

2. Aktualna ocena stanu zagadnienia

Rozwój obecnej technologii, w tym również na poziomie skali nano, konieczność stosowania nowoczesnych materiałów inżynierski o podwyższonych własnościach wytrzymałościowych, jak również zmniejszenie kosztów produkcji wytwarzanych elementów. Zmusza to obecnych projektantów i technologów do poszukiwania materiałów konstrukcyjnych, które będą w stanie sprostać coraz to bardziej ekstremalnym wymaganiom zewnętrznym [3, 4]. Stopy aluminium, które z powodzeniem od dawna stosowane są w różnych gałęziach przemysłu stanowią połączenie niskiej gęstości i dużej wytrzymałości. Niewielka ich masa powoduje, że są one coraz chętniej stosowane tam, gdzie obniżenie masy elementów podzespołów (przy jednoczesnym zachowaniu parametrów mechanicznych), jest istotne, pożądane i opłacalne. Dobre własności tej grupy materiałów umożliwiają także optymalizację konstrukcji projektowanych elementów, czyli ze względu na niezawodność i własności użytkowe produktu finalnego [12, 21].

Największe zapotrzebowanie na stopy aluminium wykazywał i wykazuje również obecnie przemysł samochodowy. Specyficzne cechy niektórych gatunków stopów Al-Si powodują ich szczególną przydatność do ściśle określonych zastosowań, związanych z warunkami pracy tych elementów np. do wytworzenia tłoków przeznaczonych do silników spalinowych, i silników wysoko obciążonych. Ponadto stopy aluminium, których udział w całkowitej masie pojazdu samochodowego sięga dzisiaj ok. 200 kg, stosowane są również m.in. na elementy mechanizmu napędowego (tłoki, wały napędowe, głowice cylindrów, bloki cylindrów, skrzynie biegów), elementy nadwozia (ramy i konstrukcje pojazdów, kabiny samochodów ciężarowych, maski silników, drzwi, konstrukcje siedzeń, zderzaki, prowadnice ładunkowe dachowe), elementy podwozia (układy hamulcowe, obręcze kół, mosty: tylny i przedni) i inne jak naczepy, zbiorniki paliwa czy wymienniki ciepła. Przykładem stosunkowo nowych zastosowań stopów aluminium są konstrukcje nadwozia w całości wykonane z tego materiału, jak np. przestrzenna konstrukcja nadwozia Audi A8, umożliwiająca obniżenie masy pojazdu o 40% w stosunku do tradycyjnej ramy wykonanej ze stali [95]. Ponadto na masę równą 385 kg elementów wykonanych ze stopów aluminium, zastosowanych w tym samochodzie przypada 125 kg blachy, 70 kg kształtowników, 150 kg odlewów i 40 kg pozostałych form aluminiowych.

Niemalże wszystkie firmy, konsorcja światowe oraz ośrodki naukowo-badawcze na czele z firmami z Chin, USA i Europy stawiają sobie obecnie za priorytetowy cel, radykalne obniżenie emisji tlenku węgla do atmosfery i co za tym idzie dążenie do obniżenia masy konstrukcji i elementów przy jednoczesnym zachowaniu lub polepszeniu ich dotychczasowych własności. Potrzeba obniżenia podstawowej masy pojazdów staje się tym bardziej istotna, że coraz więcej środków transportowych wyposażonych jest w tzw. akcesoria dodatkowe (typu poduszki powietrzne, dodatkowe pasy bezpieczeństwa, systemy automatycznego podnoszenia szyb, itd.) zwiększające ich masę, które mają na celu nie tylko poprawę bezpieczeństwa jazdy, ale i podniesienie atrakcyjności użytkowej tych pojazdów. Każdy kilogram Al ($2,7 \text{ g/cm}^3$) zastępujący ok. 3 kg stali ($7,86 \text{ g/cm}^3$), w całym okresie życia pojazdu powoduje oszczędność ok. 20 kg CO_2 . Zmniejszenie wagi średniej wielkości samochodu ważącego 1400 kg skutkuje zmniejszeniem zużycia paliwa o 0,6 l na dystansie 100 km [11]. Wzmoczone badania oraz liczne aplikacje stopów aluminium na konstrukcje i inne elementy samochodowe w przemyśle motoryzacyjnym będą skutkowały możliwością zredukowania średniej wagi pojazdów o około 300 kg, co przy średnim zużyciu 7,2 l/100 km daje oszczędność rzędu 3000 l w całym cyklu życia produktu oraz zmniejszenie emisji spalin o około 20%.

Mając na uwadze powyższe przesłanki można stwierdzić, że stopy aluminium są obecnie jednym z najczęściej stosowanych materiałów konstrukcyjnych naszego stulecia [23-25, 33-36], dlatego niezmiernie ważne jest utrzymanie wysokiego tempa badań związanego z problematyką stopów lekkich. Podwyższenie własności, w szczególności warstwy wierzchniej jest jednak nierozzerwalnie związane z zastosowaniem odpowiednich technologii i metod ich kształtowania. Do takich technologii zalicza się metody wykorzystujące lasery jak również metody PVD/CVD, takie jak CAEPVD lub PACVD.

Technologie laserowe odgrywają dużą rolę w inżynierii powierzchni stopów aluminium a także w praktyce przemysłowej i laboratoryjnej w szczególności z wykorzystaniem laserów dużej mocy, istotne znaczenie mają także metody hybrydowe polegające na połączeniu technologii laserowych oraz konwencjonalnie stosowanych metod obróbki powierzchniowej, np. obróbki cieplnej lub cieplno-chemicznej. Lasery są urządzeniami, które od wielu już lat nierozzerwalnie są związane z poprawą jakości naszego życia. Co więcej ich ciągły rozwój, znajdowanie coraz to nowszych form aplikacji oraz ich niewątpliwe zalety (energooszczędność, dobra jakość obrobionych elementów, selektywność, łatwość automatyzacji procesów wykorzystujących laser), powodują że stają się one współmierną

alternatywą dla tradycyjnych metod obróbki w tym również innych technologii powierzchniowych [105-111]. Korzyści jakie niesie ze sobą ich stosowanie przyczyniają się do coraz częstszego wykorzystywania promieniowania laserowego, również w zakresie obróbki powierzchniowej.

Poprawę własności powierzchni stopów aluminium można również wykonywać poprzez zastosowanie techniki próżniowych, w tym również PVD i CVD umożliwiających wytworzenie na powierzchni materiałów powłok gradientowych i wieloskładnikowych. Technologie te, nie zanieczyszczają środowiska, można je łatwo automatyzować i dostosowywać do produkcji seryjnej [95, 141-146, 151-153]. Są także doskonałą alternatywą dla technologii laserowych, przetapiania i wtapiania laserowego twardych cząstek ceramicznych w powierzchnię metalu przy użyciu lasera dużej mocy, zwiększających trwałość powierzchni stopów aluminium. Zastosowanie technologii próżniowych pozwala osiągnąć znaczny wzrost twardości, odporności na zużycie ścierne i korozyjne pokrywanych powierzchni, w tym także stopów lekkich metali lekkich. Jest to zastosowanie relatywnie nowe, dotychczas poznane w niewielkim zakresie, jednak posiadające bardzo duży potencjał aplikacyjny ze względu na znaczący wzrost udziału materiałów ze stopów lekkich w produkcji, szczególnie środków transportu, a także ze względu na dążenie do jak najbardziej ekologicznych i energooszczędnych rozwiązań produkcyjnych. Dzięki temu, przed technologiami PVD i CVD stoi szeroka perspektywa rozwoju w zakresie uszlachetniania powierzchni stopów aluminium [159-161].

2.1. Charakterystyka, znaczenie techniczne i obróbka cieplna stopów aluminium

Własności wytrzymałościowe czystego aluminium są stosunkowo niskie, dlatego stosuje się stopy, które po odpowiedniej obróbce cieplnej mają wytrzymałość nawet kilkakrotnie większą od czystego aluminium. Stopy aluminium cechują się korzystnym parametrem konstrukcyjnym, tzn. stosunkiem wytrzymałości do ciężaru właściwego, który jest większy niż dla stali, a oprócz tego ich udurowienie nie maleje w miarę obniżania temperatury nawet poniżej zera, dzięki czemu w niskich temperaturach mają większą udurowienie niż stal. Generalnie stopy aluminium dzielimy na odlewnicze i do obróbki plastycznej; do odlewniczych stopów aluminium zaliczamy stopy przeważnie wieloskładnikowe o zawartości pierwiastków

stopowych od 5% do 25%, np. z krzemem; z krzemem i magnezem, z krzemem, miedzią, magnezem i manganem, z krzemem, miedzią, niklem, magnezem i manganem i inne. Cechują się one dobrą lejnością i małym skurczem. Stopy do przeróbki plastycznej zawierają na ogół mniejsze ilości dodatków stopowych, głównie miedzi (do ok. 5%), magnezu (do ok. 6%) i manganu (do 1,5%), rzadziej krzemu, cynku, niklu, chromu, tytanu. Niektóre stopy aluminium można poddawać utwardzaniu wydzieleniowemu, co powoduje że otrzymane własności są porównywalne z własnościami uzyskiwanymi dla stali [1-4].

Spośród stopów aluminium najczęściej stosowanych w odlewnictwie najliczniejszą grupę stanowią odlewnicze stopy z krzemem, tradycyjnie zwane siluminami. Stopy te ze względu na swoje własności mechaniczne, dobrą lejność oraz odporność korozyjną są wykorzystywane przede wszystkim w przemyśle maszynowym i samochodowym. Zgodnie z Polską normą PN-EN 1706:2003 [18] istnieje kilka rodzajów i odmian odlewniczych stopów aluminium z krzemem stosowanych w praktyce przemysłowej sklasyfikowanych ze względu na stężenie krzemu bądź ich główne przeznaczenie. Ze względu na zastosowanie odlewniczych stopów aluminium z krzemem można podzielić na dwie podstawowe grupy [24-25]:

- stopy konstrukcyjne stosowane np. na głowice, pokrywy i obudowy silników spalinowych oraz elektrycznych, korpusy pomp, obręcze kół i wiele innych odpowiedzialnych elementów maszyn, eksploatowanych w temperaturze nie przekraczającej 100°C,
- stopy specjalne, wykorzystywane głównie na odlewy tłoków do silników spalinowych, łopatki turbin sprężarek silników wysokoprężnych oraz elementów produkowanych w technologii Die Casting np. korbowodów silników spalinowych, eksploatowanych w temperaturze powyżej 100°C.

Odlewnicze stopy aluminium z krzemem podzielono na podeutektyczne o stężeniu Si od 4% do 10%, okołoeutektyczne o stężeniu Si od 10 do 13% oraz nadeutektyczne o stężeniu Si od 17 do 26%. W skład których oprócz krzemu wchodzi dodatki stopowe, do których należą: Cu (0,5÷5%), Mg (0,2÷1,5%), Ni (0,6÷3%) oraz Mn (0,2÷0,5%). W stopach tych oprócz wyżej wymienionych dodatków stopowych występują również zanieczyszczenia takie jak: Fe, Zn, Sn, Pb, Be, Ti, Zr, których stężenie zależy głównie od technologii odlewania tj. w formie piaskowej, kokili lub pod ciśnieniem. Najmniejszego stężenia żelaza oraz sumy pozostałych zanieczyszczeń wymaga się dla odlewów wytwarzanych w formach piaskowych, a ich największe dopuszczalne stężenie może występować w przypadku odlewów wytwarzanych pod ciśnieniem. Spowodowane jest to różnicą w szybkości krystalizacji możliwej do uzyskania

w zastosowanej technologii odlewania. Najmniejsza szybkość krystalizacji występuje w odlewach wykonanych w formach piaskowych, w wyniku czego krystalizuje nieregularna gruboziarnista eutektyka płytkowa złożona z fazy α i β oraz duże kryształy faz międzymetalicznych pierwiastków stopowych. Odlewy o takim składzie fazowym charakteryzują się niskimi własnościami mechanicznymi i plastycznymi [16, 17, 19-28].

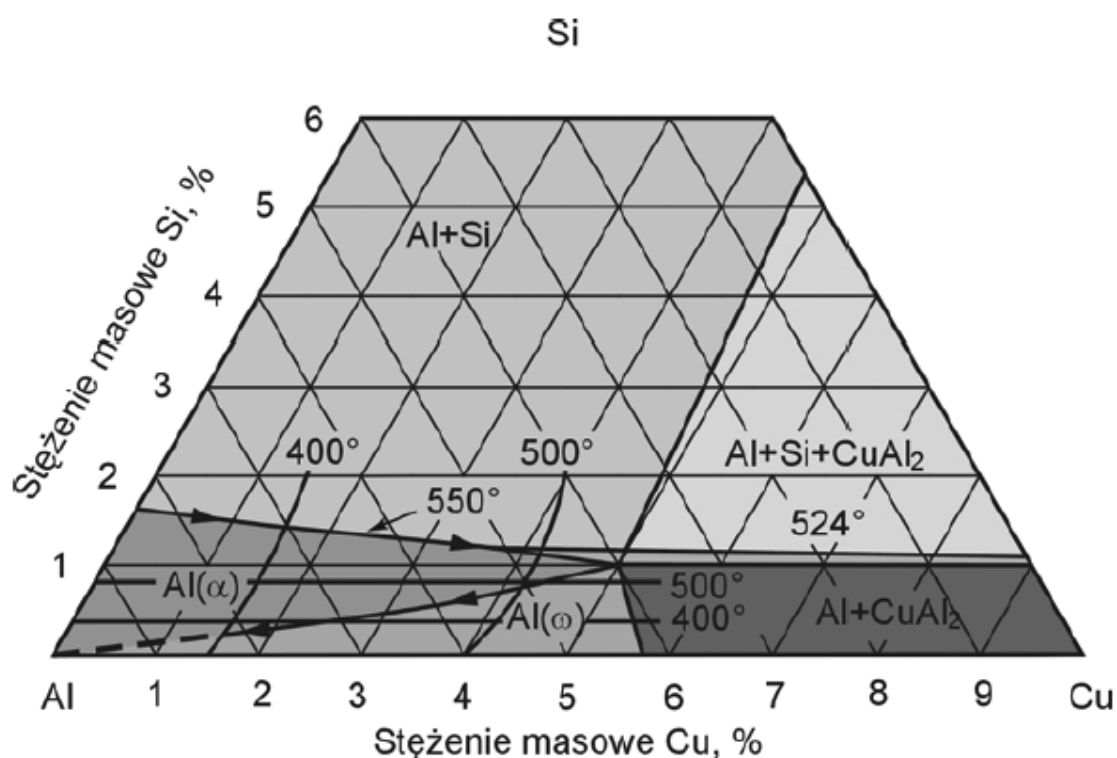
Dwuskładnikowe odlewnicze stopy aluminium z krzemem stosowane w praktyce przemysłowej zawierają krzem w stężeniu zbliżonym do eutektycznego (10-13% Si). Stopy te mają optymalne własności odlewnicze, dzięki krystalizacji eutektyki w stałej temperaturze, co wpływa na dobrą lejność roztopionego metalu oraz tworzenie się skoncentrowanej jamy skurczowej. Ponadto wykazują mały skurcz odlewniczy podczas krystalizacji, wynoszący ok. 1,15%, a tym samym niewrażliwość na naderwania i inne wady skurczowe odlewów. Wadą tej grupy odlewniczych stopów aluminium z krzemem jest gorsza obrabialność, a także gorsze oczekiwane własności mechaniczne niż stopów podeutektycznych. W ich strukturze występuje nieregularna płytkowa eutektyka z nielicznymi wydzieleniami pierwotnymi krzemu. Morfologię eutektyki można zmienić przez zmniejszenie stężenia krzemu i modyfikację chemiczną lub termicznie [16, 17, 19, 26-31].

Odlewów wykonane ze stopów Al-Si nie poddaje się zazwyczaj dodatkowej obróbce cieplnej. Jednakże, niekiedy w celu polepszenia własności plastycznych, stosuje się wygrzewanie w temperaturze 545°C, przez 2÷4 godziny, z następnym studzeniem w wodzie. Poprawa własności plastycznych jest osiągana przez sferoidyzację kryształów eutektycznych krzemu i może być stosowana jedynie dla odlewów chłodzonych z dużymi szybkościami chłodzenia, wytwarzanych w kokilach.

W warunkach rzeczywistych, krystalizacja odlewów wykonanych z dwuskładnikowych odlewniczych stopów aluminium z krzemem wykazuje odstępstwa od przebiegu wynikającego z wykresu równowagi fazowej Al-Si, stanowiącego układ podwójny z eutektyką i ograniczoną rozpuszczalnością składników w stanie stałym. Przyczyną tych odchyłeń jest przede wszystkim znacznie szybsza krystalizacja stopu, niż odpowiadająca warunkom równowagowym, zmiana struktury wyjściowej stopu w stanie ciekłym, spowodowana zanieczyszczeniami, bądź celowo wprowadzanymi do kąpieli modyfikatorami mającymi na celu zmianę morfologii struktury eutektyki $\alpha+\beta$ lub przesunięcie charakterystycznych punktów wykresu równowagi fazowej, na skutek podwyższenia ciśnienia podczas krystalizacji stopu [32-39].

Stopy Al-Si z natury są podatne do wytworzenia nieregularnej struktury eutektycznej nie zaś regularnej typu płytkowego. Pod wpływem dużej szybkości chłodzenia w stopach niezanieczyszczonych fosforem, albo w wyniku modyfikacji sodem lub strontem, nieregularna eutektyka płytkowa ulega zmianom, polegającym na znacznym zmniejszeniu odległości międzypłytkowej. Modyfikacja sodem lub strontem wywołuje przekształcenie eutektyki płytkowej w eutektykę włóknistą, którą można traktować jako regularną. Podczas modyfikacji chemicznej nie jest konieczne szybkie chłodzenie odlewu w celu rozdrobnienia struktury, w związku z czym efektu modyfikacji występuje także w grubościennych odlewach wytwarzanych w formach piaskowych [40-44].

Kolejną odmianę odlewniczych stopów aluminium z krzemem stanowią stopy trójskładnikowe Al-Si-Cu. Na rysunku 2.1 przedstawiono fragment przekroju izotermicznego wykresu równowagi Al-Si-Cu.



Rysunek 2.1. Fragment przekroju izotermicznego wykresu równowagi Al-Si-Cu [12-14]

W odlewniczych stopach aluminium z krzemem zawierających oprócz krzemu miedź, występują eutektyki podwójne α +Al₂Cu, α + β oraz eutektyka potrójna α +Al₂Cu+ β . Międzymetaliczna faza Al₂Cu pojawia się w stopach przy stężeniu od 0,2% do 1% Cu. Maksymalna rozpuszczalność miedzi – 4,8% występuje w temperaturze eutektycznej i maleje do zera w temperaturze otoczenia. Zmienna rozpuszczalność miedzi w aluminium umożliwia

wykonanie utwardzania wydzieleniowego. Krystalizacja trójskładnikowych stopów Al–Si–Cu przebiega tak jak dwuskładnikowych stopów Al–Si, a po krystalizacji eutektyki $\alpha+\beta$ w temperaturze ok. 525°C rozpoczyna krystalizować potrójna eutektyka $\alpha+\text{Al}_2\text{Cu}+\beta$. Dodatek miedzi przesuwa punkt eutektyczny w stronę mniejszego stężenia krzemu [19, 27-34].

Miedź a także magnez są wprowadzane do stopów Al-Si w celu wykonania obróbki cieplnej odlewów - utwardzania wydzieleniowego i uzyskanie w ten sposób polepszenia ich własności mechanicznych.

W potrójnych stopach Al-Si-Cu stężenie magnezu jest zawarte w przedziale od 1% do 5%. Ze względu na stężenie krzemu wahające się od 4% do 9%, stopy te należą do stopów podeutektycznych. Natomiast zmniejszenie stężenia krzemu w stopach potrójnych Al-Si-Mg oraz Al-Si-Cu poszerza zakres ich temperatury krzepnięcia wpływając jednocześnie na pogorszenie własności odlewniczych, ponieważ uwydatnia się w nich skłonność do porowatości skurczowej, pękania na gorąco oraz zmniejszenia lejułości [22, 32, 33, 35-41].

W praktyce przemysłowej stosuje się wieloskładnikowe stopy Al-Si-Cu-Mg, w których tworzą się eutektyki poczwórne $\alpha+\text{Al}_2\text{Cu}+\text{AlSiMgCu}+\beta$ o temperaturze topnienia 495÷500°C, oraz jak stwierdzono w pracach [39-41] eutektyki $\alpha+\text{Al}_2\text{Cu}+\text{Al}_5\text{Cu}_2\text{Mg}_8\text{Si}_6+\text{Mg}_2\text{Si}$ o temperaturze topnienia 480÷500°C. Miedź oraz magnez są dodawane w celu poprawy ich własności mechanicznych i zmęczeniowych po przesycaniu i sztucznym starzeniu. Odlewnicze stopy aluminium z krzemem podczas przesycania są nagrzewane do temperatury wyższej od temperatury granicznej rozpuszczalności, a następnie szybko chłodzone do temperatury pokojowej. Podczas takiej obróbki cieplnej roztwór stały α zostaje przesycony miedzią, magnezem oraz zwiększa się występowanie wakansów. Temperatura przesycania dla stopów Al-Si-Mg wynosi najczęściej 540°C, a czas wygrzewania odlewów dobiera się w zależności od ich rozmiarów. Czas przesycania dla odlewów małych określa się od 3÷6 godzin, a dla odlewów dużych i o skomplikowanych kształtach od 8÷10 godzin. Chłodzenie przesyconych odlewów wykonuje się w wodzie.

Dla odlewów wykonanych z odlewniczych stopów aluminium z krzemem zawierających miedź - Al-Si-Cu lub wieloskładnikowych stopów Al-Si-Cu-Mg przesycanie wykonuje się w temperaturze ok. 505°C w czasie 8 godzin, z następnym chłodzeniem w wodzie. Zastosowanie odpowiednio długiego czasu wygrzewania ma szczególne znaczenie dla odlewów grubościennych. W praktyce przemysłowej przyjęto zależność, że osiągnięcie temperatury przesycania w warstwach wewnętrznych wymaga ponad 1 minuty wygrzewania

przypadającej na milimetr grubości odlewu. Operacja przesycania ma na celu ujednorodnić i wzbogacić strukturę roztworu stałego w magnez, krzem i miedź oraz przebudować szkielet wydzielen utworzony przez krzem eutektyczny w strukturze odlewów, ponieważ podczas wygrzewania

w temperaturze przesycania zachodzi łatwo korzystna zmiana morfologii kryształów fazy β , polegająca na ich sferoidyzacji. Dzięki temu możliwe jest uzyskanie dobrych własności plastycznych odlewów pomimo wzrostu jego umocnienia w wyniku utwardzania wydzieleniowego roztworu stałego α .

Po przesycaniu wykonywane jest sztuczne starzenie w temperaturze $150 \div 180^\circ\text{C}$ przez $4 \div 8$ godzin. Podczas starzenia przesycony roztwór stały α dąży do uzyskania stanu równowagowego przez związanie nadmiarowych atomów Cu i Mg w fazy stabilne Mg_2Si , Al_2CuMg oraz Al_2Cu .

W celu poprawy własności mechanicznych odlewniczych stopów aluminium z krzemem, oprócz utwardzania wydzieleniowego stosuje się operacje modyfikacji. Modyfikacja stopów podeutektycznych i nadeutektycznych powoduje zmianę kształtu kryształów krzemu oraz zmniejszenie odległości międzyfazowej eutektyki $\alpha + \beta$, a w stopach nadeutektycznych modyfikacja powoduje rozdrobnienie pierwotnych kryształów krzemu. Z tego względu stosuje się różne modyfikatory, dla stopów podeutektycznych i okołoeutektycznych są to najczęściej: sól, stront i antymon, a dla nadeutektycznych najczęściej stosowany jest fosfor.

2.2. Technologie kształtowania warstw wierzchnich stopów aluminium

Wymogi użytkowe, które są stawiane dzisiejszym materiałom inżynierskim, w tym również odlewniczym stopom aluminium, zmuszają materiałoznawców, konstruktorów i inżynierów do poszukiwania nowych metod kształtowania własności warstw powierzchniowych, ponieważ materiały muszą charakteryzować się wymaganym czasem eksploatacji i dużą odpornością na korozję. Jednakże najczęściej względy ekonomiczne determinują wytwarzanie i zastosowanie nowych, lepszych materiałów, dlatego drogie surowce zastępuje się tańszymi po odpowiedniej obróbce powierzchniowej. Własności warstwy wierzchniej otrzymywane są najczęściej poprzez obróbkę cieplną, cieplno-chemiczną, cieplno-mechaniczną i mechaniczną a także przez ich kombinacje [46-49, 116-125]. Mając na uwadze powyższe przesłanki technologie laserowe oraz próżniowe znalazły szerokie zastosowanie w modyfikowaniu i obróbce

materiałów inżynierskich, zapewniając możliwość znacznego podwyższenia własności mechanicznych i użytkowych obrabianych elementów.

Nowoopracowane i obecnie projektowane techniki mają w szczególności na celu wytwarzanie, badanie i stosowanie warstw powierzchniowych o innych, lepszych niż rdzeń (podłoże) własnościach, głównie dotyczy to odporności na ścieranie, własności antykorozyjnych i dekoracyjnych. Problematyka stosowania nowych metod dotyczy w szczególności poprawy własności wytrzymałościowych oraz zapewnienia dużej odporności na oddziaływanie chemiczne. Od wytworzonej warstwy wierzchniej wymagana jest przede wszystkim duża twardość i ciągliwość duża wytrzymałość zmęczeniowa i odporność na uderzenia, jak również odporność na działanie wysokich i niskich (pełzanie i kruche pełzanie) temperatur (w tym szoki termiczne) oraz odpowiednia przewodność cieplna. Wymienione własności zależą w głównej mierze od struktury uzyskanych warstw wierzchnich. Nowoczesne technologie inżynierii powierzchniowej, w tym w szczególności techniki laserowe oraz metody nanoszenia cienkich powłok z twardych, odpornych na zużycie ściernie i korozyjne materiałów powinny zapewnić także odpowiednią trwałość przy niskich kosztach wytwarzania.

W celu przygotowania podłoża, w szczególności dla technik laserowych stosuje się różnego rodzaju technologie wspomagające, mające przykładowo na celu zwiększenie absorpcji promieniowania laserowego obrabianych powierzchni aluminiowych, poprawę własności antykorozyjnych oraz dekoracyjnych warstw powierzchniowych stopów aluminium. Do technologii najczęściej stosowanych w tym celu zaliczane jest bardzo często anodowanie. Anodowanie, jako metoda elektrochemiczna polega na sztucznym wytworzeniu na powierzchni aluminium warstwy tlenku glinu Al_2O_3 , głównie w celu zapewnienia większej twardości, odporności na ścieranie i odporności korozyjnej powierzchni materiału aluminiowego w porównaniu do stopu pokrytego naturalną warstwą Al_2O_3 . Bardzo dobre własności ochronne anodowanego elementu zapewnione są przez szczelną warstwę wierzchnią tlenku glinu, która pełni rolę naturalnej bariery ochronnej. Aluminium jako materiał inżynierski jest w porównaniu do stali, najczęściej stosowanym materiałem konstrukcyjnym na świecie, równocześnie jest jednak materiałem droższym w wytworzeniu od stali, co skutkuje wykorzystywaniem go przede wszystkim w rozwiązaniach, gdzie duże znaczenie ma obniżenie masy elementów oraz zachowanie wysokiej odporności korozyjnej produktów. Przykładowo specyficzne własności aluminium, wśród których wymienić należy odporność na działanie

niekorzystnych czynników atmosferycznych, większe bezpieczeństwo pożarowe w porównaniu do PVC lub drewna, brak odkształceń spowodowanych promieniowaniem słonecznym oraz brak konieczności konserwacji spowodowały wzrost zainteresowania aluminium i jego stopami w branży budowlanej. Materiał ten, wykorzystywany do tej pory głównie w budownictwie komercyjnym, coraz częściej pojawia się w projektach domów jednorodzinnych i wielorodzinnych współczesnego budownictwa mieszkaniowego, z uwagi na swój pozytywny parametr konstrukcyjny, jakim jest stosunek wytrzymałości do ciężaru właściwego, który jest większy niż dla stali, a także nowoczesną estetykę [21, 194, 195, 198].

Do tak szerokiego zastosowania aluminium i jego stopów przyczyniło się między innymi poznanie i opracowanie możliwości wykorzystania mechanizmu wzrostu warstwy tlenku aluminium oraz możliwość uzyskiwania specyficznych efektów dekoracyjnych warstwy Al_2O_3 , o grubości mieszczącej się w przedziale od 20 do $100\mu\text{m}$. Podczas utleniania anodowego element aluminiowy jest podłączony w elektrolicie, przeważnie na bazie kwasu siarkowego, do dodatniego bieguna źródła prądu stałego i w związku z tym staje się anodą. Biegun ujemny stanowi katoda wykonana z reguły, także z aluminium. Pod działaniem napięcia stałego zawierające tlen aniony ujemnie naładowane wędrują do anody i oddają tam tlen. Tlen reaguje z aluminium tworząc tlenek glinu na powierzchni aluminium. Powstaje bardzo cienka, nieporowata, elektrycznie izolowana, utleniona warstwa barierowa. Następnie warstwa tlenku aluminium jest roztwarzana przez elektrolit i następuje przekształcenie warstwy barierowej w porowatą warstwę kryjącą. W związku z tym, iż powstaje stan równowagi pomiędzy tworzeniem się i przekształcaniem warstwy barierowej, warstwa kryjąca może dalej rosnąć przy stałej grubości warstwy barierowej. Elektryczny opór warstwy wzrasta wraz ze wzrostem grubości powłoki, co może doprowadzić do zmniejszenia przepływu prądu pomiędzy elektrolitem i anodowanym materiałem. Zjawisko to nie zachodzi w elektrolitach zawierających kwas siarkowy. W zależności od składu chemicznego kąpieli dobór parametrów anodowania może mieć szeroki wachlarz możliwości i tak na przykład [195, 198]:

- w kąpieli opartej na kwasie siarkowym o stężeniu 180-190 g/l, temperatura anodowania powinna zawierać się w granicach 18-21°C, napięcie 18-22 V, gęstość prądu 1-2 A/dm²,
- w kąpieli opartej na mieszaninie kwasu siarkowego o stężeniu 150-180g/l i kwasu szczawiowego o stężeniu 50-100 g/l, temperatura powinna wynosić 20-25°C, napięcie 18-25 V, gęstość prądu 1-2 A/dm².

Ochronne działanie antykorozyjne warstwy tlenku aluminium zanika, gdy warstwa wierzchnia zostanie poddana działaniu kwaśnych albo alkalicznych substancji chemicznych i rozpuści się. Z tego też względu dobre własności antykorozyjne aluminium ograniczone są do zakresu pH pomiędzy 5-8.

W skład standardowej technologii wytwarzania warstewki tlenku aluminium wchodzi następujące zabiegi: odtłuszczanie, trawienie w roztworze wodorotlenku sodowego, płukanie kaskadowe, rozjaśnianie (odtlenianie) bez kwasu azotowego, anodowanie, płukanie kaskadowe, płukanie w wodzie demineralizowanej, uszczelnianie zimne, płukanie kaskadowe, płukanie w wodzie demineralizowanej, uszczelnianie gorące, suszenie [194, 195, 198, 207]. Innym typem anodowania jest tzw. anodowanie twarde, które pozwala na wytworzenie grubych i twardych powłok odpornych na ścieranie. Ich twardość dochodzi nawet do 6000 MPa, przy grubości do 150 μm . Warunki w jakich wykonuje się anodowanie twarde znacznie odbiegają od standardowych. Jednym ze sposobów uzyskania tego rodzaju warstw jest anodowanie w roztworze kwasu siarkowego o stężeniu 165 g/l, w temperaturze 0°C, przy gęstości prądu 2-2,5 A/dm² i napięciu początkowym 25-30 V, które później podwyższa się do 40-60V. Należy też pamiętać o tym, że podczas anodowania, a zwłaszcza twardego wydzielają się duże ilości ciepła, którą trzeba niezwłocznie odprowadzać na zewnątrz, aby uniknąć zagrzania się kąpielii anodującej [195, 198, 207].

Obecnie postęp w dziedzinie kształtowania warstwy powierzchniowej stopów aluminium obejmuje także techniki próżniowe PVD i CVD, co wydaje się być odpowiednią alternatywą dla technologii laserowego przetapiania, wtapiania i/lub stopowania powierzchni stopów aluminium, ze względu na liczne zalety, jakimi się charakteryzują. Do najważniejszych cech, jakimi wyróżniają się techniki fizycznego i chemicznego osadzania z fazy gazowej należą: możliwość uzyskania wysokiej jakości materiałów nowej generacji o unikatowych właściwościach dla konkretnych zastosowań, możliwość otrzymania powłok złożonych (wieloskładnikowe, wielowarstwowe, wielofazowe, gradientowe, kompozytowe, metastabilne), duża wydajność przy zachowaniu wysokiego poziomu ekologicznej czystości, wyjątkowe właściwości dekoracyjne wytworzonych powłok, a także możliwość produkcji seryjnej [141-146]. Uzyskana powłoka PVD (ang. Physical Vapour Deposition) i CVD (ang. Chemical Vapour Deposition) powinna charakteryzować się wysokim współczynnikiem rozszerzalności cieplnej, a także powinna być możliwie homogeniczna, szczelnie pokrywać powierzchnię i być funkcjonalna.

2.2.1. Laserowa obróbka powierzchniowa

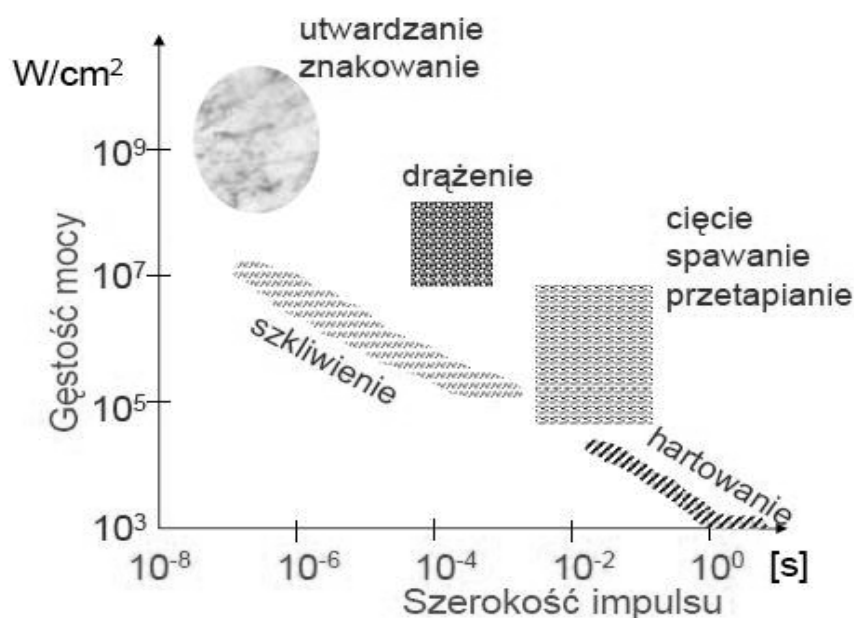
Laser jest źródłem promieniowania elektromagnetycznego mieszczącego się w zakresie od promieniowania podczerwonego do ultrafioletowego (w tym także zakres światła widzialnego). Powstaje ono w wyniku działania emisji wymuszonej, czyli emisji fotonów przez materię w wyniku oddziaływania z fotonem inicjującym. Warunkiem do tego, aby emisja wymuszona nastąpiła, jest równość energii fotonu z energią wzbudzenia atomu. W odróżnieniu od tradycyjnych źródeł światła, promieniowanie laserowe, co jest niezwykle istotną własnością, posiada małą rozbieżność wiązki laserowej (tzw. kierunkowość), czyli mały kąt znajdujący się pomiędzy skrajnymi promieniami wiązki, rzędu miliradianów. Następną cechą charakterystyczną dla promienia laserowego jest bardzo duża monochromatyczność, czyli zakres promieniowania elektromagnetycznego złożony z dokładnie jednej długości fali. Światło generowane przez lasery, w przeciwieństwie do wiązki światła naturalnego, posiada bardzo wąskie linie widmowe promieniowania (zakres długości fali takiej wiązki może wynosić zaledwie 10-13 nm). Ich szerokości mogą się różnić w zależności od rodzaju lasera, co więcej może występować także kilka cienkich linii w pewnych odstępach od siebie o różnym natężeniu [108-111, 123, 124, 136, 139, 140].

Rodzaje laserów, oraz ich modyfikacje, różnią się między sobą stanem skupienia ośrodka czynnego, jego składem chemicznym, rodzajem zastosowanych pomp, rezonatorów, długością emitowanego światła oraz wieloma innymi własnościami. Głównym aspektem ograniczającym ich użycie jest kwestia ekonomiczna. Laser wykorzystywany w inżynierii materiałowej (rys. 2.2) musi się charakteryzować dużą mocą, efektywnością oraz precyzją działania. Zbudowanie takiego lasera nie jest ani łatwym, ani tym bardziej tanim zadaniem, ponieważ wymaga zastosowania drogich materiałów składowych, podwyższając tym samym końcowe koszty obróbki materiałów z wykorzystaniem źródła energii, jakim jest laser [55, 111, 139].

W laserach najczęściej stosowanych w obróbce materiałów inżynierskich ośrodkiem czynnym jest ciało stałe lub gaz, a główne ich rodzaje to lasery [111]:

- na ciele stałym (krystaliczne (rubinowe), szklane (neodymowe),
- gazowe (atomowe, molekularne, jonowe, ekscimerowe, na parach miedzi),
- półprzewodnikowe (diodowe),
- cieczowe (barwnikowe, chemiczne),
- plazmowe,

- na elektronach swobodnych,
- rentgenowskie i promieniowania gamma.



Rysunek. 2.2. Techniki laserowej obróbki materiałów [123-135]

W przypadku obróbki laserowej materiałów najczęstsze zastosowanie, bo aż 37% przypada na cięcie materiałów, następnie 21% to znakowanie, 18% mikroobróbka, 16% spawanie, 6% lutowanie, hartowanie oraz napawanie i 2% to perforowanie otworów. Główną zaletą laserów jest koncentracja energii wynosząca nawet $1030 W/cm^2$, tak duża moc jest wykorzystywana w szczególności do cięcia, znakowania i perforowania. W przypadku spawania, lutowania i obróbki powierzchniowej gęstość mocy nie przekracza $10^6 W/cm^2$.

Jedną z najnowszych odmian laserów jest laser półprzewodnikowy, zwany też diodowym jest szczególnym rodzajem urządzenia, charakteryzującym się wieloma różnicami w budowie, jak i w funkcjonowaniu w porównaniu do laserów innych typów. Pomimo tego, że są one jednymi z pierwszych wynalezionych laserów (zjawisko elektroluminescencji odkrył po raz pierwszy O.W. Łosiew w 1927 roku), cały czas są rozwijane i modyfikowane, szczególnie dzięki możliwości miniaturyzacji i bardzo dokładnej modyfikacji składu chemicznego zastosowanych półprzewodników.

Lasery diodowe, w tym także lasery diodowe dużej mocy HPDL (High Power Diode Laser), ze względu na swoje małe rozmiary i relatywnie niskie koszty produkcji (jak na warunki przemysłowe) oraz szeroką gamę emitowanych długości fal elektromagnetycznych

znalazły zastosowanie w wielu gałęziach życia codziennego i techniki. Do zastosowań takich należą m.in.[123-125, 136]:

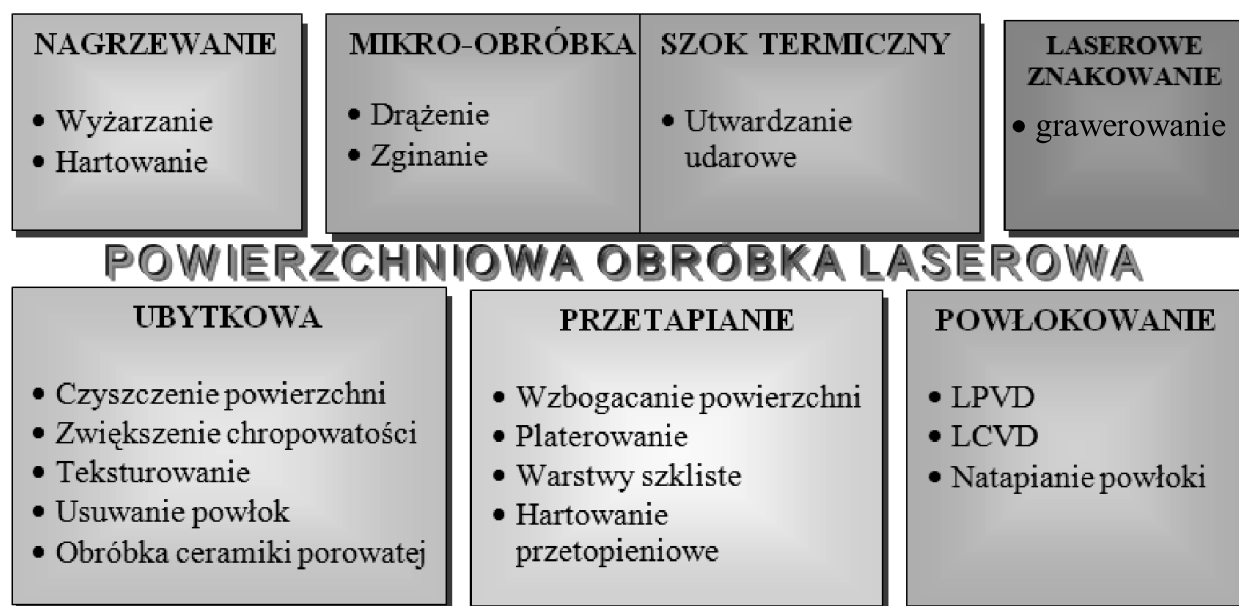
- lasery służące do odczytu danych z napędów optycznych CD, DVD, Blue-ray,
- układy pompujące do laserów innego typu (np. Nd – YAG, włóknowe, tarczowe)
- w stomatologii i ortodoncji w zabiegach żłobienia i wycinania dziąsła,
- kształtowanie własności powierzchniowych materiałów metalowych, polimerowych, kompozytowych, a także ceramiki.

Obecnie w technice istnieje silna tendencja do zmniejszania rozmiarów oraz masy używanych przedmiotów, ponadto obecnie w dobie prężnie rozwijającej się nanotechnologii, panuje trend minimalizacji urządzeń (lub ich części) do rozmiarów rzędu 10^{-9} m. Trend ten nie ominął także laserów diodowych, co skutkuje wytwarzaniem laserów półprzewodnikowych działających na podstawie studni oraz kropek kwantowych. Lasery takie charakteryzują się bardzo małym poborem energii, a także bardzo szybką reakcją włączania i wyłączania promienia laserowego, dzięki czemu jednym z głównych możliwych zastosowań jest użycie ich do transmisji danych przez światłowody.

Lasery diodowe charakteryzują się prostokątnym lub liniowym kształtem ogniska wiązki o wielomodowym rozkładzie energii, są stabilne i łatwe w sterowaniu. Do kolejnych zalet lasera HPDL możemy zaliczyć także brak złożonych układów optycznych powodujących znaczne straty energii od 10 do 30%, wysoką sprawność energetyczną dochodzącą do 50% oraz łatwość robotyzacji technologii wytwarzania. Przy czym są niezawodne co powoduje, że są bardzo atrakcyjnym narzędziem w inżynierii powierzchni. Równomierny rozkład ogniska wiązki laserowej na powierzchni materiałów obrabianych oraz możliwość wygenerowania mniejszej niż w przypadku innych laserów gęstości mocy wiązki przez lasery HPDL, to podstawowe zalety przemawiające na korzyść laserów półprzewodnikowych w aplikacjach inżynierii materiałowej. Powyższe zalety powoduje, że lasery HPDL wykorzystywane są często do modyfikacji warstw wierzchnich materiałów inżynierskich [101-103, 137].

Istnieje wiele możliwości zastosowania laserów półprzewodnikowych w inżynierii materiałowej, m. in. do czyszczenia powierzchni, lutowania, spawania, przetapiania (rys. 2.3). Do głównych technik, które wykorzystuje się do obróbki powierzchniowej materiałów inżynierskich przy użyciu lasera diodowego można zaliczyć: przetapianie, stopowanie i/lub wtapianie oraz napawanie. Jednym z najbardziej rozwojowych i innowacyjnych zastosowań

przy wykorzystaniu lasera diodowego jest obróbka powierzchniowa w szczególności wtapianie i przetapianie laserowe stopów lekkich.



Rysunek 2.3. Podział laserowej obróbki powierzchniowej

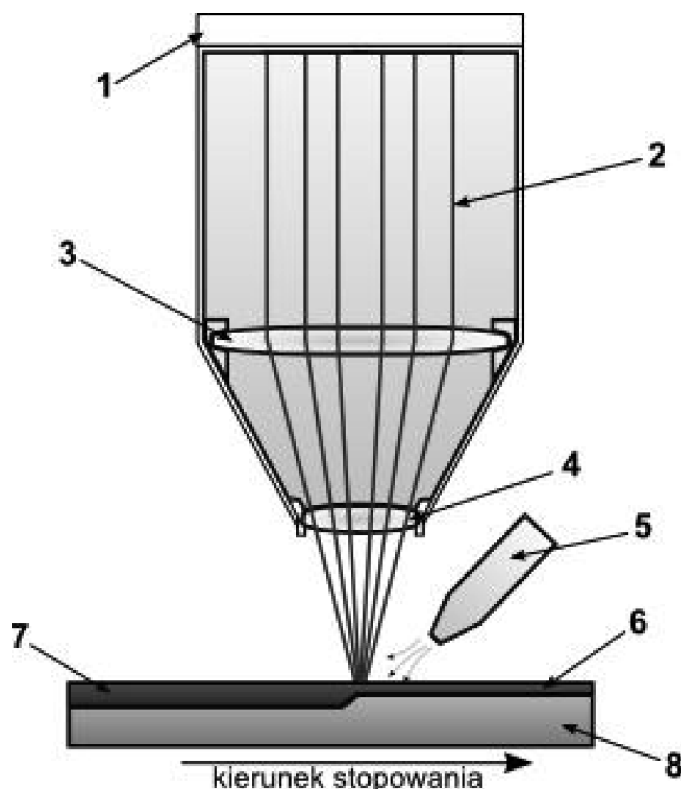
Laser jako źródło energii może dostarczać w krótkim czasie strumień energii o dużej gęstości do dokładnie zlokalizowanego obszaru. Przenoszenie energii na duże odległości od źródła promieniowania przy niewielkich stratach i małej bezwładności promienia umożliwiają własności koherentnego wysokoenergetycznego promieniowania laserowego. Efektywne wykorzystanie własności promieniowania laserowego jest związane z uzyskaniem wysokiej sprawności lasera, łatwością sterowania poziomem mocy i kierunkiem rozchodzenia się promienia laserowego, możliwością uzyskania małych gabarytów urządzenia oraz dużych mocy dochodzących do kilku tysięcy wat, wystarczających do miejscowego nagrzania i topienia metali, również tych trudno topliwych. Absorpcja promieniowania laserowego może prowadzić do różnych efektów. Jest to zależne od rodzaju i własności materiału absorbującego, wartości gęstości mocy absorbowanego promieniowania oraz od czasu trwania oddziaływania wiązki laserowej na materiał. Lasery w obróbce materiałów wykorzystują głównie termiczne efekty absorpcji promieniowania: nagrzewanie, topienie lub odparowanie materiału [108-111].

Większość laserów stosowanych w obróbce materiałów korzysta z absorpcji zogniskowanego promieniowania przez różne materiały nieprzeźroczyste. Strumień promieniowania padając na powierzchnię takiego materiału ulega częściowemu odbiciu oraz częściowemu pochłonięciu. Ilość ciepła pochłoniętego przez materiał w punkcie padania

wiązki zależy od długości fali promieniowania laserowego, gęstości mocy promieniowania padającego na powierzchnię, czasu oddziaływania wiązki na materiał oraz współczynnika pochłaniania promieniowania. Promieniowanie laserowe pozwala lepiej lub szybciej realizować technologie obecnie znane, jak np. hartowanie, bądź wprowadzać technologie nowe, np. wtapianie laserowe, niemożliwe do realizacji przy stosowaniu urządzeń o mniejszej gęstości mocy [113, 136-138].

Wyróżnia się cztery podstawowe metody laserowej obróbki powierzchni: przetapianie, stopowanie, wtapianie i natapianie.

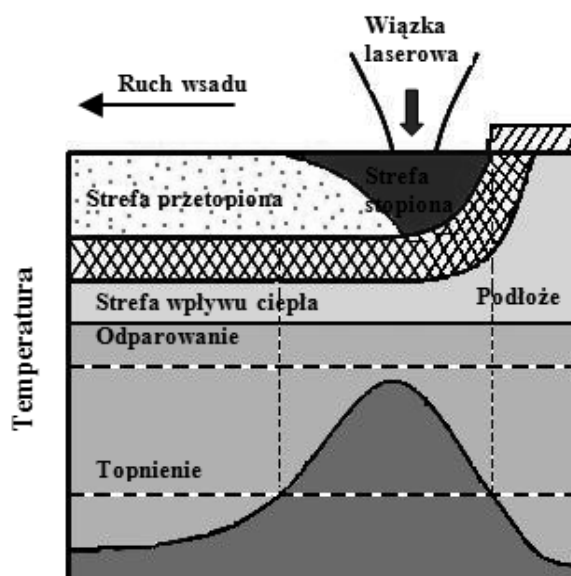
Przetapianie polega na stopieniu energią wiązki promieniowania laserowego materiału bez stosowania materiałów dodatkowych, metoda ta pozwala na znaczną modyfikację struktury krystalicznej w warstwie wierzchniej materiałów poprzez tworzenie jednorodnej chemicznie oraz drobnokrystalicznej warstwy wierzchniej bez zmiany składu chemicznego w wyniku całkowitego roztopienia obrabianego materiału i w efekcie umożliwia uzyskanie wysokiej odporności na ścieranie, erozję i korozję (rys. 2.4).



Rysunek 2.4. Schemat laserowego przetapiania. 1 – głowica lasera, 2 – wiązka laserowa, 3 – soczewka ogniskująca, 4 – szkło ochronne, 5 – dysza z gazem ochronnym, 6 – naniesiona warstwa materiału stopującego, 7 – warstwa stopowana, 8 – materiał rodzimy [108]

Niezaprzeczną korzyścią technologii przetapiania materiałów metalowych jest uzyskanie struktury o relatywnie dużym rozdrobnieniu ziarna i co za tym idzie wystąpieniu efektu umocnienia. Rozdrobnione ziarno stanowi dwuwymiarową przeszkodę dla ruchu dyslokacji przemieszczających się ruchem poślizgowym i spiętrzających się na granicach ziaren, co w konsekwencji powoduje koncentrację naprężeń wewnątrz sieci.

Przetapianie zaczyna się od warstwy powierzchniowej, po czym – za pośrednictwem przewodności i konwekcji cieplnej – topnieniu ulega podłoże. Na skutek przetapiania powierzchni metalowej, wykorzystując duże gęstości mocy wiązki laserowej, można doprowadzić do powstawania plazmy oraz lokalnego odparowania materiału (rys. 2.5). Plazma powoduje częściowe odprowadzenie nadmiaru ciepła oraz mieszanie się roztopionych składników ze sobą. Przetapianie realizuje się przy jednym lub kilku przejściach wiązki laserowej. W przypadku materiałów proszkowych sprawność nagrzewania laserowego jest większa niż materiałów litych ze względu na większy współczynnik pochłaniania promieniowania laserowego, wynoszący zwykle ok. 0,6 dla materiałów proszkowych. Dość istotną rolę ogrywa chropowatość powierzchni podłoża – z jej wzrostem polepsza się adhezja masy proszkowej do powierzchni i poprawia się współczynnik dyfuzji składników stopujących w jezioro kąpieli ze względu na szybsze roztopianie wierzchołków nierówności [105, 106, 137-139].



Rysunek 2.5. Przebieg przetapiania bez powstawania plazmy [137, 138].

Stopowanie laserowe polega na wprowadzeniu pierwiastków stopujących do materiału poddanego obróbce przez hydrodynamiczne wymieszanie obydwu materiałów. Warunkiem

koniecznym jest fakt, że co najmniej jeden z tych materiałów jest w stanie ciekłym. Wiązka laserowa oddziałująca na materiał powoduje jego topnienie i powstanie jeziorka, w którym w wyniku ruchów grawitacyjnych, konwekcyjnych oraz ciśnienia wiązki laserowej materiały mieszają się ze sobą i powstaje wypływka materiału na obrzeżu jeziorka. Stopowanie ciała w stanie stałym zależy głównie od gradientu temperatury, gradientu stężenia pierwiastków dyfundujących jak również od czasu dyfuzji [105, 108-111].

Głębokość nasycania dyfuzyjnego w większości przypadków nie przekracza $10\mu\text{m}$, rzadziej spotyka się strefy dyfuzyjne o grubości $200\div 300\mu\text{m}$. Spowodowane to jest faktem, że wiązka laserowa powoduje powstanie dużych gradientów temperatury w krótkim czasie, nie dopuszczając do zaistnienia dyfuzji, która jest zjawiskiem powolnym. W chwili ustania oddziaływania wiązki powstały stop krzepnie, a materiał podłoża w jego sąsiedztwie samohartuje się. Kompozytowa warstwa wierzchnia otrzymana w wyniku stopowania nie posiada takiej samej struktury, składu chemicznego, własności fizycznych oraz chemicznych jak materiał podłoża i materiał stopujący. Wszystkie fazy w strefie przetopionej są równomiernie rozłożone na całej jej głębokości. Wyjątkiem jest cienka warstwa dyfuzyjna na granicy fazy stałej i ciekłej. Otrzymana warstwa stopu ma większą twardość, wytrzymałość zmęczeniową, lepsze własności tribologiczne i antykorozyjne od własności nieobrobionego podłoża [138, 175, 176].

Materiał stopujący (tablica 1) jest nakładany na materiał podłoża przez malowanie, natryskiwanie zawiesinami, pokrywanie przyklejanymi proszkami lub pastami (zawierającymi sproszkowane żelazostopy metali nasycających, węgliku boru, wolframu, tytanu itp.), natryskiwanie cieplne (płomieniowe, łukowe, plazmowe, detonacyjne), naparowywanie, osadzanie elektrolityczne, nakładanie cienkich folii, płytek, prętów lub drutów, nanoszenie elektroiskrowe.

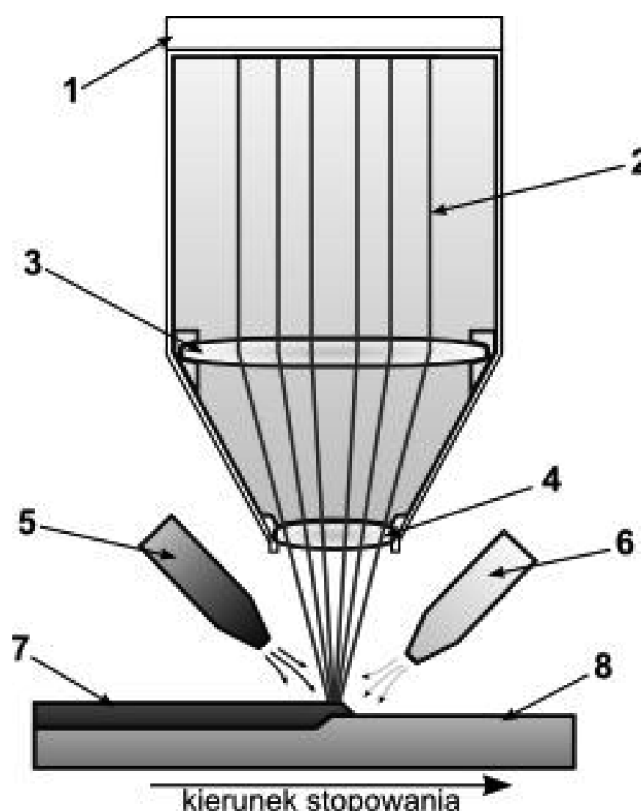
We wszystkich przypadkach parametry przetapiania muszą być ściśle dobrane do rodzaju dodatku stopującego i żądanej głębokości przetapiania. Wraz ze zwiększeniem gęstości mocy lub gęstości energii w impulsie oraz prędkości obróbki (prędkość przesuwu wsadu względem wiązki laserowej) i czasu trwania impulsu – wymiary stref stopowanych rosną, natomiast stężenie w nich zawartości elementu stopującego maleje. Ponadto wraz ze zwiększeniem grubości warstwy dodatku stopującego wymiary stref stopowanych maleją przy rosnącej w nich zawartości dodatków stopujących. Każdą grubość warstwy dodatku stopującego charakteryzują parametry krytyczne, przy których energia przenoszona przez wiązkę laserową

jest zużywana tylko na uzyskanie stanu ciekłego samej warstwy wierzchniej. Grubość naniesionej powłoki może wynosić od kilku do ponad 100 μm . Po zakończonej obróbce wymagane jest szlifowanie powierzchni przedmiotu ze względu na stosunkowo duże wypłytki materiału ($20\div 100\ \mu\text{m}$) [137, 138].

Stopowanie jest również technologią stosowaną do obróbki powierzchni stopów aluminium i tak dla przykładu stop Al25 stopowany z wykorzystaniem past z proszków NiCr, FeCuB, NiCrMo wykazuje wyraźny wzrost twardości i odporności na zużycie ścierne. Stopowanie proszkowe odlewniczych stopów aluminium z krzemem – niklem, chromem, żelazem, krzemem, węglem ewidentnie poprawia ich żaroodporność [175].

Wtapianie to metoda jednostopniowa, która ma na celu uzyskanie warstwy wierzchniej w postaci quazi-kompozytu lub polepszenie własności powłoki materiału stopowanego. Wtapianie realizowane jest przy użyciu laserów o pracy ciągłej, ponieważ materiał wzmacniający może być podawany do strefy przetopieniowej tylko w momencie nagrzewania laserowego, nie wykonuje się wtapiania w trakcie przerw między impulsami grzejnymi.

W trakcie wtapiania materiał stopujący może być w postaci stałej (proszku, past) lub gazu, (rys. 2.6).



Rysunek 2.6. Schemat laserowego wtapiania. 1 – głowica lasera, 2 – wiązka laserowa, 3 – soczewka ogniskująca, 4 – szkło ochronne, 5 – materiał stopujący, 6 – dysza z gazem ochronnym, 7 – warstwa stopowana, 8 – materiał rodzimy [108]

Charakterystyczną cechą techniki wtapienia z wykorzystaniem dodatkowego materiału w postaci proszku jest fakt, że jedynie materiał podłoża ulega przetopieniu (chyba że wtapienie następuje w ognisku wiązki lasera i zachodzi sublimacja). Podawanie proszku odbywa się w strumieniu gazu ochronnego (argonu lub azotu), w celu uniknięcia utleniania się proszku lub materiału podłoża. Powierzchnia uzyskana przez wtapienie jest stosunkowo gładka, a przez uzyskanie wymiarów podobnych do wymiarów końcowych, obróbka wykończająca ograniczona jest zwykle do minimum. Za pomocą techniki wtapienia laserowego, można uzyskiwać warstwy gradientowe, kompozytowe, metaliczne lub ceramiczne, wykazujące lepsze własności mechaniczne i użytkowe od materiału podłoża [104, 105, 108-111, 175].

Podczas wtapienia gazowego gaz stopujący jest wdmuchiwany do jeziora powodując powstawanie powłoki, która jest efektem reakcji chemicznej podłoża z gazem. Najczęściej stopowanym materiałem jest tytan, a gazem – azot. W stopie tytanu grubość warstwy azotku tytanu wynosi 50÷500 μm . Operacji wtapienia poddaje się również stale. Z rozkładu propanu lub propanu w mieszaninach z gazami obojętnymi, takimi jak argon, hel lub neon, powstaje węgiel, którym nawęglana jest powierzchnia stali.

Laserowe wtapienie, zaprezentowane w pracy, zwane także wzbogacaniem (ang. Laser Surface Alloying – LSA) to jedna z najnowszych metod obróbki cieplno-chemicznej, której istotą jest wtapienie pierwiastków stopujących w materiał bazowy gdzie następuje wymieszanie obydwu materiałów, z których przynajmniej jeden jest w stanie ciekłym. W strefie przejściowej pomiędzy ciekłym metalem i powstającą plazmą panuje ciągle zaburzana, niestabilna równowaga. W celu uregulowania wpływu plazmy na jezioro ciekłego metalu, stosuje się różne technologiczne metody jej aktywacji lub niwelacji. Jedną z metod ograniczania wpływu plazmy na jezioro ciekłego metalu jest zdmuchiwanie obłoku plazmy przez strugę gazu obojętnego. Wprowadzany gaz (np. argon) często jest dodatkowo podgrzewany, co zapobiega pogarszaniu efektu energetycznego. Natomiast intensyfikowanie wpływu plazmy wykonywane jest przy użyciu zdmuchiwania obłoku plazmy, ale przy jednoczesnym kierowaniu powtórny do strefy obróbki odbitego pierwotnie promieniowania laserowego przez układ zwierciadeł płaskich lub zwierciadlaną czaszę [108-111, 116-118].

Wzajemne intensywne wymieszanie się materiałów zachodzi w jeziorze na skutek ruchów konwekcyjnych, grawitacyjnych oraz w wyniku ciśnienia wiązki laserowej. W wyniku mieszania konwekcyjnego stopu nie występują przejścia elementów stopujących od faz o większym stężeniu do faz o stężeniu mniejszym. Ponadto fazy w strefie przetopionej

i wzbogaconej rozłożone są równomiernie, a otrzymana warstwa wierzchnia cechuje się dużą jednorodnością chemiczną. Najczęściej stosowane materiały wzbogacane przedstawiono w tabeli 1.

Tabela 1. *Najczęściej stosowane materiały podłoża oraz proszki ceramiczne*

Materiały stosowane w przetapianiu i stopowaniu laserowym jako materiał podłoża i osnowa	
Materiały wzbogacane	Proszki ceramiczne
stale niskowęglowe	niemetale – C, N ₂ , Si, B –laserowe nawęglanie, azotowanie, krzemowanie i borowanie
stale nisko- i średniostopowe	metale – Cr, Co, Mn, Nb, Ni, Mo, W, Ta, V
stale narzędziowe	węglik – VC, WC, TiC, NbC, TaC, kompozycje pierwiastków B-C, B-Si
żeliwa	stopy metali – Co-W, CrTi, FeCr, C-Cr-Mn, Al-Cr-C-W
stopy magnezu	węglik – TiC, NbC, VC, TaC, WC
stopy aluminium	tlenki – Al ₂ O ₃ , ZrO ₂ , Cr ₂ O ₃ , TiO ₂ , B ₂ O ₃ .

Z powodu występowania dużego gradientu temperatury na granicy przetopionej warstwy wierzchniej oraz podłoża, dochodzi do gwałtownego ochłodzenia i krzepnięcia ciekłego metalu. Własności wiązki lasera sprawiają, że możliwa jest regulowana z dużą dokładnością głębokość nadtopienia metalu podłoża zapewniając tym samym uzyskanie własności warstwy wierzchniej o pożądanym składzie chemicznych i regulowanym udziale poszczególnych składników strukturalnych. Można uzyskać także 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 ścierne. Charakterystycznym dla dobrze wytworzonej warstwy, jest występowanie jednorodności i równomierności rozłożenia wszystkich faz na całej jej grubości, poza obecnością bardzo cienkiej warstwy nasycenia dyfuzyjnego. Po zakrzepnięciu tworzy się warstwa o odmiennym składzie chemicznym, strukturze i własnościach w porównaniu do materiału początkowego. Własności warstwy wierzchniej, zależne są od podłoża, materiału wtapianego oraz od parametrów wtapiania, jednak niemal zawsze, bogata w cząstki wtopione otrzymana warstwa wierzchnia odznacza się większą niż podłoże twardością, wytrzymałością zmęczeniową, lepszymi własnościami tribologicznymi i antykorozyjnymi, przy jednoczesnym wzroście chropowatości.

Skutkiem czego na elementach po wtapieniu często wykonywana jest obróbka mająca na celu wygładzenie powierzchni. Oddziaływanie wprowadzonych do osnowy proszków ceramicznych może skutkować pojawieniem się umocnienia dyspersyjnego, zależnego jednak od wielkości wprowadzanego materiału stopującego do osnowy materiału metalowego. Wytworzenie warstwy wierzchniej metodą laserowego wtapienia proszków ceramicznymi na powierzchni opisywanych odlewniczych stopów aluminium z krzemem przy użyciu lasera diodowego dużej mocy miało na celu podwyższenie własności użytkowych warstwy wierzchniej elementów wykonanych z tej grupy stopów lekkich, tj.: twardość i odporność na ścieranie.

Podczas **natapiania** (napawania) stapiany jest materiał dodatkowy w postaci proszku lub drutu energią wiązki promieniowania laserowego w osłonie gazowej. Jako gaz osłonowy i jednocześnie podający proszek do obszaru napawania stosuje się przeważnie argon lub mieszanek argonu i wodoru [123-126, 132-136].

Do napawania laserowego najczęściej stosowane są lasery gazowe CO₂, stałe Nd:YAG i diodowe dużej mocy (HPDL). Duże gęstości mocy (do 10⁷ W/cm²) umożliwiają bardzo dokładne nagrzewanie i topienie, umożliwiając praktycznie odparowanie wszystkich znanych materiałów konstrukcyjnych. Wiązka laserowa w głowicy spawalniczej jest ogniskowana w postaci plamki, która w zależności od rodzaju urządzenia laserowego i systemu ogniskowania, może być o powierzchni kołowej lub prostokątnej. Wymiary plami ogniska wpływają na szerokość ściegu napoiny, która jest regulowana w granicach 1,0-8,0mm.

Materiały dodatkowe w postaci proszku, drutu litego lub drutu proszkowego podawane w sposób ciągły do obszaru natapiania ulegają stopieniu z bardzo dużą prędkością. Dzięki temu na powierzchni napawanego przedmiotu tworzy się bardzo cienka warstewka ciekłego materiału.

Nagrzewanie i krzepnięcie napoiny odbywa się w osłonie gazu obojętnego z prędkością rzędu 10⁶ C/s, co gwarantuje bardzo wysoką czystość metalurgiczną i drobnoziarnistość struktury napoiny. Dzięki bardzo dużej gęstości mocy wiązki laserowej oddziaływanie cieplne na napawany przedmiot jest bardzo ograniczone, a co za tym idzie małe są naprężenia oraz odkształcenia spawalnicze. W przypadku napawania materiałem dodatkowym w postaci proszku lub taśmy proszkowej spiekanej, ważne jest aby udział metalu podłoża w napoinie był minimalny (od ok. 3÷10%). W pierwszej warstwie napoiny laserowej możliwe jest uzyskanie wymaganych własności eksploatacyjnych napoiny, gdyż jej skład chemiczny nie różni się znacznie od składu chemicznego materiału dodatkowego. Naddatek na obróbkę ostateczną

napoiny mieści się w zakresie 0,1-0,3 mm. Przy jednym przejściu wiązki laserowej napoiny mogą mieć grubość od 0,1 do 5mm i szerokość od 5 do nawet 30 mm. Jest to uzależnione od rodzaju urządzenia laserowego, kształtu materiału dodatkowego oraz techniki napawania [131-133, 136-140].

Napawanie laserowe jest wykonywane w sposób zrobotyzowany czyli automatycznie, gdzie sterowany numerycznie przesuw głowicy spawalniczej oraz przesuw napawanego przedmiotu lub obydwie ruchy przesuwu jednocześnie są dostosowywane do masy obrabianego elementu w zależności od kształtu i wielkości napawanego przedmiotu. Natapianie laserowe stosuje się przede wszystkim w przemyśle samochodowym, lotniczym i energetycznym. Jest to spowodowane wysokimi kosztami urządzeń, a także stosunkowo małą wydajnością natapiania (0,2-7,0 kg/h) [134-136].

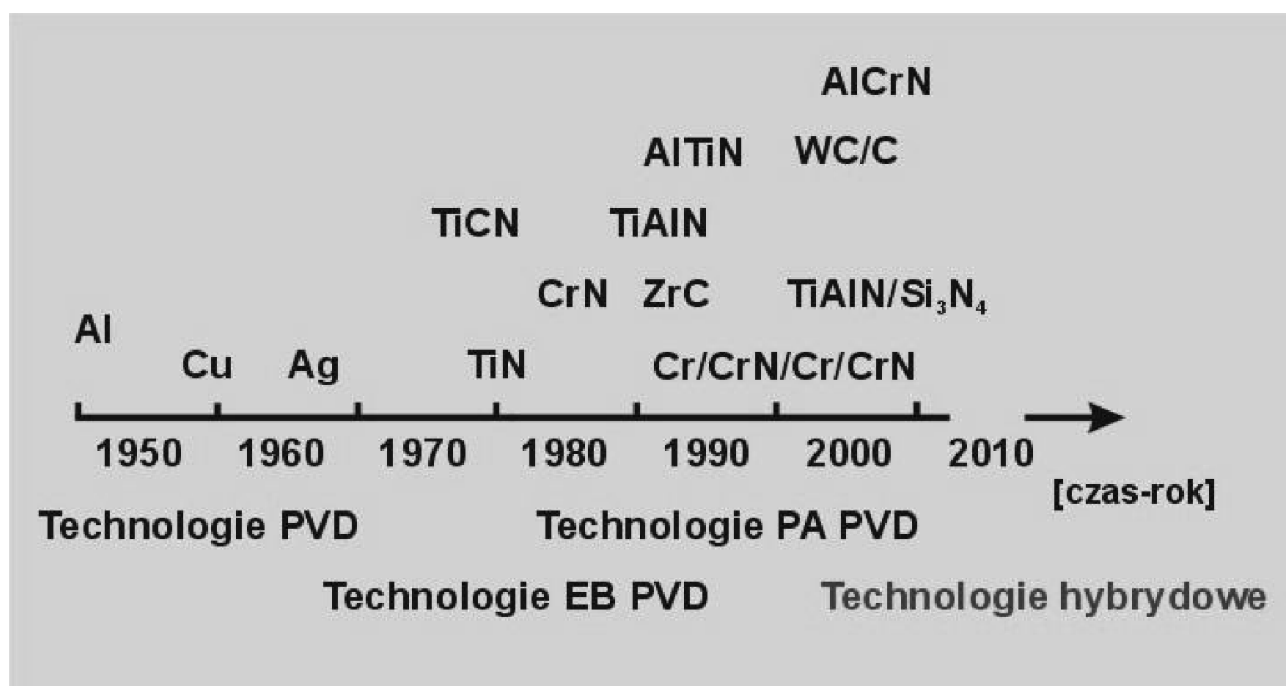
2.2.2. PVD/CVD

Dynamiczne tempo rozwoju techniki i technologii oraz ciągłe poszukiwanie nowych rozwiązań technologicznych dotyczy zarówno wytwarzanych produktów, jak i ochrony i uszlachetniania ich warstwy powierzchniowej, zapewniającej wymagane własności użytkowe podczas wytwarzania i kształtowania.

Wieloskładnikowe i gradientowe powłoki nanoszone metodą fizycznego i chemicznego osadzania z fazy gazowej stanowią obecnie jedną z bardziej interesujących oraz intensywnie rozwijanych technologii ochrony i modyfikacji powierzchni produktów. Wynika to głównie z faktu, że powłoki te posiadają lepsze własności mechaniczne i użytkowe w porównaniu do większości powłok konwencjonalnych oraz powłok pierwszej i drugiej generacji wytwarzanych metodami PVD. Technologia ta może być alternatywą dla materiałów uzyskiwanych metodami metalurgii proszków lub w wyniku wtapiania i przetapiania powierzchni stopów metali lekkich z użyciem lasera [3, 74-81, 149-155]. Stosowanie technik próżniowego osadzania powłok nie zanieczyszcza środowiska, daje się łatwo automatyzować i dostosowywać do produkcji seryjnej. Na własności mechaniczne oraz eksploatacyjne powłok można wpływać przez odpowiedni dobór składu chemicznego warstwy powierzchniowej oraz przez optymalizację parametrów nanoszenia powłok [150-153]. Problematyka badawcza dotycząca wytwarzania powłok w technologiach próżniowych stanowi jeden z ważniejszych kierunków rozwoju inżynierii powierzchni, gwarantujących otrzymanie powłoki o wysokich

własnościach mechanicznych i użytkowych. Nadanie nowych cech eksploatacyjnych powszechnie stosowanym materiałom bardzo często uzyskuje się poprzez nanoszenie powłok prostych jednowarstwowych, jednoskładnikowych metodami PVD i CVD. Dokonując wyboru materiału na powłoki napotyka się na barierę wynikającą z faktu, że wielu własności oczekiwanych od idealnej powłoki nie można jednocześnie uzyskać. Przykładowo, wzrost twardości i wytrzymałości powoduje spadek ciągliwości i przyczepności powłoki do podłoża.

W latach ubiegłych spośród prezentowanych artykułów każdorazowo kilkanaście dotyczyło warstw powierzchniowych o strukturze gradientowej uzyskiwanych w metodach PVD i CVD, zastępujących powłoki starszej generacji, np. proste – monowarstwowe [95, 141-145], stopowe – wieloskładnikowe i wielofazowe oraz wielowarstwowe [148, 153]. Postęp w zakresie wytwarzania powłok otrzymanych za pomocą fizycznego osadzania z fazy gazowej pozwala otrzymywać funkcjonalne powłoki hybrydowe -gradientowe oraz wieloskładnikowe, które wykazują wysokie własności mechaniczne i użytkowe. Powłoki o takiej strukturze są zdolne do zachowania niskiego współczynnika tarcia (powłoki samosmarujące) w wielu środowiskach pracy, przy zachowaniu dużej twardości i zwiększonej odporności (rys. 2.7.).



Rysunek 2.7. Rozwój technologii PVD i PA [188]

Wymagania stawiane powłokom przeciwzużyciowym sprawiają, że materiały stosowane na powłoki powinny charakteryzować się przede wszystkim wysoką twardością w podwyższonej temperaturze, wysoką odpornością na utlenianie oraz dobrą stabilnością chemiczną. Istotnymi

problemami wynikającymi z konieczności poprawy własności użytkowych materiałów narzędziowych są zarówno właściwy dobór materiału pokrycia i odpowiedniej kombinacji warstwy w przypadku powłok wielowarstwowych jak i prawidłowy wybór metody pokrywania. Przykładowo jako składniki powłok przeciwzużyciowych na narzędzia skrawające najczęściej stosuje się: azotek i węglík tytanu, węglikoazotek tytanu, tlenek aluminium. Własności materiałów takie jak: temperatura topnienia i skłonność do dysocjacji pośrednio zawężają możliwe do stosowania metody nanoszenia powłok. We wszystkich odmianach metody PVD (Physical Vapour Deposition) krystalizacja par odbywa się z plazmy (kondensacja składników plazmy, odparowanie, rozpylanie katodowe w próżni, jonizacja gazów i par metali), a najczęściej występującymi składnikami warstw są metale i stopy metali, nieulegające dysocjacji podczas parowania.

Obecnie najczęściej stosowane odmiany metody PVD to odpowiednio [163, 175, 181]:

- PAPVD – (Plasma Assisted PVD) stosowana do uzyskania twardych, trudnotopliwych faz, w której wzrost warstwy następuje na skutek jonizacji fazy gazowej;
- ARE – (Activated Reactive Evaporation) aktywowane odparowanie reaktywne, charakteryzujące się zwiększeniem prawdopodobieństwa reaktywnych zderzeń cząsteczek podłoża i gazu reaktywnego w wyniku dodatkowo wprowadzanej do układu elektrody o dodatnim potencjale;
- BARE – (Bias Activated Reactive Evaporation) aktywowane reaktywnie naparowanie z polaryzacją, podczas którego zwiększenie energii kinetycznej i stopnia jonizacji cząsteczek osadzonego materiału uzyskiwane jest za pomocą ujemnej polaryzacji podłoża;
- CBE – (Cluster Beam Evaporation) termojonowe nanoszenie z klastrow, w którym zjonizowane skupiska atomów przyspieszane są za pomocą dodatkowej elektrody i kierowane są w stronę podłoża;
- HHCD – (Hot Hollow Cathode Deposition) platerowanie jonowe katodą wnękową, będącą niskonapięciowym działem elektronowym, pozwalającym na uzyskanie dużej gęstości strumienia elektronów jonizujących pary osadzanego metalu;
- DS – (Diode Sputtering) reaktywne rozpylanie katodowe polegające na bezpośrednim rozpylaniu spolaryzowanej ujemnym napięciem tarczy przez dodatnie jony gazu dzięki wysokiemu napięciu pomiędzy tarczą a podłożem w obniżonym ciśnieniu;
- TS – (Triode Sputtering) polegające na dodaniu do układu Diode Sputtering trzeciej diody;

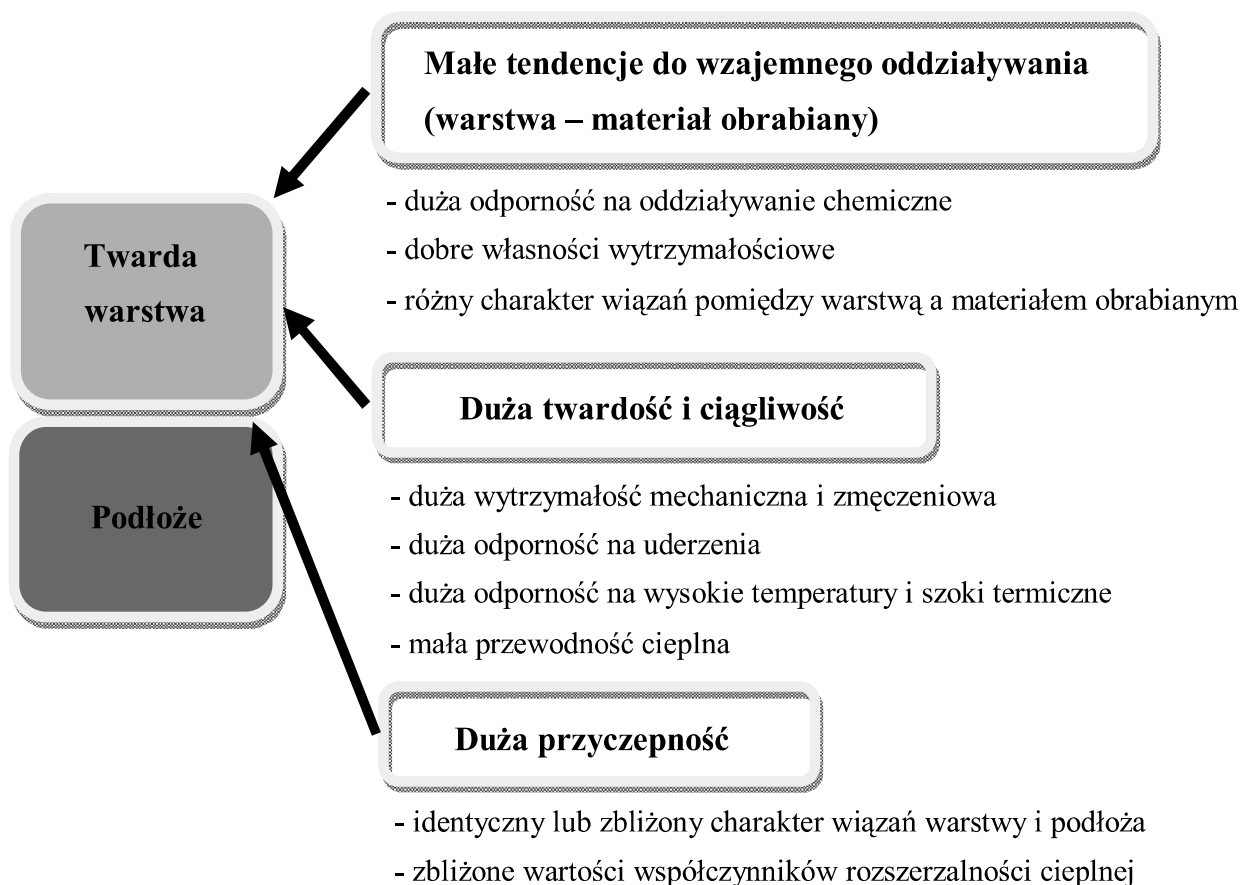
- RIP (Reactive Ion Planting) platerowanie jonowe za pomocą wysokonapięciowego działła elektronowego, powodującego odparowanie metalu w obecności wyładowania jarzeniowego;
- CAD – (Cathodic Arc Evaporation) polegające na zastosowaniu silnopięciowego niskociśnieniowego wyładowania łukowego na powierzchni odparowanego materiału będącego jednocześnie katodą powodującego erodowanie odparowywanego materiału w atmosferze gazu reaktywnego pozwalającego na całkowitą jonizację plazmy oraz uzyskanie wysokiej energii jonów.

Ewolucja tych metod zmierza w kierunku poprawy przyczepności powłok, połączonych dyfuzyjno-adhezyjnie z podłożem a także prowadzi do powstania wielu nowych technik nanoszenia warstw wierzchnich metoda PVD, pozwalających na osadzanie powłok zarówno stopowych, wielofazowych, kompozytowych, wielowarstwowych jak i gradientowych. Powłoki otrzymywane metodami PVD można podzielić na dwie podstawowe grupy [14, 95, 113, 144, 164-167, 181]:

- proste, zwane powłokami jednowarstwowymi lub monowarstwowymi, składające się z jednego materiału (metal, np. Al, Cr, Cu, lub fazy, np. TiN, TiC),
- złożone, składające się z więcej niż jednego materiału, przy czym materiały te zajmują różne pozycje w tworzonej powłoce.

Ponadto wzrastające oczekiwania rynkowe dotyczące podwyższenia trwałości trybologicznej elementów pokrytych powłokami PVD generują dodatkowe wymagania dotyczące odporności na ścieranie nanoszonych powłok i ich kontaktu z twardymi materiałami (rys. 2.8).

Oprócz wyżej opisanych metod PVD do grupy wysokoelektywnych technologii próżniowych, należy również zaliczyć techniki CVD (Chemical Vapour Deposition), w trakcie których zachodzą reakcje chemiczne ściśle dobranych mieszanin gazowych na rozgrzanym podłożu. W przypadku metod CVD stosuje się wysoką temperaturę konieczną do zajścia pożądaných reakcji - rzędu 900 – 1100 °C. Tak wysoka temperatura umożliwia tworzenie się warstw, co znacznie ogranicza zakres ich wykorzystania. W celu otrzymania produktów reakcji stosuje się substraty gazowe i ciekłe, czyli prekursor, jak np. wodorki, halogenki (głównie chlorki) oraz karbonylki. Substancje te w formie gazu lub pary doprowadza się do komory reaktora najczęściej za pomocą tzw. gazów nośnych obojętnych (np. argon, hel) lub gazów nośnych które mogą brać udział w reakcjach chemicznych prowadzących do powstania warstw.



Rysunek 2.8. Wymagania dotyczące zużycia powłok w zastosowaniach trybologicznych [181]

Gazy reakcyjne, posiadające niską temperaturę i rozcieńczone gazem nośnym doprowadzone są do reaktora metodą wymuszonej konwekcji lub z zastosowaniem nadciśnienia lub podciśnienia. Przebieg reakcji syntezy oszacować można na podstawie obliczeń termodynamicznych. Na ich podstawie można także określić ilości osadzanego materiału, temperaturę i ciśnienie osadzania powłok. Odmiany metody CVD względem zastosowanego ciśnienia można podzielić na [163, 175, 181]:

- APCVD (Atmospheric Pressure CVD) pod ciśnieniem atmosferycznym;
- LPCVD (Low Pressure CVD) wykorzystujące ciśnienie obniżone do 0,5-15 hPa;
- PACVD (Plasma Assisted CVD), charakteryzujące się wykorzystaniem wyładowania jarzeniowego;
- MTCVD (Medium Temperature CVD) i MOCVD (Metalorganic CVD) opracowane dzięki doborowi odpowiednich materiałów podłoża (np. C_6H_6) i obniżeniu temperatury.

Mając na uwadze powyższe przesłanki, można stwierdzić, że rozwój metod CVD opiera się w szczególności na modyfikacji rozwiązań tradycyjnych, polegających na obniżeniu ciśnienia, nawet do 10 Pa i co za tym idzie znacznym obniżeniem temperatury samego procesu do temperatur w granicach około 100°C. Obniżenie ciśnienia i tym samym obniżenie temperatury wytwarzania powłok pozwoliło na wykorzystanie pozytywnych cech wysokotemperaturowych metod CVD, takich jak duża wydajność i wysoka jakość uzyskiwanych powłok w przypadku stopów niskotemperaturowych, w tym także opisywanych stopów aluminium, których temperatura topnienia mieści się w granicach parametrów zastosowanej metody. Wytwarzanie powłok w metodach klasycznych następuje w szczelnym reaktorze w wyniku niejednorodnych katalizowanych chemicznie i fizycznie reakcji na powierzchni materiału w wysokiej temperaturze. Osadzane powłok powiązane są z podłożem dyfuzyjnie, mają więc charakter użytkowy przede wszystkim w przypadku obróbki takich materiałów, jak np. węgliki spiekane lub też w przypadku obróbki elementów i części maszyn (urządzenia skrawające, narzędzia do obróbki plastycznej).

Metody nanoszenia cienkich powłok z wykorzystaniem plazmy niskotemperaturowej PACVD (ang. Plasma Assisted Chemical Vapour Deposition) umożliwiają osadzanie nierównowagowych faz na powierzchni podłoża oraz zapewniają lepszą kontrolę składu chemicznego i czystość pokryw w porównaniu do klasycznych technik CVD. Obniżenie ciśnienia zwiększa dyfuzyjność gazów, co powoduje szybsze powstawanie warstwy dyfuzyjnej przy mniejszych ciśnieniach cząstkowych substratów i w niższej temperaturze. Obniżenie temperatury nakładania cienkich warstw tą metodą umożliwia zastosowanie materiałów podłoża o niższej odporności termicznej, takich jak stopy metali lekkich, w tym również odlewnicze stopów aluminium Al-Si-Cu, dla których temperatura chemicznego osadzania z fazy gazowej nie powinna przekraczać 180°C [144-151, 159-164, 168].

Metoda PACVD wykorzystywana jest często do nakładania powłok na bazie węgla, a w szczególności diamentopodobnych powłok węglowych DLC (ang. Diamond Like Carbon). Powłoki węglowe DLC charakteryzują się strukturą najczęściej amorficzną, lecz wykazują również liczne cechy naturalnego diamentu [187]. Diamentopodobne powłoki węglowe DLC stanowią mieszaninę amorficznego lub drobnokrystalicznego węgla o hybrydyzacji elektronów sp^3 , sp^2 sp^1 . O udziale fazy krystalicznej w powłoce DLC decyduje dobór metody i warunków jej nanoszenia [95, 189]. Powłoka sp^2 zapewnia powłokom niski współczynnik tarcia i dobre przewodnictwo elektryczne, natomiast o obojętności chemicznej, wysokiej twardości

i odporności na zużycie trybologiczne decyduje udział fazy sp^3 . Dlatego też cienkie diamentopodobne powłoki węglowe DLC wykazują wysoką twardość, dużą odporność korozyjną i trybologiczną, a także cechują się dużą rezystywnością.

Z trybologicznego punktu widzenia interesująca jest przydatność powłok DLC na skojarzenia ślizgowe pracujące w warunkach ograniczonego smarowania oraz tarcia technicznie suchego [168-174]. W zależności od warunków osadzania warstw DLC można wytworzyć powłoki o różnych własnościach elektrycznych, począwszy od przezroczystych izolatorów, a skończywszy na czarnych przewodnikach.

Wymienione powyżej własności diamentopodobnych powłok węglowych DLC decydują o ich szerokich możliwościach aplikacyjnych, tj.: do pokrywania krawędzi tnących narzędzi do szybkiego kształtowania na sucho drewna oraz aluminium, w silnikach samochodów wyścigowych oraz w silnikach nowoczesnych motocykli sportowych, w medycynie, zarówno w implantach medycznych, jak i do produkcji instrumentarium medycznego, w sprzęcie komputerowym, przy wytwarzaniu mikrolamp rentgenowskich. [167, 169, 170, 172-174]. Warstwami amorficznego, uwodornionego węgla pokrywa się wiele elementów metalowych, począwszy od wysokogabarytowych, cienkich blach aż po gwoździe, wiertła, ostrza narzędzi skrawających i części maszyn. Stosuje się je także na pokrycia niektórych ruchomych części wewnątrz silników samochodowych oraz na elementy urządzeń do specjalnych zastosowań takich, jak statki kosmiczne i reaktory nuklearne. Podobnie, jak w przypadku współczynnika tarcia, zużycie zależy od metody i warunków otrzymywania powłok. Powłoki diamentopodobne charakteryzują się także wysoką odpornością chemiczną, więc można je stosować jako powłoki antykorozyjne, zabezpieczenie przed działaniem zarówno kwasów jak i gorących zasad. Połączenie doskonałych własności tribologicznych powłok diamentopodobnych z wysoką odpornością chemiczną wpłynęło na zastosowanie ich w optyce oraz optoelektronice, gdzie spełniają one funkcję barier dyfuzyjnych [143, 167-169, 185].

W literaturze [164-166, 185-187, 190] przedstawiono koncepcje otrzymywania twardych, odpornych na zużycie trybologiczne oraz na działanie obciążeń dynamicznych i o dobrej przyczepności do podłoża powłok poprzez zastosowanie gradientowej warstwy przejściowej pomiędzy materiałem podłoża, a warstwą właściwą zwiększającą przyczepność i ograniczającą naprężenia (koncepcja powłoki multifunkcjonalnej). Wytworzenie na stopach metali lekkich powłoki multifunkcjonalnej zakłada wykorzystanie synergizmu własności materiałowych poszczególnych stref, dlatego istotne jest określenie krytycznych wartości powłoki odnośnie własności eksploatacyjnych związanych ze środowiskiem i warunkami pracy układu

aerologicznego. Powszechność wykorzystywania produktów pracujących w trudnych warunkach eksploatacyjnych sprawia, że koniecznym staje się nasilenie prac badawczych dotyczących doboru właściwego materiału, technologii wytwarzania oraz nanoszenia na nich powłok odpornych na zużycie. Koncepcja wytworzenia produktów o optymalnych własnościach zarówno w strefie rdzenia jak i warstwy wierzchniej jest możliwa dzięki wykorzystaniu potencjału, jakie dają nowoczesne technologie wytwarzania, np. metalurgia proszków oraz nowoczesne metody nanoszenia powłok, w tym w szczególności metody fizycznego i chemicznego osadzania z fazy gazowej. W tym celu konieczne jest opracowanie technologii pozwalającej na otrzymanie powłok o wysokich własnościach mechanicznych i użytkowych przy jednoczesnej minimalizacji kosztów i uciążliwości dla środowiska. Jest to wiodący na świecie, nowoczesny i atrakcyjny kierunek badawczy [180, 185-188, 192-194].