstw metodą natryskiwania cieplnego [216]. Bardzo perspektywiczne są także technologie laserowej obróbki powierzchniowej (w tym stopowanie, wtapianie i napawanie laserowe, zapewniające bardzo wysokiej jakości połączenia z podłożem, oraz wytwarzanie warstw gradientowych o wysokiej odporności korozyjnej i na zużycie, wysokiej żaroodporności i twardości, ciągliwości, plastyczności i wytrzymałości zmęczeniowej) [62, 217, 218], jak również teksturyzacja powierzchni elementów ogniw fotowoltaicznych [95, 174, 219] i nanoszenie powłok ceramicznych [51, 220], m.in. na podłoże z tytanu i jego stopów [221].

U podstaw rozwoju funkcjonalnych materiałów gradientowych, o własnościach zmieniających się skokowo lub w sposób ciągły wraz z położeniem, dzięki zmianom składu chemicznego, składu fazowego, struktury lub uporządkowania atomów w sieci krystalicznej, stały światowe prace [185-186, 222-225], których kontynuację i rozwinięcie stanowią

publikacje krajowe [226-228]. W celu osiągnięcia wymienionych efektów strukturalnych zostało wykorzystanych wiele technologii, w tym metalurgia proszków [142, 229-231], metody spawalnicze [232] i obróbka laserowa [61-62, 143, 217]. Poprawę własności, przez połączenie bardzo dużej odporności powierzchni narzędzi na zużycie ściernie z dużą ciągliwością rdzenia, zapewniają gradientowe materiały narzędziowe (TGM), jako, niezależna i już coraz częściej uważana za oddzielną, grupa materiałów inżynierskich rozwinięta analogicznie do funkcjonalnych materiałów gradientowych (FGM), chociaż nadal jedynie w nielicznych przypadkach stosowana w praktyce przemysłowej [74-75, 233]. Warstwy powierzchniowe gradientowych materiałów narzędziowych o zmieniającym się składzie chemicznym lub fazowym, w zależności od technologii wytwarzania, mają grubość 10^{-3} - 10^{-6} m.

2.2. Ogólny przegląd metod technologicznych kształtowania struktury i własności warstw powierzchniowych materiałów inżynierskich

Jedną z podstawowych grup technologii wytwarzania gradientowych materiałów narzędziowych polega na nanoszeniu powłok gradientowych z fazy gazowej (PVD), o grubości 3-5 μm i ciągłej zmianie jednego lub kilku jej składników od podłoża do powierzchni [126], na podłożu z materiałów narzędziowych konwencjonalnych [234] lub spiekanych [60, 63, 231, 233, 235]. Powłoki PVD – niekiedy tylko gradientowe – stosowane są nie tylko do pokrywania materiałów narzędziowych [236-240], lecz także w budowie maszyn, w przemyśle samochodowym, lotniczym, kosmicznym, budowlanym, w energetyce i mieszkalnictwie, optyce, mikroelektronice i biomedycynie [32, 94, 172, 241], w tym na implanty metalowe [47, 242], w celu zwiększenia trwałości, ograniczenia szybkości zużycia, odporności w wysokiej temperaturze, zmniejszenia współczynnika przewodności cieplnej i/lub ograniczenia procesów korozyjnych [233, 243-245]. Wyróżnia się następujące rodzaje powłok PVD:

- jednowarstwowe proste oraz złożone, w tym wieloskładnikowe o podsięci jednego pierwiastka wypełnionej częściowo innym pierwiastkiem, najczęściej jako ciągłe roztwory stałe węglików i azotków,
- wielowarstwowe, wytwarzane w wyniku nanoszenia na siebie kolejno warstw różnych materiałów, najczęściej powłok prostych o różnych własnościach [246],
- wielofazowe, stanowiące mieszaninę różnych faz, charakteryzujące się dużą odpornością na zużycie ściernie,

- gradientowe, jako odmiana powłok wielowarstwowych o składzie chemicznym i własnościach zmieniających się w sposób ciągły na grubości [236, 237], w tym odporne na zużycie ściernie (ang.: *gradient wear-resistant coatings* – GWRC) i spełniające rolę bariery termicznej (ang.: *gradient thermal barrier coatings* – GTBC),
- kompozytowe, jako odmiana powłok wielofazowych, w których w jednej fazie ciągłej jest zdyspergowana druga faza, które są metastabilne o połączonych własnościach, charakteryzujących materiały o wiązaniach metalicznych i kowalencyjnych, powstałych w wyniku umacniania roztworowego powłok.

Wysokotemperaturowe techniki nanoszenia powłok z fazy gazowej (PVD) zapewniają lepszą jakość połączenia dyfuzyjno-adhezyjnego powłoki z podłożem. Procesy PVD można podzielić na techniki klasycznego nanoszenia par metali w próżni lub w atmosferze gazu niezjonizowanego na czystym i zimnym podłożu, gdy pary metalu o niskiej energii osiadają na podłożu tworząc powłoki o małej gęstości, znacznym zanieczyszczeniu i słabej przyczepności, oraz techniki jonowego nanoszenia próżniowego, najczęściej reaktywne, na zimnym lub podgrzany czystym podłożu, gdy podłoże bombardowane jest strumieniem jonów o energii powodującej rozpylanie i w konsekwencji płytką implantację, tworząc tym samym powłoki o dużej gęstości, bez zanieczyszczeń i o dobrej przyczepności do podłoża. Bardzo dobra przyczepność powłok PVD do podłoża jest powodowana adhezją i dyfuzją pierwiastków tworzących powłoki w kierunku podłoża oraz pierwiastków znajdujących się w materiale podłoża (np. węgla i azotu) w kierunku przeciwnym, czyli do powłoki. Równoczesne występowanie adhezji i dyfuzji powoduje, że możliwe jest uzyskanie hybrydowej gradientowej warstwy powierzchniowej o grubości całkowitej do 100 μm na podłożu, np. ze stali szybko-tnących lub narzędziowych stali stopowych, z użyciem technologii PVD poprzedzonej klasyczną obróbką cieplno-chemiczną, np. azotowaniem plazmowym [14-15, 213].

Gradientowe materiały narzędziowe są również wytwarzane w wyniku chemicznego osadzania z fazy gazowej (CVD), gdy na powierzchni obrabianego produktu powstają powłoki węglików i azotków metali ze składników atmosfery gazowej, złożonej z lotnego halogenku pierwiastka dyfundującego oraz węgłowodoru, azotu, wodoru lub gazu obojętnego, np. argonu, aktywowanych cieplnie lub plazmą, przy udziale składników podłoża, w szczelnym reaktorze, w wyniku niejednorodnych katalizowanych chemicznie i fizycznie reakcji na powierzchni podłoża, w temperaturze ok. 900-1100°C i przy ciśnieniu $1 \cdot 10^5$ - $1,35 \cdot 10^3$ Pa. Wysoka temperatura procesu CVD powoduje ograniczenie zakresu jego zastosowań na płytce z węglików

spiekanych lub spiekanych materiałów ceramicznych historycznie najwcześniej pokrywanych pojedynczymi warstwami, następnie podwójnymi, a obecnie najczęściej powłokami wielowarstwowymi [18, 247]. Węglik spiekane pokrywane wielowarstwowo charakteryzują się znacznie większą odpornością na ścieranie w stosunku do gatunków konwencjonalnych, przy nieznacznie jedynie pogorszonej ciągliwości [238, 248-249].

Materiały gradientowe, w tym narzędziowe, ale również z podłożem ze stopów metali lekkich magnezu lub aluminium, mogą być wytwarzane z wykorzystaniem odpowiednio laserowego przetapiania, wtapiania i stopowania [250-253]. Obrabiane w ten sposób materiały ulegają umocnieniu przez jeden lub kilka działających synergicznie mechanizmów. Jednym z nich jest krystalizacja i rozdrobnienie struktury warstwy powierzchniowej przetapianej laserowo. Przykładowo, stal poddana hartowaniu przetopieniowemu po zahartowaniu ze stanu ciekłego charakteryzuje się morfologią dendrytyczną i strukturą martenzytyczną, a listwy martenzytu są 1,5- do 2-krotnie mniejsze niż po hartowaniu konwencjonalnym [250]. Inne mechanizmy, powodujące umocnienie materiałów w wyniku obróbki laserowej, obejmują utwardzanie dyspersyjne warstwy powierzchniowej przez wtopione lub częściowo rozpuszczone cząstki wprowadzanych faz, wzbogacenie warstwy powierzchniowej w dodatki stopowe, pochodzące z rozpuszczających się faz, oraz utwardzanie wydzieleniowe przez nowo wydzielone fazy, np. węglik w przypadku stali narzędziowych i tradycyjnych węglkostali [252].

Materiałów gradientowych dotyczą także nowe kierunki laserowego kształtowania struktury i własności warstw powierzchniowych stopów metali lekkich, m.in. wieloskładnikowych stopów magnezu o małej gęstości, będących przedmiotem zainteresowania różnych gałęzi przemysłu, m.in. lotniczego, samochodowego, energetycznego, elektronicznego, chemicznego, nuklearnego, sprzętu sportowego, urządzeń biurowych i gospodarstwa domowego. Do atrakcyjnych możliwości technologicznych należy obróbka powierzchni tych stopów zapewniająca utworzenie warstwy o grubości do ok. 0,5 mm, przetapianej laserowo i ulegającej następnie szybkiej mikro- lub nanokrystalizacji, co pozwala uzyskać strukturę i własności analogiczne do otrzymywanych metodą szybkiego krzepnięcia (ang.: *Rapid Solidification Processing* – RSP). Laserowa obróbka powierzchniowa tych stopów umożliwi również wtapianie dyspersyjnych cząstek ceramicznych w przetapianą warstwę powierzchniową, co zapewnia jej własności odpowiadające materiałom kompozytowym (ang.: *Metal Matrix Composites* – MMCs), np. o osnowie stopów magnezu [169, 254, 255], i znacząco zwiększa trwałość produktów wytworzonych z wykorzystaniem tej technologii [170, 255-256].

Inną obiecującą technologią laserową, wymagającą użycia laserów małej mocy, jest teksturowanie krzemu polikrystalicznego wykorzystywanego do produkcji ogniw fotowoltaicznych. Laserowe teksturowanie stosuje się w celu rozwinięcia powierzchni krzemu polikrystalicznego w układzie równoległym lub siatkowym. W celu osiągnięcia oczekiwanych własności elektrycznych ogniw fotowoltaicznych wytworzonych z krzemu, konieczne jest poddanie steksturyzowanych próbek mokremu trawieniu w roztworach alkalicznych. Do innych metod obróbki powierzchniowej krzemu poli- i monokrystalicznego należą: reaktywne trawienie płytek krzemu jonami w plazmie (ang.: *Reactive Ion Etching* – RIE), nanoszenie warstwy antyrefleksyjnej (ang.: *Anti-Reflective Coatings* – ARC), w tym metodą plazmochemicznego osadzania powłok z fazy gazowej (ang.: *Plasma Enhanced Chemical Vapour Deposition* – PECVD) i metodą klasycznego aktywowanego cieplnie chemicznego osadzania powłok z fazy gazowej (ang.: *Hot-Filament Chemical Vapour Deposition* – HFCVD), a także utlenianie termiczne [95, 174, 257-258], metody zol-żel [259] oraz chemiczne osadzanie monowarstw atomowych (ang.: *Atomic Layer Deposition* – ALD). Jedną z bardziej obiecujących możliwości produkcji ogniw fotowoltaicznych jest technologia wytwarzania cienkich warstw krzemu o grubości kilku mikrometrów z przezroczystymi, rozpraszającymi światło i przewodzącymi tlenkowymi warstwami ZnO o grubości kilkuset nanometrów. Warstwy te można otrzymać metodą chemicznego lub fizycznego osadzania z fazy gazowej, w warunkach obniżonego ciśnienia lub wspomaganego plazmą wytwarzaną m.in. z wykorzystaniem akceleratora Halla, będącego źródłem niskotemperaturowej i rzadkiej plazmy [260].

Do spawalniczych metod kształtowania warstw powierzchniowych materiału należy nanoszenie warstwy napawanego metalu na powierzchnię lub krawędź materiału podłoża o różnym składzie chemicznym z wykorzystaniem technologii gazowych i łukowych (ang.: *Manual Metal Arc* – MMA, *Shielded Metal Arc* – SMA, *Speed Streamlined Arc* – SSA, *Gas Metal Arc* – GMA, *Gas Tungsten Arc* – GTA, *Plasma Transferred Arc* – PTA), energii wiązki elektronów oraz natryskiwania cieplnego łukowego lub plazmowego. Metody spawalnicze umożliwiają uzyskanie, na podłożu z materiałów relatywnie tanich, łatwo dostępnych i nieulegających zmianom strukturalnym lub odkształceniu plastycznemu, pokryć ze stopów metali, materiałów ceramicznych, materiałów na bazie faz międzymetalicznych, cermetali, węglików lub materiałów polimerowych. Pokrycia te zapewniają ochronę przeciwkorozyjną, utwardzenie powierzchniowe, porowatość powierzchni, efekty dekoracyjne, przewodnictwo elektryczne, odbicie światła i/lub naprawę ubytków powierzchniowych [155, 232, 261, 262].

Natryskiwane cieplnie pokrycia, zawierające Co, Ni, Cr, Al, Y, Si i/lub Hf bądź fazy niektórych z tych pierwiastków, oraz powłoki stanowiące barierę termiczną (ang.: *Thermal Barrier Coating* – TBC) tworzą izolację cieplną, która chroni wysokotemperaturowe stopy niklu [263, 264]. Warstwy powierzchniowe mogą być także nanoszone detonacyjnie [76, 265, 266].

Gradientowe materiały narzędziowe mogą być również wytwarzane tradycyjną metodą metalurgii proszków. Metodą tą możliwe jest m.in. wytwarzanie gradientowych materiałów narzędziowych na osnowie stali szybko tnących wzmocnianych węglikiem wolframu lub na osnowie kobaltowej zawierającej proszki węgla wolframu. Zastosowanie metody metalurgii proszków stwarza możliwość zapewnienia warstwie powierzchniowej dużej odporności na zużycie ściernie, dzięki twardym fazom węglkowym, azotkowym i/lub tlenkowym w osnowie wysokostopowych stali szybko tnących lub tradycyjnych węglkostali, przy równoczesnym zachowaniu wysokiej ciągliwości rdzenia typowej odpowiednio dla stali szybko tnących lub tradycyjnych węglkostali, po uzasadnionych ekonomicznie kosztach [267]. Taka struktura materiału pozwala na swobodne kształtowanie własności, zależnie od warunków pracy narzędzia. Przykładowo, w miejscach narzędzia narażonych na ścieranie stosuje się warstwę twardego materiału, a w innych narażonych na uderzenia materiał narzędzia wykazuje dużą ciągliwość [96, 141, 194, 225, 268]. Wśród technik formowania mieszanin proszków funkcjonalnych materiałów gradientowych wyróżnić należy klasyczne prasowanie w matrycy zamkniętej, przez sekwencyjne zasypywanie matrycy mieszaninami proszków o udziale twardych faz ceramicznych rosnącym w kierunku powierzchni narzędzia, oraz inne techniki obejmujące prasowanie w matrycy jednoosiowej jednostronnej, prasowanie izostatyczne na zimno, formowanie niskociśnieniowe gęstwy polimerowo-proszkowej, formowanie wibracyjne i dogęszczanie w matrycy zamkniętej, a także formowanie sedymentacyjne [269].

Kompozytowe powierzchniowe warstwy stopowe, na stalowych lub żeliwnych elementach maszyn, mogą być wytwarzane bezpośrednio w procesie zalewania, odpowiednio ciekłym staliwem lub żeliwem, form z materiałem kompozytującym [270], umieszczonym w nich przez wzajemne dopasowanie wymiarów, szpilkowanie lub przyklejanie go w wyznaczonych fragmentach powierzchni wneki. Po zalaniu formy ciekłym metalem ma miejsce jego infiltracja w materiał kompozytujący, który może występować w postaci perforowanych wkładek z proszków wybranych stopów lub węglkowych bądź tlenkowych faz wzmocniających. Inną możliwością jest zastosowanie materiału kompozytującego samotopnikującego ze spoiwem

z żywicy epoksydowej, organicznego rozpuszczalnika lub szkła wodnego [271]. Możliwe jest również umieszczenie materiału kompozytującego w formie bez udziału spoiwa, z użyciem pola magnetycznego [272]. Odlewnicze powierzchniowe kompozytowe warstwy stopowe znajdują zastosowanie w przemyśle na odlewy odporne na zużycie ściernie, pracujące w warunkach suchego ściernia, np. węglem kamiennym, brunatnym i materiałami budowlanymi. Metodą łączącą techniki odlewnicze (proces infiltracji) oraz metalurgię proszków (przygotowanie porowatych szkieletów spiekanych) jest infiltracja ciśnieniowa porowatych szkieletów spiekanych, należąca do najprężniej rozwijających się metod wytwarzania materiałów kompozytowych [273, 274], umożliwiających m.in. lokalne powierzchniowe wzmacnianie odlewów.

Szczególą rolę, ze względu na szeroki zakres obecnych i potencjalnych zastosowań, odgrywa obróbka powierzchniowa z udziałem materiałów polimerowych. Dotyczy ona zarówno pokryć polimerowych z termoplastów, duroplastów i elastomerów nanoszonych różnymi technologiami, na różnych odmiennych materiałach, np. na stopach metali i materiałach tekstylnych, jak również kształtowania struktury i własności warstwy wierzchniej różnych materiałów polimerowych [117, 275], włącznie z wytwarzaniem materiałów kompozytowych warstwowych, w tym laminatów z materiałów polimerowych i polimerowych materiałów warstwowych uzyskujących pożądane własności użytkowe warstwy wierzchniej [276]. Pokrycia polimerowe mogą być наносzone przez odparowanie rozpuszczonych polimerów, napylenie proszków polimerów na gorące podłoże i elektrostatyczne napylenie na podłoże o ujemnym potencjale elektrycznym. Inne znane metody to osadzanie elektrolityczne z wodnych roztworów polimerów, osadzanie nagrzaných w parze cząstek immersyjnych w złożu fluidalnym, natryskiwanie płomieniowe przez naniesienie proszku materiału polimerowego nadtopionego przez gorące gazy na nagrzane podłoże oraz polimeryzacja plazmowa. Można wyróżnić następujące rodzaje warstw polimerowych o różnych własnościach: hydrofilowe i hydrofobowe, które zapobiegają osadzeniu osadów; adhezyjne lub przeciwadhezyjne; światłochronne; przeciwdyfuzyjne i warstwy odporne na zarysowanie [118]. Kształtowanie struktury i własności warstw wierzchnich materiałów polimerowych poprzedzone jest najczęściej wstępną obróbką, np. w przypadku poliolefin (np. polietylenu lub polipropylenu), politetrafluoroetylenu lub poliacetali. W celu otrzymania korzystnych wartości swobodnej energii powierzchniowej przed klejeniem, lakierowaniem, drukowaniem lub metalizacją polimerów stosuje się utlenianie kwasami, aktywację płomieniową lub wyładowania koronowe wysokoenergetycznymi jonami

w polu wysokiego napięcia, pod ciśnieniem atmosferycznym powietrza [98]. W przypadku termo- i duroplastów stosuje się aktywację w plazmie niskociśnieniowej o temperaturze 60-100°C, w reaktorach z atmosferą tlenu, azotu, fluoru lub gazów szlachetnych [118], bądź też przy jednoczesnym promieniowaniu nadfioletowym [277]. W celu powierzchniowego sieciowania polietylenu na rury, taśmy, folie, sterylizowania polipropylenowych strzykawek jednorazowych, degradacji politetrafluoroetylenu, zmiany własności izolacji polimerowych kabli elektroenergetycznych, poprawy własności opon samochodowych z kauczuku stosuje się odpowiednio promieniowanie jonizacyjne, promieniowanie γ lampy kobaltowej C^{60} lub wysokoenergetyczne promieniowanie elektronowe [117]. W elektronice i w produkcji urządzeń medycznych własności warstw wierzchnich materiałów polimerowych mogą być kształtowane przez promieniowanie laserowe [278]. Funkcje ochronne lub dekoracyjne zapewnia lakierowanie powierzchni materiałów polimerowych oraz zadrukowywanie i dekorowanie na maszynach drukarskich, flokowanie elektrostatyczne, metalizowanie oraz wcieranie w materiały polimerowe środków antystatycznych, oleju silikonowego lub środków bakteriobójczych [118]. Własności mechaniczne polimerowych warstw wierzchnich można poprawić przez zastosowanie nanorurek węglowych, przy czym anizotropowość rozmieszczenia nanorurek sprzyja poprawie tych własności [279]. Kompozytowe warstwy polimerowe, zawierające nanorurki węglowe, stanowią element aktywny nanosensorów poziomu próżni oraz nacisku [280], w których zmiana objętości materiału w sposób bezpośredni wpływa na własności elektryczne elementu aktywnego. W wielu zastosowaniach, np. w sensorach gazów oraz biosensorach, są formowane *ultracienkie* filmy powierzchniowe zawierające nanorurki węglowe [281, 282], różniące się grubością, wykorzystanym materiałem łączącym i zabezpieczającym nanorurki, a także ich strukturą (jednościenne, wielościenne), czystością oraz sposobem ułożenia (przypadkowe, uporządkowane). W wyniku tego otrzymywane są przewodzące lub półprzewodnikowe pokrycia nanostrukturalne znajdujące zastosowanie w medycynie, ochronie środowiska, rolnictwie, przemyśle motoryzacyjnym, spożywczym i produkcji przemysłowej [283]. Wartość przewodnictwa elektrycznego decyduje o zastosowaniu danego kompozytu, jako składnika warstw powierzchniowych o własnościach izolacyjnych lub umożliwiających bezpieczne odprowadzenie ładunku elektrycznego, a w niektórych przypadkach jest ona wyższa niż przewodnictwo elektryczne poszczególnych składników kompozytu, jak np. w kompozycie złożonym z polianiliny i wielościennej nanorurek węglowych. Ze względu na duże przewodnictwo cieplne warstwy powierzchniowe z kompozytów polimerowych

zawierających nanorurki węglowe stosowane są przez przemysł kosmiczny i lotnictwo jako osłony termiczne. Przewodzące powłoki polimerowe naniesione na skrzydła samolotów umożliwiają ich odladanie podczas trudnych warunków pogodowych, natomiast na zewnętrznych elementach pojazdów kosmicznych zastępują tradycyjne cieczkowe systemy odprowadzania ciepła. Wprowadzenie nanorurek węglowych do osnowy polimerowej umożliwia wyznaczenie naprężeń przy użyciu spektroskopii ramanowskiej, gdyż kształt widma nanorurek węglowych (w szczególności położenie refleksu odpowiadającego wartości 2601 cm^{-1}) zmienia się w wyniku odkształcenia kompozytu [284, 285]. Powłoki polimerowe, zawierające nanorurki węglowe o własnościach biokatalitycznych, zapobiegają powstawaniu przykrych zapachów, jak również stosowane są na elementy aktywne biosensorów oraz jako materiały o podwyższonej biogodności [286-288]. Kompozytowe warstwy polimerowe zawierające nanorurki węglowe mogą być także wykorzystane do budowy ogniw fotowoltaicznych [289]. Z uwagi na to, że przewodnictwo nanorurek węglowych zmienia się na skutek oddziaływania z molekułami wielu substancji chemicznych [290], mogą być one stosowane na elementy aktywne czujników i nanourządzeń elektronicznych, w których w wyniku nanoszenia nanocząstek metali szlachetnych, m.in. Au, Pt, Pd, Rh, na powierzchnię nanorurek węglowych następuje wzrost czułości oraz selektywności tych detektorów [291-297]. Kompozyt uzyskany w wyniku pokrycia zewnętrznej powierzchni nanorurek węglowych warstwą polimeru przewodzącego może być stosowany jako superkondensator [298]. Bardzo obiecujące w tym zakresie są również prace zmierzające do wykorzystania warstw powierzchniowych o osnowie polimerowej wzmacnianych mineralnymi nanorurkami halozytowymi, jako substytutami nanorurek węglowych, które w wyniku pokrywania materiałami przewodzącymi mogą również zapewnić przewodnictwo cieplne i elektryczne powierzchni, a ogólny koszt takiego materiału może okazać się znacznie niższy [299]. Perspektywnym przykładem zastosowania nanorurek węglowych w inżynierii powierzchni jest również ich wykorzystanie do otrzymywania nanorurek ceramicznych, przez osadzanie ZrO_2 na ich powierzchni i następnie utlenianie w temperaturze powyżej 800°C , w wyniku czego na powierzchni nanorurek węglowych powstają ceramiczne otoczki o średnicy ok. 40-50 nm, których ścianki mają grubość około 6 nm [300]. Prowadzone w tej dziedzinie prace zmierzają do ustalenia zakresu potencjalnych zastosowań takich materiałów, które najpewniej również będą mogły być wykorzystane jako wzmocnienie kompozytowych warstw powierzchniowych o osnowie polimerowej.

Stan bardzo rozległej wiedzy szczegółowej w zakresie inżynierii powierzchni paradoksalnie nie sprzyja podejmowaniu prawidłowych decyzji menadżerskich dotyczących optymalizacji wyboru odpowiedniej technologii służącej wytworzeniu konkretnych produktów, gdyż brak jest syntezujących, zbiorczych opracowań, uwzględniających zarówno poznawcze, techniczne i ekonomiczne aspekty wymienionych technologii, jaki i ich znaczenie w praktyce przemysłowej, w których posłużono by się jednolitymi i ustandaryzowanymi kryteriami. Niniejsza praca poświęcona metodologii komputerowo zintegrowanego prognozowania rozwoju inżynierii powierzchni materiałów, porządkującej, usprawniającej i unowocześniającej proces prognozowania, ma stanowić przyczynek do zmiany tego stanu rzeczy.