

Politechnika Poznańska  
Wydział Inżynierii Materiałowej i Fizyki Technicznej  
Instytut Inżynierii Materiałowej  
Zakład Materiałoznawstwa i Inżynierii Powierzchni



mgr inż. Mateusz Kotkowiak

SAMOSMARUJĄCE WARSTWY STOPOWANE  
LASEROWO I MATERIAŁY SPIEKANE  
WYTWARZANE Z ZASTOSOWANIEM FLUORKÓW  
WAPNIA I BARU

ROZPRAWA DOKTORSKA

Promotor: prof. dr hab. inż. Michał Kulka  
Promotor pomocniczy: dr inż. Adam Piasecki

Poznań 2021

Niniejszą rozprawę doktorską dedykuję  
żonie i rodzicom.

Składam serdeczne podziękowania:  
Panu Profesorowi Michałowi Kulce  
dr inż. Adamowi Piaseckiemu  
oraz  
dr inż. Michałowi Kotkowiakowi  
za pomoc w realizacji niniejszej pracy

W niniejszej rozprawie doktorskiej zaprezentowano m.in. wyniki badań opublikowane w następujących artykułach naukowych:

- Publikacje w czasopismach z listy Journal Citation Reports:
  - 1) **M. Kotkowiak\***, A. Piasecki, M. Kulka, The influence of solid lubricant on tribological properties of sintered Ni – 20%CaF<sub>2</sub> composite material, *Ceramics International* 45(14) (2019) 17103-17113  
**Pkt. MNiSW: 100, IF: 3,830, 5-letni: 3,513.**
  - 2) A. Piasecki., **M. Kotkowiak**, N. Makuch, M. Kulka, Wear behavior of self-lubricating boride layers produced on Inconel 600-alloy by laser alloying, *Wear* 426-427 (2019) 919 – 933  
**Pkt. MNiSW: 200, IF: 4,108, 5-letni: 4,169.**
  - 3) A. Piasecki, **M. Kotkowiak\***, M. Kulka, Self-lubricating surface layers produced using laser alloying of bearing steel, *Wear* 376-377PB (2017) 947-962  
**Pkt. MNiSW: 35, IF: 4,108, 5-letni: 4,169.**
  - 4) A. Piasecki, M. Kulka, **M. Kotkowiak**, Wear resistance improvement of 100CrMnSi6–4 bearing steel by laser boriding using CaF<sub>2</sub> self–lubricating addition, *Tribology International* 97 (2016) 173-191  
**Pkt. MNiSW: 35, IF: 4,271, 5-letni: 4,191.**
  
- Publikacje w anglojęzycznych polskich czasopismach:
  - 1) A. Piasecki, **M. Kotkowiak**, M. Kulka, The effect of CaF<sub>2</sub> and BaF<sub>2</sub> solid lubricants on wear resistance of laser-borided 100CrMnSi6-4 bearing steel, *Archives of Materials Science and Engineering* 86(1) (2017) 15-23  
**Pkt. MNiSW: 13.**
  - 2) Adam Piasecki, **Mateusz Kotkowiak**, Michał Kulka, Laser boriding of 100CrMnSi6-4 steel using BaF<sub>2</sub> self-lubricating addition, *Inżynieria materiałowa* 3 (217) (2017) 143-148  
**Pkt. MniSW: 13.**
  - 3) Adam Piasecki, **Mateusz Kotkowiak**, Michał Kulka, Piotr Dziarski, Laser boriding of 100CrMnSi6–4 steel using CaF<sub>2</sub> self–lubricating addition, *Inżynieria materiałowa* 6(208) (2015) 266-270  
**Pkt. MniSW: 13.**
  - 4) **Mateusz Kotkowiak**, Adam Piasecki, Michał Kulka, Laser alloying of bearing steel with boron and self–lubricating addition, *Archives of Mechanical Technology and Materials* 36 (2016) 7-11.  
**Pkt. MniSW: 7.**



## SPIS TREŚCI

Streszczenie.....	6
1. Wstęp.....	9
2. Lubrykanty stałe.....	12
2.1. Niskotemperaturowe smary stałe (od -200°C do temperatury pokojowej).....	13
2.2. Średnotemperaturowe smary stałe (od temperatury pokojowej do 500°C).....	14
2.3. Wysokotemperaturowe smary stałe (powyżej 500°C).....	18
3. Możliwości zwiększenia zakresu temperatury roboczej dla samosmarujących warstw powierzchniowych.....	20
3.1. Tribologiczne powłoki hybrydowe.....	20
3.2. Adaptacyjne powłoki tribologiczne.....	21
3.3. Stałe powłoki smarne o ograniczonej szybkości dyfuzji.....	21
4. Materiały samosmarujące.....	22
4.1. Warstwy samosmarujące na bazie fluorków wapnia oraz baru.....	22
4.2. Materiały samosmarujące wytwarzane metodami metalurgii proszków.....	27
4.3. Materiały samosmarujące na bazie tworzyw sztucznych.....	31
5. Wnioski z analizy stanu zagadnienia.....	35
6. Cel i tezy pracy.....	38
7. Metodyka badań.....	39
7.1. Materiały do badań.....	39
7.2. Warunki wytwarzania warstw stopowanych laserowo.....	40
7.3. Warunki wytwarzania samosmarujących materiałów spiekanych.....	45
7.4. Badania mikrostruktury.....	47
7.5. Pomiary twardości.....	48
7.6. Mikroanaliza rentgenowska i analiza składu fazowego.....	48
7.7. Badania odporności na zużycie przez tarcie.....	49
7.8. Badania mechanizmu zużycia przez tarcie.....	52
8. Wyniki badań.....	53
8.1. Warstwy stopowane laserowo borem i lubrykantami stałymi.....	53
8.1.1. Mikrostruktura warstw stopowanych laserowo.....	53
8.1.2. Profile mikrotwardości warstw stopowanych laserowo.....	77
8.1.3. Odporność na zużycie przez tarcie warstw stopowanych laserowo.....	83
8.2. Samosmarujące materiały spiekane na bazie niklu.....	97
8.2.1. Mikrostruktura i mikrotwardość wytworzonych spieków.....	97
8.2.2. Badania odporności na zużycie przez tarcie wytworzonych spieków.....	99
8.3. Mechanizm powstawania tribofilmu.....	124
9. Podsumowanie wyników badań.....	127
10. Wnioski.....	130
Literatura.....	133
Abstract.....	144

## **Streszczenie**

W pracy przedstawiono wyniki badań samosmarujących warstw powierzchniowych wytworzonych na stali łożyskowej 100CrMnSi6-4 oraz stopie niklu Inconel 600 metodą stopowania laserowego oraz samosmarujących materiałów spiekanych na bazie niklu z dodatkami lubrykantów stałych.

Celem pracy było wytworzenie samosmarujących technologicznych warstw wierzchnich i materiałów spiekanych zawierających lubrykanty stałe w postaci fluorków wapnia i baru oraz określenie ich wpływu na odporność na zużycie przez tarcie współpracujących elementów.

W **pierwszym rozdziale** pod tytułem wstęp zaprezentowano celowość podjęcia tematyki rozprawy oraz nakreślono obszar prowadzonych badań.

W **rozdziale drugim** dokonano analizy literaturowej, w której scharakteryzowano lubrykanty stałe oraz podzielono je na trzy grupy w zależności od temperatury w których znalazły zastosowanie.

W **rozdziale trzecim** przeprowadzono analizę możliwości zwiększenia zakresu temperatury roboczej dla samosmarujących warstw powierzchniowych.

W **rozdziale czwartym** podsumowano doniesienia literaturowe na temat warstw samosmarujących oraz materiałów samosmarujących wytwarzanych odpowiednio metodami obróbki laserowej oraz metalurgii proszków.

W **piątym rozdziale** sformułowano wnioski z analizy stanu zagadnienia:

- **brak w literaturze danych odnośnie zastosowania laserowego stopowania do wytwarzania samosmarujących technologicznych warstw wierzchnich,**
- **nie znaleziono w literaturze informacji o samosmarujących materiałach ceramicznych na bazie niklu z dodatkiem fluorku wapnia oraz o właściwościach tribologicznych tych materiałów w temperaturze pokojowej i podwyższonej.**

W **rozdziale 6** przedstawiono cel, zakres prowadzonych badań oraz sformułowano następujące tezy pracy:

- **możliwe jest wytworzenie samosmarujących technologicznych warstw wierzchnich metodą stopowania laserowego oraz materiałów samosmarujących metodą metalurgii proszków z zastosowaniem lubrykantów stałych w postaci fluorków wapnia i baru,**
- **podczas pracy pary ciernej na powierzchni materiału stopowanego laserowo z dodatkiem lubrykantów stałych lub wytworzonego metodą metalurgii proszków**

**zawierającego smary stałe powstaje tribofilm zabezpieczający przed zużyciem powierzchni współpracujących elementów.**

W **rozdziale siódmym** przedstawiono metodykę oraz przebieg badań. W pierwszej części scharakteryzowano próbki zastosowane do badań, tzn. stal łożyskową 100CrMnSi6-4, stop niklu Inconel 600 oraz proszki boru, niklu, fluorku wapnia oraz baru. W kolejnej części rozdziału określono warunki wytwarzania warstw stopowanych laserowo. Dobrano również odpowiednie parametry obróbki laserowej. Na próbki ze stali 100CrMnSi6-4 nałożono powłoki z pasty charakteryzujące się różną grubością, tzn. 60 lub 100  $\mu\text{m}$ . Następnie próbki z uprzednio nałożoną pastą zostały przetopione wiązką lasera o określonej mocy: 1,17 lub 1,43 kW. Wytworzone warstwy samosmarujące poddano badaniu grubości, twardości, mikrostruktury, składu chemicznego oraz składu fazowego. Kolejnym etapem było badanie odporności na zużycie przez tarcie wytworzonych warstw samosmarujących metodą klocek-pierścieni (ang. block on ring). Powierzchnie próbek oraz przeciwpróbek po procesie badania odporności na zużycie przez tarcie poddano analizie EDS (ang. Energy Dispersive Spectroscopy), w celu zbadania powstającego tribofilmu na powierzchni współpracujących materiałów. W następnej części rozdziału scharakteryzowano warunki wytwarzania samosmarujących materiałów spiekanych. Przeprowadzono proces metalurgii proszków. Pierwszym etapem było prasowanie, pod naciskiem 11942  $\text{kG/cm}^2$ , wcześniej przygotowanej mieszaniny, składającej się z niklu wraz z odpowiednim dodatkiem lubrykantów stałych. Następnie, wypraski spiekano w temperaturze 1200°C przez 2 h, w atmosferze ochronnej Argonu. Przygotowane spieki poddano badaniom twardości, mikrostruktury oraz badaniom odporności na zużycie przez tarcie w podwyższonych temperaturach dochodzących do 600°C. Badania w podwyższonych temperaturach prowadzono metodą trzpień-tarcza (ang. pin on disc). Powierzchnia spieków oraz przeciwpróbek została poddana analizie EDS, której zadaniem było wykrycie tribofilmu powstającego pomiędzy współpracującymi materiałami. Następnie, w celu scharakteryzowania profilów powierzchni próbek oraz przeciwpróbek, przeprowadzono badania przy pomocy mikroskopii konfokalnej. Przeprowadzono również mapowanie ramanowskie powierzchni próbek.

W **rozdziale ósmym** opisano wyniki oraz przeprowadzono analizę badań samosmarujących warstw powierzchniowych oraz samosmarujących materiałów spiekanych.

W **rozdziale dziewiątym** dokonano podsumowania wyników badań. Omówiono wpływ parametrów obróbki laserowej oraz metalurgii proszków na grubość, twardość mikrostrukturę oraz odporność na zużycie przez tarcie wytworzonych warstw samosmarujących oraz samosmarujących materiałów spiekanych. Oceniono również wpływ zastosowanych

lubrykantów stałych oraz temperatury otoczenia na właściwości tribologiczne warstw powierzchniowych oraz materiałów spiekanych.

W **ostatnim rozdziale** pracy przedstawiono wnioski i perspektywy dalszych badań.

## **1. Wstęp**

Lubrykanty stałe są to materiały, które zmniejszają współczynnik tarcia oraz zużycie współpracujących części, uniemożliwiając bezpośredni kontakt ich powierzchni nawet pod dużymi obciążeniami. Smary stałe są szczególnie interesujące w warunkach, w których oleje i smary ze względu na swoją postać czy właściwości nie mogą być stosowane. Lubrykanty stałe i warstwy powierzchniowe, które je zawierają znajdują zastosowanie w przemyśle kosmicznym, gdzie smary w postaci płynnej są nieskuteczne i niepożądane. Natomiast smary stałe działają bardzo dobrze w tym ekstremalnym środowisku, jakim jest przestrzeń kosmiczna, jak również na Ziemi, gdzie są także testowane i później stosowane. Lubrykanty stałe są kluczowymi składnikami wysokowydajnych past przeciwzatarciowych i warstw powierzchniowych o dużej odporności na zużycie przez tarcie, jak również są używane jako dodatki w niektórych smarach i olejach [1] i mogą być dostarczane jako sypkie proszki. Dodatki samosmarujące wypełniają i wygładzają nierówną powierzchnię materiałów i przylegają do podłoża łącząc się z nim. Smary stałe zapewniają efektywne smarowanie na granicy materiałów, optymalizują proces tarcia oraz redukują zużycie materiałów w ekstremalnych warunkach pracy.

Większość elementów mechanicznych w maszynach, na przykład, łożyska czy koła zębate, wytwarzana jest z materiałów metalowych. Podczas kontaktu dwóch metalowych powierzchni, ze względu na ich zbliżanie się do siebie jako pierwsze powstają wiązania z powodu działania sił van der Waalsa o dużym zasięgu. Gdy odległości stają się coraz mniejsze i zbliżają się do odległości międzyatomowych, powstają silne wiązania metaliczne. Oddziaływania pomiędzy dwoma płaskimi powierzchniami metalowymi, gdy dochodzi do kontaktu atomowego, zostały przeanalizowane i opisane przez Tabora [2]. Moc wiązań pomiędzy podobnymi i różnymi metalami jest rozważana z punktu widzenia ich wzajemnej rozpuszczalności [3]. Pary materiałów, które są wzajemnie rozpuszczalne wykazują silne wiązania adhezyjne, a co za tym idzie, pomiędzy nimi występuje duże tarcie. Natomiast pary wzajemnie nierozpuszczalne charakteryzują się słabymi wiązaniami adhezyjnymi, a zatem między nimi będą występowały małe siły tarcia. Adhezja oraz tarcie powinny zmniejszać się w miarę przechodzenia od par tego samego materiału i tych, które tworzą stałe roztwory do nierozpuszczalnych materiałów metalowych oraz par metal–niemetal [4]. Takie podejście powinno być traktowane jako ogólna wytyczna, a nie jako ostateczna zasada wyboru materiałów współpracujących.

Materiały tribologiczne, czyli materiały projektowane w celu zmniejszenia tarcia oraz zużycia muszą spełnić szereg wymagań dotyczących właściwości mechanicznych i fizycznych, takich jak: wytrzymałość, sztywność, wytrzymałość zmęczeniowa, rozszerzalność termiczna, czy tłumienie drgań. Z praktycznego punktu widzenia niemożliwe, zrównoważenie tych różnorodnych wymagań i ograniczenie tarcia materiałów. Zmniejszenie tarcia oraz zużycia materiałów można osiągnąć przez wprowadzenie warstwy przenoszącej ścinanie, np. cienkiej warstwy cieczy, między stykającymi się powierzchniami. Gdy warunki pracy przekraczają zakres stosowania cieczy (wysoka temperatura, próżnia) lub w sytuacjach, gdy nie można wprowadzić płynu pomiędzy materiały współpracujące, należy zwrócić uwagę na wykorzystanie lubrykantów stałych. Właściwości smarujące występujących w przyrodzie materiałów, takich jak grafit i dwusiarczek molibdenu  $\text{MoS}_2$ , są dobrze poznane. Jednakże rozwój nowoczesnych technologii wytwarzania warstw powierzchniowych, np. PVD (ang. Physical Vapour Deposition), CVD (ang. Chemical Vapour Deposition), PACVD (ang. Plasma-Assisted Chemical Vapour Deposition), PLD (ang. Pulsed Laser Deposition), LSA (ang. Laser Surface Alloying), czy LC (ang. Laser Cladding), znacznie rozszerza możliwości zastosowania powłok i warstw samosmarujących. Przykładami szeroko stosowanych powłok są te na bazie węgla DLC (ang. Diamond Like Carbon coatings), TMD (ang. Transition Metal Dichalcogenides) oraz polimerowe powłoki kompozytowe. Natomiast dzięki różnorodnym technikom analizy powierzchni materiałów znacznie łatwiejsze jest zrozumienie podstawowych zależności tribologicznych pomiędzy syntezą a otrzymaną strukturą warstw samosmarujących.

Powstający film składający się z lubrykantów stałych może utrzymywać odpowiednią grubość, na które nie ma wpływu obciążenie, temperatura czy prędkość poruszania się współpracujących elementów, w przeciwieństwie do filmów olejowych lub smarów płynnych wykorzystywanych do smarowania hydrodynamicznego. Smary stałe wykorzystuje się jako dodatki do wytwarzania warstw powierzchniowych, jak również jako dodatek do kompozytów samosmarujących. Kontakt dwóch współpracujących powierzchni w czasie tarcia sprawia, że dochodzi do transferu cienkiej warstwy materiału z powierzchni powłoki do drugiego materiału. Ta cienka warstwa nazywana jest tribofilmem. Zużywane powierzchnie mogą wykazywać inny skład chemiczny, inną mikrostrukturę i strukturę krystalograficzną ze względu na reakcje chemiczne zachodzące w otaczającym środowisku. Z tego powodu, powłoki zawierające lubrykanty stałe

gwarantujące niskie wartości współczynnika tarcia i wysoką odporność na zużycie w jednym środowisku, mogą zawodzić w innym.

Dokładne poznanie smarów stałych jest konieczne z punktu widzenia innowacji inżynierskich w dziedzinie lotnictwa, przemysłu samochodowego, czy np. biomateriałów. Dlatego stałe materiały smarne zastępują smary w postaci płynnej ze względu na ich doskonałą stabilność w ekstremalnych warunkach, takich jak wysoka temperatura i wysoki nacisk. Poznanie i zrozumienie mechanizmu smarowania różnych smarów stałych jest kluczowym warunkiem ich niezawodnego wykorzystywania do produkcji powłok i materiałów samosmarujących, jak również jako dodatek do olejów.

## **2. Lubrykanty stałe**

W dzisiejszych czasach ponad 80% awarii w maszynach czy pojazdach jest spowodowane tarciem. Dąży się do ograniczenia zużycia materiałów tak, aby nie powodowało ono tak dużych strat jak dotychczas. W tym celu zastosowanie znalazły konwencjonalne metody obróbki cieplnej, np. hartowanie oraz metody obróbki cieplno-chemicznej, do których zaliczamy, np. azotowanie, nawęglanie oraz borowanie. W tych metodach celem jest wytworzenie twardej i odpornej na zużycie przez tarcie warstwy powierzchniowej. Natomiast nie zawsze materiał charakteryzujący się większą twardością będzie miał lepszą odporność na zużycie przez tarcie, ponieważ równie istotne są warunki panujące podczas tego procesu, w tym dobór odpowiedniego węzła tarcia. Kolejnym sposobem zwiększenia odporności na zużycie przez tarcie może być zmiana warunków ścierania poprzez wprowadzenie smarowania. Jest to bardzo efektywny sposób obniżenia współczynnika tarcia, a co za tym idzie zmniejszenia zużycia. Niestety stosowanie tradycyjnego smarowania jest szkodliwe dla środowiska ze względu na konieczność użycia różnego rodzaju smarów ciekłych czy olejów, które później należy poddać utylizacji bądź recyklingowi.

Środki smarujące można zastąpić przez zastosowanie smarów stałych, których wprowadzenie do materiału spowoduje obniżenie współczynnika tarcia. Dużą zaletą użycia smarów stałych jest to, że mogą być one stosowane w przemyśle kosmicznym, w warunkach wysokiej próżni oraz wszędzie tam, gdzie nie można zastosować smarów w postaci ciekłej oraz gdzie smar nie może zostać uzupełniony z powodu trudności w dostępie do danej części. Przykłady stosowanych lubrykantów stałych przedstawiono w tablicy 1.

Właściwości tribologiczne materiałów samosmarujących w bardzo dużym stopniu zależą od temperatury, w których pracują. Z tego względu smary stałe zostały podzielone na trzy następujące grupy: niskotemperaturowe smary stałe, których temperatura pracy mieści się w zakresie od - 200°C do temperatury pokojowej; średnio temperaturowe smary stałe o temperaturze pracy od temperatury pokojowej do 500°C oraz wysokotemperaturowe smary stałe, które mogą pracować w temperaturze powyżej 500°C [5].



Tablica 1. Rodzaje materiałów stosowanych jako smary stałe [5]

Lubrykanty stałe	Metale miękkie	Au, Ag, Sn, Pb, Zn
	Dichalogenek metalu przejściowego	MoS <sub>2</sub> , WS <sub>2</sub> , MoSe <sub>2</sub> , WSe <sub>2</sub>
	Węgiel	Grafit, DLC
	Polimery	PTFE, PI
	Tlenki	ZnO, PbO, B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
	Fluorki	CaF <sub>2</sub> , BaF <sub>2</sub> , CeF <sub>3</sub> , LaF <sub>3</sub>
	Sole	CaSO <sub>4</sub> , BaSO <sub>4</sub> , SrSO <sub>4</sub> , CoMoO <sub>4</sub> , CoWO <sub>4</sub> , PbMoO <sub>4</sub> , ZnWO <sub>4</sub>

## 2.1. Niskotemperaturowe smary stałe (od -200°C do temperatury pokojowej)

Wpływ takich czynników jak nacisk czy prędkość posuwu na właściwości tribologiczne warstw oraz materiałów samosmarujących jest badany dosyć szczegółowo i w szerokim zakresie. Natomiast badania wpływu niskiej temperatury spotykają się z coraz większym zainteresowaniem ze względu na szybki rozwój technologii kosmicznej czy systemów kriogenicznych, gdzie konwencjonalne ciekłe smary nie mogą być stosowane. W pracy [6] autorzy badali właściwości tribologiczne dwusiarczku molibdenu – MoS<sub>2</sub> – w różnych temperaturach i zauważyli, że powłoka zawierająca ten związek charakteryzuje się współczynnikiem tarcia równym 0,02 w zakresie temperatury od -100°C do 100°C. Natomiast wskaźnik zużycia powłoki w temperaturze -100°C był o połowę mniejszy niż ten w temperaturze 100°C.

W pracy [7] zbadano właściwości tribologiczne natryskwanego dwusiarczku molibdenu wraz z grafitem i/lub politetrafluoroetylenem (PTFE) oraz żywicą formaldehydową użytą jako spoiwo. Badano współczynnik tarcia w zakresie temperatury od 20°C do -153°C. Stwierdzono, że jego wartość była na stałym poziomie, równym około 0,03.

Yukhno i współpracownicy [8] stwierdzili, że współczynnik tarcia powłok polimerowych z odpowiednim dodatkiem MoS<sub>2</sub>, grafitu lub jego połączenia z dwusiarczkiem molibdenu, nieznacznie wzrasta wraz ze spadkiem temperatury z 20°C do -200°C. Natomiast zauważyli, że w dalszym ciągu efekt smarowania jest zadowalający.

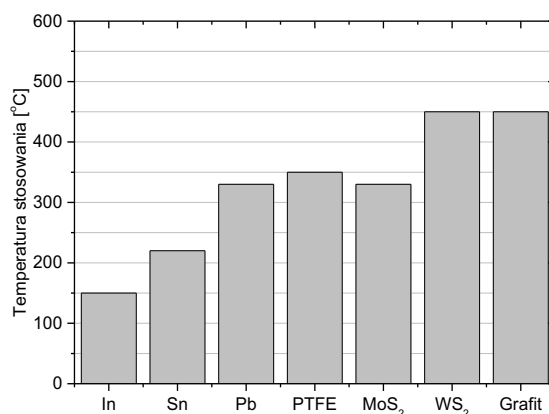
W pracy [9] autorzy zbadali wpływ spadku temperatury (z 20°C do 176°C) na współczynnik tarcia powłoki polikarbamidowej modyfikowanej dodatkiem MoS<sub>2</sub>. Współczynnik ten wzrósł odpowiednio z 0,02 do 0,04.

## 2.2. Średniotemperaturowe smary stałe (od temperatury pokojowej do 500°C)

Konwencjonalne powłoki zawierające takie lubrykanty jak metale miękkie, dichalogenki (molibdenu, wolframu), grafit oraz polimery zapewniają efektywne smarowanie w temperaturze niższej od 500°C. Możemy je zatem podzielić na:

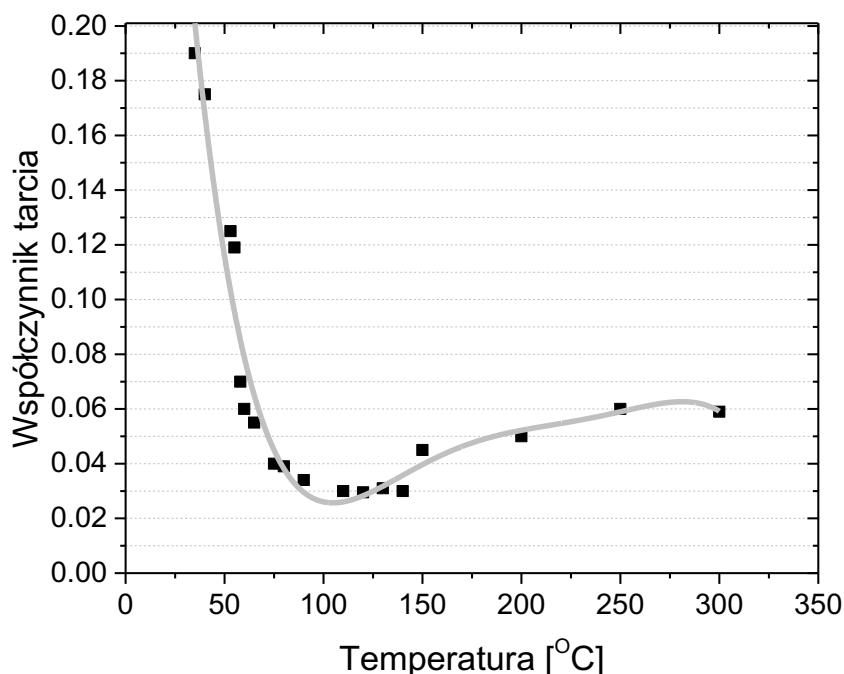
- powłoki zawierające lubrykant w postaci metali miękkich,
- powłoki zawierające lubrykant w postaci dichalogenków metali przejściowych,
- powłoki zawierające lubrykant w postaci dichalogenków metali przejściowych,
- powłoki zawierające lubrykanty stałe w postaci polimerów.

Większość metali miękkich takich jak srebro, cyna, ołów i ind charakteryzuje się niską temperaturą topnienia oraz tym, że nie są one odporne na utlenianie. Wyjątkiem jest czyste złoto, które wykazuje chemiczną obojętność oraz wysoką temperaturę topnienia. Dlatego też powłoki samosmarujące zawierające złoto są odpowiednie do zastosowań wysokotemperaturowych oraz w środowisku wysokiej próżni. Właściwości tribologiczne powłok zawierających metale miękkie ściśle zależą od grubości tych warstw, które optymalnie powinny wynosić kilkaset nanometrów. Taki rodzaj powłok nakładany jest poprzez platerowanie jonowe, które zapewnia dobrą adhezję powłoki do materiału obrabianego, zwartą mikrostrukturę [10]. Najmniejszymi wartościami współczynnika tarcia, spośród wymienionych wyżej, charakteryzuje się ind, następnie ołów i srebro. Kwon i współpracownicy [11] stwierdzili, że powłoka Ag-Pd (80-20) o grubości 500nm charakteryzuje się najniższą wartością współczynnika tarcia równą 0,109 w temperaturze 393°C. Na rysunku 2.1 przedstawiono przykładowe średniotemperaturowe lubrykanty stałe wraz z temperaturą stosowania.



Rys. 2.1. Przykłady średniotemperaturowych lubrykantów stałych wraz z temperaturą stosowania

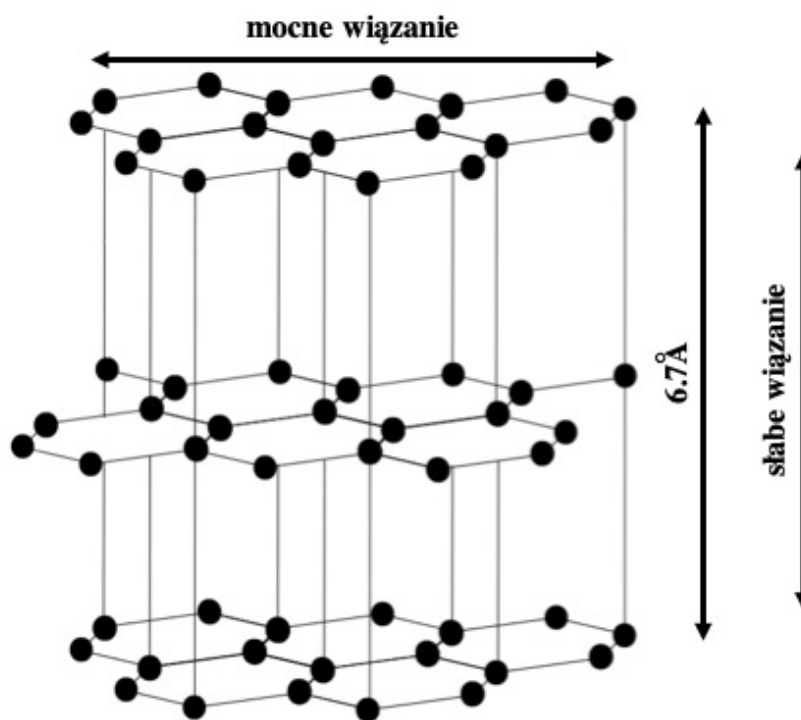
Maksymalna temperatura pracy powłok samosmarujących zależy od warunków pracy (wilgotność, atmosfera, natężenie przepływu powietrza), mikrostruktury (struktura krystaliczna, wielkość krystalitów, gęstość), chropowatość oraz od oczekiwanych właściwości tribologicznych i od postawionych wymagań dotyczących trwałości. Maksymalna temperatura pracy uwarunkowana jest również szybkością utleniania powłoki w atmosferze zawierającej tlen oraz szybkości dysocjacji termicznej w środowisku gazu obojętnego lub próżni. Dla słabo zagęszczonego dwusiarczku molibdenu  $\text{MoS}_2$  o wielkości ziaren ok  $1\mu\text{m}$ , przy umiarkowanym natężeniu przepływu powietrza, maksymalna temperatura pracy wynosi około  $400^\circ\text{C}$ . Natomiast przy sześciokrotnym wzroście natężenia przepływu powietrza około 50%  $\text{MoS}_2$  ulega utlenieniu do  $\text{MoO}_3$  co wpływa na spadek temperatury stosowania do  $300^\circ\text{C}$  [12]. Kohli wraz z Prakash [13] badali wpływ temperatury na właściwości tribologiczne dwusiarczku molibdenu. Podczas badania zwiększali temperaturę od temperatury pokojowej do  $350^\circ\text{C}$ . Współczynnik tarcia zmniejszył się wraz z temperaturą i osiągnął najmniejszą wartość przy  $100^\circ\text{C}$ , następnie był na stałym poziomie i w około  $150^\circ\text{C}$  autorzy zaobserwowali zwiększenie tej właściwości (Rys. 2.2) [13].



Rys. 2.2. Wpływ temperatury na współczynnik tarcia powłoki składającej się z dwusiarczku molibdenu  $\text{MoS}_2$  [13]

Lubrykanty na bazie węgla przyciągnęły znaczną uwagę naukowców jako smar stały ze względu na bardzo dobre właściwości takie jak: wysoką twardość, wysoki moduł Younga oraz pożądane właściwości powierzchni. Do materiałów samosmarujących na bazie węgla zalicza się: węgiel amorficzny, grafit oraz powłoki DLC.

Grafit jest alotropową odmianą węgla, charakteryzującą się lamelarną strukturą krystaliczną (Rys. 2.3). Cechą charakterystyczną grafitu jest to, że posiada wysoki stosunek  $c/a$ , gdzie  $c=6,70 \text{ \AA}$  natomiast  $a=2,46 \text{ \AA}$  [14]. Atomy węgla w płaszczyznach podstawowych są utrzymywane silnymi wiązaniami kowalencyjnymi, podczas gdy same płaszczyzny podstawowe są utrzymywane przez słabe siły Van der Waalsa, co powoduje, że grafit w tym kierunku charakteryzuje się bardzo małą wytrzymałością. Na tej podstawie zauważono, że pod wpływem siły ścinającej płaszczyzny podstawowe ślizgają się po sobie, co powoduje, że grafit może być dobrym materiałem smarującym.



Rys. 2.3. Lamelarna struktura krystaliczna grafitu

Z punktu widzenia właściwości tribologicznych grafit jest słabym smarem stałym. Natomiast w kontakcie z wilgocią, która ułatwia ścinanie kolejnych płaszczyzn grafitu (Rys. 2.3), uzyskuje dobre właściwości samosmarujące. Dlatego też, wpływ temperatury na właściwości tribologiczne grafitu nie zależy tylko od jego stopnia utleniania, ale również od utraty wilgoci w podwyższonych temperaturach. Grafit w czystej postaci

stopniowo traci swoje właściwości smarujące w temperaturze powyżej 100°C. Maksymalna temperatura, w której można stosować grafit jako smar stały zależy od warunków pracy oraz techniki, za pomocą której wytworzono powłokę zawierającą grafit. Stwierdzono, że współczynnik tarcia grafitu poniżej 100°C jest równy 0,1, natomiast od 100°C do 450°C jest równy 0,4 ze względu na desorpcję wody. Powyżej 425°C grafit oddziałuje z produktami utleniania podłoża i jego współczynnik tarcia jest równy 0,2. Peterson ze współpracownikami zbadał wpływ temperatury na współczynnik tarcia grafitu i stwierdził, że maksymalna temperatura pracy grafitu wynosi około 450°C i powyżej tej temperatury grafit ulega utlenianiu w znacznym tempie [15].

Powłoki zawierające amorficzny węgiel zapewniają dobre właściwości smarujące w próżni oraz w atmosferze obojętnej z powodu obecności wodoru. Jednakże wzrost temperatury może prowadzić do desorpcji wodoru oraz utleniania węgla co wpływa na degradację właściwości smarujących. Memming z zespołem [16] stwierdzili, że współczynnik tarcia powłok zawierających węgiel w postaci amorficznej, wytworzonej metodą PACVD, był równy 0,02 przy wilgotności mniejszej niż 1%. Niska wartość współczynnika tarcia była również utrzymana w warunkach ultrawysokiej próżni. Natomiast, utrata wodoru poprzez wyżarzanie cienkich filmów DLC powyżej 550°C prowadzi do wzrostu współczynnika tarcia do 0,68 w warunkach ultrawysokiej próżni i w atmosferze azotu, co wskazuje, że obecność wodoru jest konieczna do otrzymania niskich wartości współczynnika tarcia. Również w swojej pracy Weissmantel stwierdził, że współczynnik tarcia powłok DLC powyżej 400°C wzrasta ze względu na utratę wodoru [17]. Autorzy w pracy [18] stwierdzili, że współczynnik tarcia w warunkach próżni wynosił 0,005.

Powłoki polimerowe mogą być nakładane różnymi technikami, takimi jak: klejenie, osadzanie próżniowe, metody elektrochemiczne oraz odlewanie ciśnieniowe. Powłoki takie charakteryzują się niskimi wartościami współczynnika tarcia, umiarkowaną odpornością na zużycie przez tarcie, niską gęstością oraz dobrą odpornością na korozję [19]. Najczęściej stosowanymi polimerowymi smarami stałymi są poli(tetrafluoroetylen) – PTFE oraz poliimidy – PI [20]. PTFE charakteryzuje się wysoką temperaturą topnienia równą około 325°C, jest chemicznie obojętny oraz wykazuje niskie wartości współczynnika tarcia. W pracy [21] Gresham wskazuje, że PTFE zachowuje dobrą stabilność termiczną, dobre właściwości mechaniczne i dobre właściwości smarne aż do 260°C. Fusaro w pracy [22] zbadał właściwości tribologiczne poliimidu i stwierdził, że

utrzymuje on swoje dobre właściwości z punktu widzenia smarowania materiału do temperatury 350°C w powietrzu.

### **2.3. Wysokotemperaturowe smary stałe (powyżej 500°C)**

Wysokotemperaturowe smary stałe zapewniają bardzo dobre smarowanie materiałów w wysokich temperaturach. Jednak bardzo często tracą swoje dobre właściwości w temperaturach niższych, dlatego bardzo istotne przy projektowaniu danego materiału samosmarującego lub warstwy samosmarującej jest określenie dokładnych warunków pracy, ponieważ stosując wysokotemperaturowy lubrykant w niskich temperaturach można nie zapewnić prawidłowego działania elementu. Do tej grupy lubrykantów zaliczamy: tlenki, fluorki oraz sole. Czasem stosuje się kombinacje materiałów z wyżej wymienionych grup.

Degradacja niskotemperaturowych lubrykantów stałych w wysokich temperaturach zachodzi ze względu na ich utlenianie, co prowadzi do wytworzenia tlenków, które nie mają tak dobrych właściwości tribologicznych. W przypadku tlenków proces utleniania nie ma wpływu na te właściwości, dlatego z powodzeniem mogą być stosowane w wysokich temperaturach. Jedną z najważniejszych właściwości tlenków, która charakteryzuje ich właściwości tribologiczne jest wytrzymałość na ścinanie. Wzrost temperatury powierzchni powoduje znaczny spadek wytrzymałości na ścinanie tlenków, a co za tym idzie zmniejsza się współczynnik tarcia tlenków. Dlatego poszukiwania tlenków do zastosowań na smary stałe ograniczyły się do tlenków miękkich, tzn. takich, które charakteryzują się małą wytrzymałością na ścinanie. Jednym z przykładów tlenków metali używanych jako smar stały, jest tlenek ołowiu, PbO. Jego temperatura pracy mieści się w granicach od temperatury pokojowej, aż do 650°C, natomiast osiąga swoje najlepsze właściwości w temperaturze powyżej 500°C [23]. Kolejnym tlenkiem, który ma dobre właściwości smarujące jest B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Jego współczynnik tarcia wynosi 0,15 do 0,3 w zakresie temperatury 550°C – 727°C [24].

Badania wykazały, że fluorki z grup I, II, takie jak fluorek wapnia (CaF<sub>2</sub>) oraz baru (BaF<sub>2</sub>) oraz fluorki metali ziem rzadkich, mają bardzo dobre właściwości smarujące, szczególnie w wysokiej temperaturze [25–28]. W pracy [29] zbadano właściwości powłoki wykonanej ze stopionego fluorku wapnia oraz baru o grubości ok. 10–20 μm, która zapewniała dobre smarowanie od 500°C do 950°C. Spośród grupy fluorków na bazie metali ziem rzadkich najlepszymi lubrykantami są fluorek ceru CeF<sub>3</sub> oraz fluorek lantanu LaF<sub>3</sub>. Współczynnik tarcia tych lubrykantów podczas współpracy ze stopami niklu

w powietrzu, od temperatury pokojowej do 500°C, wynosi od 0,3 do 0,4. Natomiast powyżej tej temperatury spada do około 0,2 [30]. Pozytywny wpływ na obniżenie wartości współczynnika tarcia ma również stosowanie równocześnie dwóch fluorków, CaF<sub>2</sub> oraz BaF<sub>2</sub> [31, 32].

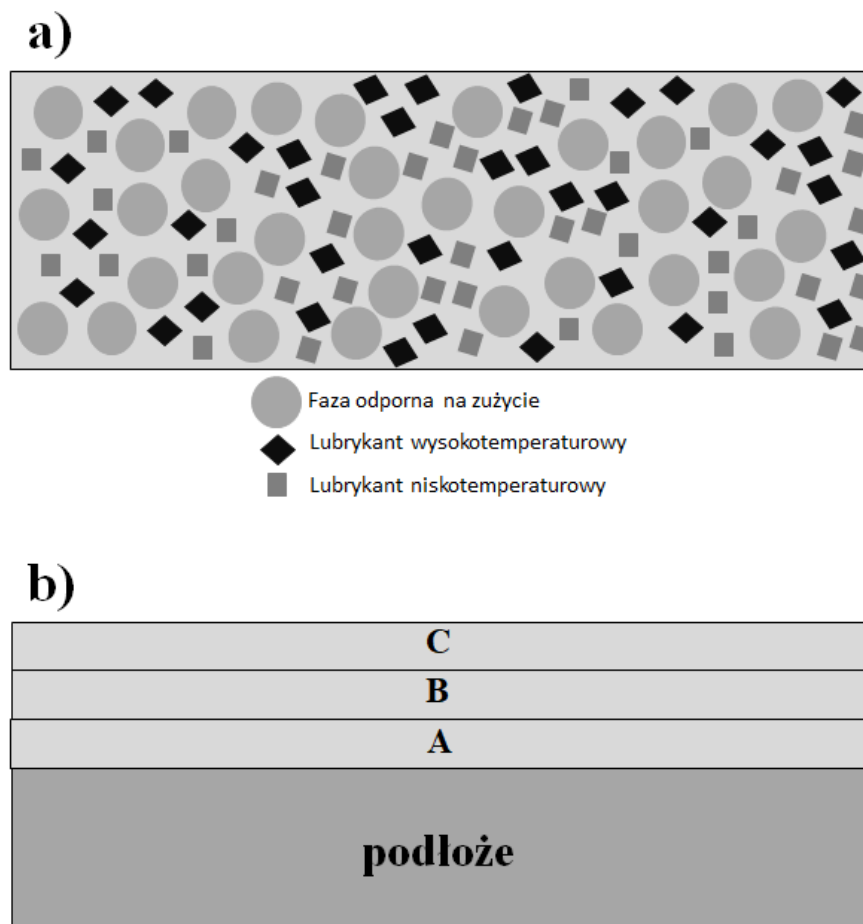
Kolejną grupą lubrykantów stałych są sole, do których zaliczamy, np. CaSO<sub>4</sub>, BaSO<sub>4</sub> oraz SrSO<sub>4</sub>. W pracy [33, 34] użyto wymienione wyżej lubrykanty do wytworzenia powłok metodą impulsowego osadzania laserowego, które charakteryzowały się współczynnikiem tarcia równym 0,15 w temperaturze 600°C. CoMoO<sub>4</sub> oraz CoWO<sub>4</sub> charakteryzują się wysokimi wartościami współczynnika tarcia w niskich temperaturach, podczas gdy w temperaturze równej 600°C – 800°C wartość ta równa jest od 0,20 do 0,25 [35]. Zabinski wraz z grupą [36] wykazali, że cienka warstwa filmu, wytworzonego za pomocą laserowego osadzania impulsowego, składającego się z krystalicznego PbMoO<sub>4</sub> ma wartość współczynnika tarcia równą 0,35 w temperaturze 700°C. Natomiast w temperaturze pokojowej zużycie powłoki znacznie wzrasta i uszkodzenie filmu zachodzi bardzo szybko. W pracy [37] wykazano, że ZnWO<sub>4</sub> charakteryzuje się właściwościami smarującymi powyżej 600°C.

### 3. Możliwości zwiększenia zakresu temperatury roboczej dla powłok samosmarujących

Dążenie do opracowania samosmarujących powłok, które będą mogły pracować w szerokim zakresie temperatury przyciąga coraz większą uwagę naukowców. Do tej pory opracowano przynajmniej trzy opisane poniżej podejścia, mające na celu zwiększenie zakresu temperaturowego.

#### 3.1. Tribologiczne powłoki hybrydowe

Powłoki hybrydowe składają się z zarówno lubrykantów niskotemperaturowych jak i tych wysokotemperaturowych połączonych w jeden materiał kompozytowy (Rys. 3.1a) lub w strukturę warstwową (rys. 3.1b).



Rys. 3.1. Przykłady powłok hybrydowych

W pracach [38-43] wytworzono, z wykorzystaniem natryskiwania plazmowego, następujące kompozytowe powłoki warstwowe: węgiel chromu/Ag/BaF<sub>2</sub>-CaF<sub>2</sub>. W tej powłoce jako materiały smarujące można wyróżnić Ag, które zapewnia dobre smarowanie w niskich temperaturach a ich współczynnik tarcia w temperaturze pokojowej wynosi 0,2.



Natomiast mieszanina eutektyczna  $\text{BaF}_2\text{-CaF}_2$  zapewnia efektywne smarowanie i zmniejsza wartości współczynnika tarcia w temperaturach podwyższonych, poprzez wytworzenie cienkiej warstwy tribofilmu na powierzchni kompozytu.

### **3.2. Adaptacyjne powłoki tribologiczne**

Adaptacyjne powłoki tribologiczne zostały zaprojektowane, żeby zapewniać znakomite właściwości samosmarujące nie tylko przez obecność poszczególnych składników w danej powłoce, ale również przez obecność produktów reakcji chemicznych i fizycznych, które są wywołane warunkami i środowiskiem pracy [44, 45]. Przykładem takiej powłoki adaptacyjnej jest ta złożona z tlenku oraz dichalogenku, np.  $\text{PbO/MoS}_2$  [45],  $\text{ZnO/WS}_2$  [46]. Powłoki te zapewniają efekt smarowania w szerokim zakresie temperatury, łącząc dobre właściwości dichalogenków w niskich temperaturach, tlenków w temperaturach podwyższonych oraz produktów reakcji  $\text{PbMoO}_4$  i  $\text{ZnWO}_4$  w wysokiej temperaturze. Innymi przykładami powłok adaptacyjnych są, np.  $\text{WC/DLC/WS}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{/DLC/Au/MoS}_2$  oraz  $\text{Mo}_2\text{N/MoS}_2\text{/Ag}$ .

### **3.3. Stałe powłoki smarne o ograniczonej szybkości dyfuzji**

W pracach [47–49] stwierdzono, że powłoki kompozytowe zawierające srebro charakteryzują się niskimi wartościami współczynnika tarcia z powodu dyfuzji srebra na powierzchnię materiału. Jednakże efekt smarowania powłoki zostanie przerwany, w momencie, gdy zasoby lubrykanta zostaną utracone. Dlatego też okres przydatności powłoki w bardzo dużym stopniu zależy od szybkości dyfuzji srebra. Z tego powodu istotną sprawą jest kontrolowanie szybkości uwalniania cząstek lubrykanta na powierzchni materiału szczególnie w podwyższonych temperaturach, w których aktywowany jest ich transport. Może odbywać się to przez zastosowanie warstwy barierowej, której zadaniem jest zamknięcie smaru stałego w matrycy, co zapobiega jego wyczerpaniu i wpływa na wydłużenie żywotności powłoki. Przykładem takiej warstwy barierowej jest warstwa  $\text{CrN}$ , która redukuje szybkość dyfuzji srebra a przez to wydłuża żywotność powłoki i efektywność smarowania [50]. Zastosowanie warstwy barierowej powoduje również obniżenie wskaźników zużycia o około trzy razy. Możliwość kontroli szybkości dyfuzji lubrykantów jest ograniczona do powłok zawierających metale miękkie, jak również muszą być spełnione dwa niezbędne wymagania: smar stały nie może mieszać się z warstwą barierową, jak również musi ona charakteryzować się gęstą strukturą.

## **4. Materiały samosmarujące**

### **4.1. Warstwy samosmarujące na bazie fluorków wapnia oraz baru**

W pracy [51] zbadano właściwości tribologiczne powłok NiCrAlTi/TiC modyfikowanych dodatkiem fluorku wapnia wytworzonych na stopie Ti<sub>6</sub>Al<sub>4</sub>V. Stwierdzono, że dodatek CaF<sub>2</sub> zmniejszył zużycie stopu w wysokich temperaturach oraz wpłynął na zmniejszenie porowatości warstwy otrzymanej metodą laser cladding. Dodatek lubrykanta nieznacznie obniżył twardość powłoki NiCrAlTi/TiC.

Metodą natryskiwania plazmowego wytworzono powłoki WC-Co-Cu-BaF<sub>2</sub>/CaF<sub>2</sub>, które charakteryzowały się większą odpornością na zużycie przez tarcie oraz niską wartością współczynnika tarcia w porównaniu do powłoki bez dodatku lubrykantów. Dodatek fluorków również wpłynął na zmniejszenie porowatości kompozytowej powłoki [52].

Yan i współpracownicy [53] w swojej pracy wykazali, że wytworzenie powłok Co/TiC/CaF<sub>2</sub> na miedzi powoduje zmniejszenie współczynnika tarcia wraz ze zwiększającą się drogą tarcia. Zaobserwowali również, że powłoki z dodatkiem CaF<sub>2</sub> charakteryzowały się mniejszą porowatością oraz brakiem pęknięć.

W pracy [54] autorzy wytworzyli powłoki metodą natryskiwania cieplnego. Powłoki składały się z brązu cynowego do którego dodano 0, 10 20 lub 30% fluorku wapnia, którego gęstość wynosi 3,18g/cm<sup>3</sup>, temperatura topnienia 1633K oraz temperatura wrzenia – 2724K. Stwierdzono mniejsze zużycie powłok wraz ze zwiększającą się zawartością CaF<sub>2</sub>.

W pracy [55] modyfikowano stopy Ni poprzez wytworzenie warstwy grafit/CaF<sub>2</sub>/TiC metodą natryskiwania plazmowego. Warstwa ta zwiększała odporność na zużycie materiału podłoża oraz zmniejszyła również współczynnik tarcia. Jednakże dodatek fluorku wapnia spowodował obniżenie twardości wytworzonej warstwy.

W pracy [56] wytworzono powłokę Ni-Cr/TiB<sub>2</sub> z dodatkiem CaF<sub>2</sub> metodą laserowego stopowania na miedzi. Zaobserwowano, że obecność CaF<sub>2</sub> zwiększa płynność jeziora podczas przetapiania. Ze względu na strukturę krystaliczną fluorku wapnia charakteryzuje się on niską wytrzymałością na ścinanie, przez co powłoki z dodatkiem tego materiału charakteryzują się niższą wartością współczynnika tarcia oraz wyższą odpornością na ścieranie. Po procesie badania odporności na zużycie przez tarcie, powierzchnia próbek była gładka, autorzy nie zaobserwowali pęknięć.

Metodą laserowego stopowania wytworzono również powłoki kompozytowe Ni–Cr–C–CaF<sub>2</sub> na stopie TiAl [57]. Autorzy stwierdzili, że obecność fluorku wapnia zapobiega adhezji jak również umożliwia zajście odpowiednich reakcji tribochemicznych, które powodują zwiększenie odporności na zużycie przez tarcie.

Autorzy w pracy [58] wytworzyli samosmarujące powłoki metodą natryskiwania naddźwiękowego HVOF. Powłoka na bazie WS<sub>2</sub> z odpowiednim dodatkiem CaF<sub>2</sub> została wytworzona na niklu. Autorzy zbadali współczynnik tarcia powłok zarówno w temperaturze pokojowej jak i podwyższonej równej 400°C. Stwierdzono, że podczas ogrzewania fluorku wapnia przechodzi transformacje, tworząc ciągliwą fazę o stosunkowo niskiej wytrzymałości na ścinanie, co zapewnia dobre rozsmarowanie CaF<sub>2</sub> na powierzchni materiału. Zaobserwowano również, że próbka z dodatkiem CaF<sub>2</sub> wykazywała większy ubytek masy podczas badania odporności na zużycie przez tarcie w temperaturze pokojowej niż podwyższonej.

W pracy [59] metodą napawania laserowego wytworzono powłoki kompozytowe CaF<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Autorzy nie stwierdzili rozkładu fluorku pod wpływem wysokiej temperatury procesu ze względu na wysoką stabilność termiczną tego materiału. Podczas procesu napawania laserowego cząstki fluorku wapnia nie mieszały się z tlenkiem aluminium Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, co potwierdza wysoką stabilność chemiczną CaF<sub>2</sub>. Dodatek fluorku wapnia wpłynął na obniżenie współczynnika tarcia i zwiększenie odporności na zużycie przez tarcie. Efekt ten był szczególnie widoczny w temperaturze około 600°C, ponieważ CaF<sub>2</sub> ulega przemianie z fazy kruchej w plastyczną o niskiej wytrzymałości na ścinanie.

W pracy [60] autorzy zastosowali jako smar stały eutektykę BaF<sub>2</sub>/CaF<sub>2</sub>, w celu poprawy odporności na zużycie przez tarcie. Eutektyka została przygotowana w stosunku wagowym 62:38, następnie stopiono przygotowaną mieszaninę proszku w tyglu grafitowym w temperaturze 1100°C w atmosferze wodoru przez 2 godziny. Następnie przygotowana mieszanina została zmielona tak aby uzyskać wielkość cząstek zbliżoną do 10µm.

W pracy [61] zaprezentowano wyniki badań dotyczące powłoki Ni60A z dodatkiem lub bez dodatku WS<sub>2</sub>/CaF<sub>2</sub> wytworzonej metodą naddźwiękowego natryskiwania płomieniowego. Właściwości tribologiczne badano w temperaturze pokojowej oraz podwyższonej równej 500°C. Zaobserwowano, że wartości współczynnika tarcia w temperaturze pokojowej były niższe niż w 500°C. Było to spowodowane tym, że w temperaturze pokojowej za smarowanie odpowiadał WS<sub>2</sub>, który należy do lubrykantów średnotemperaturowych. Natomiast podwyższając temperaturę WS<sub>2</sub> nie miał już tak

dużego udziału w tworzeniu tribofilmu, a fluorek wapnia nie uległ jeszcze całkowitej przemianie ze stanu kruchego w stan plastyczny. Spowodowało to, że wartości współczynnika tarcia wytworzonych powłok były wyższe w temperaturze podwyższonej, niż w pokojowej. Twardość powłoki Ni60A była wyższa niż powłoki z dodatkami lubrykantów stałych.

Lou i współpracownicy [62] wytworzyli samosmarujące powłoki zawierające NiCr/Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub> (90% wag.) oraz CaF<sub>2</sub> (10% wag.) na stopie tytanu Ti6Al4V metodą stopowania laserowego. Obecność fluorku wapnia w warstwie stopowanej laserowo potwierdziła analiza XRD, co oznacza, że charakteryzuje się on wysoką obojętnością chemiczną, przez co nie wchodzi w reakcje z innymi składnikami. Ze względu na powstający na powierzchni tribofilm, próbka z dodatkiem CaF<sub>2</sub>, charakteryzuje się większą odpornością na zużycie przez tarcie, tzn. ma mniejszy współczynnik tarcia oraz wskaźnik zużycia.

Autorzy w pracy [63] zastosowali ten sam kompozyt do wytworzenia powłoki metodą natryskiwania plazmowego na podłożu ze stali austenicznej 304. Jedną z powłok charakteryzowała się nanometryczną wielkością ziaren. Autorzy porównali właściwości takie jak porowatość, mikrotwardość oraz współczynnik tarcia, które były lepsze dla powłoki z nanostrukturą. Gorsze właściwości tribologiczne powłoki bez nanostruktury wiążą się z większą jej porowatością.

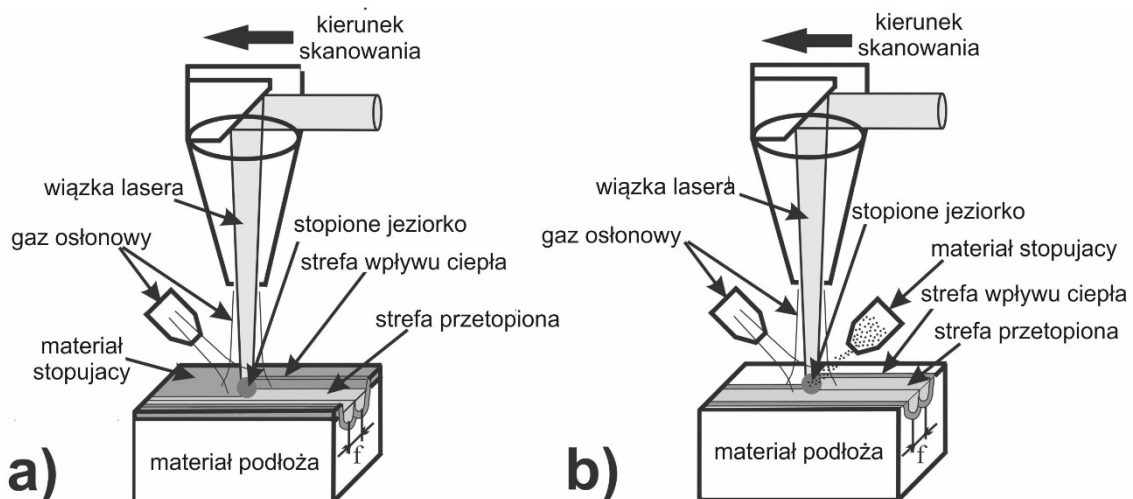
Również na stali austenicznej 304 autorzy w pracy [64] wytworzyli trzy typy powłok: Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CaF<sub>2</sub>-Ag<sub>2</sub>O oraz Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub>-CaF<sub>2</sub>. Największą twardością, równą 1277÷1431 HV, charakteryzowała się powłoka zawierająca Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Natomiast dodatek lubrykantów stałych spowodował znaczne obniżenie mikrotwardości do 217÷251 HV dla powłoki Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CaF<sub>2</sub>-Ag<sub>2</sub>O. Dla powłoki zawierającej Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub>-CaF<sub>2</sub> twardość była najniższa i wynosiła 146÷197 HV. Badania tribologiczne prowadzono w temperaturze dochodzącej do 800°C. Najlepszymi właściwościami tribologicznymi charakteryzowała się próbka zawierająca w swoim składzie fluorek wapnia oraz tlenek srebra. Wynikało to z faktu, że fluorek wapnia ulegał plastycznej deformacji w podwyższonej temperaturze, co wpływało na tworzenie się tribofilmu obniżającego współczynnik tarcia.

Guangyong i współpracownicy [65] wytworzyli powłokę niklu na cząstkach proszku fluorku wapnia i zbadali jego wpływ na właściwości narzędzia skrawającego  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/(W,Ti)C. Wytworzono spieki z 10% dodatkiem powlekanego fluorku wapnia oraz niepowlekanego, metodą spiekania na gorąco w temperaturze 1550°C pod ciśnieniem 25 MPa. Modyfikacja fluorku wapnia nikiem spowodowała obniżenie wartości

współczynnika tarcia dla dwóch szybkości skrawania (80 oraz 170 m/min). Pokrycie cząstek lubrykanta niklem wpłynęło na zwiększenie trwałości narzędzia poprzez mniejsze zużycie powierzchni przyłożenia.

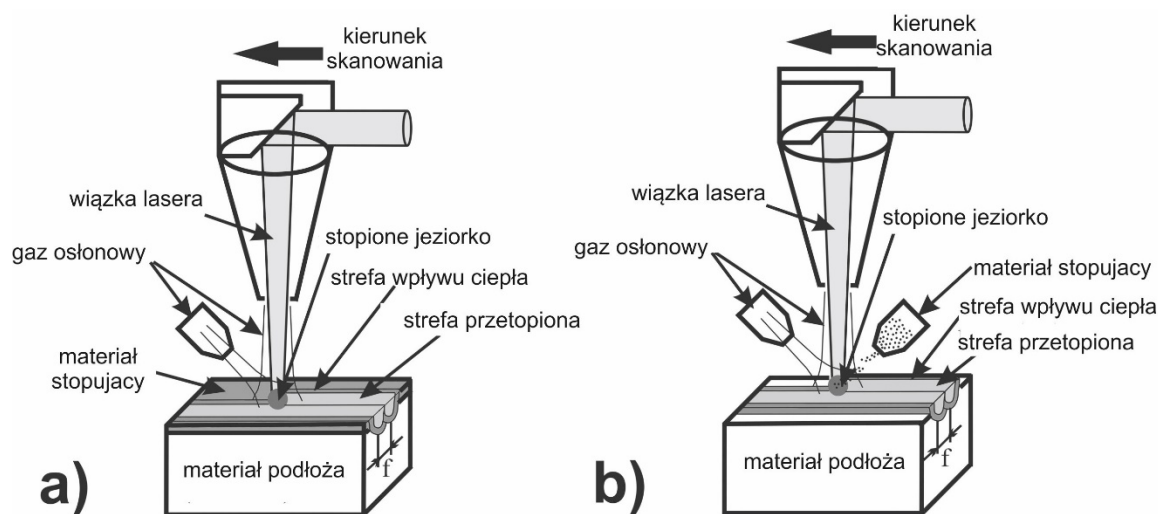
W pracy [66] autorzy zbadali wpływ dodatku Mo oraz  $\text{CaF}_2$  na właściwości kompozytu SiC. Wytworzyli kompozyty z różną zawartością lubrykantów i stwierdzili, że najlepszymi właściwościami tribologicznymi charakteryzuje się kompozyt zawierający 20% Mo oraz 30%  $\text{CaF}_2$ . Na powierzchni autorzy stwierdzili obecność tribofilmu, dzięki któremu wartość współczynnika tarcia zmniejszyła się do 0,17.

Głównymi metodami wytwarzania warstw samosmarujących, na bazie fluorków wapnia oraz baru, są metody stopowania oraz napawania laserowego. Na rysunku 4.1 przedstawiono schemat procesu laserowego stopowania. Proces ten polega na jednoczesnym stopieniu i wymieszaniu materiału stopowanego (rdzeń) i stopującego. W ciekłym jeziorku dochodzi do intensywnego wymieszania się materiałów, ze względu na ruchy konwekcyjne i grawitacyjne oraz ciśnienie wywołane przez wiązkę lasera. Wyróżnia się dwie metody stopowania laserowego w zależności od sposobu w jaki wprowadza się dodatek stopowy. Jedną z metod jest przetapianie (rys. 4.1a), które jest procesem składającym się z dwóch etapów. Pierwszy z nich polega na naniesieniu na podłoże materiału stopującego o określonym składzie chemicznym. Natomiast drugi etap związany jest z przetopieniem materiału podłoża z uprzednio nałożoną warstwą materiału stopującego. Drugą metodą stopowania laserowego jest wtapianie (rys. 4.1b). Jest to proces jednostopniowy, w którym w obszar działania wiązki lasera wprowadzany jest materiał stopujący, najczęściej w postaci proszku lub pasty. W wyniku laserowego stopowania otrzymana warstwa wierzchnia charakteryzuje się innymi właściwościami niż rdzeń i materiał stopujący.



Rys. 4.1. Schemat metody laserowego stopowania: a) przetapianie, b) wtapianie [67]

Na rysunku 4.2 przedstawiono schemat procesu napawania laserowego, które polega na stopieniu warstwy materiału napawanego o dużej grubości oraz nadtopieniu cienkiej warstwy materiału rdzenia. Celem tego procesu jest przetopienie materiału napawanego w celu zwiększania odporności na korozję oraz ścieranie. W przypadku napawania laserowego materiał dodatkowy można nanosić na podłoże, podobnie jak w przypadku laserowego stopowania, przed obróbką laserową (rys. 4.2a) oraz w czasie trwania obróbki laserowej (rys. 4.2b). [68, 69]



Rys. 4.2. Schemat metody laserowego napawania: a) proces dwustopniowy, b) proces jednostopniowy [67]

Istotną różnicą pomiędzy metodami stopowania i napawania laserowego jest otrzymanie różnych warstw powierzchniowych. Metodą napawania laserowego wytwarza się powłoki, które zgodnie z definicją zostają utworzone z materiału innego niż rdzeń (lub z jego niewielkim udziałem), zawsze są nanoszone na rdzeń, na którym zawsze istnieje warstwa wierzchnia lub powstaje samorzutnie w wyniku działania otoczenia i posiada własną warstwę wierzchnią (zwykle słabo wykształconą). Z reguły powłoka nie dziedziczy właściwości materiału [68]. Natomiast proces laserowego stopowania pozwala na wytworzenie technologicznych warstw wierzchnich, które według definicji „zostają wytworzone z materiału rodzimego, czyli rdzenia (lub z jego przeważającym udziałem) w wyniku operacji obróbkowych i działania otoczenia; warstwę tę traktuje się odpowiednio jako warstwę wierzchnią rdzenia lub warstwę wierzchnią powłoki; warstwa wierzchnia w pewnym sensie dziedziczy właściwości rodzimego materiału (rdzenia) lub powłoki. Warstwa wierzchnia rdzenia stanowi inny strukturalnie niż rdzeń materiał i występuje we wszystkich zagadnieniach areologicznych; warstwę wierzchnią powłoki wyróżnia się rzadko [69].

## **4.2. Materiały samosmarujące wytwarzane metodami metalurgii proszków**

Głównymi metodami stosowanymi do wytwarzania materiałów samosmarujących są prasowanie na zimno z późniejszym spiekaniem, zagęszczanie na zimno z prasowaniem na gorąco lub samo prasowanie na gorąco, spiekanie mikrofalowe i pulsacyjne oraz spiekanie plazmowe.

Zuomin wraz z zespołem [70] zbadali wpływ dodatków TiC, CaF<sub>2</sub> oraz MnS na właściwości tribologiczne spiekanych stali szybko tnących. Stwierdzono, że dodatek TiC wpływa na najmniejsze zużywanie się narzędzi. Natomiast CaF<sub>2</sub> nie reaguje z innymi składnikami materiału w podwyższonych temperaturach, ze względu na swoją dużą stabilność chemiczną.

Deng ze współpracownikami [71–74] badali wpływ 5%, 10% oraz 15% dodatku fluorku wapnia na właściwości kompozytu Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/TiC. Autorzy stwierdzili, że obecność CaF<sub>2</sub> powoduje zmniejszenie wytrzymałości na zginanie, twardości oraz odporności na pękanie. Stwierdzono, że współczynnik tarcia kompozytu zmniejszał się wraz ze zwiększającą się ilością fluorku wapnia. Szybkość zużycia zmniejsza się do 10% zawartości dodatku, natomiast powyżej tej wartości gwałtownie wzrasta. Autorzy analizowali także stan powierzchni po procesie badania odporności na zużycie przez tarcie. Na próbkach, w których nie było cząstek lubrykanta stałego zaobserwowano typowe oznaki zużycia ściernego. Natomiast gdy w próbkach obecny był lubrykant powierzchnia była gładka, bez wyżłobień czy rys.

Autorzy w pracy [75] zbadali wytrzymałość materiału narzędzia podczas obróbki skrawaniem hartowanej stali. Narzędzia z dodatkiem oraz bez dodatku fluorku wapnia produkowane były metodą metalurgii proszków. Podczas obróbki narzędzi, w którym był obecny dodatek CaF<sub>2</sub> zaobserwowano krater na powierzchni natarcia. Natomiast w przypadku narzędzia bez dodatku CaF<sub>2</sub> zaobserwowano poważne zużycie narzędzia, tzn. ostrze oraz krawędzie zostały zniszczone. Podczas badania rejestrowano wartości współczynnika tarcia, który zmniejszał się wraz ze zwiększającą się szybkością skrawania dla narzędzia wykonanego z Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/TiC/CaF<sub>2</sub>.

Metalurgia proszków została również użyta do wytworzenia kompozytu na bazie miedzi, w którym cząstki CaF<sub>2</sub> były równomiernie rozmieszczone w osnowie. Na próbkach podczas procesu tarcia powstała cienka warstwa tribofilmu, która zapewniła dobre smarowanie próbki [76].

W pracy [77] autorzy stwierdzili, że obecność cząstek fluorku wapnia w kompozytowym materiale narzędziowym,  $\text{Al}_2\text{O}_3/(\text{W},\text{Ti})\text{C}$ , obniża właściwości mechaniczne. Natomiast dodatek ten wpływa na zmniejszenie zużycia powierzchni przyłożenia narzędzia.

Przykładem tribologicznej powłoki hybrydowej jest powłoka opracowana przez autorów w pracach [78, 79]. Dzięki metodzie impulsowego spiekania plazmowego wytworzyli kompozyt  $\text{ZrO}_2/\text{Y}_2\text{O}_3$  z dodatkiem lubrykantów średnio oraz wysokotemperaturowych, odpowiednio Au lub Ag oraz  $\text{CaF}_2$ . Dodatki lubrykantów obniżyły twardość kompozytu oraz zmniejszyły jego gęstość. Podczas tarcia w niskiej temperaturze z matrycy uwalniały się cząstki Au lub Ag tworząc cienki film na powierzchni. Jednakże powyżej  $500^\circ\text{C}$  na powierzchni zaczęły wydzielać się cząstki fluorku wapnia, co wzbogaciło wcześniej wytworzony tribofilmu i spowodowało zmniejszenie wartości współczynnika tarcia oraz zwiększenie odporności na zużycie przez tarcie.

W pracy [80, 81] autorzy wytworzyli kompozyty samosmarujące, metodą spiekania plazmowego, składające się z osnowy  $\text{ZrO}_2/\text{Y}_2\text{O}_3$  wraz z dodatkami lubrykantów:  $\text{BaF}_2$ ,  $\text{CaF}_2$ , Ag,  $\text{Ag}_2\text{O}$ ,  $\text{Cu}_2\text{O}$ ,  $\text{BaCrO}_4$ ,  $\text{BaSO}_4$ ,  $\text{SrSO}_4$  oraz  $\text{CaSiO}_3$ . Autorzy porównali właściwości kompozytów, takie jak twardość, gęstość oraz wartości współczynnika tarcia w podwyższonej temperaturze. Dodatek lubrykantów stałych spowodował obniżenie twardości materiału wyjściowego oraz zmniejszenie gęstości.

Oprócz wspomnianych wyżej tribologicznych powłok hybrydowych autorzy w pracy [81] wytworzyli materiał hybrydowy zawierający dwa lubrykanty z różnych grup, tzn. grafit oraz fluorek wapnia. Zastosowanie takiej kombinacji smarów stałych związane jest z tym, że grafit wpływa na obniżenie współczynnika tarcia do temperatury około  $400^\circ\text{C}$ , natomiast później nie jest już tak efektywny i wielkość ta wzrasta. Wprowadzając do kompozytu odpowiednią ilość fluorku wapnia, uzyskano obniżenie współczynnika tarcia w temperaturze powyżej  $600^\circ\text{C}$ .

Muthuraja i współpracownicy [82] zbadali wpływ dodatku fluorku wapnia na wytrzymałość na zginanie kompozytu WC/Co. Największą wartość wytrzymałości na zginanie otrzymano dla kompozytu, do którego dodano 5%  $\text{CaF}_2$ , wyższą niż dla stopu bez dodatku fluorku.

Xiaoliang i współpracownicy [83] zbadali wpływ dodatku mieszaniny eutektycznej  $\text{BaF}_2/\text{CaF}_2$  na właściwości mechaniczne kompozytu TiAl. Oprócz mieszaniny eutektycznej do kompozytów dodano Ag oraz  $\text{Ti}_3\text{SiC}_2$ . Dodatki te, zapewniają dobre właściwości



tribologiczne w szerokim zakresie temperatury. W niskich temperaturach, ze względu na dyfuzję Ag, na powierzchni materiału tworzy się cienka warstwa filmu. Natomiast w wysokich temperaturach eutektyka  $BaF_2/CaF_2$  zmienia się z fazy kruchej w plastyczną co znacznie poprawia odporność na zużycie przez tarcie. W wysokiej temperaturze  $Ti_3SiC_2$  ulega utlenianiu co również zabezpiecza powierzchnię przed zużyciem.

Zhen i współpracownicy [84] przeprowadzili modyfikację stopu na bazie niklu poprzez wprowadzenie mieszaniny lubrykantów stałych w postaci: eutektyki  $BaF_2/CaF_2$  oraz Ag. W kompozytach zawartość eutektyki  $BaF_2/CaF_2$  była różna i wynosiła 5%, 10% oraz 15%. Autorzy stwierdzili, że wraz ze zwiększającym się dodatkiem eutektyki zmniejsza się gęstość kompozytu oraz jego twardość i wytrzymałość na ściskanie. Odporność na ścieranie autorzy zbadali od temperatury pokojowej do 900°C. Wartości współczynnika tarcia zmniejszały się dla wszystkich kompozytów wraz ze zwiększającą się temperaturą. Zaobserwowano jedynie wzrost wartości wskaźnika zużycia dla próbek badanych w 600°C. Wykonana spektroskopia Ramana potwierdziła obecność na powierzchni próbek następujących związków chemicznych:  $Ag_2MoO_4$ ,  $BaTiO_3$ ,  $MoO_3$ ,  $Cr_2O_3$  (600°C),  $BaMoO_4$ ,  $CaMoO_4$ ,  $BaTiO_3$ ,  $MoO_3$ ,  $Cr_2O_3$  (800°C),  $BaMoO_4$ ,  $CaMoO_4$  (900°C).

Możliwość zastosowania mieszaniny lubrykantów w postaci eutektyki  $BaF_2/CaF_2$  w stosunku wagowym 62:38 do modyfikacji kompozytów Ti-48Al-2Nb-2Cr potwierdzili autorzy w pracy [85, 86].

Song i współpracownicy [87] wytworzyli kompozyty w formie laminatów z następujących materiałów  $Al_2O_3/TiC$  oraz  $Al_2O_3/TiC/CaF_2$ . Zbadano wytrzymałość na zginanie, odporność na pękanie oraz twardość kompozytu. Najlepszymi właściwościami charakteryzował się kompozyt z 10% dodatkiem fluorku wapnia. Autorzy stwierdzili, że wpływ na proces tarcia ma również zastosowana wielkość obciążenia oraz prędkość obrotowa. Przy małym obciążeniu i małej prędkości temperatura pomiędzy próbką oraz przeciwpróbką jest na tyle niska, że cząstki fluorku wapnia są obecne w stanie kruchym. Zwiększenie temperatury pomiędzy powierzchniami trącymi, poprzez zastosowanie większego obciążenia lub większej prędkości obrotowej, prowadzi do otrzymania cząstek lubrykanta w stanie plastycznym co powoduje powstanie zabezpieczającego tribofilmu na powierzchni.

Kompozyty na bazie tlenku aluminium oraz cyrkonu:  $Al_2O_3-ZrO_2$  modyfikowane smarami stałymi  $CaF_2$  lub  $BaF_2$  wytworzono metodą spiekania plazmowego [88]. Autorzy porównali wpływ lubrykantów na właściwości tribologiczne kompozytu. Najniższą wartość współczynnika tarcia otrzymano dla kompozytu z 3% wag. dodatkiem lubrykantu

stałego w postaci fluorku wapnia. Dla wszystkich kompozytów z dodatkiem lubrykantów stałych zaobserwowano znaczne obniżenie wskaźnika zużycia. Natomiast przy 5% oraz 10% zawartości  $BaF_2$  spadek ten nie był tak znaczny.

W pracy [89] zbadano wpływ lubrykantów stałych: Ag,  $BaF_2$  oraz Mo na właściwości spieku Fe–Cr. Wprowadzenie do spieku tylko lubrykantu w postaci  $BaF_2$  nie wpłynęło na obniżenie współczynnika tarcia oraz wskaźnika zużycia w niskiej temperaturze. Powyżej  $200^\circ C$  zaobserwowano wpływ fluorku baru na zmniejszenie współczynnika tarcia. Wprowadzenie do kompozytu smarów stałych  $BaF_2$ , Ag oraz Mo w ilości, odpowiednio, 8%, 10% oraz 8,5% wpłynęło na znaczne zmniejszenie współczynnika tarcia, jak i wskaźnika zużycia materiału w szerokim zakresie temperatury od pokojowej do podwyższonej równej  $800^\circ C$ .

Muthuraja i współpracownicy [90] zbadali wpływ dodatku lubrykantów stałych na właściwości węgla spiekanego WC/Co. Do węgla spiekanego wprowadzono lubrykant stały w postaci  $CaF_2$  w ilości 3%, 5%, 7% oraz 10%. Największą odpornością na zużycie przez tarcie charakteryzowała się próbka z 5% dodatkiem  $CaF_2$ . Autorzy zauważyli również, że podczas testu najbardziej nagrzewała się próbka bez dodatku fluorku wapnia, natomiast najmniejszą temperaturą charakteryzowała się próbka z 5% dodatkiem  $CaF_2$ . Badanie mikrostruktury próbek z węgla spiekanego po procesie tarcia wskazało na obecność oznak intensywnego zużycia ściernego, natomiast dodatek lubrykanta stałego spowodował, że powierzchnia próbki była bardziej gładka, nie zaobserwowano wystąpienia tak głębokich rowków jak w przypadku czystej próbki.

W pracy [91] autorzy zbadali wpływ wielkości cząstek lubrykanta  $BaF_2/CaF_2$  oraz Ag na właściwości tribologiczne kompozytu Ni-20Cr z dodatkiem  $Cr_2O_3$ . Wytworzono dwa kompozyty, z których jeden został poddany mieleniu przez 10 godzin. Kompozyt składający się z mniejszych cząstek proszku charakteryzował się lepszymi właściwościami tribologicznymi ze względu na to, że tribofilm tworzył się łatwiej, gdy w kompozycji była mniejsza odległość między cząstkami lubrykantów oraz gdy był ich większy udział.

W pracy [92] autorzy porównali wpływ fluorku wapnia, baru oraz eutektyki  $CaF_2/BaF_2$  na tribologiczne właściwości kompozytu (WAl)C-Co. Próbkę do badań zostały wytworzone metodą mechanicznej syntezy z późniejszym spiekaniem w temperaturze  $1400^\circ C$  przez 10 minut pod ciśnieniem 40 MPa. Autorzy badali współczynnik tarcia pod różnym obciążeniem oraz różną szybkością obrotową. Próbka z dodatkiem eutektyki,  $CaF_2/BaF_2$ , charakteryzowała się najmniejszą wartością współczynnika tarcia dla każdego

analizowanego obciążenia (od 20 do 60 N). Natomiast dla najniższej prędkości obrotowej, równej 0,03 m/s wartość współczynnika tarcia dla próbki z eutektyką była największa.

### **4.3. Materiały samosmarujące na bazie tworzyw sztucznych**

Istnieje kilka powodów, dla których dodaje się do polimerów inne materiały, wytwarzając tym samym materiały kompozytowe. Jednym z nich jest zwiększenie nośności polimeru. Można to uzyskać poprzez dodanie włókien lub cząstek stałych. Generalnie, włókniste kompozyty mają większą wytrzymałość niż kompozyty wzmacniane cząstkami stałymi. Poprzez wprowadzenie lubrykantów można obniżyć wartości współczynnika tarcia oraz zmniejszyć wskaźniki zużycia, a co za tym idzie zwiększyć odporność na zużycie przez tarcie kompozytów. Należy jednak dodatki te wprowadzać z rozważaniem, ponieważ mogą obniżyć nośność kompozytu ze względu na to, że charakteryzują się obecnością łatwych płaszczyzn poślizgu. Jest to szczególnie istotne, gdy osnowa polimerowa wzmacniana jest tylko lubrykantami w formie cząstek stałych. Gdy wymagane jest, żeby tworzywo charakteryzowało się zarówno dobrą wytrzymałością oraz wysoką odpornością na zużycie przez tarcie, to wprowadza się do niego włókna wzmacniające oraz cząstki lubrykantów stałych lub kombinację niesmarujących i smarujących włókien. Włókna mogą być wprowadzone na kilka sposobów. Pierwszym z nich jest cięcie włókien na krótsze odcinki, które następnie są w sposób losowy rozpraszane w osnowie polimerowej lub można je wprowadzić w postaci ciągłej. Włókna mogą być użyte do wytworzenia dwu lub trójwymiarowych mat, które następnie wypełnia się odpowiednim materiałem polimerowym. Kolejnym powodem, dla którego modyfikuje się tworzywa polimerowe poprzez wprowadzenie innego materiału, jest zwiększenie jego przewodności cieplnej. Materiały polimerowe charakteryzują się tym, że nie są dobrymi przewodnikami ciepła, dlatego też, aby ograniczyć wzrost temperatury w miejscu tarcia, do polimeru wprowadza się materiał dobrze przewodzący ciepło.

W tablicy 2 [93] przedstawiono niektóre możliwe polimery wraz z powszechnie stosowanymi dodatkami w produkcji materiałów kompozytowych. Polimery zostały podzielone na dwie grupy: tworzywa termoplastyczne i termoutwardzalne. Natomiast wypełniacze sklasyfikowano w trzech grupach: wzmocnienie, materiały zmniejszające tarcie i zużycie oraz materiały zwiększające przewodność cieplną. Niektóre wypełniacze, takie jak grafit, zostały umieszczone w dwóch grupach: materiałach zmniejszających współczynnik tarcia i zużycie oraz w grupie tych zwiększających przewodność cieplną.

Jednakże nie może on być użyty w celu polepszenia odporności na zużycie przez tarcie w przemyśle kosmicznym, ze względu na to, że musi on absorbować parę, aby być dobrym lubrykantem. Jednocześnie, w powietrzu, grafit obniża wartości współczynnika tarcia oraz zwiększa odporność na zużycie przez tarcie, jak również zwiększa nośność kompozytu. Natomiast nie może on być użyty jako lubrykant w próżni, ze względu na wymaganą absorpcję pary. W tabelicy 3 [93] przedstawiono przykłady samosmarujących kompozytów, które wykorzystuje się w przemyśle kosmicznym.

Tablica 2. Tworzywa i wypełniacze stosowane w samosmarujących kompozytach polimerowych [93]

<b>Grupa</b>	<b>Rodzaj tworzywa</b>	<b>Temperatura pracy, °C</b>
Tworzywa termoplastyczne	Polietylen	80
	Poliacetal	125
	Nylon	130
	Polisiarczek fenylenu	~200
	PTFE	275
Tworzywa termoutwardzalne	Epoksydy	~200
	Silikony	~250
	Poliimidy	~300
Wzmocnienie	Włókno szklane	-
	Włókna azbestowe	-
	Tekstylia (poliester, "Nomex", bawełna)	-
	Mika	-
Dodatki zmniejszające współczynnik tarcia i zużycie materiałów	grafit	-
	MoS <sub>2</sub>	-
	PTFE	-
	Tlenki metali	-
	Płyny krzemowe	-
Dodatki zwiększające przewodność cieplną	Brąz	-
	Grafit	-
	Srebro	-

Tablica 3. Przykłady samosmarujących kompozytów i ich możliwych zastosowań w przemyśle kosmicznym [93]

<b>Kompozyt</b>	<b>Zastosowanie</b>
PTFE / włókno szklane	Łożyska, koszyki
PTFE / włókno szklane / MoS <sub>2</sub>	Łożyska, koszyki, koła zębate
Poliacetal homopolimer / kopolimer	Łożyska, koszyki, koła zębate
Wzmocnione fenole	Łożyska, koszyki, koła zębate
Poliimid / MoS <sub>2</sub>	Łożyska, koszyki, koła zębate
PTFE / tkane włókno szklane / żywica	Tuleje
PTFE / spiek z brązu	Tuleje, obracające się nakrętki

W pracy [94] autorzy zbadali właściwości tribologiczne czystego poliimidu (PI) oraz modyfikowanego lubrykantem stałym w postaci tlenku grafenu oraz nano-MoS<sub>2</sub> lub lubrykantem stałym będącym mieszaniną dwóch wcześniej wspomnianych związków. Autorzy zaobserwowali spadek wartości współczynnika tarcia dla samosmarujących kompozytów w stosunku do czystego PI.

Autorzy, w pracy [95] analizowali wpływ zawartości dodatku grafitu w postaci płytek o wielkości nanometrycznej na właściwości tribologiczne poliimidu (PI). Dodając do tworzywa cząstki nano-grafitu w ilości 5% zaobserwowano znaczny spadek wartości współczynnika tarcia oraz wskaźnika zużycia. Zwiększenie zawartości lubrykanta stałego z 5% do 30% nie powodowało znacznego obniżenia wartości współczynnika tarcia. Wskaźnik zużycia osiągnął najmniejszą wartość dla zawartości grafitu równej 15% w poliimidzie.

Peng i współpracownicy [96] zbadali właściwości tribologiczne powłok PTFE wytwarzanych na podłożu ze stopu aluminium. Dodatkowo do powłok wprowadzano cząstki PMMA. Wprowadzenie do powłoki dodatku PMMA spowodowało znaczne zmniejszenie wartości współczynnika tarcia oraz zwiększenie odporności na zużycie przez tarcie.

W pracy [97] autorzy wytworzyli kompozyt składający się z żywicy epoksydowej z dodatkami utwardzacza poliamidowego oraz żywicy silikonowej. Następnie poddali go modyfikacji poprzez wprowadzenie grafitu, SiC oraz PTFE. Wprowadzenie do kompozytu lubrykantów stałych spowodowało polepszenie właściwości tribologicznych, tzn. zaobserwowano znaczne zmniejszenie wartości współczynnika tarcia oraz wskaźnika zużycia.

Wang i współpracownicy, w pracy [98] zbadali wpływ dodatku dwusiarczku molibdenu  $\text{MoS}_2$  oraz włókna węglowego na właściwości nylonu 1010. Dodatek dwusiarczku molibdenu, w ilości 10%, powodował obniżenie wartości współczynnika tarcia nylonu tylko pod obciążeniem równym 100 N. Przy większym obciążeniu równym 200N, współczynnik tarcia był wyższy niż dla czystego nylonu 1010. Dodatek włókien węglowych (10%) wpłynął na znaczne obniżenie wartości współczynnika tarcia oraz wskaźnika zużycia kompozytu. W przypadku wprowadzenia dwóch wypełniaczy do nylonu w ilości po 10% każdy zaobserwowano, że wartości współczynnika tarcia oraz wskaźniki zużycia osiągnęły najmniejszą wartość.

W pracy [99] autorzy wprowadzili do kompozytu PTFE/PI nanocząstki tlenku cynku ZnO. Podczas badania prowadzonego pod obciążeniem 100 N i przy prędkości obrotowej próbki równej 1,4 m/s, najlepszymi właściwościami z punktu widzenia odporności na zużycie przez tarcie charakteryzował się kompozyt z dodatkiem ZnO w ilości 3%. Dla takiego składu chemicznego osiągnięto najmniejszą wartość współczynnika tarcia oraz najmniejszy ubytek masy.

## **5. Wnioski z analizy stanu zagadnienia**

Zwiększenie odporności na zużycie przez tarcie takich materiałów, jak stale łożyskowe, czy stopy niklu, było przedmiotem zainteresowań wielu badaczy. W tym celu stosowano zarówno niekonwencjonalną obróbkę cieplną (w przypadku stali łożyskowych), jak i różne techniki wytwarzania warstw powierzchniowych na stali łożyskowej, czy stopach niklu.

Podczas analizy literaturowej znaleziono kilka sposobów modyfikacji stali łożyskowej 100CrMnSi6-4 w celu zwiększenia jej odporności na zużycie przez tarcie. W pracy [100] autorzy stwierdzili wzrost odporności na zużycie o 37% w przypadku próbki poddanej obróbce kriogenicznej, polegającej na hartowaniu próbek z temperatury austenitowania i ochłodzeniu ich do  $-185^{\circ}\text{C}$  w czasie 3,5 godzin, pozostawieniu ich w tej temperaturze przez 24 godziny i następnym chłodzeniu do temperatury pokojowej w czasie 6 godzin. Następnie przeprowadzono natychmiastowe odpuszczania w temperaturze  $200^{\circ}\text{C}$  przez 2 godziny. Próbki po takiej obróbce charakteryzowały się wyższą twardością, ze względu na obniżoną zawartość austenitu szcążkowego, mniejsze ziarno oraz obecność większej ilości węglików wtórnych. Autorzy zaobserwowali mniejszy ubytek masy oraz mniejszy wskaźnik zużycia dla próbek po obróbce kriogenicznej.

Polat i współpracownicy [101] zbadali wpływ ośrodka chłodzącego na odporność na zużycie przez tarcie próbek wykonanych ze stali łożyskowej 100CrMnSi6-4. Najwyższy współczynnik tarcia otrzymano dla próbki chłodzonej razem z piecem, natomiast najniższy dla próbki chłodzonej w kąpieli solnej.

Inną możliwością modyfikacji stali 100CrMnSi6-4, w celu poprawy jej właściwości tribologicznych, było wytworzenie powłok warstwowych składających się z TiAlN/TiN metodą PVD [102].

Na stali łożyskowej 100CrMnSi6-4 wytwarzano też powłoki o niskim współczynniku tarcia na bazie węgla (DLC). Autorzy pracy [103] wytworzyli powłoki DLC metodami PACVD oraz PVD, porównując ich właściwości tribologiczne z powłokami na bazie PTFE. Mniejszym współczynnikiem tarcia charakteryzowały się powłoki na bazie PTFE, natomiast przy zwiększającej się drodze tarcia współczynniki te wyrównywały się. Inaczej zachowywał się wskaźnik zużycia, który był zdecydowanie mniejszy w przypadku powłok DLC.

Istnieje też wiele metod modyfikacji powierzchni niklu i jego stopów, która ma na celu zwiększenie właściwości tribologicznych. W pracy [104] autorzy wytworzyli warstwy

borowane na niklu metodą gazowo–kontaktową (proszkową). Zaobserwowano znaczny spadek wartości współczynnika tarcia w porównaniu do nieobrobionego materiału wyjściowego.

Aw i współautorzy [105] poddali stop Inconel 718 plazmowemu azotowaniu. Autorzy zauważyli spadek średniej wartości współczynnika tarcia, jednakże zaobserwowali zniszczenie warstwy azotowanej po przebyciu drogi tarcia wynoszącej 700 m.

W pracy [106] autor wytworzył warstwę azotowaną na stopie Inconel 600 również za pomocą azotowania plazmowego. Maksymalną grubość warstwy azotowanej uzyskano przeprowadzając proces w 450°C przez 12 godzin.

Sitek i współautorzy [107] wytworzyli wielowarstwową powłokę  $Al_2O_3+Ni_3Al+Ni(Cr, Fe, Al)+Cr-Ni+Cr_7C_3$  na stopie Inconel 600 metodą PACVD. Wytworzona warstwa charakteryzowała się wysoką twardością wynoszącą ok. 1200 HV0,05. Autorzy zaobserwowali znaczny wzrost odporności na zużycie przez tarcie stopu z powłoką wielowarstwową.

Często wytworzenie bardzo twardej warstwy nie zapewniało poprawy właściwości tribologicznych bez generowania pewnych jej wad. Istotną wadą takich warstw, wytwarzanych na stopach żelaza czy niklu, np. borowanych dyfuzyjnie, była ich kruchość [104, 108, 109]. Dlatego, też jedną z technik zmniejszenia tej kruchości było wytwarzanie warstw kompozytowych na drodze laserowego stopowania borem, zwanego też laserowym borowaniem, które z sukcesem stosowano w przypadku stali [110], stopów niklu [111, 112], stopów tytanu [113, 114], czy stali austenitycznej [115]. Wytworzone warstwy powierzchniowe, pomimo zmniejszonej twardości w porównaniu do warstw borowanych dyfuzyjnie, charakteryzowały się porównywalną odpornością na zużycie przez tarcie.

Na podstawie analizy danych literaturowych przewidywano, że znaczną poprawę właściwości tribologicznych stali łożyskowej, czy stopów niklu, można uzyskać przez wytworzenie na tych materiałach samosmarujących warstw powierzchniowych. Powierzchniowe warstwy samosmarujące wytwarzano dotąd wieloma metodami, np. różnymi technikami natryskiwania cieplnego [52, 54, 55, 58, 60, 61] lub napawania laserowego (laser cladding – LC) [51, 53, 56, 57, 59]. Obróbki takie mają wiele zalet i pozwalają wytworzyć warstwę w ściśle określonym miejscu danego elementu lub umożliwiają regenerację warstwy powierzchniowej. Warstwa samosmarująca charakteryzuje się tym, że podczas pracy na jej powierzchni powstaje cienka warstwa tribofilmu składającego się z wcześniej wprowadzonego lubrykanta stałego.



Przewidywano, że wytworzenie na stali łożyskowej czy wybranym stopie niklu, warstw samosmarujących o zwiększonej odporności na zużycie przez tarcie będzie możliwe także na drodze laserowego stopowania borem i lubrykantami stałymi takimi, jak fluorek wapnia ( $\text{CaF}_2$ ), czy fluorek baru ( $\text{BaF}_2$ ). Do tej pory brak było w literaturze danych odnośnie zastosowania laserowego stopowania do wytwarzania samosmarujących technologicznych warstw wierzchnich. W związku z tym w niniejszej rozprawie doktorskiej podjęto próbę wytworzenia takich samosmarujących technologicznych warstw wierzchnich na stali łożyskowej i stopie niklu Inconel 600. Dobór lubrykanta stałego zależał głównie od tego w jakiej temperaturze będzie pracować dany element. Wyboru lubrykanta można dokonać z trzech grup: nisko, średnio oraz wysokotemperaturowych. Możliwe jest zastosowanie kombinacji dwóch lub więcej lubrykantów tworząc tak zwane powłoki lub materiały hybrydowe. Do grupy lubrykantów wysokotemperaturowych należą tlenki, fluorki oraz sole. Do badań zastosowano fluorki wapnia oraz baru, ze względu na bardzo korzystne właściwości, takie jak: niska gęstość [84], wysoka temperatura topnienia [54] oraz struktura krystaliczna gwarantująca niską wytrzymałość na ścinanie, co wpływa na dobre właściwości smarne [56]. Wyniki badań przedstawiono w opublikowanych pracach [116-122].

Oprócz warstw samosmarujących wytwarzanych metodą laserowego stopowania, można produkować materiały samosmarujące metodą metalurgii proszków. Zaletą metalurgii proszków w porównaniu do warstw powierzchniowych jest to, że cząstki lubrykanta stałego będą równomiernie rozmieszczone w całej objętości materiału. W literaturze nie znaleziono informacji o samosmarujących materiałach ceramicznych na bazie niklu z dodatkiem fluorku wapnia oraz o właściwościach tribologicznych tak wytworzonych materiałów w pokojowej i podwyższonej temperaturze. Wyniki badań, będące podstawą niniejszej rozprawy doktorskiej, opublikowano w pracy [123].

## **6. Cel i tezy pracy**

Celem pracy było wytworzenie samosmarujących technologicznych warstw wierzchnich i materiałów spiekanych zawierających lubrykanty stałe w postaci fluorków wapnia i baru oraz określenie ich wpływu na odporność na zużycie przez tarcie współpracujących elementów.

Na podstawie analizy literaturowej sformułowano następujące tezy pracy:

- możliwe jest wytworzenie samosmarujących technologicznych warstw wierzchnich metodą stopowania laserowego oraz materiałów samosmarujących metodą metalurgii proszków z zastosowaniem lubrykantów stałych w postaci fluorków wapnia i baru,
- podczas pracy pary ciernej na powierzchni materiału stopowanego laserowo z dodatkiem lubrykantów stałych lub wytworzonego metodą metalurgii proszków zawierającego smary stałe powstaje tribofilm zabezpieczając przed zużyciem powierzchni współpracujących elementów.

W celu udowodnienia przedstawionych powyżej tez pracy, wytworzono na stali łożyskowej 100CrMnSi6-4 oraz stopie niklu Inconel 600 warstwy powierzchniowe metodą stopowania laserowego o różnej zawartości lubrykantów stałych. Pierwszym etapem było wytworzenie pasty zawierającej bor amorficzny z różnym dodatkiem lubrykanta stałego, w postaci fluorku wapnia  $\text{CaF}_2$  i baru  $\text{BaF}_2$ . Następnie próbki pokryto pastą o różnej grubości, które przetopiono wiązką lasera o odpowiedniej mocy. Samosmarujące materiały spiekane wytworzono za pomocą metody metalurgii proszków. Przygotowano mieszaninę proszków, którą poddano procesowi prasowania za pomocą prasy hydraulicznej oraz spiekaniu w atmosferze ochronnej.

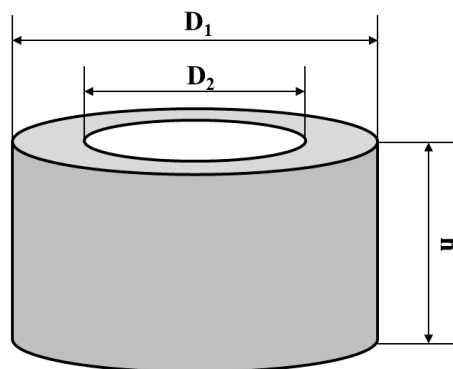
Do badań zastosowano następujące metody oraz aparaturę badawczą: mikroskop optyczny Neophot 2 oraz OPTA-TECH LAB40, skaningowy mikroskop elektronowy Tescan Vega 5135 i Mira 3, laserowy mikroskop konfokalny Zeiss LSM 710, mikroskop ramanowski InVia Firmy Renishaw, mikroanalizator rentgenowski PGT Avalon, dyfraktometr rentgenowski PANalytical EMPYREAN oraz mikrotwardościomierz Buehler Micromet II. Badania odporności na zużycie przez tarcie prowadzono na aparacie MBT-01 oraz tribotesterze T-21, na którym były prowadzone badania metodą pin-on-disc w podwyższonej temperaturze.

## 7. Metodyka badań

### 7.1. Materiały do badań

Do wytworzenia warstw powierzchniowych stopowanych laserowo zastosowano próbki wykonane ze stali łożyskowej 100CrMnSi6-4 oraz ze stopu Inconel 600, w kształcie pierścieni (Rys. 7.1) o następujących wymiarach:

- średnica zewnętrzna,  $D_1$  – 20 mm,
- średnica wewnętrzna,  $D_2$  – 12 mm,
- wysokość,  $h$  – 12 mm.



Rys. 7.1. Próbką zastosowana do wytworzenia warstw powierzchniowych stopowanych laserowo

Składy chemiczne stali łożyskowej 100CrMnSi6-4 oraz stopu Inconel 600 przedstawiono odpowiednio w tablicach 7.1 oraz 7.2.

Tablica 7.1. Skład chemiczny stali łożyskowej 100CrMnSi6-4 [% wag.]

Materiał	C	Cr	Mn	Si	Cu	P	S	Fe
100CrMnSi6-4	1,03	1,52	1,08	0,59	0,11	0,022	0,012	reszta

Tablica 7.2. Skład chemiczny stopu Inconel 600 [% wag.]

Materiał	C	Si	Mn	S	Al	Cr	Cu	Fe	Ni
Inconel 600	0,078	0,18	0,16	<0,001	0,06	15,72	0,04	8,63	75,1

Natomiast w przypadku materiałów samosmarujących do badań przygotowano próbki w kształcie walca o następujących wymiarach:

- średnica – 4 mm,
- wysokość – 6 mm.

Do wytworzenia samosmarujących warstw powierzchniowych oraz materiałów spiekanych zastosowano następujące proszki:

- B – SIGMA-ALDRICH, czystość: >95%, wielkość ziarna <15  $\mu\text{m}$ ,
- Ni – SIGMA-ALDRICH, czystość: 99,7%, wielkość ziarna <50  $\mu\text{m}$ ,
- $\text{CaF}_2$  – SIGMA-ALDRICH, czystość: 99,99%, wielkość ziarna <10  $\mu\text{m}$ ,
- $\text{BaF}_2$  – SIGMA-ALDRICH, czystość: 98%, wielkość ziarna <5  $\mu\text{m}$ .

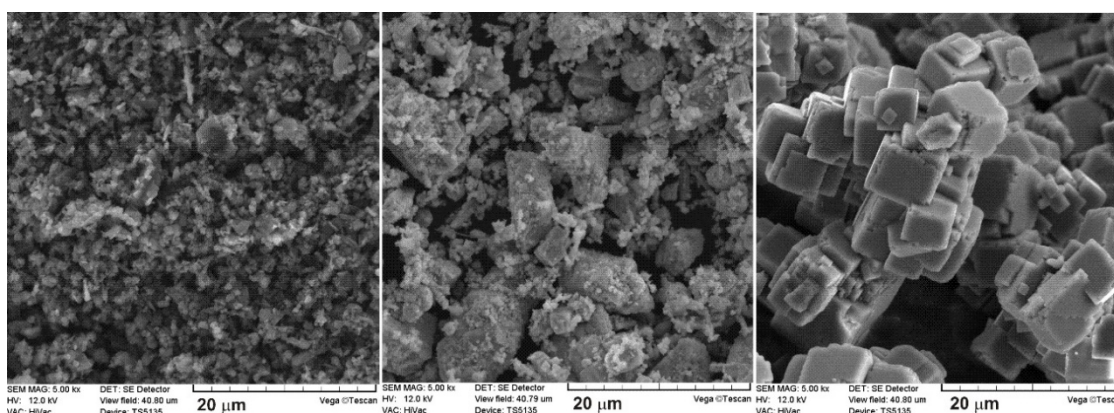
Przeciwpróbka do badań odporności na zużycie przez tarcie wykonana była ze stopu niklu Inconel 625 o składzie chemicznym przedstawionym w tabelicy 7.3.

Tablica 7.3. Skład chemiczny stopu Inconel 625 [% wag.]

Materiał	Ni	Cr	Mo	Nb+Ta	Fe	C	Mn	Si	S	Al	Ti	P	Co
Inconel 625	różnica	22	8,6	3,6	4,1	0,03	0,06	0,02	0,001	0,2	0,2	0,005	0,13

## 7.2. Warunki wytwarzania warstw stopowanych laserowo

Proces stopowania laserowego realizowany był metodą przetapiania. W związku z tym składał się z dwóch etapów. Pierwszy etap polegał na pokryciu zewnętrznej powierzchni próbki powłoką w postaci pasty, która składała się z materiału stopującego zmieszanego z rozcieńczonym alkoholem poliwinylowym. Jako materiał stopujący zastosowano bor amorficzny lub bor amorficzny z odpowiednim dodatkiem fluorku wapnia lub baru w postaci proszków. Proszki te zostały przedstawione na rysunku 7.2. Fluorek wapnia ( $\text{CaF}_2$ ) charakteryzował się sześciennym kształtem cząstek, natomiast bor amorficzny oraz fluorek baru ( $\text{BaF}_2$ ) miały kształt nieregularny o zaokrąglonych krawędziach. Wielkość ziaren proszku nie przekraczała 10  $\mu\text{m}$ .



Rys. 7.2. Cząstki proszku: bor amorficzny (a); fluorek baru –  $\text{BaF}_2$  (b); fluorek wapnia –  $\text{CaF}_2$  (c)

Drugim etapem procesu laserowego stopowania było przetopienie wiązką lasera o określonej mocy zewnętrznej powierzchni próbki z uprzednio nałożoną pastą wzdłuż

linii śrubowej. Grubość nałożonej pasty kontrolowano za pomocą urządzenia Positector 6000 (tablica 7.4). Schemat drugiego etapu stopowania laserowego został przedstawiony na rysunku 7.3. Obróbkę laserową przeprowadzono na laserze TRUMPF TLF 2600 Turbo CO<sub>2</sub> o mocy nominalnej równej 2,6 kW. Wiązka lasera charakteryzowała się średnicą równą 2 mm, szybkość posuwu ( $v_f$ ) była równa 0,28 mm/obr, natomiast prędkość skanowania ( $v_l$ ) wynosiła 2,88 m/min. Szybkość skanowania została obliczona na podstawie szybkości obrotowej próbki ( $n=45,85 \text{ min}^{-1}$ ), średnicy zewnętrznej próbki ( $D_1=20 \text{ mm}$ ) oraz szybkości posuwu ( $v_f=0,28 \text{ mm/obr}$ ). Przeprowadzone obliczenia przedstawiono poniżej.

Prędkość kątową próbki  $\omega$  można przedstawić za pomocą równania:

$$\omega = 2 \cdot \pi \cdot n(\text{min}^{-1}) \quad (1)$$

gdzie:

$n$  – prędkość obrotowa ( $\text{min}^{-1}$ ).

Prędkość obwodowa  $v_t$  była równa  $2,88 \text{ m} \cdot \text{min}^{-1}$  i zależała od średnicy zewnętrznej próbki ( $D_1$ ) oraz prędkości kątowej ( $\omega$ ):

$$v_t = \omega \cdot \frac{D_1}{2} = 2 \cdot \pi \cdot n \cdot \frac{D_1}{2} = 2,88 (\text{m} \cdot \text{min}^{-1}) \quad (2)$$

gdzie:

$\omega$  – prędkość kątowa ( $\text{min}^{-1}$ ),

$D_1$  – średnica zewnętrzna próbki (mm).

Prędkość posuwu, która była równa 0,28 mm/obr, można wyrazić w  $\text{m} \cdot \text{min}^{-1}$  zgodnie z następującym wzorem:

$$v_f = 0,00028 \cdot n = 0,01284 (\text{m} \cdot \text{min}^{-1}) \quad (3)$$

gdzie:

$n$  – prędkość obrotowa ( $\text{min}^{-1}$ ).

Zgodnie z rysunkiem 7.4 prędkość skanowania można obliczyć jako wypadkową wartość prędkości obwodowej i prędkości posuwu:

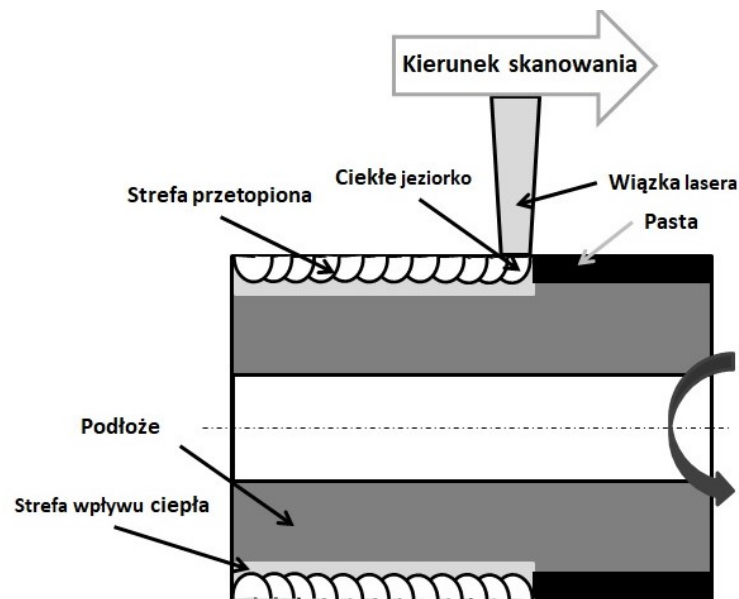
$$v_l = \sqrt{v_t^2 + v_f^2} \approx 2,88 (\text{m} \cdot \text{min}^{-1}) \quad (4)$$

gdzie:

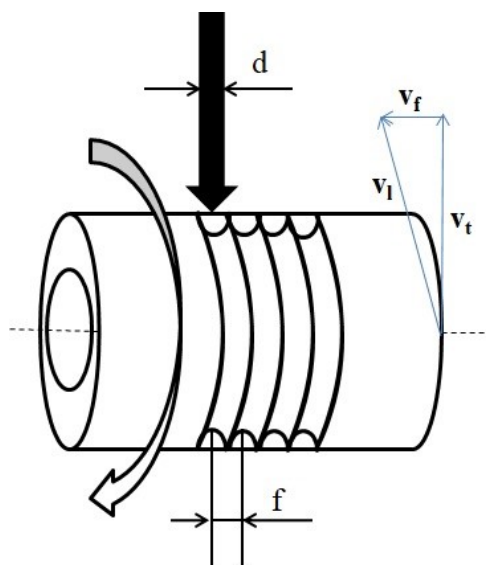
$v_t$  – prędkość obwodowa ( $\text{m} \cdot \text{min}^{-1}$ ),

$v_f$  – prędkość posuwu ( $\text{m} \cdot \text{min}^{-1}$ ).

Przeprowadzone obliczenia wykazały, że szybkość skanowania  $v_l$  zależy głównie od prędkości obwodowej, czyli od prędkości obrotowej próbki w czasie obróbki laserowej.



Rys. 7.3. Schemat procesu laserowego stopowania



Rys. 7.4. Schemat powstawania ścieżek;  $d$  – średnica wiązki lasera ( $d=2$  mm);  $v_f$  – szybkość posuwu;  $v_l$  – szybkość skanowania;  $v_t$  – prędkość styczna;  $n$  – prędkość obrotowa;  $f$  – odległość między ścieżkami

Na rysunku 7.4 przedstawiono dokładny schemat powstawania ścieżek podczas obróbki laserowej. Ścieżki lasera zostały wytworzone w odpowiedniej od siebie odległości ( $f$ ) tak, aby uzyskać właściwą wartość zachodzenia ścieżek ( $O$ ). Wartość parametru  $O$  wynosiła 86%. Jest to bardzo ważny parametr z punktu widzenia właściwości wytworzonej warstwy stopowanej laserowo. Oblicza się go z następującego wzoru:

$$O = \frac{d - f}{d} \cdot 100\% \quad (5)$$

gdzie:

$f$  – odległość pomiędzy ścieżkami, kontrolowana przez wartość szybkości posuwu  $v_f$ (mm),

$d$  – średnica wiązki lasera (mm).

Jakość laserowo borowanych warstw wytwarzanych na podłożu z różnych materiałów, zależy głównie od parametrów obróbki laserowej, do których zaliczamy: moc i średnicę wiązki lasera, szybkość skanowania i stopień zachodzenia ścieżek oraz rodzaj materiału stopującego i jego grubość [110-122, 124-131]. Parametry te oprócz oddziaływania na grubość warstwy mają również wpływ na jednorodność mikrostruktury. W tym przypadku szczególne znaczenie ma stopień zachodzenia ścieżek,  $O$ . W pracach [128, 129] autorzy wytworzyli wielokrotne ścieżki na płaskiej powierzchni z zachodzeniem na poziomie 50%. Jednakże nie określili, w jaki sposób obliczali ten parametr i nie zbadali jego wpływu na mikrostrukturę warstw. Borowanie laserowe z zachodzeniem ścieżek równym 62,5% przeprowadzili autorzy w pracach [110, 129]. Otrzymane warstwy charakteryzowały się zmienną grubością, ponieważ w osi ścieżki otrzymano strefę przetopioną o dużej grubości. Natomiast względnie cienką warstwę uzyskano na styku ścieżek. Dlatego też w niniejszej pracy zastosowano dużą wartość tego parametru w celu uzyskania warstw o jednakowej grubości i jednorodnej mikrostrukturze.

Oprócz parametru  $O$ , warstwy stopowane laserowo można charakteryzować stosując stosunek rozcieńczenia ( $DR$ ), który wyraża się następującym wzorem [124]:

$$DR = 1 - \frac{t_c}{d_{SP}} \quad (6)$$

gdzie:

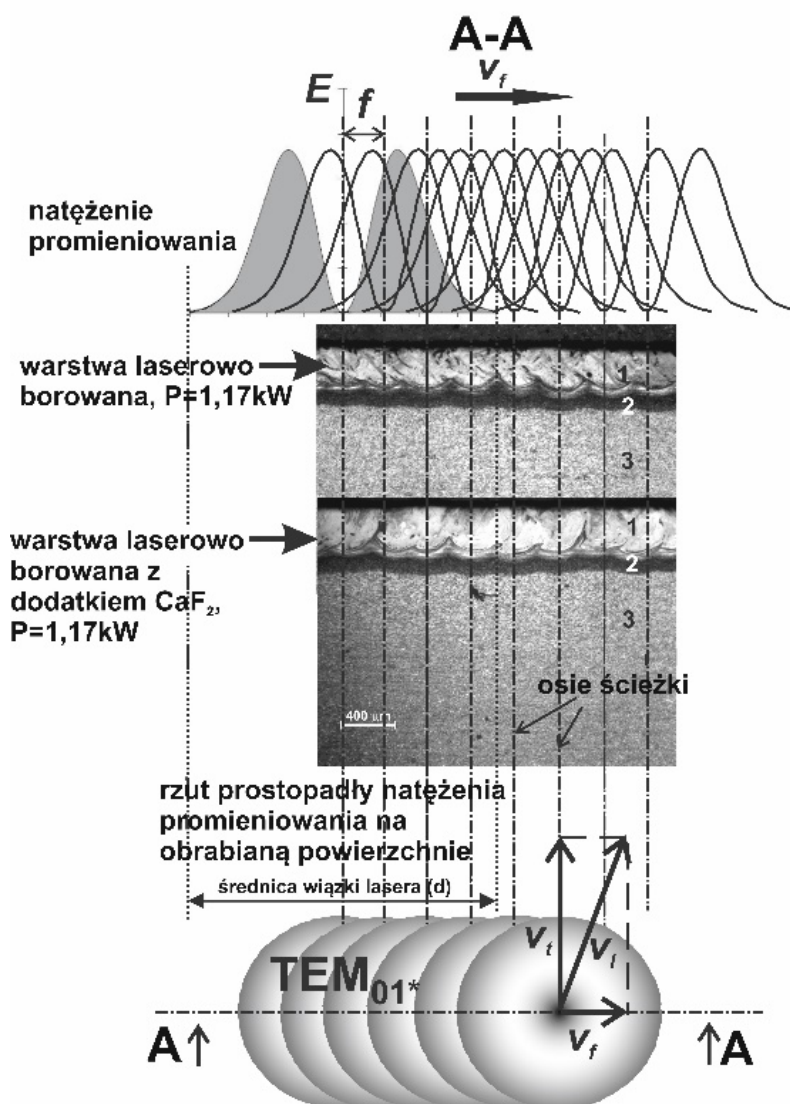
$t_c$  – grubość powłoki (pasty) z materiałem stopującym ( $\mu\text{m}$ ),

$d_{SP}$  – średnia głębokość strefy przetopionej ( $\mu\text{m}$ ).

Tablica. 7.4. Parametry wytwarzania warstw stopowanych laserowo oraz utwardzania cieplnego

	Materiał	B[%]	B:CaF <sub>2</sub>	B:BaF <sub>2</sub>	Moc wiązki, P [kW]	Grubość pasty [ $\mu\text{m}$ ]	Hartowanie [°C]	Odpuszczanie [°C]
1.	100CrMnSi6-4	-	-	-	-	-	850	150
2.		100%	-	-	1,17	60	-	-
3.		-	10:1	-	1,17	60	-	-
4.		-	5:1	-	1,43	100	-	-
5.		-	-	5:1	1,43	100	-	-
6.	Inconel 600	100%	-	-	1,56	230	-	-
7.		-	5:1	-	1,56		-	-
8.		100%	-	-	1,95		-	-
9.		-	5:1	-	1,95		-	-

Parametry procesu stopowania laserowego przedstawiono w tabelicy 7.4. W tabelicy tej uwzględniono też stal 100CrMnSi6–4 poddaną typowej objętościowej obróbce cieplnej w postaci utwardzania cieplnego (hartowania i niskiego odpuszczania). Próbkę taką poddano testom zużycia w celu porównania jej odporności na zużycie przez tarcie do wytworzonych warstw stopowanych laserowo. Była ona chłodzona w oleju z temperatury austenitowania 850°C i nisko odpuszczana w temperaturze 150°C przez 1 godzinę.



Rys. 7.5. Wpływ parametrów obróbki laserowej i profilu natężenia promieniowania na mikrostrukturę warstw stopowanych laserowo ( $E$  – natężenie promieniowania;  $P$  – moc wiązki lasera;  $d$  – średnica wiązki lasera ( $d=2$  mm);  $v_f$  – prędkość posuwu;  $v_t$  – prędkość skanowania;  $v_r$  – prędkość obwodowa;  $n$  – prędkość obrotowa;  $f$  – odległość między ścieżkami) [116]

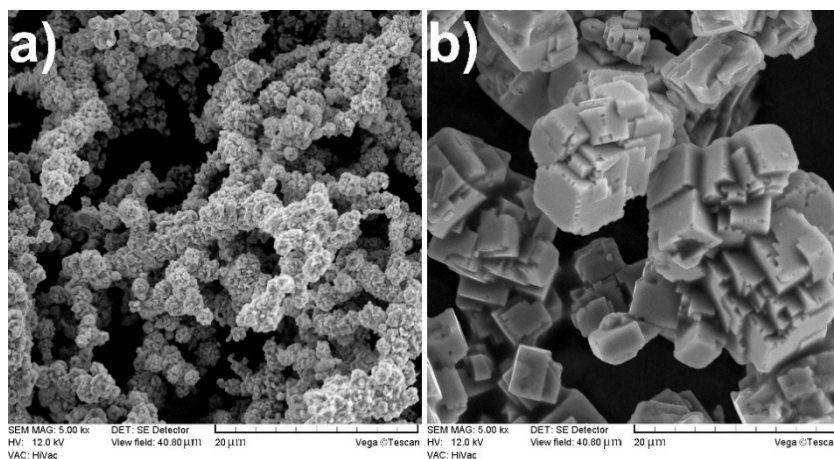
Oprócz wspomnianych wyżej parametrów obróbki laserowej, na mikrostrukturę oraz grubość warstw stopowanych laserowo wpływ ma natężenie promieniowania. Na rysunku 7.5. przedstawiono rozkład natężenia promieniowania wiązki lasera na przykładzie mikrostruktury warstwy borowanej oraz stopowanej laserowo borem i fluorkiem wapnia w stosunku masowym 10:1 [116]. Wysoki stopień zachodzenia ścieżek



( $O=86\%$ ) otrzymano ze względu na małą odległość pomiędzy sąsiednimi ścieżkami ( $f=0,28$  mm) oraz małą średnicę wiązki lasera ( $d=2$  mm). Rzut prostopadły natężenia promieniowania na laserowo stopowaną powierzchnię pokazał jej toroidalny profil, który był przemieszczany o 0,28 mm co każdy obrót próbki, co zostało pokazane na rysunku 7.5 w przekroju A–A. Na rysunku zaznaczono również położenie sąsiednich ścieżek laserowych.

### 7.3. Warunki wytwarzania samosmarujących materiałów spiekanych

Materiały spiekane zostały wytworzone z wykorzystaniem metody metalurgii proszków. Pierwszym etapem wytwarzania próbek było przygotowanie proszków czystego niklu oraz fluorku wapnia  $\text{CaF}_2$ . Na rysunku 7.6 przedstawiono zdjęcia zastosowanych proszków.



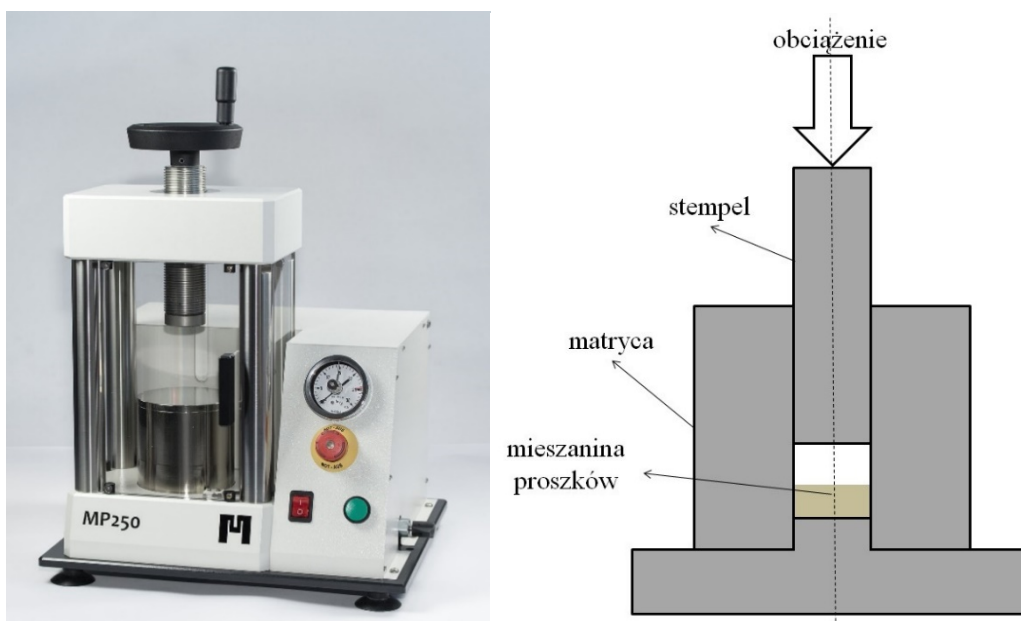
Rys. 7.6. Cząstki proszku: czysty Ni (a), fluorek wapnia,  $\text{CaF}_2$  (b)

Przygotowano trzy mieszaniny proszków różniące się zawartością fluorku wapnia  $\text{CaF}_2$ . Skład przygotowanych proszków, parametry prasowania i spiekania przedstawiono w tabeli 7.5.

Tabela 7.5. Parametry procesu metalurgii proszków

	Ni [%wag.]	Ni: $\text{CaF}_2$	Prasowanie		Temperatura spiekania [°C]
			[ $\text{kG/cm}^2$ ]	[GPa]	
1.	100%	-	11942	1,17	1200
2.	-	9:1			
3.	-	4:1			

Pierwszym etapem procesu metalurgii proszków było prasowanie na półautomatycznej prasie MP250 (Rys. 7.6a) pod ciśnieniem  $11\,942\text{ kG/cm}^2$  (1,17 GPa). Schemat procesu prasowania przedstawiono na rysunku 7.7. Następnie, przygotowane wcześniej wypraski poddano procesowi spiekania w wysokotemperaturowym piecu rurowym RHTC 80-230/15 z ręcznym systemem zasilania gazem w temperaturze  $1200^\circ\text{C}$  przez 2 godziny (rys. 7.8). Zastosowano ochronną atmosferę argonu, aby zapobiec utlenieniu się próbek. Szybkość grzania oraz szybkość chłodzenia pieca była równa  $250^\circ\text{C}$  na godzinę.



Rys. 7.7. Schemat procesu prasowania proszków



Rys. 7.8. Wysokotemperaturowy piec rurowy RHTC 80-230/15 z ręcznym systemem zasilania gazem

## 7.4. Badania mikrostruktury

Próbki po procesie laserowego stopowania przecięto prostopadłe do obrobionej powierzchni. Próbki z samosmarujących materiałów spiekanych wykorzystano w stanie wyjściowym. Płaszczyzną zglądów był przekrój poprzeczny próbek walcowych prostopadły do ich osi. Po zainkludowaniu próbek w przewodzącej żywicy CONDUCTOMET przeprowadzono proces szlifowania, do którego wykorzystano papier ścierny o różnej, zmniejszającej się ziarnistości. Następnym etapem było polerowanie z użyciem zawiesiny  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Ostatnim etapem przygotowania zglądów metalograficznych w przypadku próbek po procesie laserowego stopowania było trawienie. W przypadku stali łożyskowej 100CrMnSi6-4 odczynnikiem trawiącym był nital. Natomiast trawienie stopu Inconel 600 przeprowadzono z wykorzystaniem odczynnika Marble'a (10 g  $\text{CuSO}_4$ , 50  $\text{cm}^3$   $\text{HCl}$ , 50  $\text{cm}^3$   $\text{H}_2\text{O}$ ). Próbki samosmarujących materiałów spiekanych były również obserwowane w stanie nietrawionym celem określenia rozłożenia laubrykantów stałych w osnowie oraz porowatości.

Badania mikrostruktury wytworzonych warstw powierzchniowych oraz samosmarujących materiałów spiekanych prowadzono na zglądach metalograficznych za pomocą mikroskopu optycznego Neophot 2 firmy Carl Zeiss, mikroskopu optycznego OPTA-TECH LAB40 oraz skaningowego mikroskopu elektronowego Tescan Vega 5135. W przypadku warstw stopowanych laserowo, wytworzonych na stali łożyskowej 100CrMnSi6-4 oraz stopie Inconel 600, za pomocą obrazów mikrostruktury z mikroskopu świetlnego zmierzono średnią głębokość strefy przetopionej  $d_{SP}$  na podstawie około 100 pomiarów wykonanych na przekroju warstwy z krokiem około 25  $\mu\text{m}$ . W przypadku stopowanej laserowo stali 100CrMnSi6-4 zmierzono także średnią głębokość strefy wpływu ciepła  $d_{SWC}$  na podstawie analogicznych pomiarów. Było to możliwe, ponieważ w strefie wpływu ciepła laserowo stopowanej stali obserwowano struktury hartowania. Wyznaczenie głębokości strefy wpływu ciepła (SWC) w warstwach stopowanych laserowo, wytworzonych na stopie Inconel 600, było niemożliwe. Jakkolwiek stwierdzono niewielkie różnice w wielkości ziarna w tej strefie w porównaniu z materiałem podłoża, to jednak trudno było zidentyfikować granicę między SWC a podłożem.

## **7.5. Pomiary twardości**

Twardość wytworzonych warstw oraz materiałów samosmarujących badano metodą Vickersa na mikrotwardościomierzu Buehler Micromet II. Pomiary twardości przeprowadzono na poprzecznych zgładach metalograficznych w skali HV0,05 zgodnie z normą PN-EN ISO 6507-1:1999, przy następujących parametrach: obciążenie 0,49 N (50 G) oraz czas 15 sekund. W przypadku warstw samosmarujących pomiary prowadzono w kierunku prostopadłym do powierzchni próbki, wzdłuż osi ścieżki oraz wzdłuż styku ścieżek. Natomiast, pomiary twardości materiałów samosmarujących wykonano na przekroju poprzecznym prostopadłym do osi próbek.

## **7.6. Mikroanaliza rentgenowska i analiza składu fazowego**

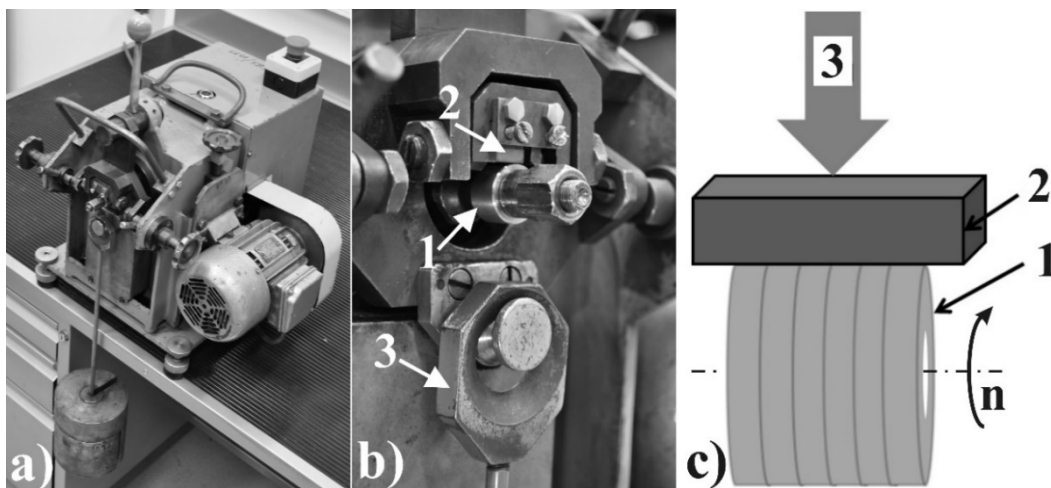
Analizę składu chemicznego warstw stopowanych laserowo oraz materiałów samosmarujących prowadzono za pomocą mikroanalizatora rentgenowskiego PGT Avalon, na zgładach metalograficznych oraz na próbkach po badaniu odporności na zużycie przez tarcie.

Do analizy składu chemicznego użyto detektor Si(Li). Zastosowano względnie małe napięcie przyspieszające równe 12 kV, w celu zwiększenia dokładności pomiaru lekkich pierwiastków, do których zaliczamy m.in. bor. W pierwszej kolejności zastosowano analizę ilościową i algorytm korekcji ZAF do analizy masowej. Natomiast w przypadku pomiarów zawartości boru zastosowano specjalną procedurę w celu wyeliminowania zanieczyszczenia węglem. Przygotowano próbki wzorcowe wykonane z żelaza Armco i następnie poddano je procesowi gazowego borowania. Mikrostruktura borowanego żelaza Armco składała się z borków żelaza FeB oraz Fe<sub>2</sub>B, które nie zawierały węgla. Dlatego, zmierzona zawartość B była zgodna z układem równowagi Fe-B (16,23% wag. B – FeB oraz 8,83% wag. B – Fe<sub>2</sub>B) [132].

Analizę składu fazowego wykonano na dyfraktometrze rentgenowskim PANalytical EMPYREAN wyposażonym w lampę miedzianą, która emitowała promieniowanie Cu K<sub>α</sub>. Zastosowanie lampy Cu K<sub>α</sub> umożliwia analizowanie warstwy powierzchniowej na głębokości 20 μm. Analiza fazowa została przeprowadzona bezpośrednio po procesie laserowego stopowania na powierzchniach obrabianych.

## 7.7. Badania odporności na zużycie przez tarcie

Do badań odporności na zużycie przez tarcie zastosowano dwa urządzenia. Do badań warstw powierzchniowych wytworzonych metodą stopowania laserowego zastosowano urządzenie MBT-01 typu Amsler. Tribotester MBT-01 wraz ze schematem pary trącej zostały przedstawione na rysunku 7.10.



Rys. 7.10. Tribotester MBT-01 (a), miejsce umieszczenia próbki oraz przeciwpróbki (b), schemat pary trącej (c); 1 – próbka; 2 – przeciwpróbka; 3 – obciążenie

W metodzie tej parę trącą stanowiły cylindryczna próbka, która została poddana obróbce laserowej oraz przeciwpróbka w postaci płytki z węgliku spiekane S20S. Próbkę (1) została zamontowana na obracającym się wale, którego prędkość obrotowa była równa  $250 \text{ min}^{-1}$ . Węglik spiekany S20S (2) o składzie chemicznym: 58 %wag. WC, 31,5 %wag. (TiC+TaC+NbC) oraz 10,5 %wag Co, charakteryzował się twardością około 1430 HV oraz gęstością na poziomie  $10,7 \text{ g/cm}^3$ . Badanie odporności na zużycie przez tarcie było prowadzone w warunkach tarcia suchego przy użyciu następujących parametrów: obciążenie 49 N lub 147 N, prędkość próbki 0,26 m/s.

Odpowiedni dobór obciążenia był bardzo istotny. W celu porównania otrzymanych wyników do wcześniej wytwarzanych warstw borowanych laserowo [110, 111, 113-115] testy zużycia przeprowadzono w warunkach tarcia suchego bez dodatkowego smarowania przy obciążeniu 49 N lub 147 N. Obciążenia mniejsze, niż 49 N wydłużałyby znacznie czas trwania pierwszego etapu zużycia – docierania, w którym powierzchnie próbki i przeciwpróbki dopasowują się do siebie. Poza tym, stosunkowo małe zużycie rejestrowane byłoby w drugim etapie zużycia ustalonego, w którym obserwowana jest stała szybkość zużycia. W takiej sytuacji różnice w zużyciu między warstwą laserowo borowaną

i laserowo borowaną z dodatkiem lubrykanta stałego mogłyby być trudne do zaobserwowania. Z kolei obciążenie powyżej 147 N mogłoby prowadzić do przyspieszonego zużycia i pojawienia się dodatkowych mechanizmów zużycia (np. adhezyjnego).

Odporność na zużycie przez tarcie została określona w dwojaki sposób, a mianowicie przy pomocy:

- wskaźnika intensywności zużycia masowego  $I_{mw}$ , który opisuje zachowanie materiału w okresie zużycia ustalonego, t.j. gdy krzywa zużycia ma charakter liniowy:

$$I_{mw} = \frac{\Delta m}{S \cdot t} \left[ \frac{mg}{cm^2 \cdot h} \right] \quad (7)$$

gdzie:

$\Delta m$  – ubytek masy próbki (mg),

$S$  – powierzchnia tarcia próbki (cm<sup>2</sup>),

$t$  – czas tarcia (h).

- względnego ubytku masy  $\Delta m/m_i$ , opisanego zależnością:

$$\frac{\Delta m}{m_i} = \frac{m_i - m_f}{m_i} \quad (8)$$

gdzie:

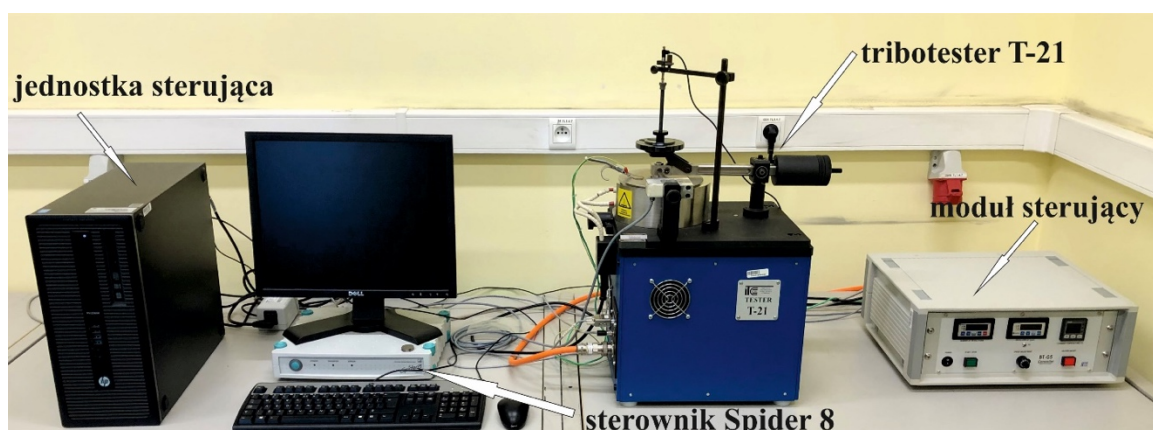
$\Delta m$  – ubytek masy próbki lub przeciwpróbki (mg),

$m_i$  – początkowa masa próbki lub przeciwpróbki (mg),

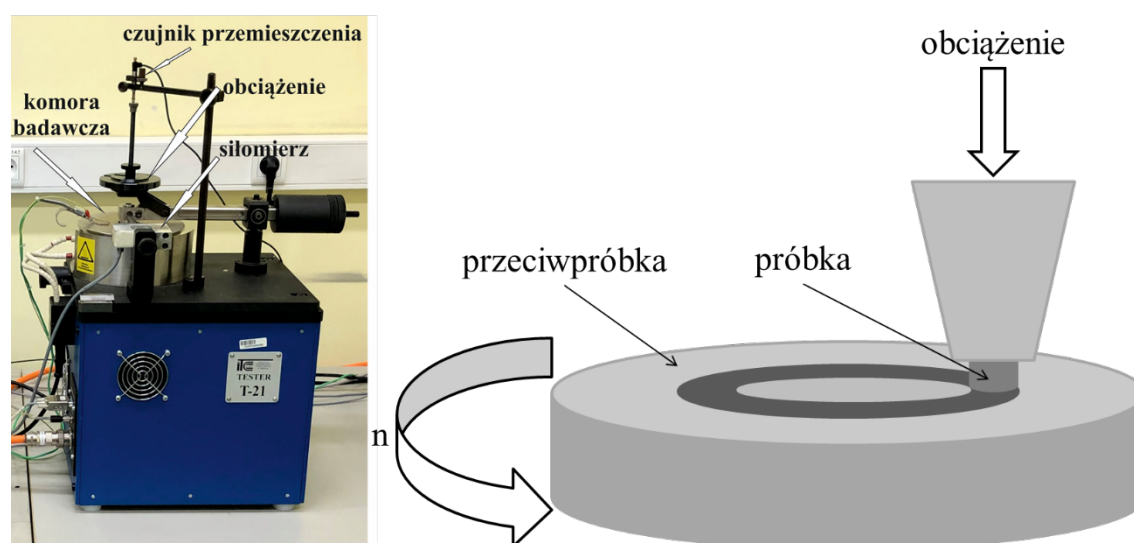
$m_f$  – końcowa masa próbki lub przeciwpróbki (mg).

Masa próbki oraz przeciwpróbki była mierzona przy pomocy wagi analitycznej AS 82/220.R2 z dokładnością 0,01 mg. Natomiast zewnętrzna średnica próbki oraz jej wysokość były mierzone za pomocą śruby mikrometrycznej podczas badania odporności na zużycie przez tarcie w celu obliczenia powierzchni tarcia z dokładnością 0,001 mm.

Urządzeniem zastosowanym do badania odporności na zużycie przez tarcie samosmarujących materiałów spiekanych był tribotester T-21, umożliwiający badania w układzie trzpień-tarcza (pin-on-disc). Maszyna badawcza T-21 oraz schemat badania zostały przedstawione na rysunku 7.11 oraz 7.12.



Rys. 7.11. Stanowisko badawcze T-21



Rys. 7.12. Tribotester T-21 (a), schemat badania odporności na zużycie przez tarcie (b)

Stanowisko badawcze (Rys. 7.11) składa się z trybotestera T-21, modułu sterującego, sterownika Spider 8 oraz jednostki sterującej. Za pomocą modułu sterującego można sterować prędkością obrotową tarczy oraz temperaturą we wnętrzu komory badawczej. Inne elementy wchodzące w skład stanowiska badawczego to: czujnik przemieszczenia oraz czujnik siły tarcia (Rys. 7.12). Do badań użyto próbki w kształcie trzcienia o średnicy 4 mm i wysokości około 6 mm, natomiast przeciwpróbką był dysk o średnicy 25,4 mm wykonany ze stopu Inconel 625. Badania prowadzono przy następujących parametrach: prędkość obrotowa –  $120 \text{ min}^{-1}$  oraz obciążenie 4,95 N. Temperatura wewnątrz komory badawczej była różna i wynosiła:  $23^{\circ}\text{C}$ ,  $200^{\circ}\text{C}$ ,  $400^{\circ}\text{C}$  oraz  $600^{\circ}\text{C}$ . Podczas badania rejestrowano przemieszczenie całkowite układu próbka – przeciwpróbka oraz siłę tarcia, z której następnie wyliczono współczynnik tarcia z następującej zależności:

$$\mu = \frac{T}{F_n} \quad (9)$$

gdzie:

$\mu$  – współczynnik tarcia,

$T$  – siła tarcia (N),

$F_n$  – siła nacisku (N).

## **7.8. Badania mechanizmu zużycia przez tarcie**

W celu zbadania mechanizmu zużycia przez tarcie par ciernych, przeprowadzono analizę powierzchni próbek modyfikowanych lubrykantami stałymi oraz przeciwpróbek. Analizie poddano całe powierzchnie próbek stopowanych laserowo oraz materiałów samosmarujących. W przypadku przeciwpróbek analizie poddano ścieżki tarcia.

W pierwszym etapie przeprowadzono badania stanu powierzchni za pomocą mikroskopu świetlnego OPTA-TECH LAB40. Następnie prowadzono badania na skaningowym mikroskopie elektronowym Tescan Vega 5135 wyposażonym w mikroanalizator rentgenowski PGT Avalon w celu dokładniejszego scharakteryzowania powierzchni oraz wykonania map rozkładu stężenia pierwiastków, jak również analizy ilościowej. Dodatkowo w przypadku materiałów samosmarujących wykonano analizę na mikroskopie ramanowskim InVia firmy Renishaw z laserem diodowym o długości fali równej 785 nm, celem określenia składu fazowego powstałego tribofilmu. W ostatnim etapie wykonano profile stereometryczne ścieżek tarcia i powierzchni przeciwpróbek za pomocą laserowego mikroskopu konfokalnego Zeiss LSM 710, wyposażonego w laser HeNe o długości fali 543 nm.



## **8. Wyniki badań**

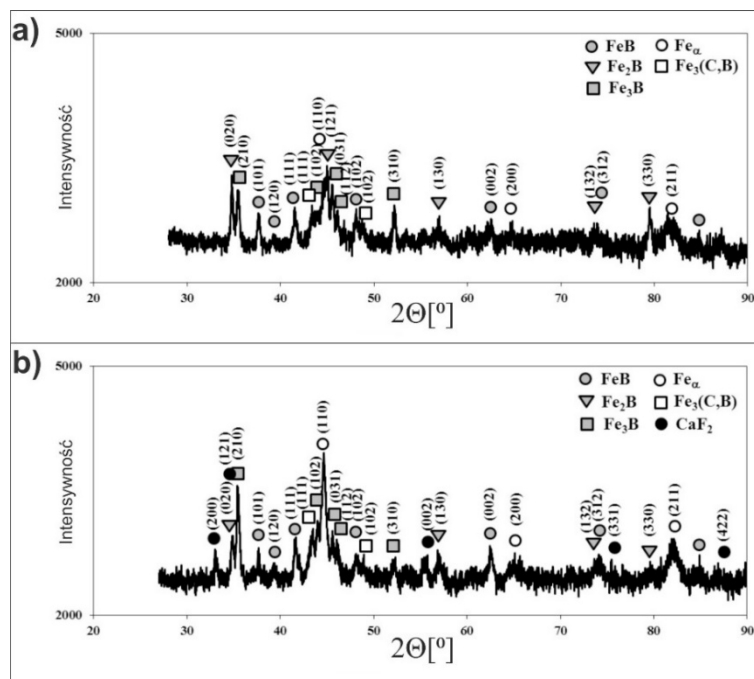
### **8.1. Warstwy stopowane laserowo borem i lubrykantami stałymi**

Pierwszym materiałem poddanym laserowemu stopowaniu borem i lubrykantami stałymi była stal łożyskowa 100CrMnSi6-4. Dane literaturowe wskazywały na korzystny wpływ laserowego borowania na właściwości takich stali [126]. Wyniki porównano z badaniami warstwy stopowanej wyłącznie borem. W przypadku stopu Inconel 600, laserowo stopowanego borem i lubrykantem stałym, doniesienia literaturowe [111, 112] również wskazywały na możliwość wytwarzania warstw stopowanych laserowo borem o dużej odporności na zużycie przez tarcie. W obu przypadkach chodziło o to, czy stopowanie laserowe borem i lubrykantem stałym może jeszcze zwiększyć tę odporność przez wytworzenie warstwy samosmarującej.

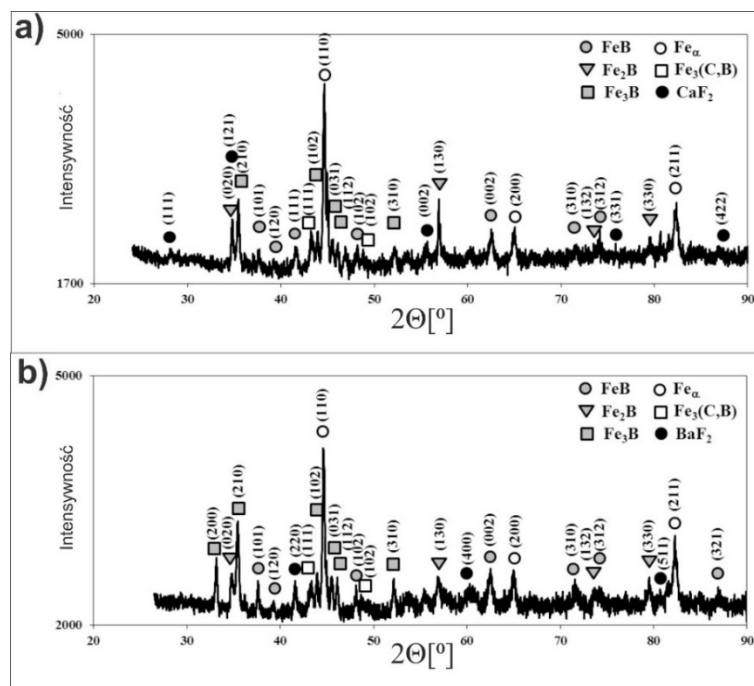
#### **8.1.1. Mikrostruktura warstw stopowanych laserowo**

Bezpośrednio po procesach laserowego stopowania na powierzchni badanych próbek została przeprowadzona analiza fazowa metodą dyfrakcji rentgenowskiej. Na rysunkach 8.1 i 8.2 przedstawiono wyniki analizy fazowej warstw powierzchniowych wytworzonych na stali łożyskowej 100CrMnSi6-4 metodą stopowania laserowego [116, 117]. Strefa przetopiona wytworzonych warstw powierzchniowych składała się z mieszaniny eutektycznej borków żelaza oraz martenzytu. Analiza fazowa potwierdziła obecność trzech typów borków żelaza: FeB, Fe<sub>2</sub>B oraz Fe<sub>3</sub>B, w warstwach stopowanych borem zarówno z dodatkiem fluorku wapnia (Rys. 8.1b i 8.2a), czy fluorku baru (Rys. 8.2b), jak i bez tych dodatków (Rys. 8.1a). Obecność nierównowagowej, bogatej w żelazo fazy Fe<sub>3</sub>B jest spowodowana segregacją boru podczas procesu przetapiania. Dodatkowo, analiza fazowa potwierdziła we wszystkich przypadkach obecność w strefie przetopionej warstw stopowanych laserowo: martenzytu (identyfikowanego jako Fe<sub>α</sub>) i borocementytu Fe<sub>3</sub>(C,B), jak i lubrykantów stałych (CaF<sub>2</sub>, BaF<sub>2</sub>) w przypadku dodawania ich jako materiału stopującego. Ze względu na dużą szybkość chłodzenia, spowodowaną szybkim odprowadzeniem ciepła w czasie obróbki laserowej, w strefie przetopionej obserwowano martenzyt. Natomiast obecność borocementytu spowodowana była dużym stężeniem węgla w materiale podłoża. Obecność borocementytu potwierdzono w pracy [130]. Jednakże w przypadku laserowego borowania stali o mniejszej zawartości węgla w strefie przetopionej nie występował borocementyt [131]. Na załączonych dyfraktogramach wyraźnie widoczne są refleksy pochodzące od fluorków wapnia oraz baru, które zostały zastosowane jako dodatki samosmarujące w materiale stopującym. Te lubrykanty stałe

można było zidentyfikować jako osobne fazy ze względu na ich wysoką stabilność chemiczną i termiczną przez co utrudnione było ich mieszanie się z innymi składnikami w czasie procesu laserowego stopowania. Faktem jest, iż w warstwie stopowanej laserowo (strefie przetopionej) pozostawała tylko pewna ilość lubrykantów stałych, ponieważ ich część ulegała odparowaniu, a część – rozpuszczeniu w strefie przetopionej.

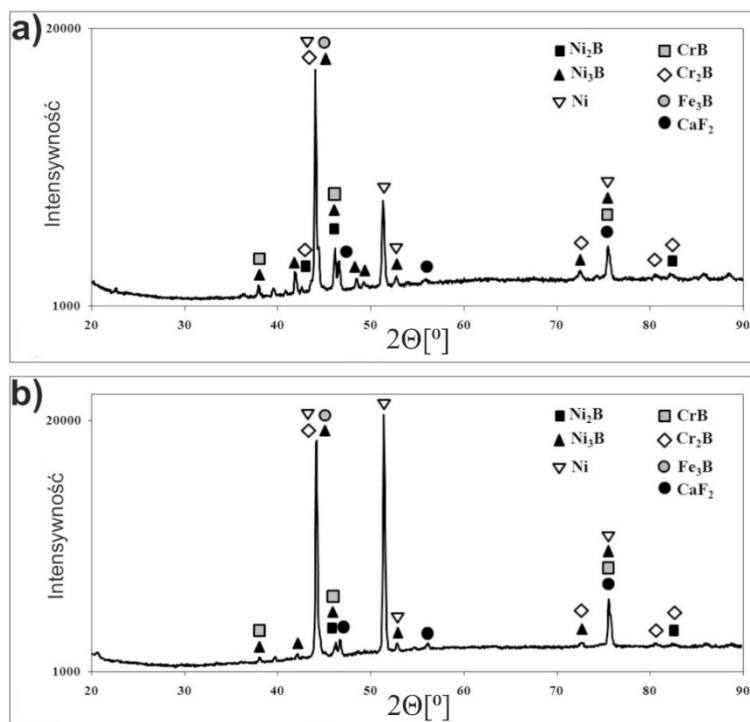


Rys. 8.1. Wyniki analizy fazowej warstw powierzchniowych utworzonych na stali 100CrMnSi6-4 w wyniku laserowego stopowania: a) borem, wiązką laserową o mocy 1,17 kW; b) borem i CaF $_2$  w stosunku masowym 10:1, wiązką laserową o mocy 1,17 kW [116]



Rys. 8.2. Wyniki analizy fazowej warstw powierzchniowych utworzonych na stali 100CrMnSi6-4 w wyniku laserowego stopowania: a) borem i CaF $_2$  w stosunku masowym 5:1, wiązką laserową o mocy 1,43 kW; b) borem i BaF $_2$  w stosunku masowym 5:1, wiązką laserową o mocy 1,43 kW [117]

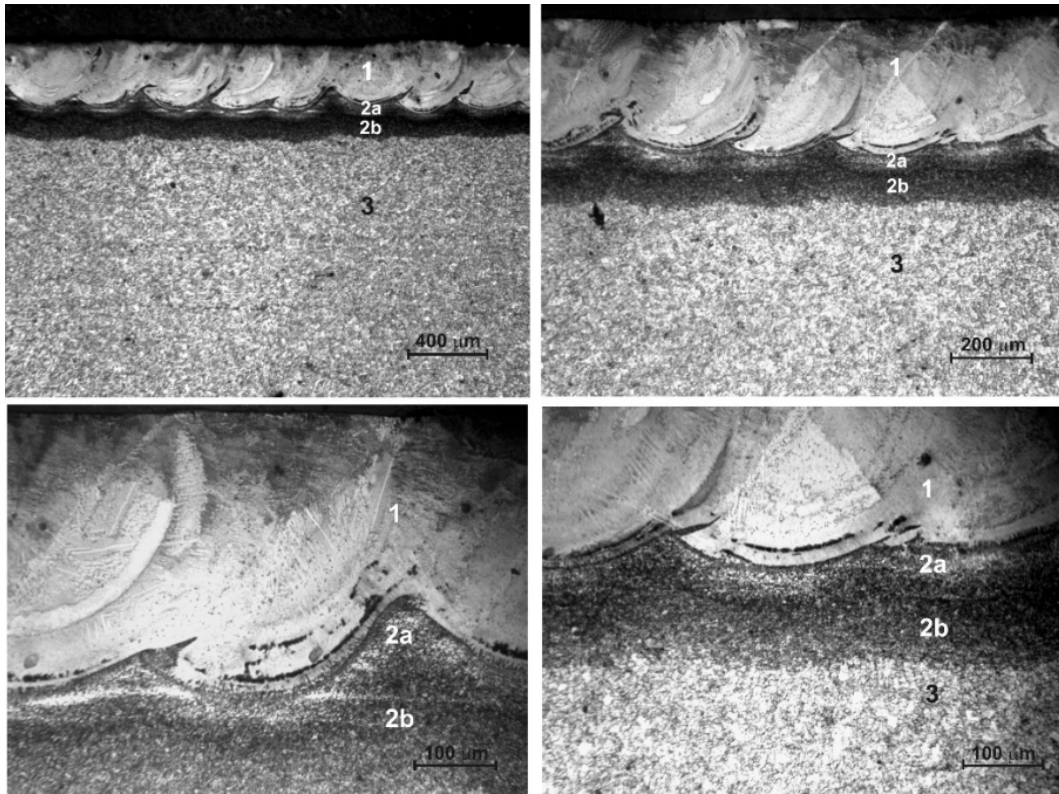
Na rysunku 8.3 przedstawiono wyniki analizy fazowej warstw stopowanych laserowo borem oraz fluorkiem wapnia wytworzonych na stopie niklu Inconel 600 [122]. Wytworzona warstwa składała się z mieszaniny borków niklu ( $\text{Ni}_2\text{B}$ ,  $\text{Ni}_3\text{B}$ ), borków chromu ( $\text{CrB}$ ,  $\text{Cr}_2\text{B}$ ), borków żelaza  $\text{Fe}_3\text{B}$  oraz niklu. Obecność lubrykanta stałego w postaci cząstek fluorku wapnia  $\text{CaF}_2$  w warstwie powierzchniowej została również potwierdzona.



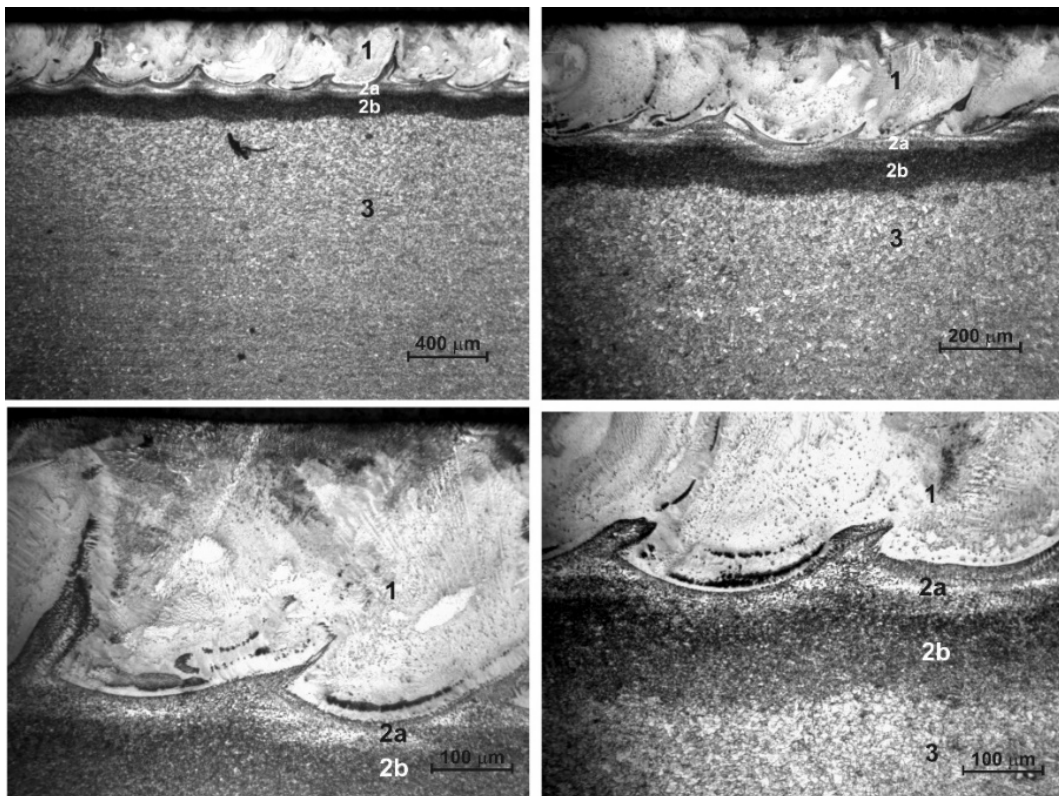
Rys. 8.3. Wyniki analizy fazowej warstw powierzchniowych wytworzonych na stopie Inconel 600 w wyniku laserowego stopowania borem i  $\text{CaF}_2$  w stosunku masowym 10:1 wiązką laserową o mocy: a) 1,56 kW, b) 1,95 kW [122]

Na rysunkach poniżej przedstawiono obrazy mikrostruktury warstw stopowanych laserowo borem (Rys. 8.4), borem i  $\text{CaF}_2$  w stosunku masowym 10:1 (Rys. 8.5) oraz 5:1 (Rys. 8.6), a także borem i  $\text{BaF}_2$  w stosunku masowym 5:1 (Rys. 8.7) otrzymane przy pomocy mikroskopu świetlnego przy różnych powiększeniach [116, 117].

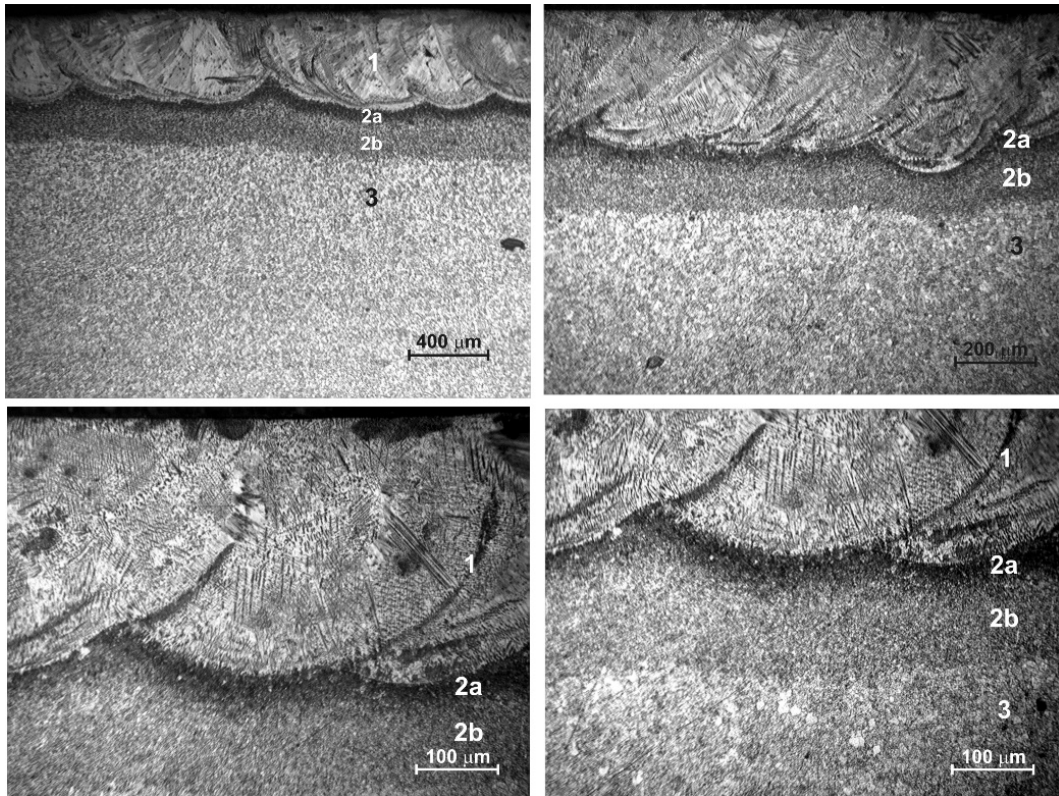
W tabelicy 8.1 przedstawiono wyniki pomiarów średniej głębokości strefy przetopionej  $d_{SP}$ , średniej głębokości strefy wpływu ciepła  $d_{SWC}$ , stopnia zachodzenia ścieżek  $O$  oraz stosunku rozcieńczenia  $DR$  dla warstw stopowanych laserowo borem wytworzonych na stali łożyskowej 100CrMnSi6–4 z odpowiednim dodatkiem lubrykantów stałych [116, 117].



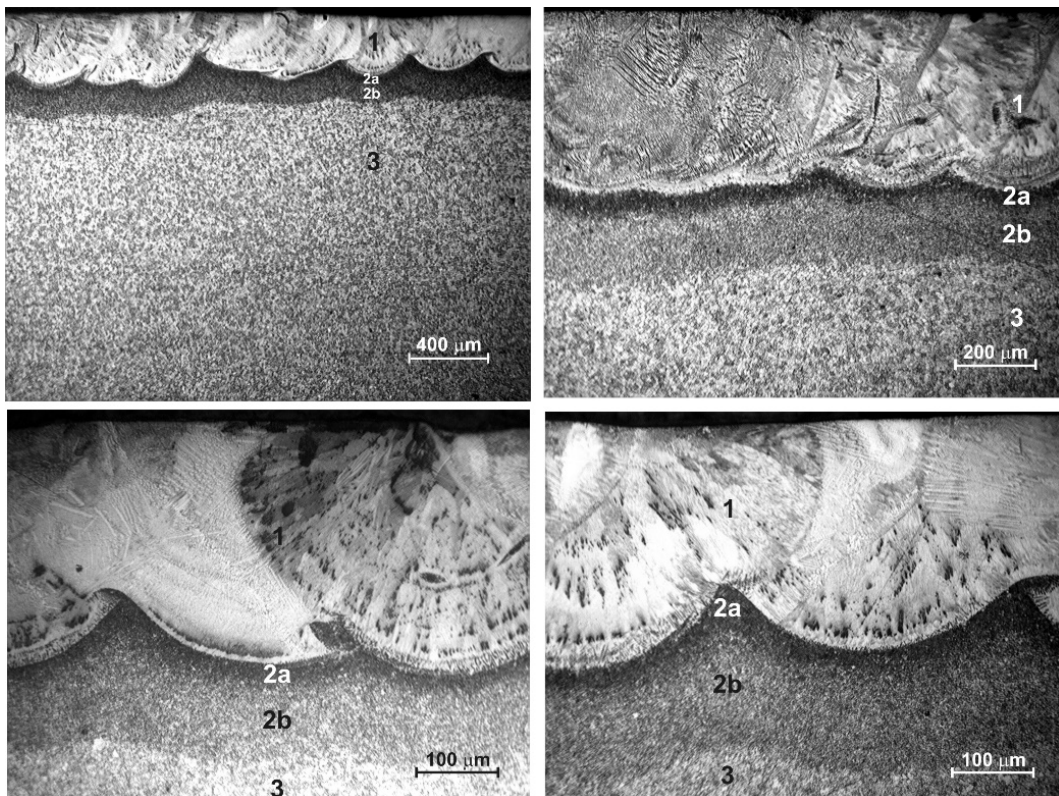
Rys. 8.4. Mikrostruktura warstwy stopowanej laserowo borem wytworzonej na stali 100CrMnSi6-4 wiązką laserową o mocy 1,17 kW: 1 – strefa przetopiona (SP); 2a – strefa wpływu ciepła (SWC) z martenzytem oraz austenitem szczątkowym; 2b – strefa wpływu ciepła (SWC) z bainitem lub sorbitem; 3 – materiał podłoża (mikroskopia świetlna) [116]



Rys. 8.5. Mikrostruktura warstwy stopowanej laserowo borem i  $\text{CaF}_2$  w stosunku masowym 10:1 wytworzonej na stali 100CrMnSi6-4 wiązką laserową o mocy 1,17 kW: 1 – strefa przetopiona (SP); 2a – strefa wpływu ciepła (SWC) z martenzytem oraz austenitem szczątkowym; 2b – strefa wpływu ciepła (SWC) z bainitem lub sorbitem; 3 – materiał podłoża (mikroskopia świetlna) [116]



Rys. 8.6. Mikrostruktura warstwy stopowanej laserowo borem i  $\text{CaF}_2$  w stosunku masowym 5:1 wytworzonej na stali 100CrMnSi6-4 wiązką laserową o mocy 1,43 kW: 1- strefa przetopiona (SP); 2a – strefa wpływu ciepła (SWC) z martenzytem, austenitem szczątkowym oraz perlitem; 2b – strefa wpływu ciepła (SWC) z perlitem i sorbitem; 3 – materiał podłoża (mikroskopia świetlna) [117]



Rys. 8.7. Mikrostruktura warstwy stopowanej laserowo borem i  $\text{BaF}_2$  w stosunku masowym 5:1 wytworzonej na stali 100CrMnSi6-4 wiązką laserową o mocy 1,43 kW: 1- strefa przetopiona (SP); 2a – strefa wpływu ciepła (SWC) z martenzytem, austenitem szczątkowym oraz perlitem; 2b – strefa wpływu ciepła (SWC) z perlitem i sorbitem; 3 – materiał podłoża (mikroskopia świetlna) [117]

Tablica 8.1. Wyniki pomiarów głębokości stref w warstwach stopowanych laserowo oraz stosowany stopień zachodzenia ścieżek i uzyskany stosunek rozcieńczenia [116, 117]

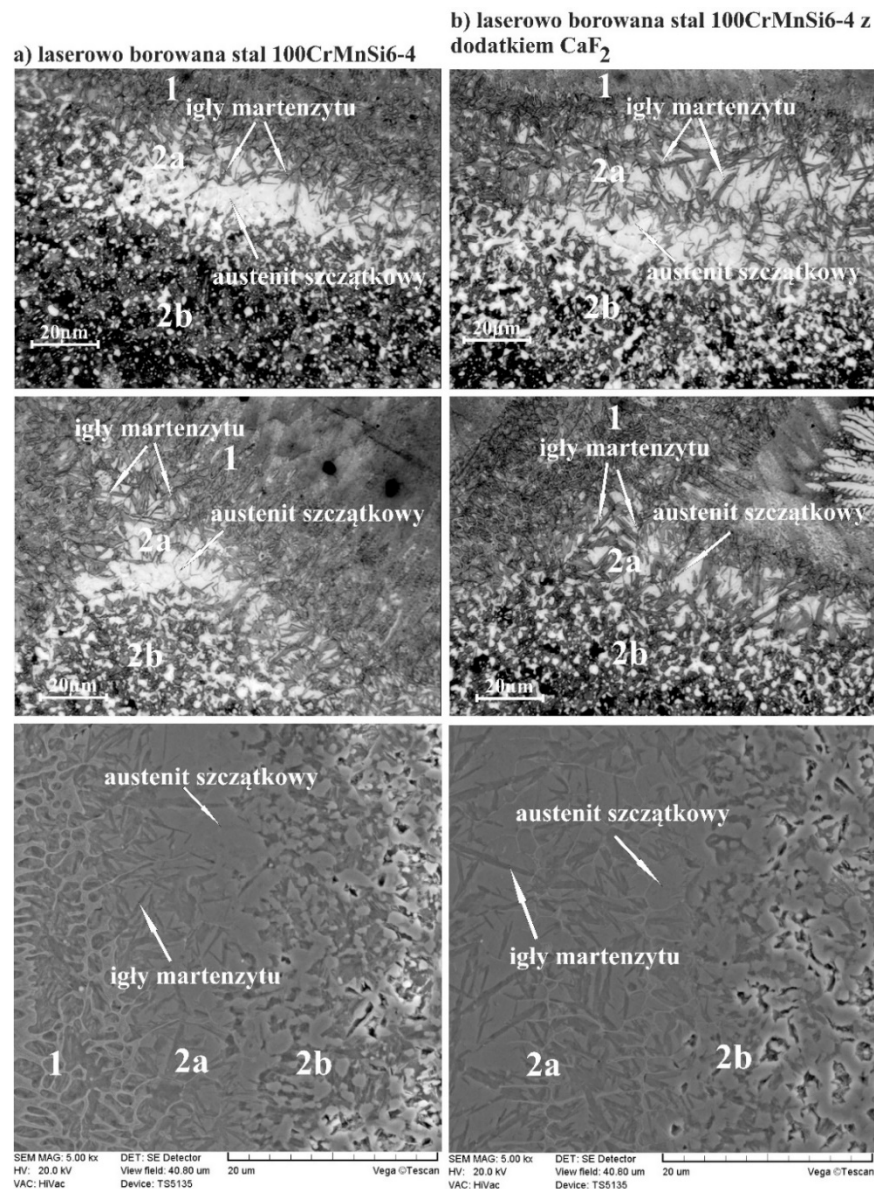
B[%]	B:CaF <sub>2</sub>	B:BaF <sub>2</sub>	Moc wiązki, $P$ [kW]	Grubość powłoki z materiałem stopującym, $t_c$ [μm]	Średnia głębokość strefy przetopionej, $d_{SP}$ [μm]	Średnia głębokość strefy wpływu ciepła, $d_{SWC}$ [μm]	Stopień zachodzenia ścieżek, $O$ [%]	Stosunek rozcieńczenia, $DR$
100	-	-	1,17	60	314	488	86	0,81
-	10:1	-	1,17	60	310	492		0,76
-	5:1	-	1,43	100	415	645		0,75
-	-	5:1	1,43	100	405	626		

W każdej z czterech wytworzonych warstw powierzchniowych na stali 100CrMnSi6-4 można wyróżnić trzy strefy: strefę przetopioną SP (1), strefę wpływu ciepła SWC (2) oraz materiał podłoża (3). Dodatek lubrykantów stałych w postaci fluorku wapnia (CaF<sub>2</sub>) oraz baru (BaF<sub>2</sub>) do materiału stopującego nie powodował dużych różnic w mikrostrukturze wytworzonych warstw. W strefie wpływu ciepła (SWC) każdej z warstw powierzchniowych można wyróżnić dwie podstrefy: jasną oznaczoną jako 2a oraz ciemniejszą (2b). W celu rozpoznania mikrostruktury w strefie wpływu ciepła wykonano badania mikrostruktury z wykorzystaniem mikroskopii świetlnej oraz skaningowej mikroskopii elektronowej (Rys. 8.8 i 8.9) [116, 117]. W przypadku próbki stopowanej tylko borem oraz borem i CaF<sub>2</sub> w stosunku masowym 10:1 (Rys. 8.8) w strefie 2a zaobserwowano występowanie martenzytu, widocznego jako czarne igły oraz austenity szczytkowego (białe obszary). Jednocześnie strefa 2a w przypadku próbki stopowanej borem i CaF<sub>2</sub> (Rys. 8.8b) charakteryzowała się nieco większą grubością, wynoszącą około 60 μm. Natomiast grubość strefy 2a dla próbki stopowanej tylko borem wynosiła 55 μm. Różnice w grubości tej strefy były spowodowane prawdopodobnie przez różne temperatury topnienia boru (2076°C) oraz fluorku wapnia (1360°C). Mniejsza temperatura topnienia CaF<sub>2</sub> powodowała szybsze przenoszenie ciepła do materiału podłoża, co w konsekwencji skutkowało też większą szybkością chłodzenia. W przypadku próbek stopowanych laserowo borem i lubrykantami stałymi w stosunku masowym 5:1 (Rys. 8.9) w strefie 2a również zaobserwowano występowanie igieł martenzytu wraz z austenitem szczytkowym (jasne obszary). Jednak dodatkowo w strefie tej widoczna była pewna ilość perlitu. Jednocześnie w przypadku próbki stopowanej z dodatkiem BaF<sub>2</sub> (Rys. 8.9b) stwierdzono znacznie większą ilość perlitu niż w przypadku próbki stopowanej z dodatkiem CaF<sub>2</sub> (Rys. 8.9a). Mogło to być spowodowane różnymi współczynnikami przewodności cieplnej fluorków: CaF<sub>2</sub> – 9,71 W/m °C, BaF<sub>2</sub> – 7,1 W/m °C. Strefa

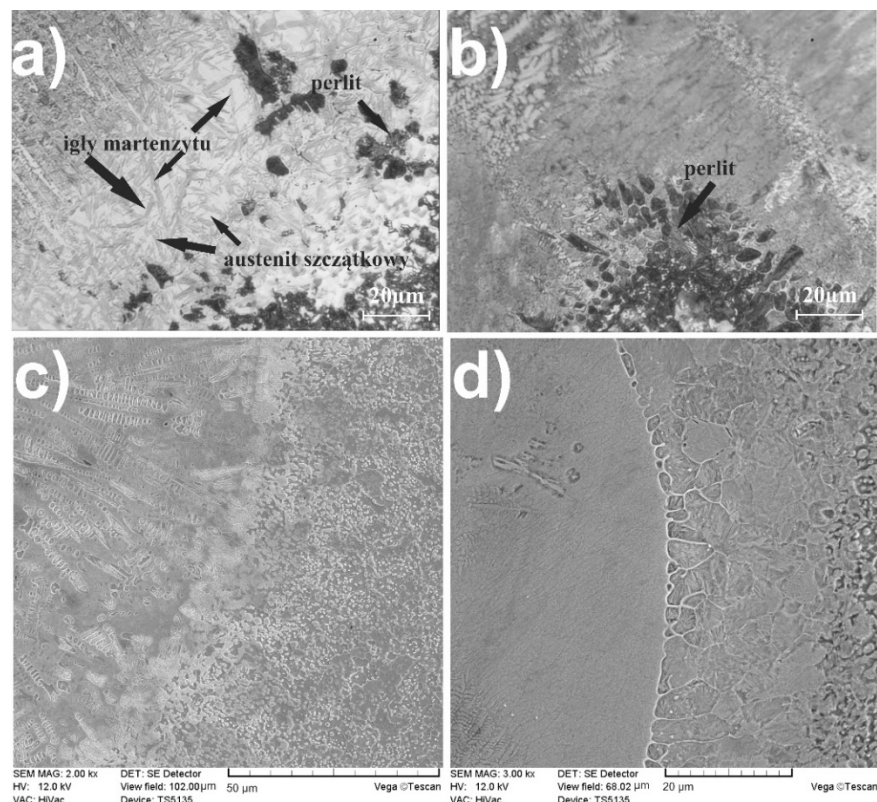


oznaczona przez 2b wskazywała na obecność sorbitu oraz perlitu. Sorbit w tej strefie występował prawdopodobnie ze względu na wysokie odpuszczanie, które miało miejsce podczas wytwarzania sąsiednich ścieżek w trakcie obróbki laserowej.

Porównując mikrostrukturę w strefie wpływu ciepła dla wszystkich otrzymanych warstw zaobserwowano, że w przypadku próbki stopowanej borem i  $\text{CaF}_2$  w stosunku masowym 10:1 obserwowano w strefie 2a znacznie większy udział martenzytu z austenitem szczątkowym bez perlitu. Różnica ta spowodowana mogła być innymi parametrami obróbki laserowej, zwłaszcza mniejszą mocą wiązki, co skutkowało większą szybkością chłodzenia.



Rys. 8.8. Strefa wpływu ciepła (SWC) warstw laserowo stopowanych borem (a) oraz borem i  $\text{CaF}_2$  w stosunku masowym 10:1 (b); 1 – strefa przetopiona (SP); 2a – strefa wpływu ciepła (SWC) z martenzytem i austenitem szczątkowym; 2b – strefa wpływu ciepła (SWC) z bainitem lub sorbitem (mikroskopia świetlna oraz skaningowa mikroskopia elektronowa) [116]

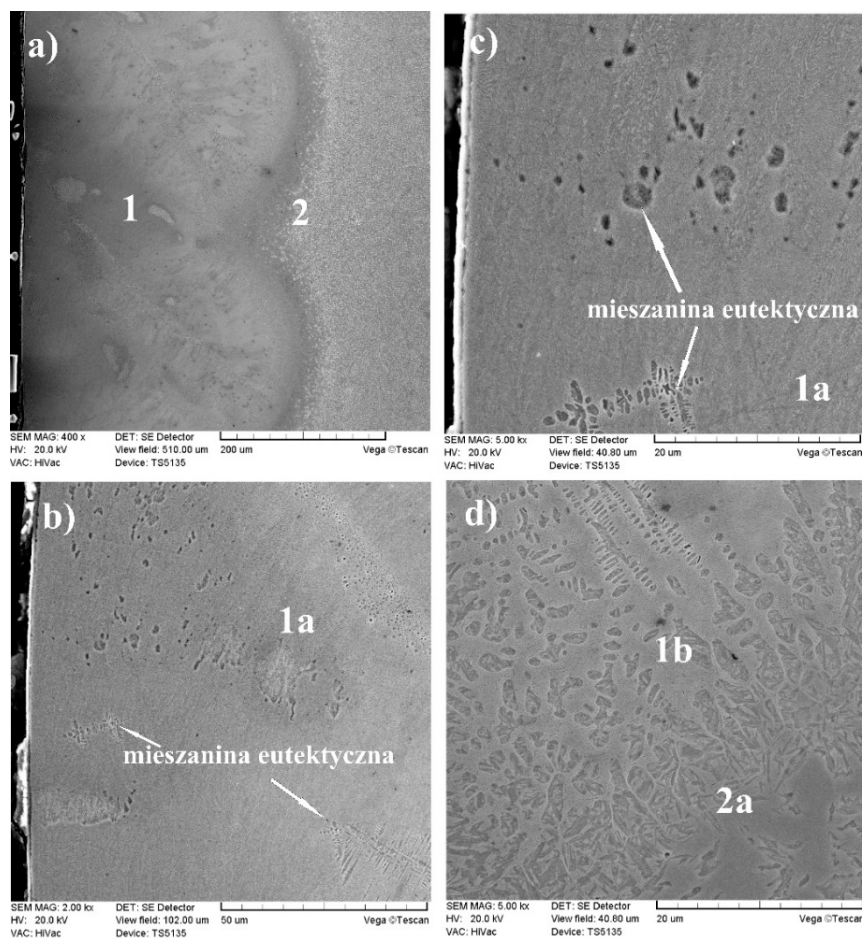


Rys. 8.9. Strefa wpływu ciepła (SWC) warstw laserowo stopowanych borem i  $\text{CaF}_2$  (a, c) oraz borem i  $\text{BaF}_2$  (b, d) w stosunku masowym 5:1 (mikroskopia świetlna oraz skaningowa mikroskopia elektronowa) [117]

W celu szczegółowej analizy mikrostruktury wytworzonych warstw powierzchniowych przeprowadzono badania z wykorzystaniem skaningowego mikroskopu elektronowego (Rys. 8.10–8.17). Na rysunku 8.10 przedstawiono zdjęcia mikrostruktury warstwy laserowo stopowanej wyłącznie borem (laserowo borowanej) [116]. Rysunek 8.10a pokazuje przekrój wytworzonej warstwy powierzchniowej, na którym można wyróżnić strefę przetopioną SP (1) oraz strefę wpływu ciepła SWC (2). Obserwacje przy większym powiększeniu przedstawione na rysunkach 8.10b-d pokazały, że strefa przetopiona składa się z dwóch podstref: strefy zwartych borków (1a), z ograniczonym udziałem mieszaniny eutektycznej borków i martenzytu (Rys. 8.10b i 8.10c) oraz strefy 1b z dominującym udziałem mieszaniny eutektycznej (rys. 8.10d). Podczas procesu laserowego stopowania stali 100CrMnSi6-4 borem dochodziło do jednoczesnego przetopienia materiału podłoża z uprzednio nałożonym materiałem stopującym zawierającym bor. Wytworzona warstwa charakteryzuje się innym składem chemicznym, mikrostrukturą i właściwościami w porównaniu do materiału podłoża. Ruchy konwekcyjne w stopionym jeziorce były głównym czynnikiem wpływającym na geometrię jeziorka i mikrostrukturę strefy przetopionej. Mogły być również odpowiedzialne za powstawanie pewnych defektów takich, jak: różna głębokość przetopienia oraz porowatość. Wpływały



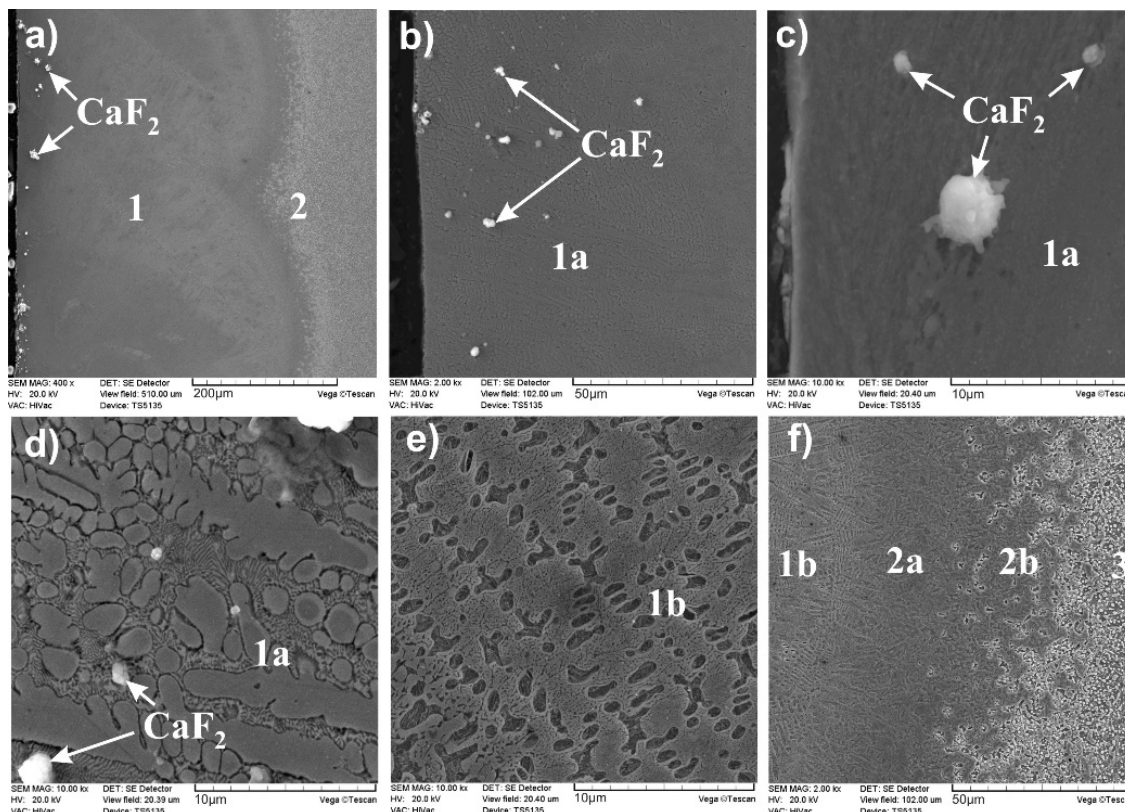
też zapewne na stopień wymieszania składników a przez to, na skład chemiczny i fazowy warstwy stopowanej laserowo. Przy powierzchni otrzymano zwiększony udział borków żelaza (strefa 1a), ze względu na ich mniejszą gęstość w porównaniu z materiałem podłoża. Lżejsza faza wykazuje zwykle zdolność do wypływania w kierunku powierzchni i unoszeniu się na powierzchni stopionego jeziora. Ruchy konwekcyjne wpływają również na przenoszenie ciepła, a tym samym na szybkość chłodzenia. W związku z tym obserwowano martenzyt w strefie przetopionej jako składnik mieszaniny eutektycznej (rys. 8.10b-d). W czasie szybkiego chłodzenia obszarów, w których znajdował się austenit o bardzo dużej zawartości węgla i jednocześnie szybkość chłodzenia była większa od krytycznej, zachodziła przemiana martenzytyczna. Szybkość chłodzenia również była wystarczająca do uzyskania martenzytu w pierwszej podstrefie SWC oznaczonej jako 2a (Rys. 8.10d). Dodatkowo w strefie tej zaobserwowano dużą ilość austenitu szczątkowego ze względu na bardzo dużą zawartość węgla oraz prawdopodobnie ze względu na wysoką temperaturę austenitowania.



Rys. 8.10. Obrazy SEM mikrostruktury warstwy borowanej laserowo wytworzonej na stali 100CrMnSi6-4: przekrój warstwy borowanej z widoczną strefą przetopioną SP (1) i strefą wpływu ciepła SWC (2) (a); strefa borków żelaza z ograniczonym udziałem mieszaniny eutektycznej (1a) (b,c); granica między strefą przetopioną z mieszaniną eutektyczną (1b) a strefą wpływu ciepła z martenzytem i austenitem szczątkowym (2a) (d) [116]

Mikrostruktura warstwy laserowo stopowanej borem i fluorkiem wapnia  $\text{CaF}_2$  w stosunku masowym 10:1 (Rys. 8.11) znacznie się różniła od warstwy stopowanej wyłącznie borem. Zaobserwowano, że  $\text{CaF}_2$  lokował się blisko powierzchni, do głębokości około 60  $\mu\text{m}$  (Rys. 8.11a i b). Dodatkowo zaobserwowano, że warstwa powierzchniowa zasadniczo składała się również z dwóch stref, przetopionej (1) i strefy wpływu ciepła (2). W strefie przetopionej stwierdzono występowanie dwóch różnych obszarów różniących się mikrostrukturą. Pierwsza z tych stref (1a) pojawiła się blisko powierzchni (Rys. 8.11b i c) i w jej skład wchodziły dendrytyczne borki żelaza z ograniczonym udziałem mieszaniny eutektycznej. Na rysunku 8.11d pokazano, że cząstki  $\text{CaF}_2$  były umiejscowione w eutektyce pomiędzy borkami żelaza. Typowa struktura mieszaniny eutektycznej składającej się z borków żelaza i martenzytu (Rys. 8.11e i f) powstawała w większej odległości od powierzchni w strefie 1b, która graniczyła ze strefą wpływu ciepła o strukturze martenzytu i austenitu szczątkowego (2a). Obecność cząstek  $\text{CaF}_2$  została potwierdzona tylko przy powierzchni próbki ze względu na małą gęstość tej fazy. Małe różnice w gęstości fluorku wapnia i boru nie miały wpływu na segregację tych faz podczas przygotowywania pasty, którą użyto do stopowania laserowego. Jednakże w czasie laserowego stopowania pewna ilość boru i lubrykanta stałego rozpuszczała się w ciekłym jeziorce, w którym znajdował się również materiał podłoża o znacznie większej gęstości. Lekkie cząstki lubrykanta oraz bor w czasie przetapiania dzięki ruchom konwekcyjnym przenoszone były w kierunku powierzchni i unosiły się na niej. Cząstki boru uczestniczyły w procesie tworzenia borków żelaza, natomiast fluorek wapnia nie reagował z pierwiastkami pochodzącymi z podłoża ani z borem. Dlatego też po procesie krzepnięcia cząstki  $\text{CaF}_2$  oraz zwiększona ilość borków żelaza były widoczne tuż przy powierzchni. Taki rozkład cząstek  $\text{CaF}_2$  jest niezwykle korzystny z punktu widzenia odporności na zużycie przez tarcie. Podczas tarcia fluorek wapnia jest z łatwością dostarczany na powierzchnię próbki i dzięki niemu powstaje cienka warstwa tribofilmu pomiędzy współpracującymi elementami. Tak, jak w przypadku warstwy laserowo stopowanej wyłącznie borem, SWC składała się również z dwóch stref. W pierwszej z nich (2a), występującej bezpośrednio pod strefą przetopioną, zaobserwowano martenzyt wraz z austenitem szczątkowym. Strefa ta charakteryzowała się większą grubością w porównaniu do tej uzyskanej w wyniku stopowania tylko borem. Mogło to być spowodowane przez szybszy transfer ciepła do materiału stopowanego oraz przez większą szybkość chłodzenia ze względu na niższą temperaturę topnienia  $\text{CaF}_2$  w porównaniu do boru. Strefa 2b została poddana wysokiemu odpuszczaniu lub też wyraźnie mniejszej szybkości

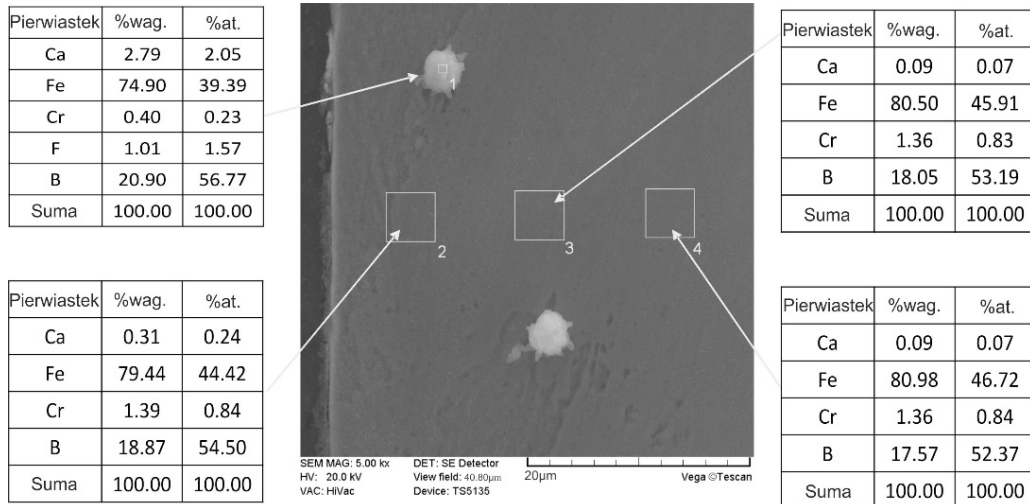
chłodzenia ze względu na wysoki wskaźnik zachodzenia ścieżek (86%). Dlatego w strefie tej obserwowano sorbit lub bainit.



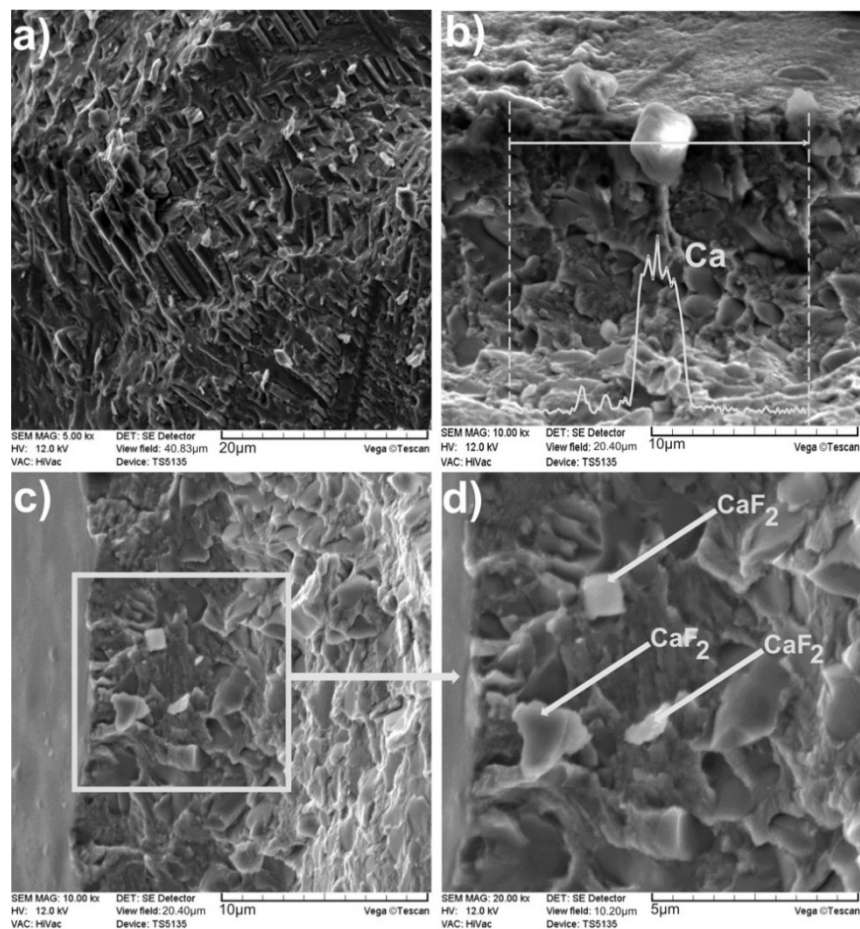
Rys. 8.11. Obrazy SEM mikrostruktury warstwy stopowanej laserowo borem i  $\text{CaF}_2$  w stosunku masowym 10:1, wytworzonej na stali 100CrMnSi6-4: przekrój całej warstwy z widoczną strefą przetopienia SP (1) i strefą wpływu ciepła SWC (2) (a); dendrytyczne borki żelaza w strefie przetopionej z ograniczonym udziałem mieszaniny eutektycznej (1a) (b,c,d); strefa przetopiona ze zwiększonym udziałem mieszaniny eutektycznej (1b) (e); granice pomiędzy strefą przetopioną z dużym udziałem mieszaniny eutektycznej (1b), strefą wpływu ciepła z martenzytem i austenitem szczątkowym (2a), strefą wpływu ciepła z bainitem lub sorbitem (2b) oraz materiałem podłoża (3) (f)

W celu potwierdzenia obecności cząstek lubrykanta stałego w warstwie powierzchniowej wytworzonej na drodze laserowego stopowania borem i  $\text{CaF}_2$  w stosunku masowym 10:1 przeprowadzono mikroanalizę rentgenowską metodą EDS (Rys. 8.12). Analizie poddano stężenie żelaza, chromu, boru, wapnia oraz fluoru w różnych punktach i obszarach. Zwiększoną zawartość wapnia zaobserwowano tylko w miejscu oznaczonym przez (1), co jednoznacznie wskazuje, że widoczna w tym miejscu cząstka jest cząstką fluorku wapnia. Względnie mała zawartość wykrytego wapnia oraz fluoru (odpowiednio 2,79 %wag. oraz 1,01 %wag.) była spowodowana małą masą atomową tych pierwiastków oraz zastosowanym napięciem przyspieszającym wiązkę elektronów. Analiza EDS podczas badania zbierała również sygnał z obszarów sąsiadujących, dlatego też w miejscu, gdzie występowała cząstka  $\text{CaF}_2$ , można było zidentyfikować także inne pierwiastki pochodzące z otoczenia cząstki. Działo się tak pomimo zastosowania niskiego napięcia

przyspieszającego równego 12 kV. W obszarach oznaczonych przez 2, 3 oraz 4, analiza EDS nie wykazała znaczącej ilości wapnia. Potwierdza to, że fluorek wapnia jest chemicznie obojętny [61, 62] i w czasie procesu laserowego stopowania nie reaguje z borem znajdującym się w paście oraz pierwiastkami pochodzącymi z podłoża.



Rys. 8.12. Wyniki mikroanalizy rentgenowskiej metodą EDS stali 100CrMnSi6-4 laserowo stopowanej borem i  $\text{CaF}_2$  w stosunku masowym 10:1



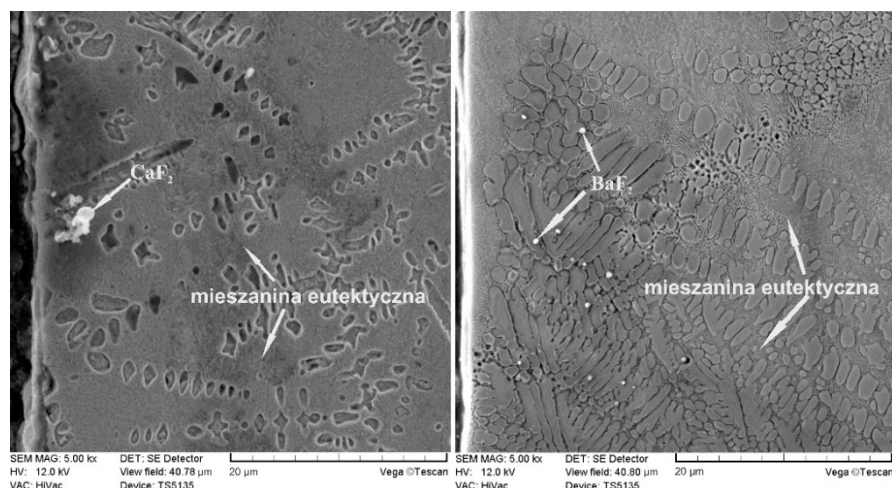
Rys. 8.13. Obrazy SEM przełomu warstwy stopowanej laserowo borem i  $\text{CaF}_2$  w stosunku masowym 10:1 wraz z wynikami liniowej mikroanalizy rentgenowskiej wapnia metodą EDS

Fluorek wapnia jako lubrykant stały powinien pracować w środowisku suchym wolnym od wody czy wilgoci. Dlatego też podczas przygotowywania zgładów metalograficznych cząstki lubrykanta mogły być częściowo wymywane z jego powierzchni, co powodowało zmniejszony ich udział w porównaniu ze stanem rzeczywistym. Z tego powodu przygotowano przełom warstwy stopowanej laserowo borem i  $\text{CaF}_2$ , a jego obrazy SEM (Rys. 8.13) przy różnych powiększeniach ujawniły obecność jasnych cząstek lubrykanta. Przy powierzchni próbki (Rys. 8.13b,c,d) wyraźnie było widać dość duży udział cząstek  $\text{CaF}_2$ . Dodatkowo przeprowadzono liniową mikroanalizę rentgenowską metodą EDS (Rys. 18b), która potwierdziła, że obserwowane cząstki zawierają znaczną ilość wapnia, co pozwala jednoznacznie stwierdzić, że są to cząstki fluorku wapnia. Zaobserwowano też, że niektóre cząstki  $\text{CaF}_2$  charakteryzowały się pierwotnym sześciennym kształtem, charakterystycznym dla stosowanego proszku w materiale stopującym. Podczas procesu laserowego stopowania niektóre cząstki lubrykantów mogły ulegać przetopieniu, częściowemu przetopieniu lub nawet odparowaniu. Natomiast, część z nich nie podlegała tym przemianom i nie zmieniała swojego kształtu.

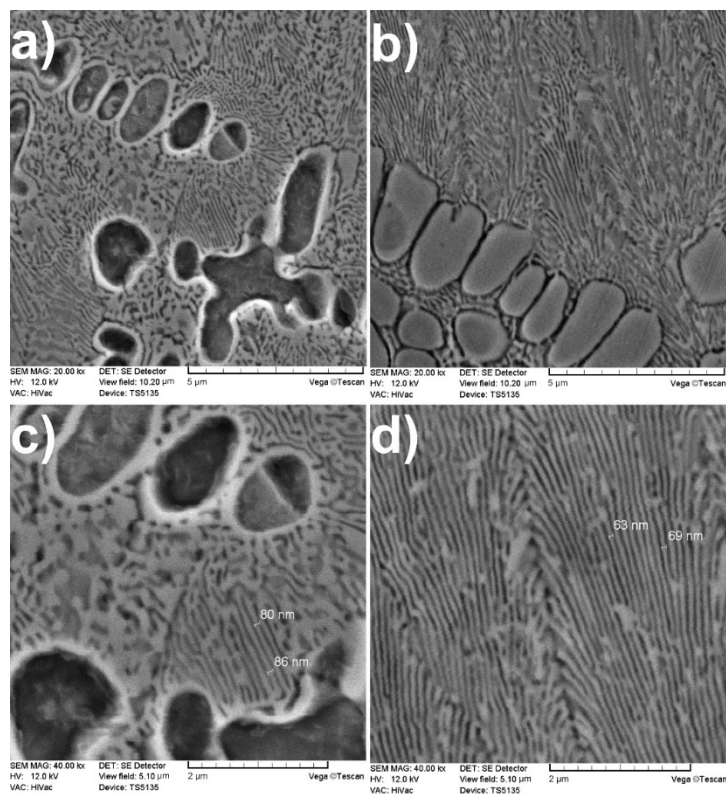
Analiza mikrostruktury przy wykorzystaniu mikroskopii świetlnej i skaningowej mikroskopii elektronowej, mikroanalizy rentgenowskiej metodą EDS oraz badań składu fazowego metodą dyfrakcji rentgenowskiej potwierdziła, że parametry obróbki laserowej były odpowiednio dobrane, żeby uniknąć nadmiernego termicznego rozkładu i odparowania cząstek fluorku wapnia podczas laserowego stopowania. Procesowi przetapiania materiału stopującego (bor i  $\text{CaF}_2$ ) z podłożem towarzyszyła bardzo wysoka temperatura. Jednak znaczna część lubrykanta stałego pozostawała w wytworzonej warstwie powierzchniowej, nie ulegając rozpuszczeniu w strefie przetopionej, czy odparowaniu.

Na rysunku 8.14 przedstawiono obrazy SEM mikrostruktury warstw laserowo stopowanych borem i  $\text{CaF}_2$  (Rys. 8.14a) oraz borem i  $\text{BaF}_2$  (Rys. 8.14b) w stosunku masowym 5:1. Strefa przetopiona charakteryzowała się dendrytyczną mikrostrukturą składającą się z mieszaniny eutektycznej, w skład której wchodziły borki żelaza, borocementyt oraz martenzyt. Blisko powierzchni zaobserwowano jasne cząstki  $\text{CaF}_2$  oraz  $\text{BaF}_2$ , które lokują się w mieszaninie eutektycznej pomiędzy borkami żelaza. Cząstki lubrykantów znajdują się blisko powierzchni ze względu na małą ich gęstość, która powodowała podczas obróbki laserowej wypływanie tych cząstek na powierzchnię stopionego jeziora. Zjawisko to okazało się dużą zaletą takich warstw samosmarujących,

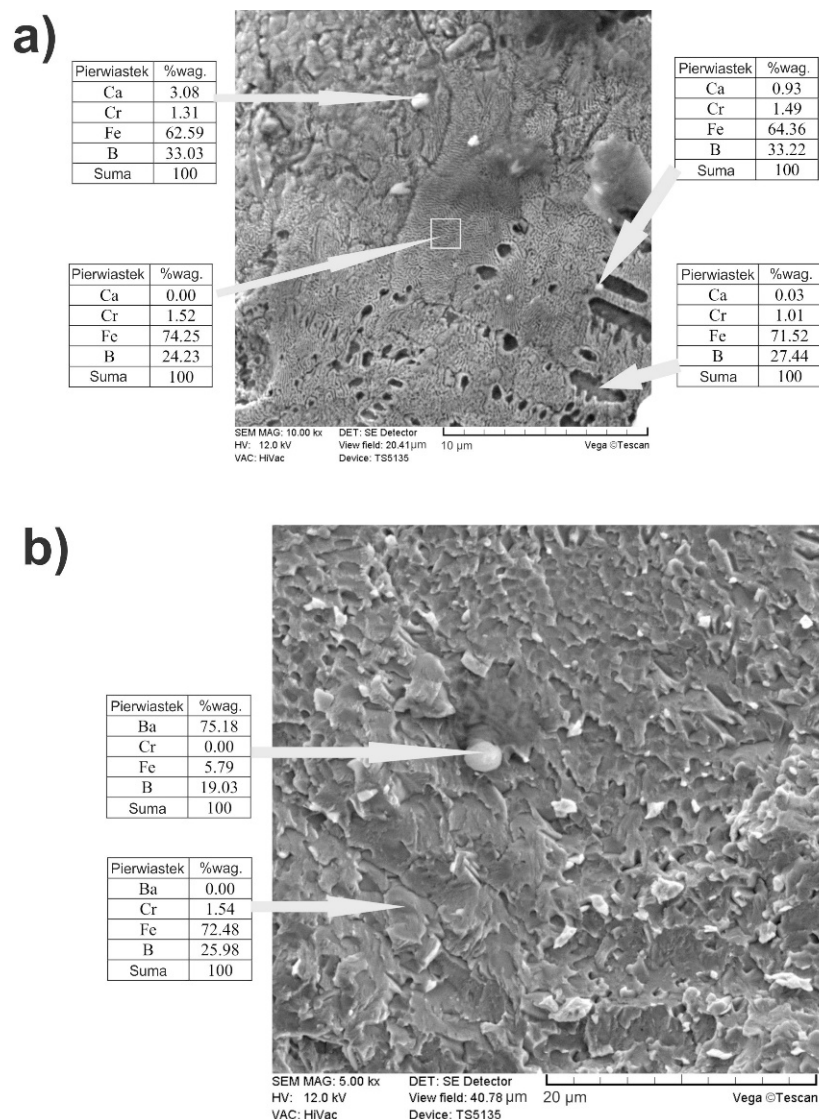
ponieważ podczas współpracy z innym materiałem lubrykant z łatwością mógł być dostarczany pomiędzy dwa materiały tworząc warstwę tribofilmu o zróżnicowanej grubości. Obrazy SEM mieszaniny eutektycznej warstw stopowanych odpowiednio: borem i  $\text{CaF}_2$  oraz borem i  $\text{BaF}_2$  w stosunku masowym 5:1 pokazano na rysunku 8.15 przy większym powiększeniu. W przypadku warstwy wytworzonej z wykorzystaniem fluorku wapnia wyraźnie widoczne były igły martenzytu pośród dendrytów (Rys. 8.15a i c). Natomiast mieszanina eutektyczna charakteryzowała się w obu przypadkach nanometryczną strukturą, w której grubość płytek wynosiła 63–86 nm (rys. 8.15c i d).



Rys. 8.14. Obrazy SEM mikrostruktury warstwy stopowanej laserowo borem i  $\text{CaF}_2$  (a) oraz borem i  $\text{BaF}_2$  (b) w stosunku masowym 5:1



Rys. 8.15. Obrazy SEM mieszaniny eutektycznej z nanometryczną wielkością składników w warstwach laserowo stopowanych borem i  $\text{CaF}_2$  (a, c) oraz borem i  $\text{BaF}_2$  (b, d) w stosunku masowym 5:1

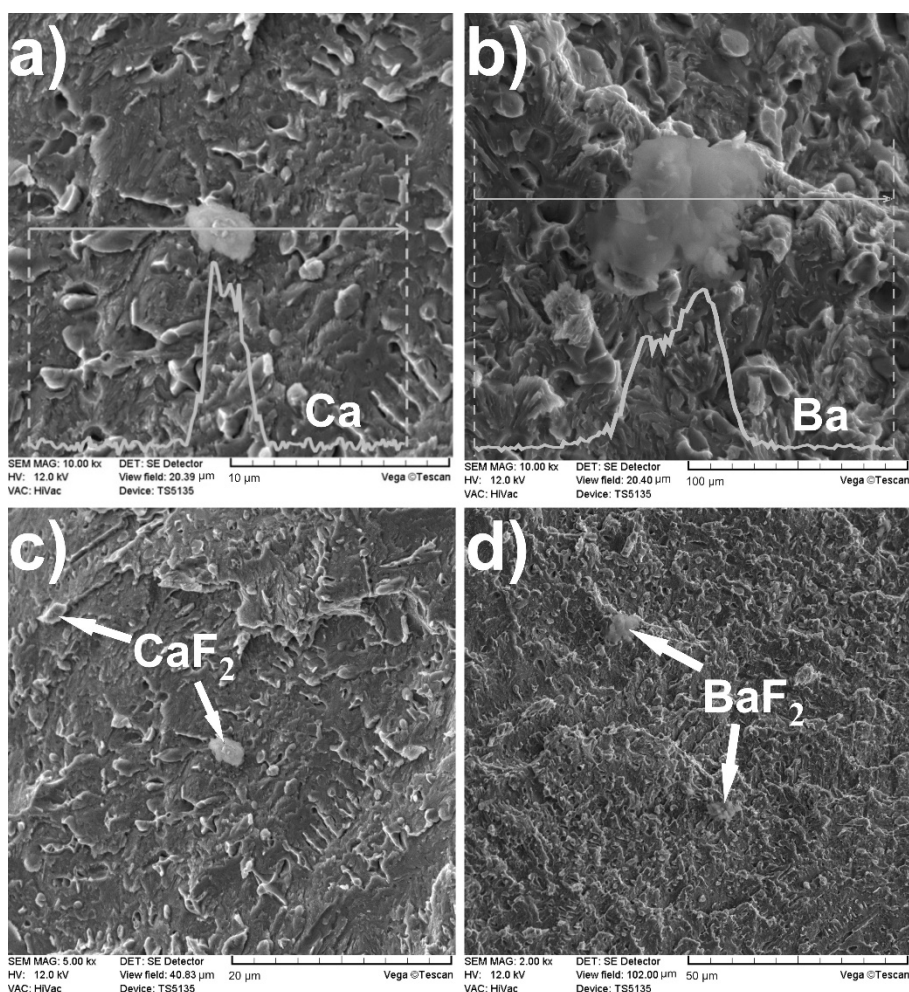


Rys. 8.16. Wyniki mikroanalizy rentgenowskiej metodą EDS na przełomach stali 100CrMnSi6-4 stopowanej laserowo borem i  $\text{CaF}_2$  (a) lub  $\text{BaF}_2$  (b) w stosunku masowym 5:1

Wykonano przełomy wytworzonych warstw, ponieważ cząstki lubrykantów mogły być wmywane z analizowanej powierzchni, podczas przygotowywania zgładów metalograficznych. W celu potwierdzenia obecności cząstek lubrykantów stałych w warstwach stopowanych laserowo borem i  $\text{CaF}_2$  lub  $\text{BaF}_2$  w stosunku masowym 5:1, przeprowadzono mikroanalizę rentgenowską metodą EDS na tych przełomach. Wyniki analizy składu chemicznego w wybranych punktach i obszarach, z uwzględnieniem żelaza, chromu, boru oraz wapnia lub baru, zostały przedstawione na rysunku 8.16. W przypadku warstwy stopowanej laserowo borem i  $\text{CaF}_2$  (Rys. 8.16a) zmierzone stężenie wapnia było stosunkowo małe (3,08 % wag.). Mogło to wynikać z małej masy atomowej wapnia oraz małego rozmiaru cząstek. Dlatego też, zwiększona zawartość pierwiastków występujących w sąsiednich obszarach wpływała na takie wyniki mikroanalizy. Natomiast w przypadku drugiej próbki (Rys. 8.16b), stopowanej laserowo borem i  $\text{BaF}_2$ , zmierzona zawartość baru



była duża (75,18 % wag.). Duże różnice w zmierzonym stężeniu wapnia i baru mogły być zatem spowodowane istotnie różną masą atomową tych dwóch pierwiastków, odpowiednio 20 i 56. Jednocześnie analizowane cząstki  $BaF_2$  były znacznie większe, niż cząstki  $CaF_2$ . Podczas wykonywania mikroanalizy rentgenowskiej metodą EDS nie brano pod uwagę fluoru ze względu na jego bardzo niską masę atomową, która jest równa 9. W innych obszarach warstw stopowanych laserowo (obok jasnych cząstek lubrykantów), tzn. w dendrytach i mieszaninie eutektycznej, nie wykryto pierwiastków wchodzących w skład lubrykantów stałych. Potwierdziło to wcześniejsze przypuszczenia, że zastosowane lubrykanty są chemicznie obojętne i nie wchodzi w reakcje z borem czy innymi pierwiastkami wchodzącymi w skład stali 100CrMnSi6-4.



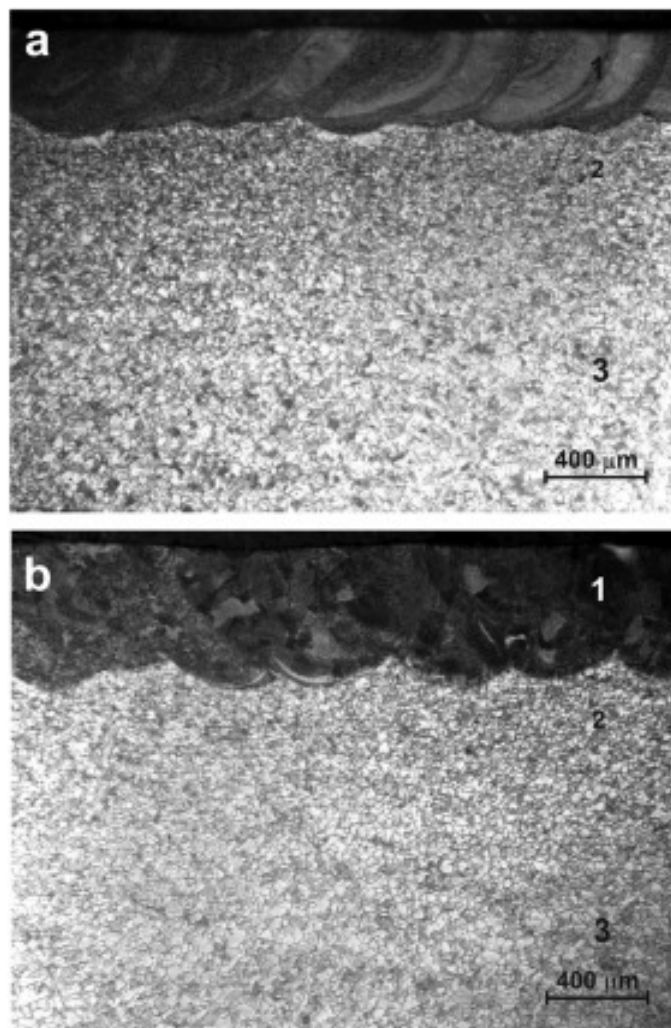
Rys. 8.17. Przełomy samosmarujących warstw powierzchniowych wytworzonych na drodze laserowego stopowania borem i  $CaF_2$  (a, c) oraz borem i  $BaF_2$  (b, d), wraz z liniową mikroanalizą rentgenowską wapnia i baru metodą EDS

Na wykonanych przełomach warstw stopowanych laserowo przeprowadzono też jakościową liniową mikroanalizę rentgenowską wzdłuż obszarów z wyraźnie widocznymi cząstkami fluorku wapnia i fluorku baru (Rys. 8.17). Analizie poddano wyłącznie zawartość wapnia w  $CaF_2$  (Rys. 8.17a) i baru w  $BaF_2$  (Rys. 8.17b). Na obrazach SEM



mikrostruktury, pokazanych na rysunkach 8.17c i 8.17.d, widoczne były wyraźnie cząstki odpowiednio: fluorku wapnia i fluorku baru.

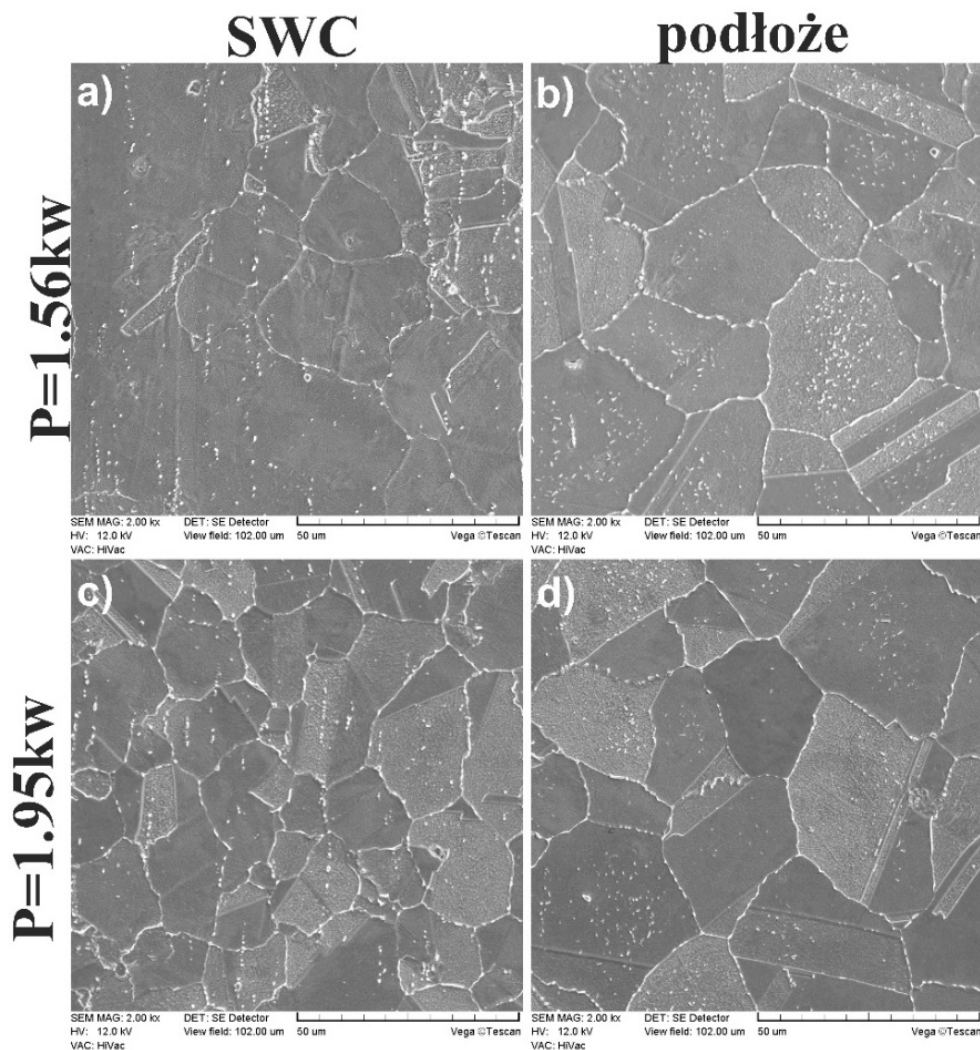
Mikrostruktury warstw stopowanych laserowo borem i fluorkiem wapnia w stosunku masowym 5:1, wytworzonych na stopie Inconel 600, pokazano na rysunku 8.18 [122]. Otrzymana mikrostruktura zależała od zastosowanej mocy wiązki laserowej (1,56 kW i 1,95 kW). Warstwy były jednorodne pod względem grubości i pozbawione wad w postaci pęknięć i porów gazowych. Wytworzona mikrostruktura charakteryzowała się obecnością trzech stref: 1 – strefy przetopionej (SP), 2 – strefy wpływu ciepła (SWC) oraz 3 – materiału podłoża.



Rys. 8.18. Mikrostruktura stopu Inconel 600 stopowanego laserowo borem i fluorkiem wapnia  $\text{CaF}_2$  w stosunku masowym 5:1 przy mocy wiązki laserowej równej 1,56 kW (a) oraz 1,95 kW (b): 1 – strefa przetopiona (SP), 2 – strefa wpływu ciepła (SWC), 3 – materiał podłoża [122]

Identyfikacja SWC była bardzo trudna ze względu na brak przemian fazowych w stopie Inconel 600. Na rysunku 8.19 przedstawiono mikrostrukturę SWC dla obu warstw stopowanych laserowo borem i  $\text{CaF}_2$  przy różnej mocy wiązki lasera [122]. Zaobserwowano nieznaczny wzrost wielkości ziaren w SWC w przypadku warstwy

wytworzonej wiązką lasera o mocy 1,56 kW (Rys. 8.19a). Natomiast w przypadku warstwy wytworzonej za pomocą wiązki o mocy 1,95 kW w SWC obserwowano wyraźnie mniejsze ziarno (Rys. 8.19c). Mogło to być spowodowane rekrytalizacją ziaren. Mikrostruktura materiału podłoża, poddanego obróbce laserowej przy dwóch różnych mocach wiązki, nie różniła się od siebie (Rys. 8.19b i d).



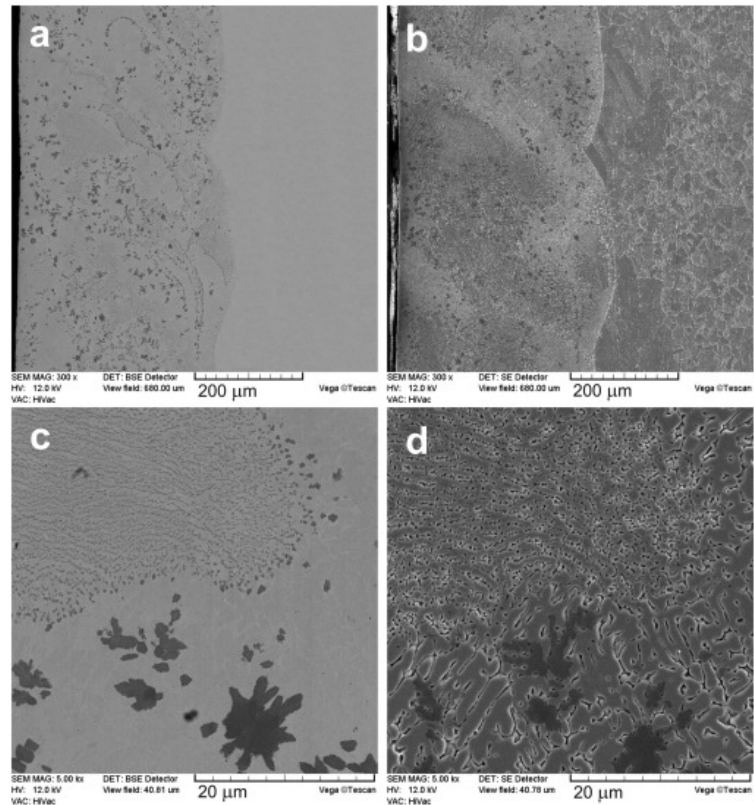
Rys. 8.19. Obrazy SEM mikrostruktury strefy wpływu ciepła i materiału podłoża dla próbek stopowanych przy mocy wiązki lasera równej 1,56 kW (a, b) oraz 1,95 kW (c, d) [122]

W tabelicy 8.2 przedstawiono wyniki pomiarów średniej głębokości strefy przetopionej  $d_{SP}$ , zastosowany stopień zachodzenia ścieżek  $O$  oraz otrzymany stosunek rozcieńczenia  $DR$  dla warstw stopowanych laserowo borem i  $CaF_2$  w stosunku masowym 5:1, wytworzonych na stopie Inconel 600 przy różnej mocy wiązki laserowej [122]. Trudno było natomiast wyznaczyć głębokość strefy wpływu ciepła  $d_{SWC}$  z uwagi na płynną zmianę wielkości ziarna między SWC a podłożem.

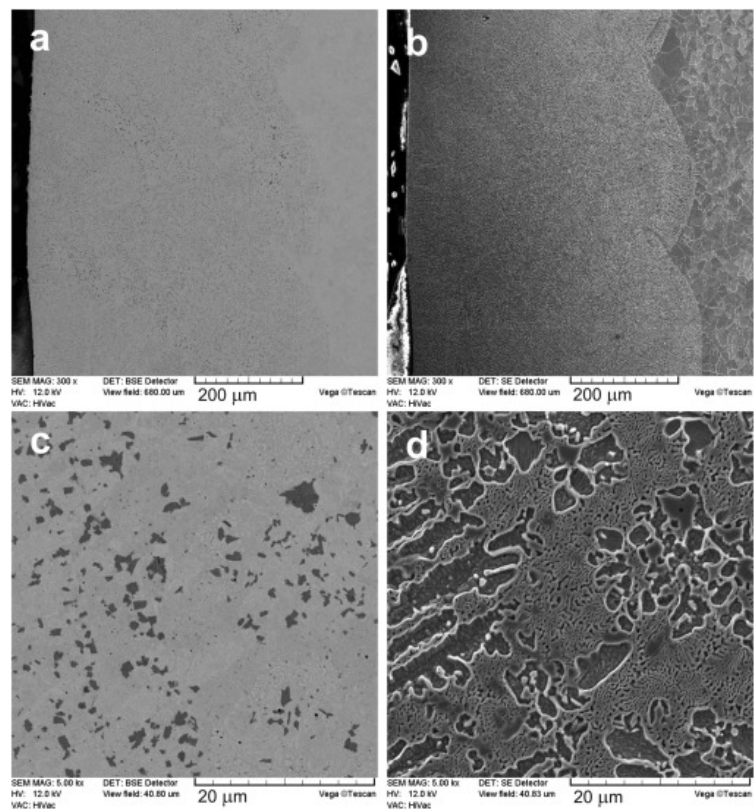
Tablica 8.2. Wyniki pomiarów głębokości strefy przetopionej w warstwach stopowanych laserowo oraz stosowany stopień zachodzenia ścieżek i uzyskany stosunek rozcieńczenia [122]

B:CaF <sub>2</sub>	Moc wiązki, <i>P</i> [kW]	Grubość powłoki z materiałem stopującym, <i>t<sub>c</sub></i> [μm]	Średnia głębokość strefy przetopionej, <i>d<sub>SP</sub></i> [μm]	Stopień zachodzenia ścieżek, <i>O</i> [%]	Stosunek rozcieńczenia, <i>DR</i>
5:1	1,56	230	384	86	0,40
5:1	1,95		542		0,58

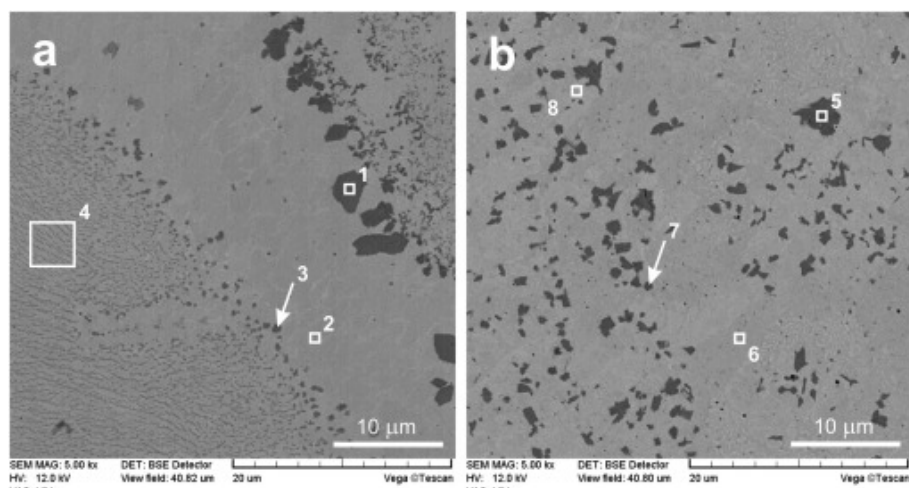
Szczegółowa analiza mikrostruktury stopu Inconel 600, stopowanego laserowo borem i fluorkiem wapnia w stosunku masowym 5:1, została przeprowadzona na podstawie obrazów SEM (Rys. 8.20–8.24) oraz wyników mikroanalizy rentgenowskiej metodą EDS (tablice 8.3-8.5) [122]. Najpierw analizowano nietrawione zgłady metalograficzne. Na rysunkach 8.20a, 8.20c, 8.21a, 8.21c oraz 8.22 pokazano obrazy mikrostruktury nietrawionych warstw powierzchniowych wykonane w kontraście elektronów odbitych (BSE). To pozwoliło na ujawnienie różnic w mikrostrukturze pomimo braku trawienia. Ciemne fazy zawierały więcej lekkich pierwiastków chemicznych, natomiast cięższe pierwiastki występowały w jaśniejszych obszarach. Warstwa stopowana wiązką lasera o mocy 1,95 kW charakteryzowała się występowaniem drobnych ciemnych faz, równomiernie rozmieszczonych w strefie przetopionej (Rys. 8.21a i 8.21c). W przypadku warstwy wytworzonej za pomocą wiązki lasera o mocy 1,56 kW, zaobserwowano nierównomierne rozmieszczenie ciemnych faz o różnej wielkości i kształcie nie przypominającym dendrytów (rys. 8.20a i 8.20c). Duże skupiska ciemnych faz zaobserwowano na styku sąsiadujących ścieżek. Na podstawie tej obserwacji oraz biorąc pod uwagę kształt tych ciemnych faz, wnioskowano, że powstawały one w pierwszej kolejności podczas ponownego krzepnięcia stopionego jeziora. Dodatkowo, ich rozmieszczenie mogło wskazywać na występowanie ruchów konwekcyjnych w stopionym jeziorce stopu Inconel 600 laserowo stopowanego borem i CaF<sub>2</sub>. Wyniki mikroanalizy rentgenowskiej przedstawione w tablicy 8.3 wskazują na to, że ciemne fazy charakteryzowały się dużą zawartością chromu (około 75%) przy względnie małej zawartości niklu (około 6%). W przypadku jasnych faz mieliśmy do czynienia z sytuacją odwrotną, tzn. dużą zawartością niklu (około 67%) oraz niską zawartością chromu (9-13%). Ponadto, większe stężenie chromu wykryto w ciemnych fazach. Obszary i punkty pomiarowe wskazano na rysunku 8.22.



Rys. 8.20. Obrazy SEM mikrostruktury stopu Inconel 600 laserowo stopowanego borem i  $\text{CaF}_2$  przy mocy wiązki lasera 1,56 kW w kontraście BSE (a, c) oraz SE (b, d) [122]



Rys. 8.21. Obrazy SEM mikrostruktury stopu Inconel 600 laserowo stopowanego borem i  $\text{CaF}_2$  przy mocy wiązki lasera 1,95 kW w kontraście BSE (a, c) oraz SE (b, d) [122]



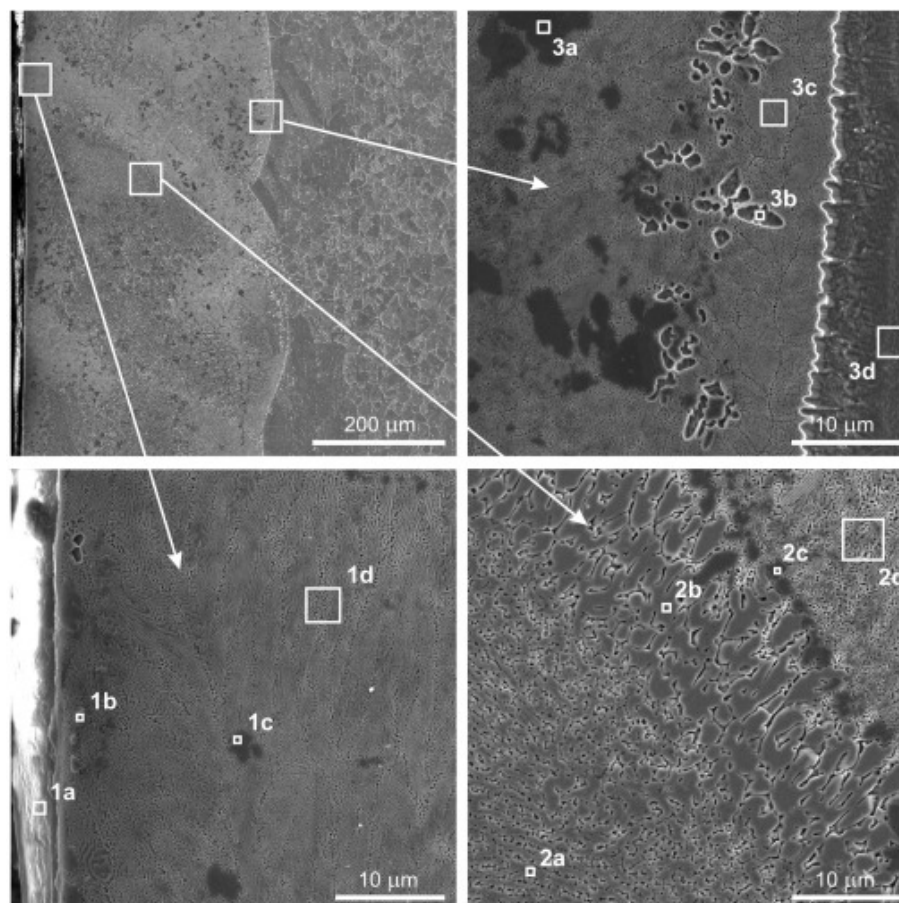
Rys. 8.22. Obrazy SEM mikrostruktury stopu Inconel 600 laserowo stopowanego borem i  $\text{CaF}_2$  w kontraście BSE przy mocy wiązki lasera 1,56 kW (a) oraz 1,95 kW (b) oraz obszary i punkty, w których przeprowadzono mikroanalizę rentgenowską [122]

Tablica 8.3. Wyniki mikroanalizy rentgenowskiej metodą EDS stopu Inconel 600 po laserowym stopowaniu borem i  $\text{CaF}_2$  (Rys. 8.22) [122]

Miejsce pomiaru	B	Ca	Cr	Fe	Ni
	[%wag.]				
1	12,00	0,16	75,36	5,04	6,45
2	11,27	0,04	13,19	7,35	68,15
3	13,99	0,14	49,19	7,1	29,58
4	11,97	0,03	14,28	7,48	66,23
5	13,44	0,13	78,56	2,95	4,92
6	17,96	0,01	8,91	5,79	67,33
7	15,04	0,18	63,51	3,52	17,75
8	13,72	0,04	11,47	9,05	65,71

Następnie warstwy stopowane laserowo borem i fluorkiem wapnia poddano trawieniu odczynnikiem Marble'a. Ujawnioną w ten sposób mikrostrukturę warstw oraz podłoża pokazano na rysunkach 8.20b, 8.20d, 8.21b i 8.21d. Obrazy w kontraście elektronów wtórnych (SE) pokazano na rysunkach 8.20 i 8.21 w tych samych miejscach, co obrazy w kontraście elektronów odbitych (BSE) próbek nietrawionych oraz w trzech reprezentatywnych miejscach w całej warstwie (Rys. 8.23 i 8.24). Na obrazach mikrostruktury można zaobserwować również ciemne fazy, ale w znacznie mniejszej ilości. Trawienie warstw oraz analiza składu chemicznego metodą EDS w charakterystycznych miejscach warstwy pozwalała dokładniej zbadać mikrostrukturę warstw powierzchniowych wytworzonych na stopie Inconel 600. W przypadku warstwy powierzchniowej wytworzonej wiązką lasera o mocy 1,56 kW, blisko powierzchni można zaobserwować bardzo drobną mieszaninę eutektyczną. Ziarna bogate w chrom są widoczne jako ciemne, natomiast faza bogata w nikiel o dendrytycznej strukturze jest widoczna na większej głębokości warstwy. Ponadto w tych miejscach widoczna jest również ciemna faza otoczona przez mieszaninę eutektyczną o płytkowej strukturze.

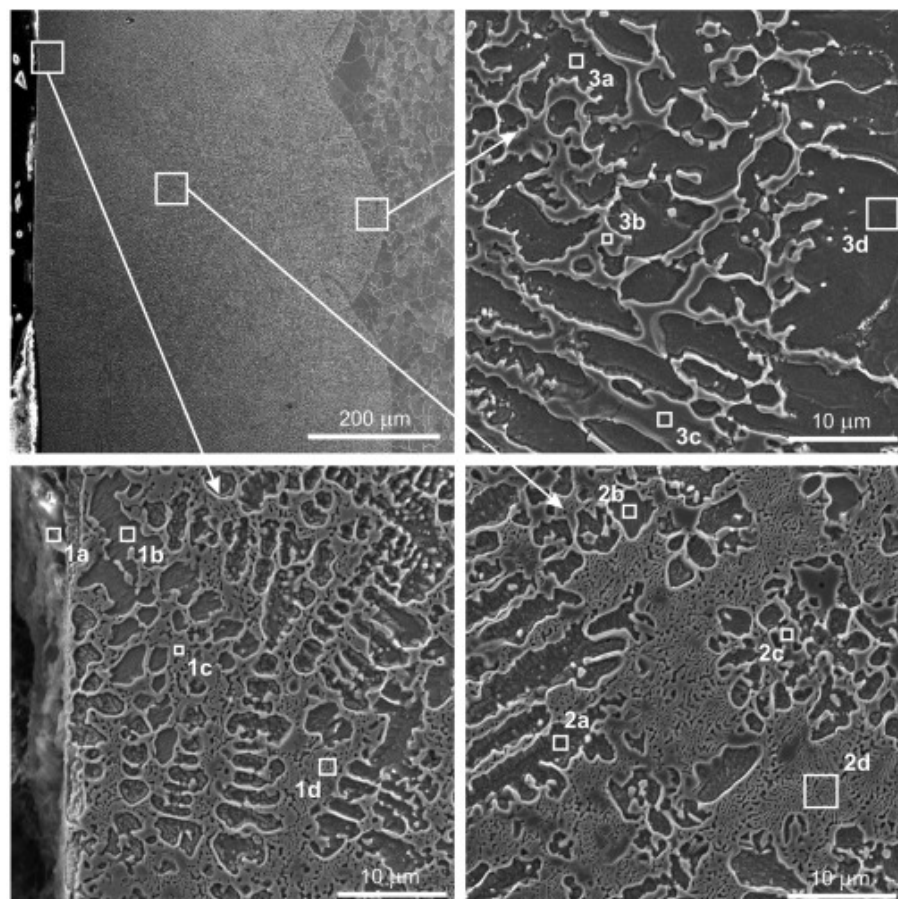
W przypadku warstwy stopowanej wiązką lasera o mocy 1,95 kW, zaobserwowano odmienną mikrostrukturę o dendrytycznej budowie. Pomiędzy dendrytami faz o dużej zawartości niklu, mieszanina eutektyczna otaczała mniejsze ziarna fazy bogatej w chrom.



Rys. 8.23. Obrazy SEM mikrostruktury stopu Inconel 600 laserowo stopowanego borem i  $\text{CaF}_2$  w kontraście SE przy mocy wiązki lasera 1,56 kW wraz z zaznaczonymi obszarami, które poddano mikroanalizie rentgenowskiej metodą EDS [122]

Tablica 8.4. Wyniki mikroanalizy rentgenowskiej metodą EDS stopu Inconel 600 po laserowym stopowaniu borem i  $\text{CaF}_2$  wiązką o mocy 1,56 kW (Rys. 8.23) [122]

Miejsce pomiaru	B	Ca	Cr	Fe	Ni
	[% wag.]				
1a	-	50,38	31,58	4,9	13,13
1b	20,09	1,15	10,77	6,39	61,6
1c	13,73	0,1	74,21	4,23	7,73
1d	3,35	0,31	14,94	7,41	73,98
2a	12,54	0,1	13,87	6,81	66,68
2b	11,58	0,03	13,49	6,99	67,91
2c	13,62	0,09	67,43	4,38	14,48
2d	12,17	0,08	19,23	6,14	62,37
3a	12,35	0,19	74,2	3,44	9,82
3b	10,17	0,07	12,33	9,7	67,73
3c	11,82	0,01	11,53	6,43	70,21
3d	-	-	16,58	8,81	74,61



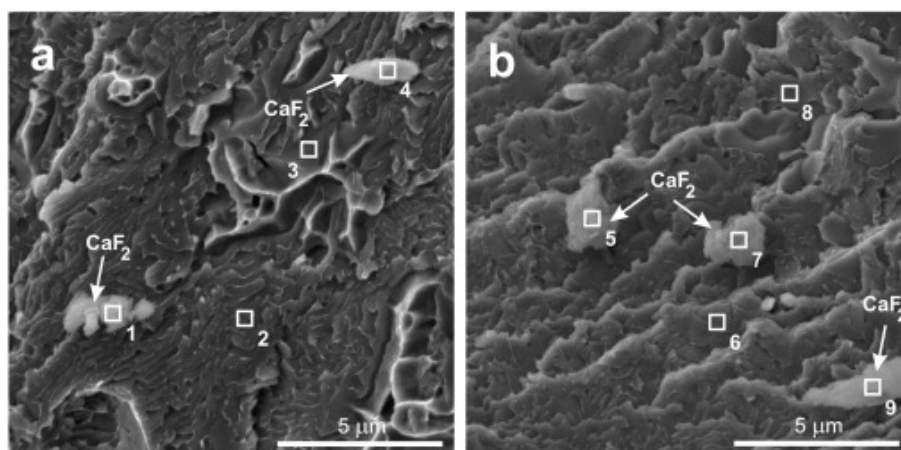
Rys. 8.24. Obrazy SEM mikrostruktury stopu Inconel 600 laserowo stopowanego borem i  $\text{CaF}_2$  w kontraście SE przy mocy wiązki lasera 1,95 kW wraz z zaznaczonymi obszarami, które poddano mikroanalizie rentgenowskiej metodą EDS [122]

Tablica 8.5. Wyniki mikroanalizy rentgenowskiej metodą EDS stopu Inconel 600 po laserowym stopowaniu borem i  $\text{CaF}_2$  wiązką o mocy 1,95 kW (Rys. 8.24) [122]

Miejsce	B	Ca	Cr	Fe	Ni
	[% wag.]				
1a	-	37,25	50,48	2,49	9,78
1b	13,04	0,12	13,25	8,84	64,75
1c	14,89	0,1	13,51	5,15	66,35
1d	14,35	0,1	11,92	4,93	68,7
2a	7,94	0,09	15,27	9,95	66,75
2b	9,19	0,01	12,65	9,86	68,29
2c	12,27	0,16	67,85	4,2	15,52
2d	11,9	0,01	9,89	5,3	72,9
3a	10,89	0,04	13,92	8,51	66,64
3b	11,45	0,03	8,98	4,99	74,55
3c	11,49	0,04	10,11	5,29	73,07
3d	-	-	15,81	8,83	75,36

Drobnziarnista mikrostruktura warstwy wytworzonej przy mocy wiązki 1,95 kW mogła być rezultatem większego stosunku rozcieńczenia, równego 0,56, a także większego przechłodzenia [122]. Szybkość krystalizacji jest wypadkową szybkości zarodkowania i szybkości wzrostu ziaren. Większy stopień przechłodzenia skutkuje większą szybkością zarodkowania i mniejszą szybkością wzrostu ziaren.





Rys. 8.25. Przełomy warstw stopowanych laserowo borem i  $\text{CaF}_2$  utworzonych na stopie Inconel 600 wiązką laserową o mocy: 1,56 kW (a), 1,95 kW (b) [122]

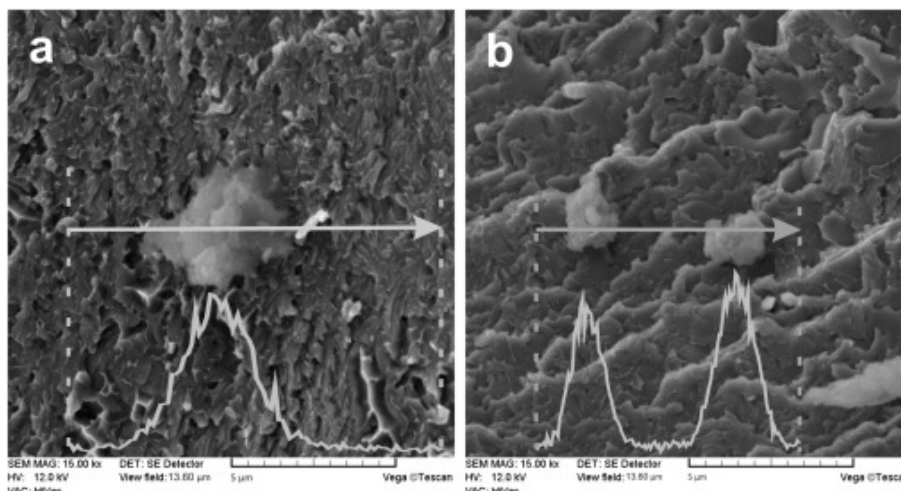
Tablica 8.6. Wyniki mikroanalizy rentgenowskiej metodą EDS stopu Inconel 600 po laserowym stopowaniu borem i  $\text{CaF}_2$  (Rys. 8.25) [122]

Miejsce	B	Ca	Cr	Fe	Ni
	[% wag.]				
1	-	35,61	27,90	5,09	31,40
2	14,27	0,18	10,98	6,42	68,15
3	17,2	0,1	10,62	6,11	65,97
4	-	17,98	13,44	7,26	61,32
5	-	7,08	16,47	8,12	68,33
6	15,36	0,12	13,72	7,05	63,76
7	-	14,30	16,51	8,51	60,68
8	21,19	0,09	12,82	7,02	58,88
9	-	11,04	16,03	8,38	64,55

Wskazywano już wcześniej na to, że fluorek wapnia powinien być stosowany jako lubrykant stały w środowisku suchym, wolnym od wilgoci. W związku z tym istniała możliwość wypłukiwania go z powierzchni zglądu metalograficznego w czasie jego przygotowywania. Dlatego też, podobnie jak w przypadku stali łożyskowej stopowanej laserowo borem i lubrykantami stałymi, wykonano przełomy warstw powierzchniowych utworzonych na stopie Inconel 600 (Rys. 8.25 i 8.26). Na podstawie obserwacji tych przełomów stwierdzono, że cząstki  $\text{CaF}_2$  przyjmowały nieregularny kształt, co wskazywało na to, że mogły one podlegać częściowemu przetopieniu podczas obróbki laserowej. Obecność cząstek lubrykanta stałego potwierdzono za pomocą mikroanalizy rentgenowskiej metodą EDS. Wyniki tej analizy przedstawiono w tablicy 8.6. Zawartość wapnia w obszarach, w których występowały jasne cząstki  $\text{CaF}_2$  mieściła się w zakresie od 11,04 do 35,61%. Mała masa atomowa wapnia wymagała zastosowania niskiego napięcia przyspieszającego, co wpływało na zmierzone stężenie innych pierwiastków. To napięcie przyspieszające oddziaływało na wielkość strefy, z której pobierano informację o składzie chemicznym mierzonym metodą EDS. Na rysunku 8.26 pokazano obrazy SEM cząstek fluorku wapnia, które występowały bezpośrednio pod powierzchnią warstwy



powierzchniowej z liniowym profilem zawartości wapnia. Jednocześnie wykazano zwiększenie stężenia Ca w jasnych cząstkach fluorku wapnia.



Rys. 8.26. Liniowa mikroanaliza rentgenowska metodą EDS warstw stopowanych laserowo borem i  $\text{CaF}_2$  wytworzonych na stopie Inconel 600 wiązką laserową o mocy: 1,56 kW (a), 1,95 kW (b) [122]

### 8.1.2. Profile mikrotwardości warstw stopowanych laserowo

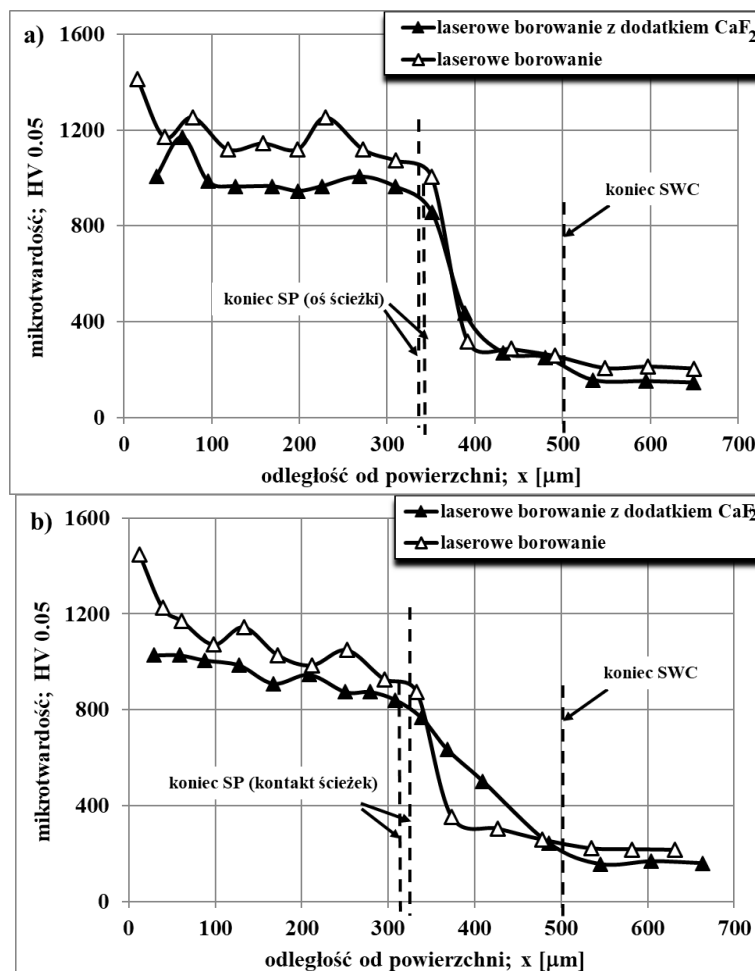
Warstwy laserowo stopowane wyłącznie borem nazywane są często warstwami laserowo borowanymi [67]. W związku z tym warstwy stopowane laserowo borem i lubrykantem stałym można traktować jako warstwy laserowo borowane z dodatkiem lubrykanta stałego. Ilekroć zatem w niniejszej pracy będzie stosowane określenie „warstwa laserowo borowana z dodatkiem  $\text{CaF}_2$  (lub  $\text{BaF}_2$ )”, oznaczać to będzie „warstwę stopowaną laserowo borem i  $\text{CaF}_2$  (lub  $\text{BaF}_2$ )”.

Na rysunku 8.27 przedstawiono profile mikrotwardości warstwy borowanej laserowo oraz borowanej laserowo z dodatkiem  $\text{CaF}_2$  (w stosunku masowym B: $\text{CaF}_2$ =10:1), wytworzonych na stali łożyskowej 100CrMnSi6-4 [116]. Pomiary mikrotwardości na zglądach metalograficznych przeprowadzono prostopadle do powierzchni próbki wzdłuż osi ścieżki (Rys. 8.27a) oraz prostopadle do powierzchni próbki wzdłuż styku ścieżek (Rys. 8.27b). Twardość wytworzonych warstw zależała głównie od otrzymanej w danym miejscu mikrostruktury. Ewolucja mikrostruktury podczas ponownego krzepnięcia została opisana w poprzednim rozdziale odnośnie analizy fazowej. Dyfraktometry rentgenowskie, zaprezentowane na rysunku 8.1 potwierdziły obecność tych samych dwóch typów borków żelaza ( $\text{FeB}$  i  $\text{Fe}_2\text{B}$ ), jak w przypadku laserowo borowanej warstwy wytworzonej na nawęglonym podłożu [130]. Jednocześnie, podczas procesu przetapiania wiązką laserową obserwowano pewną segregację boru, w wyniku której powstawała nierównowagowa faza  $\text{Fe}_3\text{B}$ , bogatsza w żelazo. W strefie przetopionej warstwy laserowo borowanej (stopowanej

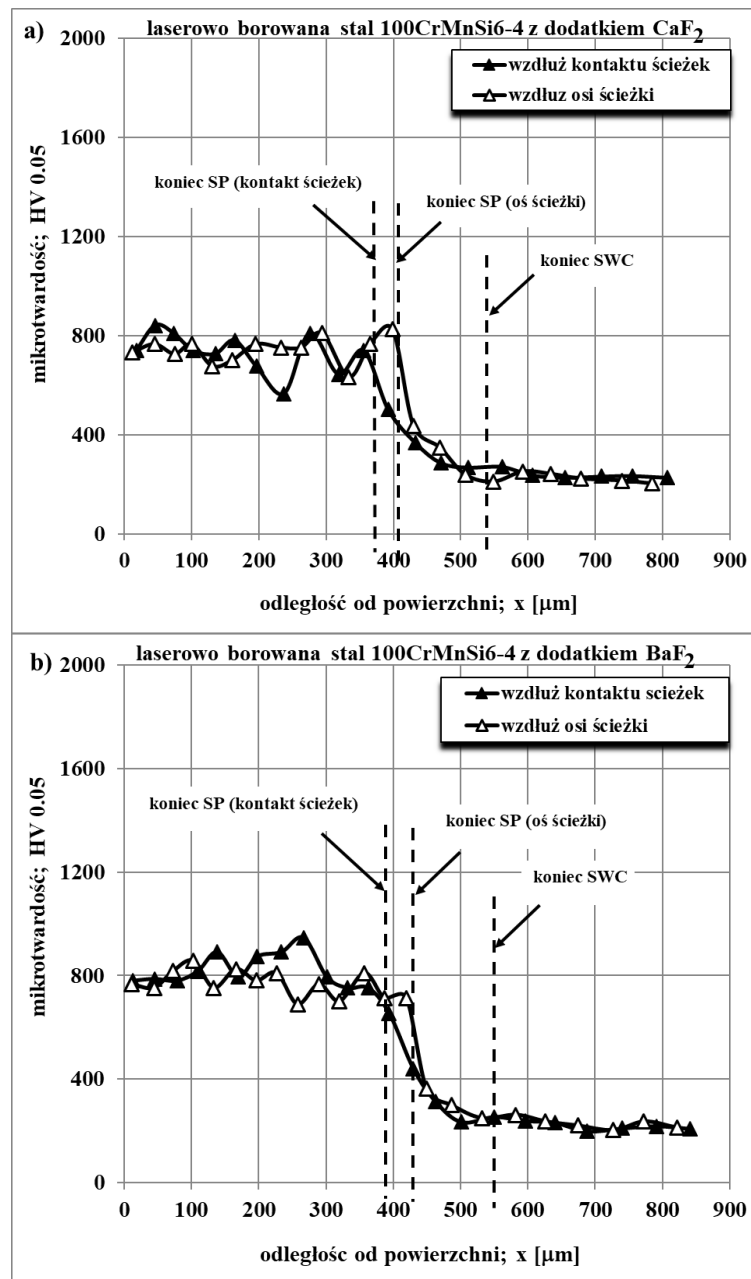
laserowo borem) obserwowano też martenzyt i borocementyt. Zatem strefa przetopiona składała się z mieszaniny eutektycznej borków żelaza ( $\text{FeB}$ ,  $\text{Fe}_2\text{B}$  i  $\text{Fe}_3\text{B}$ ) z martenzytem oraz borocementytu [116]. Dodatkowo w warstwie borowanej z dodatkiem fluorku wapnia, w strefie przetopionej zidentyfikowano cząstki tego lubrykanta. Obecność martenzytu, borocementytu, fazy  $\text{Fe}_3\text{B}$ , jak również  $\text{CaF}_2$  w strefie przetopionej (SP) powodowała zmniejszenie twardości warstw w porównaniu do warstw borowanych dyfuzyjnie różnymi technikami, w których mikrostrukturze występowały tylko borki żelaza  $\text{FeB}$  i  $\text{Fe}_2\text{B}$  oraz borocementyt [67]. Dodatkowym czynnikiem wpływającym na większą twardość warstw wytworzonych w wyniku borowania dyfuzyjnego jest zwarta struktura (borki typu  $\text{FeB}$  znajdują się blisko powierzchni, natomiast  $\text{Fe}_2\text{B}$  bezpośrednio pod nimi). Natomiast w przypadku warstw laserowo borowanych lub laserowo borowanych z dodatkiem  $\text{CaF}_2$ , strefa przetopiona zawiera głównie drobnoziarniste borki żelaza w osnowie martenzytu. Taka sytuacja musiała powodować zmniejszenie twardości strefy przetopionej w porównaniu do warstw borowanych dyfuzyjnie.

Twardość warstwy borowanej laserowo bez dodatku fluorku wapnia wynosiła od 1072 do 1413  $\text{HV}_{0,05}$  w osi ścieżki (Rys. 8.27a) oraz od 927 do 1449  $\text{HV}_{0,05}$  wzdłuż styku ścieżek (Rys. 8.27b). Największą twardość, przekraczającą 1400  $\text{HV}_{0,05}$ , zmierzono przy powierzchni i była ona zbliżona do twardości charakterystycznej dla borków żelaza. Tak dużą twardość otrzymano ze względu na mikrostrukturę tej strefy, a mianowicie zwartą strefę borków żelaza (1a) z ograniczonym udziałem mieszaniny eutektycznej borków żelaza i martenzytu. W przypadku warstwy powierzchniowej otrzymanej w wyniku stopowania laserowego borem z dodatkiem  $\text{CaF}_2$  twardość strefy przetopionej była mniejsza. Wynikało to ze składu materiału stopującego, który miał wpływ na mikrostrukturę a co za tym idzie na twardość warstwy. Grubość powłoki z materiałem stopującym była taka sama, a zatem ilość boru była w nim mniejsza. Fluorek wapnia charakteryzuje się małą twardością, równą około 150-170 HV w temperaturze 25°C. W wyniku tego w strefie przetopionej (SP) otrzymano mniejszy udział twardych borków żelaza, co wiązało się ze zmniejszeniem twardości tej strefy. Twardość SP, zmierzona wzdłuż osi ścieżki, mieściła się w przedziale od 965 do 1170  $\text{HV}_{0,05}$ , natomiast wzdłuż styku ścieżek wynosiła 841-1027  $\text{HV}_{0,05}$ . Większą twardość zmierzono przy powierzchni próbki ze względu na większy udział borków żelaza. Następnie twardość zmniejszała się w kierunku strefy wpływu ciepła (SWP) wraz ze zwiększającą się odległością od powierzchni próbki.

Wpływ na twardość w strefie wpływu ciepła (SWC) miała również mikrostruktura, która zmieniała się wraz ze zwiększającą się odległością od powierzchni zarówno dla warstwy stopowanej wyłącznie borem, jak też borem i  $\text{CaF}_2$ . Bezpośrednio pod strefą przetopioną obserwowano martenzyt z austenitem szczątkowym (strefa 2a). Kolejna strefa (2b) składała się z bainitu lub sorbitu. Twardość w SWC zmieniała się od około 1000 HV<sub>0,05</sub> pod strefą przetopioną do 240 HV<sub>0,05</sub> przy granicy z podłożem. Większa twardość odpowiadała zatem strefie 2a, natomiast mniejszą obserwowano pod koniec SWC. W przypadku warstwy stopowanej laserowo borem oraz  $\text{CaF}_2$  zaobserwowano, że większa grubość strefy 2a z martenzytem oraz austenitem szczątkowym wpływała na zmniejszenie gradientu twardości w SWC. Taki profil twardości wpływał korzystnie na powiązanie warstwy powierzchniowej z materiałem podłoża, jak również mógł skutkować korzystniejszym rozkładem naprężeń wewnętrznych pomiędzy warstwą a podłożem.



Rys. 8.27. Profile mikrotwardości warstwy borowanej laserowo oraz borowanej laserowo z dodatkiem  $\text{CaF}_2$  w stosunku masowym  $\text{B}:\text{CaF}_2=10:1$  wytworzonych na stali 100CrMnSi6-4: wzdłuż osi ścieżek (a); wzdłuż styku ścieżek (b) [116]



Rys. 8.28. Profile mikrotwardości warstw borowanych laserowo z dodatkiem CaF<sub>2</sub> (a) oraz BaF<sub>2</sub> (b) w stosunku masowym boru do lubrykanta 5:1 wytworzonych na stali 100CrMnSi6-4 [117]

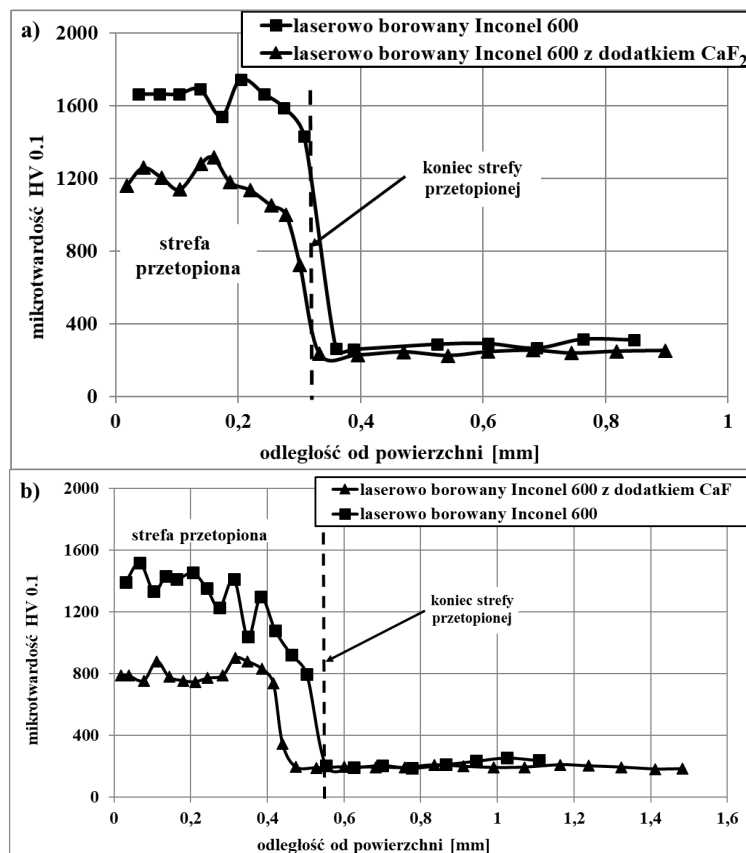
Na rysunku 8.28 pokazano profile mikrotwardości warstw borowanych laserowo z dodatkiem CaF<sub>2</sub> i BaF<sub>2</sub> (w stosunku masowym B:CaF<sub>2</sub>=B:BaF<sub>2</sub>=5:1), wytworzonych na stali łożyskowej 100CrMnSi6-4 [117]. Podobnie, jak w poprzednim przypadku, pomiary mikrotwardości przeprowadzono prostopadłe do powierzchni próbki wzdłuż osi ścieżki oraz prostopadłe do powierzchni próbki wzdłuż styku ścieżek. Twardość wytworzonych warstw zarówno z dodatkiem CaF<sub>2</sub>, jak i BaF<sub>2</sub>, była bardzo zbliżona i w strefie przetopionej wynosiła około 800 HV<sub>0,05</sub>. Zmierzona twardość była znacznie mniejsza, niż twardość warstwy stopowanej laserowo borem i CaF<sub>2</sub> w stosunku masowym 10:1 (Rys. 8.27). Wynikało to z innych parametrów obróbki laserowej, a w szczególności około

dwukrotnie większej zawartości lubrykantów stałych w materiale stopującym. Powodowało to zmniejszenie udziału twardych borków żelaza w strefie przetopionej na korzyść miękkich cząstek lubrykantów stałych. Zastosowano również większą moc lasera w przypadku próbek z większą zawartością lubrykanta stałego w materiale stopującym. Pomimo większej grubości powłoki z materiałem stopującym (100  $\mu\text{m}$ ), zastosowanej w celu otrzymania porównywalnego stosunku rozcieńczenia, mogło to powodować gorsze warunki chłodzenia, t.j. mniejszą szybkość chłodzenia w strefie przetopionej (SP). Prawdopodobnie, w niektórych obszarach SP szybkość chłodzenia mogła być mniejsza od krytycznej szybkości chłodzenia, co spowodowało zmniejszenie udziału martenzytu w SP.

Potwierdzono to także na podstawie obserwacji mikrostruktury strefy wpływu ciepła (SWC), opisanej powyżej, a także biorąc pod uwagę zmniejszoną twardość SWC w porównaniu do wyników pracy [116]. Mikrotwardość strefy wpływu ciepła zmieniała się wraz z odległością od powierzchni dla próbek stopowanych laserowo borem i  $\text{CaF}_2$  (Rys. 8.28a) lub  $\text{BaF}_2$  (Rys. 8.28b) w stosunku masowym 5:1. Największa twardość w SWC została zmierzona bezpośrednio pod SP (strefa 2a), ze względu na mikrostrukturę złożoną z martenzytu oraz austenitu szczytkowego. Kolejna strefa (2b) o mikrostrukturze perlitu lub sorbitu charakteryzowała się mniejszą twardością. Różnice w przewodności cieplnej zastosowanych lubrykantów stałych wskazywały na większą szybkość przepływu ciepła w przypadku próbki stopowanej laserowo z dodatkiem  $\text{CaF}_2$ . Mogło to wpływać na szybkość chłodzenia i powodować, że w SWC otrzymywano większy udział martenzytu w takiej warstwie. Stosunkowo mały gradient twardości w strefie wpływu ciepła mógł skutkować dobrym powiązaniem warstwy powierzchniowej z podłożem, jak również korzystnym rozkładem naprężeń między warstwą samosmarującą a materiałem podłoża.

Na rysunku 8.29 przedstawiono profile mikrotwardości warstw borowanych laserowo z dodatkiem fluorku wapnia  $\text{CaF}_2$  (w stosunku masowym  $\text{B}:\text{CaF}_2=5:1$ ) wytworzonych na stopie niklu Inconel 600, przy różnej mocy wiązki lasera [122]. Na wykresach mikrotwardości porównano wytworzone warstwy z dodatkiem  $\text{CaF}_2$  do warstw stopowanych laserowo wyłącznie borem, opisanych przez autorów pracy [111]. Twardość takich warstw borowanych laserowo wynosiła około 1700  $\text{HV}_{0,1}$  w przypadku zastosowania wiązki laserowej o mocy 1,56 kW i około 1500  $\text{HV}_{0,1}$  przy mocy wiązki 1,95 kW [111]. Następnie twardość warstwy wytworzonej przy mocy wiązki równej 1,56 kW, zmniejszała się do około 1430  $\text{HV}_{0,1}$  na końcu strefy przetopionej i kolejno do 260 – 310  $\text{HV}_{0,1}$  w SWC i materiale podłoża. Natomiast w przypadku warstwy

wytworzonej wiązką o większej mocy (1,95 kW), twardość zmniejszała się do 800 HV<sub>0,1</sub> na końcu strefy przetopionej i do 220 HV<sub>0,1</sub> w SWC i materiale podłoża.



Rys. 8.29. Profile mikrotwardości warstwy borowanej laserowo [111] oraz borowanej laserowo z dodatkiem CaF<sub>2</sub> w stosunku masowym B:CaF<sub>2</sub>=5:1 [122] wytworzonych na stopie Inconel 600: wiązką lasera o mocy 1,56 kW (a); wiązką lasera o mocy 1,95 kW (b)

Twardość warstw stopowanych laserowo borem i lubrykantem stałym (CaF<sub>2</sub>) była znacznie mniejsza. W przypadku warstwy wytworzonej przy mocy wiązki 1,56 kW twardość przy powierzchni wynosiła około 1250 HV<sub>0,1</sub>. W większej odległości od powierzchni twardość strefy przetopionej mieściła się w zakresie od 1001 do 1139 HV<sub>0,1</sub>, natomiast na końcu strefy przetopionej zmniejszała się do około 400 HV<sub>0,1</sub>. Twardość w SWC była w zasadzie zbliżona do twardości materiału podłoża, czyli nieobrobionego stopu Inconel 600. Podobny przebieg miał profil mikrotwardości warstwy wytworzonej przy zastosowaniu mocy wiązki laserowej równej 1,95 kW. W tym przypadku maksymalna twardość w strefie przetopionej była znacznie mniejsza i mieściła się w zakresie od 754 do 870 HV<sub>0,1</sub>, osiągając na końcu strefy przetopionej około 500 HV<sub>0,1</sub>. Twardość SWC i materiału podłoża była zbliżona i wynosiła około 180 HV<sub>0,1</sub>. Równomierny profil twardości w strefie przetopionej wskazywał na jej jednorodny skład fazowy w przypadku stopowania laserowego borem i CaF<sub>2</sub> przy mocy wiązki 1,95 kW. Duża twardość warstw stopowanych laserowo wynikała z obecności w warstwie borków

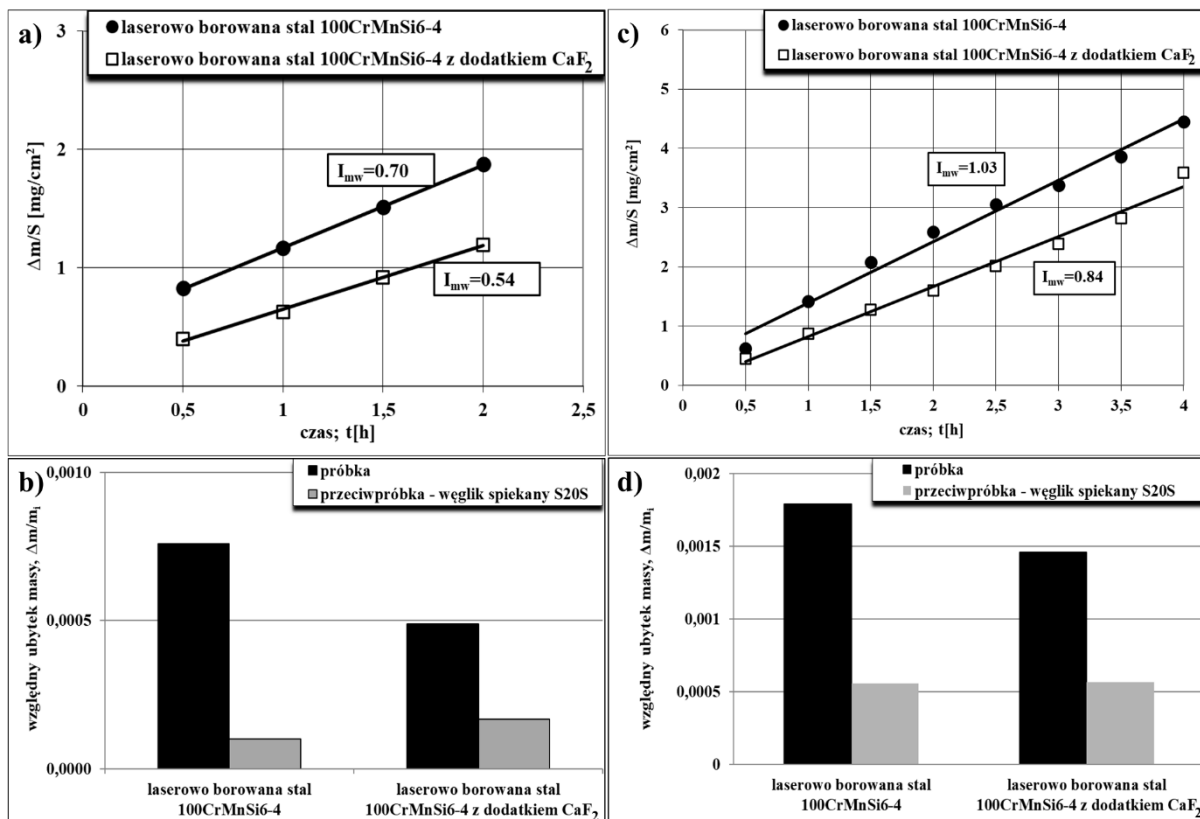
chromu (CrB i Cr<sub>2</sub>B) i niklu (Ni<sub>2</sub>B oraz Ni<sub>3</sub>B). Natomiast dodatek fluorku wapnia wpływał na znaczne zmniejszenie twardości warstw, zmniejszając jednocześnie gradient twardości pomiędzy strefą przetopioną a podłożem, co mogło korzystnie wpływać na rozkład naprężeń wewnętrznych.

### 8.1.3. Odporność na zużycie przez tarcie warstw stopowanych laserowo

W przypadku warstwy borowanej laserowo oraz borowanej laserowo z dodatkiem CaF<sub>2</sub> (w stosunku masowym B:CaF<sub>2</sub>=10:1), wytworzonych na stali łożyskowej 100CrMnSi6-4 przeprowadzono dwa rodzaje testów odporności na zużycie przez tarcie [116]. Pierwszy z nich trwał 2 godziny ze zmianą przeciwpróbki co 0,5 godziny przy obciążeniu równym 49 N. Wyniki badań przedstawiono na rysunkach 8.30a oraz 8.30b. Ocena dokonana przy pomocy wskaźnika intensywności zużycia masowego  $I_{mw}$  (Rys. 8.30a) potwierdziła korzystny wpływ dodatku samosmarującego w postaci cząstek CaF<sub>2</sub> na odporność na zużycie. Warstwa stopowana laserowo wyłącznie borem charakteryzowała się o około 30% większym wskaźnikiem intensywności zużycia (0,70 mg cm<sup>-2</sup> h<sup>-1</sup>) w porównaniu z warstwą stopowaną borem i CaF<sub>2</sub> (0,50 mg cm<sup>-1</sup> h<sup>-1</sup>). Ocena dokonana przy pomocy względnego ubytku masy  $\Delta m/m_i$  dostarczyła kolejnych informacji o zużyciu próbek i przeciwpróbek (Rys. 8.30b). Zaobserwowano także znaczny wzrost odporności na zużycie przez tarcie warstwy borowanej laserowo z dodatkiem CaF<sub>2</sub>. Względny ubytek masy  $\Delta m/m_i$  dla próbki laserowo borowanej bez CaF<sub>2</sub> (0,00076) był ponad 50% większy w porównaniu do próbki laserowo borowanej zawierającej ten lubrykant (0,00049). Tak duża różnica w wartościach  $\Delta m/m_i$  była wynikiem bardziej intensywnego zużycia próbek laserowo borowanych na etapie docierania. Jednocześnie zaobserwowano znacznie większe zużycie przeciwpróbki wykonanej z węgliku spiekane S20S, gdy współpracowała ona z warstwą borowaną laserowo.

W celu porównania wyników testu zużycia z wynikami badań dla laserowo borowanej stali 41Cr4 [110] zastosowano większe obciążenie (149 N). Wyniki takiego testu trwającego 4 godziny bez zmiany przeciwpróbki zostały przedstawione na rysunkach 8.30c oraz 8.20d. Wyznaczone wskaźniki intensywności zużycia masowego pokazano na rysunku 8.30c. Zgodnie z oczekiwaniami, zmierzone wartości  $I_{mw}$  (zarówno dla próbki laserowo borowanej, jak laserowo borowanej z dodatkiem CaF<sub>2</sub>) były większe, niż w przypadku zastosowania mniejszego obciążenia (49 N) ze zmianą przeciwpróbki co 0,5 godziny. Tak, jak poprzednio, mniejsze zużycie zaobserwowano dla próbki stopowanej borem i lubrykantem stałym (fluorkiem wapnia). Wskaźnik intensywności zużycia dla

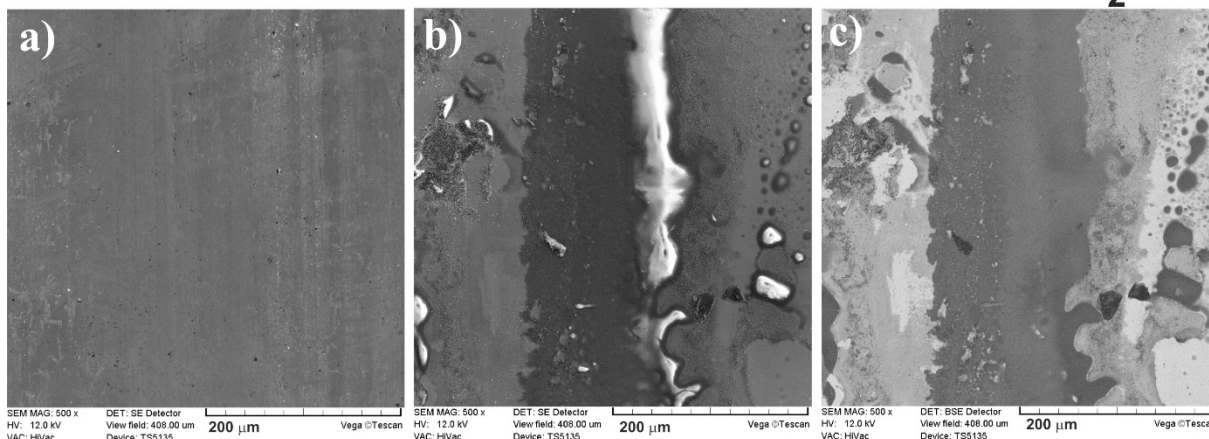
próbki laserowo borowanej ( $1,03 \text{ mg cm}^{-1} \text{ h}^{-1}$ ) dla próbki laserowo borowanej był o około 23% większy w porównaniu do próbki laserowo borowanej z dodatkiem fluorku wapnia ( $0,84 \text{ mgcm}^{-1}\text{h}^{-1}$ ).



Rys. 8.30. Wyniki testów zużycia warstwy borowanej laserowo oraz borowanej laserowo z dodatkiem CaF<sub>2</sub> w stosunku masowym B:CaF<sub>2</sub>=10:1 wytworzonych na stali 100CrMnSi6-4; ubytek masy przypadający na jednostkę powierzchni w funkcji czasu tarcia (a) oraz względny ubytek masy próbki i przeciwpróbki (c) po dwugodzinnym teście zużycia ze zmianą przeciwpróbki co 0,5 h (obciążenie  $F=49 \text{ N}$ ); ubytek masy przypadający na jednostkę powierzchni w funkcji czasu tarcia (b) oraz względny ubytek masy próbki i przeciwpróbki (d) po czterogodzinnym teście zużycia bez zmiany przeciwpróbki (obciążenie  $F=147 \text{ N}$ ) [116]

### laserowe borowanie

### laserowe borowanie z dodatkiem CaF<sub>2</sub>



Rys. 8.31. Zużyta powierzchnia warstw stopowanych laserowo wytworzonych na stali 100CrMnSi6-4: warstwa laserowo borowana (a); warstwa laserowo borowana z dodatkiem CaF<sub>2</sub> w stosunku masowym B:CaF<sub>2</sub>=10:1 (b, c); czterogodzinny test zużycia bez zmiany przeciwpróbki [116]



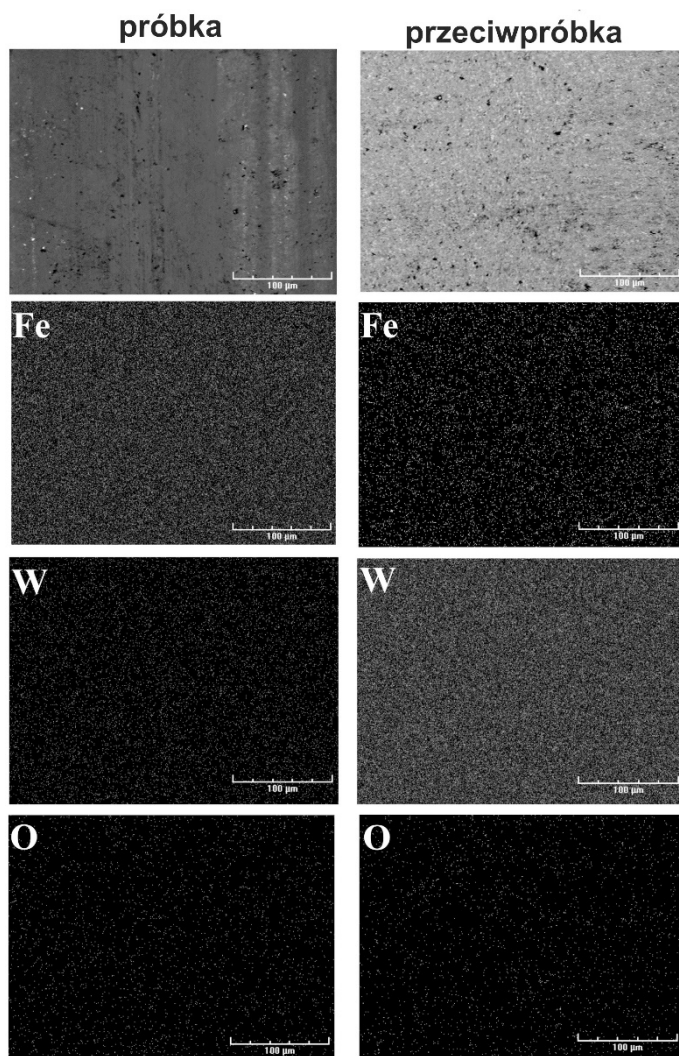
Różnica we względnych ubytkach masy była dokładnie taka sama, jak ta obliczona dla wskaźników intensywności zużycia masowego  $I_{mw}$ . Wynikało to z porównywalnego czasu docierania. Wartość  $\Delta m/m_i$  dla warstwy stopowanej laserowo wyłącznie borem była również o ok. 23% większa w porównaniu do wartości zmierzonej dla warstwy zawierającej lubrykant stały ( $\text{CaF}_2$ ).

Jednocześnie, zmierzone wartości  $I_{mw}$  dla obu badanych warstw były mniejsze w porównaniu z laserowo borowaną i ulepszoną cieplnie stalą 41Cr4 ( $0,84 \text{ mg cm}^{-1} \text{ h}^{-1}$ ) [110]. Przyczyną takiej sytuacji były różnice w mikrostrukturze spowodowane innymi parametrami i sposobem obróbki. Warstwa laserowo borowana została wytworzona na stali 41Cr4 z zastosowaniem powłoki z borem amorficznym o mniejszej grubości ( $40 \mu\text{m}$ ). W związku z tym, w konsekwencji zwiększonego stosunku rozcieńczenia ( $DR$ ) w strefie przetopionej zidentyfikowano wyłącznie borki żelaza  $\text{Fe}_2\text{B}$  i  $\text{Fe}_3\text{B}$  o mniejszej twardości w porównaniu z fazą  $\text{FeB}$ . Drugi składnik mieszaniny eutektycznej w postaci martenzytu charakteryzował się również mniejszą twardością z powodu mniejszej zawartości węgla w materiale podłoża ( $0,42\%$  wag.). To powodowało mniejszą twardość strefy przetopionej. Dodatkowo, stosunkowo mały stopień zachodzenia ścieżek ( $O=62,5\%$ ) był przyczyną znacznych różnic w głębokości strefy przetopionej [110]. Zastosowana objętościowa obróbka cieplna (hartowanie z niskim odpuszczaniem) była zatem konieczna w celu poprawy twardości i odporności na zużycie przez tarcie laserowo borowanej stali 41Cr4. Jednakże, odporność na zużycie okazała się i tak mniejsza od odporności warstw stopowanych zaprezentowanych w niniejszej pracy.

Na rysunku 8.31 przedstawiono obrazy SEM zużytych powierzchni próbek stopowanych laserowo po badaniu odporności na zużycie przez tarcie trwającym 4 godziny pod obciążeniem 147 N. W przypadku próbki laserowo borowanej (rys. 8.31a) zaobserwowano oznaki intensywnego zużycia ściernego w postaci płytkich rowków. Zupełnie inaczej wyglądała powierzchnia próbki stopowanej laserowo borem i fluorkiem wapnia (Rys. 8.31b i 8.31c). Na powierzchni tej próbki zaobserwowano oznaki smarowania w postaci tribofilmu składającego się z  $\text{CaF}_2$ . Szczególnie dobrze widoczne jest to na rysunku 8.31c w obrazie otrzymanym w kontraście elektronów odbitych BSE. Ciemniejsze obszary wskazują na obecność lekkich pierwiastków, takich jak Ca oraz F. Zróżnicowana skala szarości wskazuje na powstanie tribofilmu o różnej grubości. Jaśniejsze obszary odpowiadają warstwie tribofilmu o mniejszej grubości.

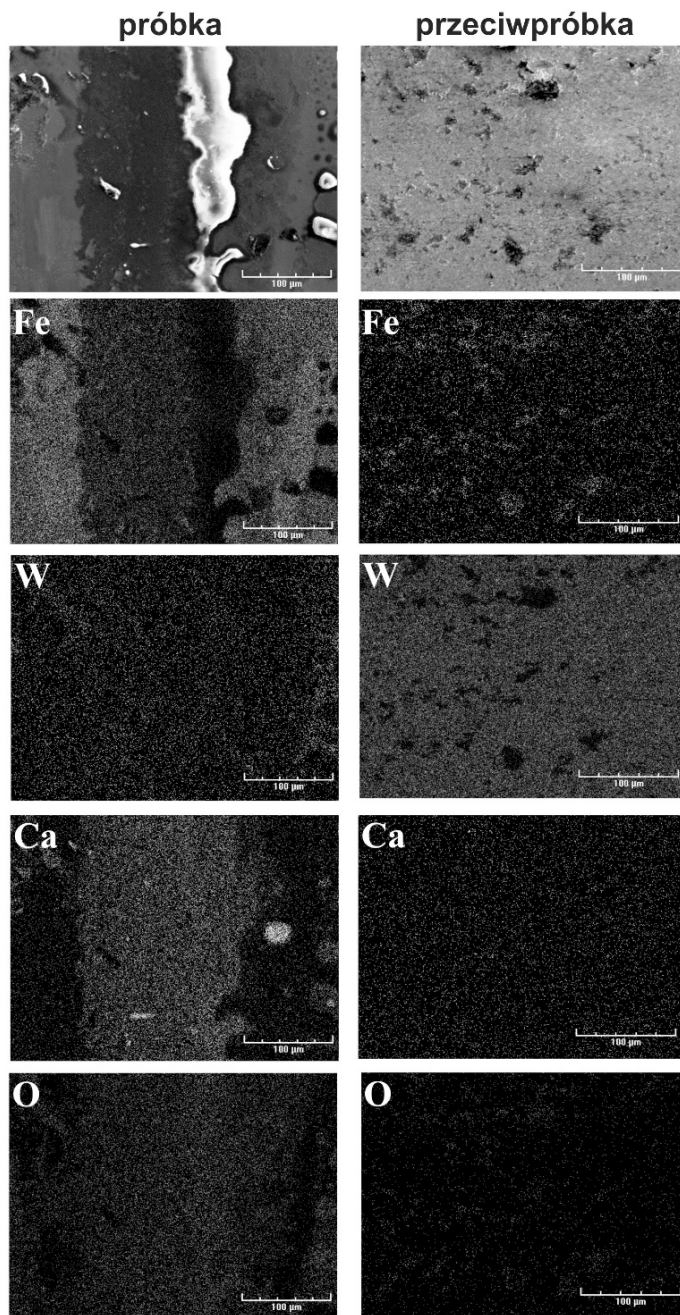
W celu lepszej identyfikacji mechanizmu zużycia, pokazano mapy pierwiastków otrzymane metodą EDS na zużytych powierzchniach próbek po testach zużycia (Rys. 8.32

i 8.33) [116]. Analizie poddano następujące pierwiastki: żelazo, jako główny pierwiastek występujący w stali 100CrMnSi6-4, wapń, jako charakterystyczny pierwiastek warstwy laserowo borowanej z dodatkiem fluorku wapnia, wolfram, jako podstawowy pierwiastek występujący w przeciwpróbce oraz tlen. Na rysunku 8.32 przedstawiono mapy pierwiastków otrzymane metodą EDS dla próbki po laserowym borowaniu i przeciwpróbki z węgla spiekane S20S. Zaobserwowano brak obszarów o znacząco dużym stężeniu żelaza na zużytej powierzchni przeciwpróbki. Jednocześnie zawartość wolframu na zużytej powierzchni laserowo borowanej próbki była również pomijalna. Ponadto nie stwierdzono obecności tlenu zarówno na zużytej powierzchni próbki, jak i przeciwpróbki. W przypadku próbki mogło to być spowodowane występującymi w strefie przypowierzchniowej zwartymi borami żelaza o dużej odporności na utlenianie. W związku z tym, prawdopodobnie jedynym mechanizmem zużycia w przypadku tej pary trącej było zużycie ściernie.



Rys. 8.32. Zużyte powierzchnie laserowo borowanej stali 100CrMnSi6-4 (próbki) oraz przeciwpróbki. Mapy żelaza, wolframu i tlenu otrzymane metodą EDS; czterogodzinny test zużycia bez zmiany przeciwpróbki [116]

Na rysunku 8.33 pokazano mapy pierwiastków otrzymane metodą EDS dla próbki po laserowym borowaniu z dodatkiem fluorku wapnia jako lubrykanta stałego oraz przeciwpróbki z węgla spiekanego S20S [116]. W tym przypadku na zużytych powierzchniach analizowano dodatkowo stężenie wapnia jako składnika fazy  $\text{CaF}_2$ .



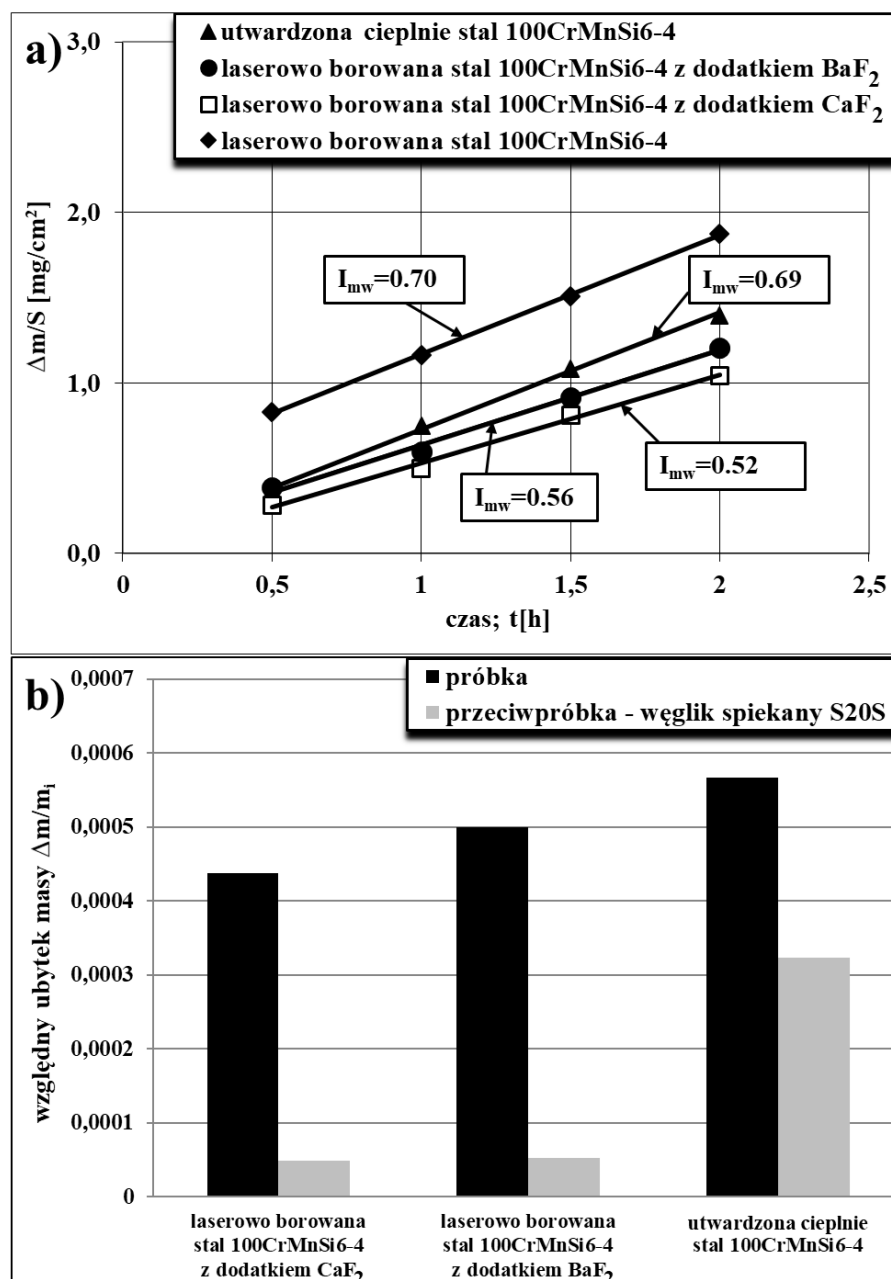
Rys. 8.33. Zużyte powierzchnie stali 100CrMnSi6-4 laserowo borowanej z dodatkiem  $\text{CaF}_2$  w stosunku masowym B: $\text{CaF}_2=10:1$  (próbki) oraz przeciwpróbki. Mapy żelaza, wolframu, wapnia i tlenu otrzymane metodą EDS; czterogodzinny test zużycia bez zmiany przeciwpróbki [116]

Stwierdzono zwiększone stężenie wapnia na zużytej powierzchni próbki ze względu na tworzącą się warstwę tribofilmu. Obszary o zwiększonej grubości tribofilmu charakteryzowały się większym stężeniem wapnia. Jednocześnie na powierzchni przeciwpróbki nie zaobserwowano znacznej zawartości wapnia, co wskazywało na dobrą

adhezję tribofilmu do powierzchni laserowo stopowanej próbki. W obszarach, w których tribofilm był cieńszy lub prawie niewidoczny (obszary o stosunkowo małym stężeniu wapnia), następowało intensywne zużycie ściernie. Zawartość żelaza wyraźnie zmniejszała się w obszarach występowania tribofilmu. Zwiększone stężenie żelaza na zużytej powierzchni przeciwpróbki było widoczne tylko w pewnych niewielkich obszarach, w których zmniejszone było stężenie wolframu. Dodatkowo w obszarach tych była widoczna zwiększona zawartość tlenu, którą też zaobserwowano na zużytej powierzchni próbki. To mogło wskazywać, że dochodziło w tych obszarach do zużycia przez utlenianie. Powodem takiego utleniania powierzchni laserowo borowanej próbki z dodatkiem  $\text{CaF}_2$  mógł być martenzyt występujący w mieszaninie eutektycznej strefy przetopionej. W przypadku warstwy laserowo stopowanej wyłącznie borem nie stwierdzono tego mechanizmu zużycia z uwagi na występowanie przy powierzchni warstwy zwartej strefy borków żelaza zabezpieczającej materiał przed utlenianiem. W niektórych miejscach próbki laserowo stopowanej borem i fluorkiem wapnia, stwierdzono nieznacznie zwiększoną zawartość wolframu. Prawdopodobnie, niektóre cząstki węgliku wolframu WC mogły być osadzone na powierzchni próbki w miejscach, w których występowała miękka warstwa tribofilmu. Nie wpływało to na zwiększenie zużycia współpracujących części w znaczny sposób. Jednakże mogło to spowodować, że zużycie przeciwpróbki było porównywalne do przeciwpróbki współpracującej z warstwą stopowaną laserowo wyłącznie borem.

Badaniom odporności na zużycie poddano też warstwy laserowo borowane wytworzone na stali 100CrMnSi6-4 z dodatkiem lubrykantów stałych ( $\text{CaF}_2$  lub  $\text{BaF}_2$ ) przy stosunku masowym składników materiału stopującego (boru do lubrykanta) równym 5:1, a więc przy większej zawartości lubrykantów w materiale stopującym [117]. W tym przypadku badania prowadzono pod obciążeniem 49 N przez 2 godziny ze zmianą przeciwpróbki co 0,5 godziny. Dobór takich parametrów testów zużycia wynikał z wcześniej przeprowadzonych badań [116]. Obciążenie nie mogło być mniejsze niż 49 N, ponieważ wtedy czas pierwszego etapu zużycia (docierania), w którym powierzchnie próbki i przeciwpróbki dopasowują się do siebie, byłby zbyt długi. Jednocześnie, mniejsze obciążenie mogłoby powodować stosunkowo małe zużycie podczas drugiego etapu zużycia, t.j. zużycia ustalonego. Dobrane w tym przypadku obciążenie gwarantowało odpowiednią szybkość zużycia. Zmiana przeciwpróbki co 0,5 godziny została zastosowana, ponieważ podczas testu obserwowano zwiększanie się powierzchni styku między próbką a przeciwpróbką. Styk próbki i przeciwpróbki początkowo był liniowy,

a w miarę upływu czasu testu stopniowo się zwiększała, zmniejszając obciążenie przypadające na jednostkę powierzchni. W pewnym stopniu było to kompensowane przez zwiększenie powierzchni tarcia na przeciwpróbce. Jednakże zmiana przeciwpróbki, a w zasadzie zmiana powierzchni przeciwpróbki współpracującej z próbką, zabezpieczała warunki prowadzonego testu przed nadmiernym spadkiem obciążenia przypadającego na jednostkę powierzchni tarcia.



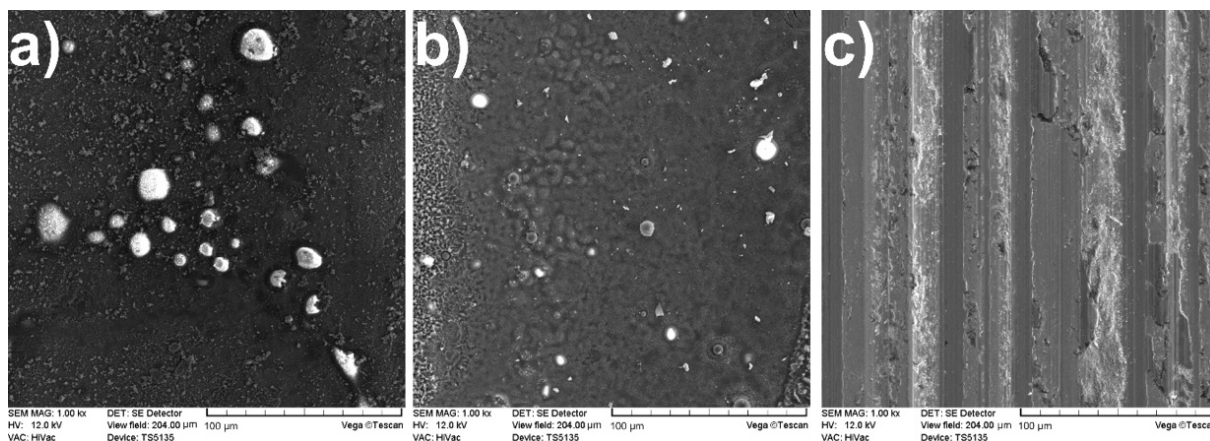
Rys. 8.34. Wyniki testów zużycia warstw borowanych laserowo z dodatkiem CaF<sub>2</sub> lub BaF<sub>2</sub> w stosunku masowym B:lubrykant stały=5:1 wytworzonych na stali 100CrMnSi6-4 oraz utwardzanej cieplnie stali 100CrMnSi6-4; ubytek masy na jednostkę powierzchni w funkcji czasu tarcia (a) oraz względny ubytek masy próbki i przeciwpróbki (b) po dwugodzinnym teście zużycia ze zmianą przeciwpróbki co 0,5 h (obciążenie  $F=49$  N) [117]. Dla porównania pokazano wskaźnik  $I_{mw}$  dla laserowo borowanej stali 100CrMnSi6-4 [116]

Badano zatem odporność na zużycie przez tarcie dwóch warstw samosmarujących: warstwy stopowanej laserowo borem i fluorkiem wapnia ( $\text{CaF}_2$ ) oraz warstwy stopowanej laserowo borem i fluorkiem baru ( $\text{BaF}_2$ ), wytworzonych przy stosunku masowym boru do lubrykanta stałego 5:1 [117]. Jednocześnie dla porównania przeprowadzono badania stali łożyskowej 100CrMnSi6-4 poddanej objętościowej obróbce cieplnej, t.j. utwardzaniu cieplnemu (hartowaniu i niskiemu odpuszczaniu). Wyniki porównano na rysunku 8.34. Ubytek masy przypadający na jednostkę powierzchni tarcia w funkcji czasu tarcia pokazano na rysunku 8.34a. Ocena zużycia przy pomocy wskaźnika intensywności zużycia masowego  $I_{mw}$  potwierdziła korzystny wpływ lubrykantów stałych ( $\text{CaF}_2$  lub  $\text{BaF}_2$ ) na właściwości tribologiczne stopowanej laserowo stali 100CrMnSi6-4. Warstwy samosmarujące charakteryzowały się znacznie mniejszymi wskaźnikami intensywności zużycia masowego w porównaniu do stali łożyskowej poddanej typowej objętościowej obróbce cieplnej (utwardzaniu cieplnemu). Otrzymano następujące wartości wskaźnika  $I_{mw}$ : 0,52  $\text{mg cm}^{-2} \text{ h}^{-1}$  dla warstwy zawierającej  $\text{CaF}_2$  oraz 0,56  $\text{mg cm}^{-2} \text{ h}^{-1}$  dla warstwy z dodatkiem  $\text{BaF}_2$ . Zahartowana objętościowo i nisko odpuszczona próbka ze stali 100CrMnSi6-4 o twardości 64 HRC charakteryzowała się wskaźnikiem intensywności zużycia masowego równym 0,69  $\text{mg cm}^{-2} \text{ h}^{-1}$ . Podobną wartość (0,70  $\text{mg cm}^{-2} \text{ h}^{-1}$ ) osiągnięto dla próbki stopowanej wyłącznie borem [116], pomimo jej znacznie większej twardości (1450 HV). Wyznaczone wartości wskaźnika intensywności zużycia masowego pokazane na rysunku 8.34a potwierdziły zasadność stosowania lubrykantów stałych w celu poprawy ich odporności na zużycie przez tarcie.

Druga metoda oceny odporności na zużycie polegała na pomiarach względnego ubytku masy  $\Delta m/m_i$ . Dostarczyło to dodatkowych danych odnośnie zużycia próbek i przeciwpróbek dla stosowanych wariantów obróbki (Rys. 8.34b). Przeprowadzone obliczenia także pokazały znaczne zwiększenie odporności na zużycie przez tarcie warstw samosmarujących w porównaniu do stali 100CrMnSi6-4 utwardzonej cieplnie. Wartości  $\Delta m/m_i$  dla próbek stopowanych laserowo z dodatkami lubrykantów stałych były znacznie mniejsze, niż wartość obliczona dla próbki poddanej konwencjonalnej obróbce cieplnej. Dodatkowo zaobserwowano znacznie mniejsze zużycie przeciwpróbki wykonanej z węgla spiekane S20S, jeśli współpracowała ona z próbką z wytworzoną warstwą samosmarującą.

Zużyte powierzchnie po testach analizowano na obrazach SEM (Rys.8.35). Zużyta powierzchnia obrobionej cieplnie stali 100CrMnSi6-5 (Rys. 8.35c) charakteryzowała się głównie występowaniem płytkich rowków, które wskazywały na intensywne zużycie

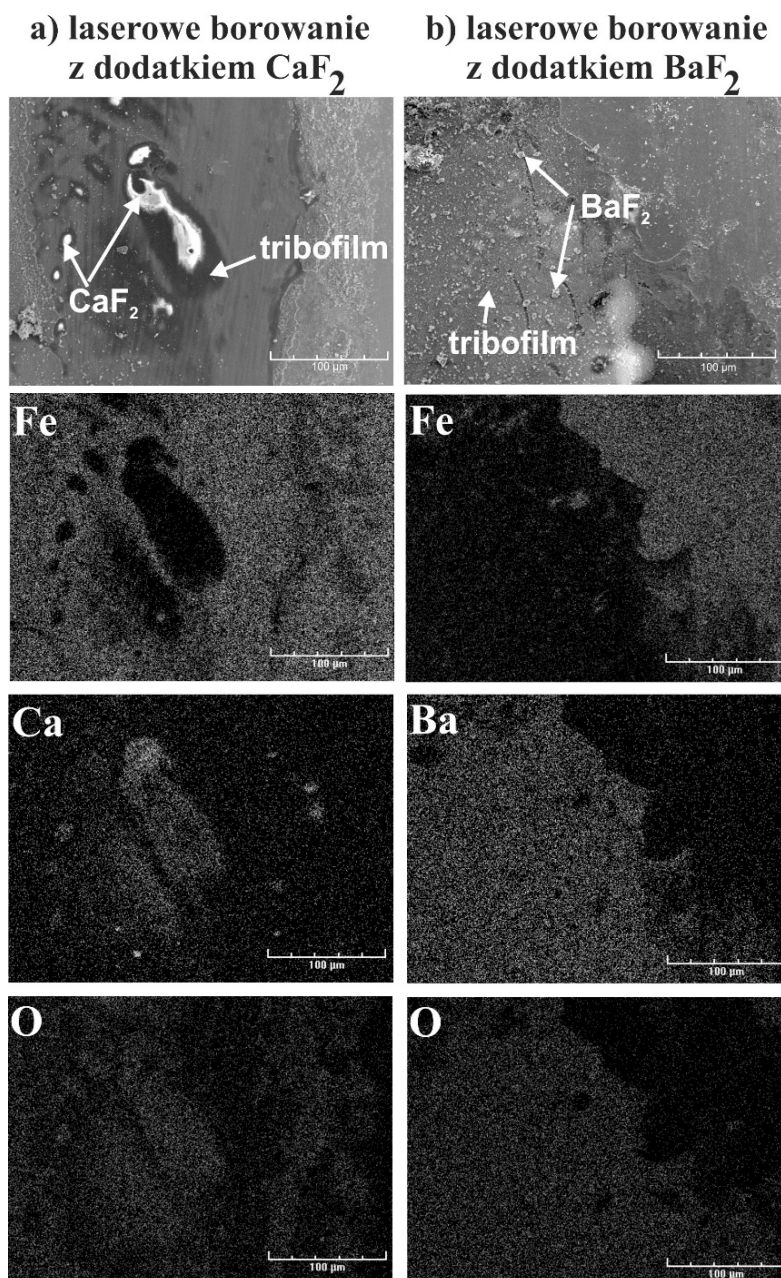
ściernie próbki. Zużyte powierzchnie warstw samosmarujących zawierających  $\text{CaF}_2$  i  $\text{BaF}_2$  (odpowiednio: Rys. 8.35a i 8.35b) wyglądały inaczej. Na tych powierzchniach zaobserwowano tribofilm, zawierający rozsmarowane lubrykanty stałe, jak również jeszcze nierozsmarowane cząstki lubrykantów.



Rys. 8.35. Zużyta powierzchnia próbek po badaniu odporności na zużycie przez tarcie: warstwy laserowo borowane z dodatkiem  $\text{CaF}_2$  (a) i z dodatkiem  $\text{BaF}_2$  (b) wytworzone na stali 100CrMnSi6-4 w stosunku masowym B:lubrykant stały=5:1; hartowana i nisko odpuszczana stal 100CrMnSi6-4 (c); dwugodzinny test zużycia ze zmianą przeciwpróbki co 0,5 h [117]

Mapy pierwiastków otrzymane przy pomocy mikroanalizy rentgenowskiej metodą EDS na zużytych powierzchniach pokazano na rysunku 8.36 [117]. Pod uwagę wzięto trzy pierwiastki: żelazo, jako podstawowy pierwiastek występujący w stali 100CrMnSi6-4, wapń lub bar, jako pierwiastki występujące w lubrykancie stałym oraz tlen. Celem tej analizy było lepsze zrozumienie mechanizmu zużycia warstw samosmarujących wytworzonych na drodze laserowego stopowania. Na zużytych powierzchniach nie obserwowano pierwiastków charakterystycznych dla przeciwpróbki (W, Ti, Co, Ta, Nb), czy kraterów wskazujących na zużycie adhezyjne. Na zużytej powierzchni warstwy laserowo borowanej z dodatkiem  $\text{CaF}_2$  (Rys. 8.36a) stwierdzono zwiększone stężenie wapnia wskutek powstawania tribofilmu podczas testu zużycia. Obszary, w których występował tribofilm o większej grubości, charakteryzowały się większym stężeniem wapnia. Poprzednie badania, dla warstwy laserowo stopowanej borem i  $\text{CaF}_2$  w stosunku masowym 10:1 [116], wykazały, że zwiększonego stężenia wapnia nie wykryto na zużytej powierzchni przeciwpróbki, co świadczyło o dobrej adhezji tribofilmu z warstwą samosmarującą. Podobnie było w przypadku analizowanych warstw. Obszary, w których tribofilm był prawie niewidoczny, charakteryzowały się oznakami intensywnego zużycia ściernego w postaci rys i rowków. W obszarach występowania tribofilmu obserwowano zmniejszone stężenie żelaza. Stwierdzono także zwiększoną zawartość tlenu w niektórych obszarach zużytej powierzchni. To mógł być efekt zużycia przez utlenianie występującego

podczas testu zużycia, a wywołanego obecnością martenzytycznej osnowy w mieszaninie eutektycznej strefy przetopionej. Tego mechanizmu zużycia nie obserwowano w przypadku warstwy stopowanej wyłącznie borem [116], ponieważ w tym przypadku zwarta strefa borków żelaza zabezpieczała powierzchnię przed utlenianiem. Mapy pierwiastków otrzymane przy pomocy mikroanalizy rentgenowskiej metodą EDS na zużytej powierzchni warstwy laserowo borowanej z dodatkiem  $\text{BaF}_2$  (Rys. 8.36b) wskazywały na podobne mechanizmy zużycia. Jedyna różnica polegała na tym, że zamiast wapnia stwierdzono zwiększone stężenie baru w obszarach, w których powstawał tribofilm składający się z rozsmarowanych cząstek fluorku baru.



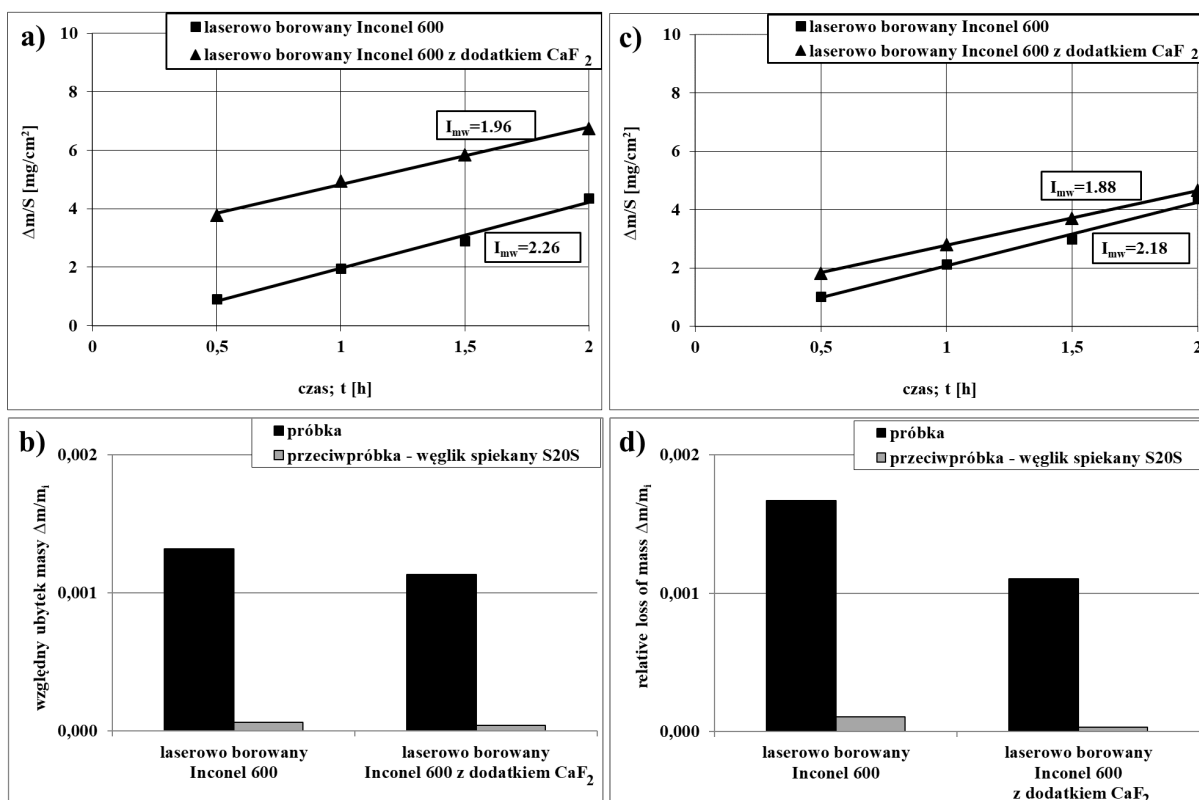
Rys. 8.36. Zużyte powierzchnie stali 100CrMnSi6-4 laserowo borowanej z dodatkiem  $\text{CaF}_2$  (a) lub  $\text{BaF}_2$  (b) w stosunku masowym B:lubrykant stały=5:1. Mapy żelaza, wapnia lub baru oraz tlenu otrzymane metodą EDS; dwugodzinny test zużycia ze zmianą przeciwności co 0,5 h [117]



Badaniom odporności na zużycie przez tarcie poddano także warstwy stopowane laserowo borem i fluorkiem wapnia ( $\text{CaF}_2$ ) wytworzone na stopie Inconel 600 wiązką laserową o mocy 1,56 kW i 1,95 kW [122]. Wyniki badań porównano z warstwami stopowanymi laserowo wyłącznie borem opisanymi w pracy [111]. W związku z tym badania przeprowadzono w tych samych warunkach, a zatem przy tym samym obciążeniu (49 N) ze zmianą przeciwpróbki co 0,5 godziny. Dotychczasowe badania odporności na zużycie warstw stopowanych laserowo wykazały, że stosowanie mniejszego obciążenia, niż 49 N, mogło skutkować znacznym wydłużeniem okresu docierania i stosunkowo małym zużyciem próbek w okresie zużycia ustalonego. Z kolei zmiana powierzchni współpracującej próbki zabezpieczała warunki prowadzonego testu przed nadmiernym spadkiem obciążenia przypadającego na jednostkę powierzchni tarcia, o czym już wcześniej wspomniano. Tak, jak w poprzednich przypadkach ocenę zużycia przeprowadzono przy pomocy wskaźnika intensywności zużycia  $I_{mw}$  oraz przy pomocy obliczonego względnego ubytku masy próbek i przeciwpróbek  $\Delta m/m_i$ . Wskaźnik intensywności zużycia był definiowany jako ubytek masy przypadający na jednostkę powierzchni tarcia w jednostce czasu tarcia w okresie zużycia ustalonego, w którym szybkość zużycia była stała. Jego wartość odpowiadała współczynnikowi kierunkowemu prostych w układzie współrzędnych  $\Delta m/S - t$  (ubytek masy na jednostkę powierzchni tarcia – czas tarcia). Mniejszym wartościom tego wskaźnika odpowiadała mniejsza intensywność zużycia. Z kolei obliczone wartości względnego ubytku masy  $\Delta m/m_i$  umożliwiały porównanie zachowania się próbek i przeciwpróbek podczas testów zużycia [122].

Ubytek masy badanych próbek przypadający na jednostkę powierzchni tarcia w funkcji czasu tarcia ( $t$ ) zaprezentowano na rysunkach 8.37a oraz 8.37b, odpowiednio dla warstw wytworzonych wiązką o mocy 1,56 kW i 1,95 kW. Ocena zużycia dokonana przy pomocy wyznaczonych wskaźników intensywności zużycia masowego  $I_{mw}$  potwierdziła korzystny wpływ lubrykanta stałego na właściwości tribologiczne warstw stopowanych laserowo. Warstwy samosmarujące, zawierające  $\text{CaF}_2$ , charakteryzowały się mniejszymi wartościami  $I_{mw}$ , niż warstwy laserowo stopowane wyłącznie borem, niezależnie od stosowanej mocy wiązki. Pomimo dużo większej twardości warstw borowanych laserowo, zastosowanie  $\text{CaF}_2$  jako dodatku do materiału stopującego znacznie zmniejszyło zużycie wytworzonych warstw powierzchniowych. Najmniejszą wartość wskaźnika intensywności zużycia masowego ( $I_{mw}=1,88 \text{ mg cm}^2 \text{ h}^{-1}$ ) osiągnęła próbka laserowo borowana z dodatkiem  $\text{CaF}_2$  wytworzona za pomocą wiązki lasera o mocy 1,95 kW, czyli próbka o najmniejszej

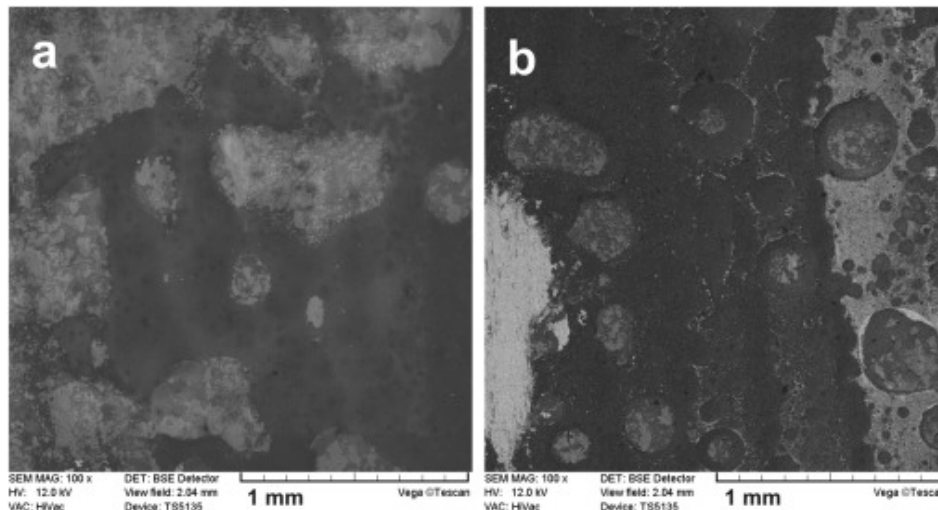
twardości strefy przetopionej. Warstwa stopowana laserowo borem i  $\text{CaF}_2$  wiązką o mocy 1,56 kW charakteryzowała się nieznacznie mniejszym wskaźnikiem intensywności zużycia masowego ( $I_{mw}=1,96 \text{ mg cm}^2 \text{ h}^{-1}$ ). Wykresy przedstawione na rysunkach 8.37a i 8.37b charakteryzują się tym, że otrzymane linie proste w okresie zużycia ustalonego dla warstw samosmarujących [122] znajdowały się powyżej linii odpowiadających warstwom stopowanym wyłącznie borem [111]. Świadczyło to wyłącznie o większym zużyciu warstw laserowo borowanych z dodatkiem  $\text{CaF}_2$  podczas docierania, nie przekraczającego zwykle 30 minut.



Rys. 8.37. Wyniki testów zużycia warstw borowanych laserowo [111] oraz borowanych laserowo z dodatkiem  $\text{CaF}_2$  w stosunku masowym B:lubrykant stały=5:1 [122] wytworzonych na stopie Inconel 600 przy mocy wiązki równej: 1,56 kW (a, b) i 1,95 kW (c, d); ubytek masy na jednostkę powierzchni w funkcji czasu tarcia (a, c) oraz względny ubytek masy próbki i przeciwpółki (b, d) po dwugodzinnym teście zużycia ze zmianą przeciwpółki co 0,5 h (obciążenie  $F=49 \text{ N}$ )

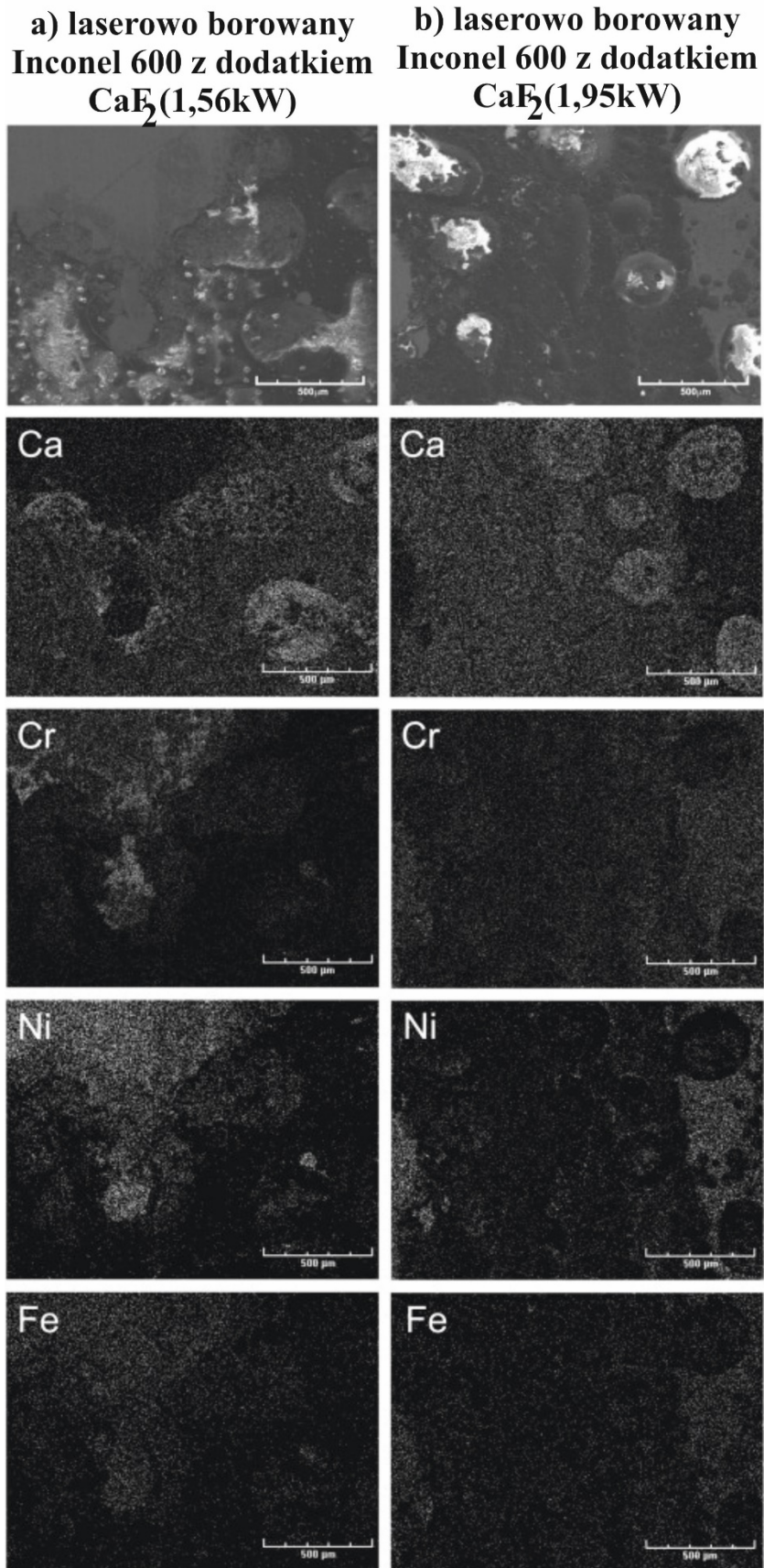
Wyniki oceny zużycia drugim sposobem, polegającym na wyznaczeniu względnych ubytków masy próbek oraz przeciwpórek przedstawiono na rysunkach 8.37b i 8.37d [111, 122]. W obliczeniach pominięto etap docierania i jako początkowe masy próbek czy przeciwpórek przyjęto te zmierzone po 30 minutach trwania procesu zużycia. W tej sytuacji otrzymane wyniki były kompatybilne z wynikami oceny zużycia przy pomocy wskaźnika  $I_{mw}$ . W przypadku warstw samosmarujących zaobserwowano mniejsze wartości względnego ubytku masy  $\Delta m/m_i$  zarówno dla laserowo stopowanych próbek, jak

i przeciwpróbek (węgiel spiekany S20S). To mogło być spowodowane powstawaniem cienkiej warstwy tribofilmu o zróżnicowanej grubości na powierzchni próbek. Tribofilmy zabezpieczał w pewnym stopniu próbkę oraz przeciwpróbkę, czyli parę trącą, przed zużyciem przez tarcie zmniejszając ubytek masy materiałów.



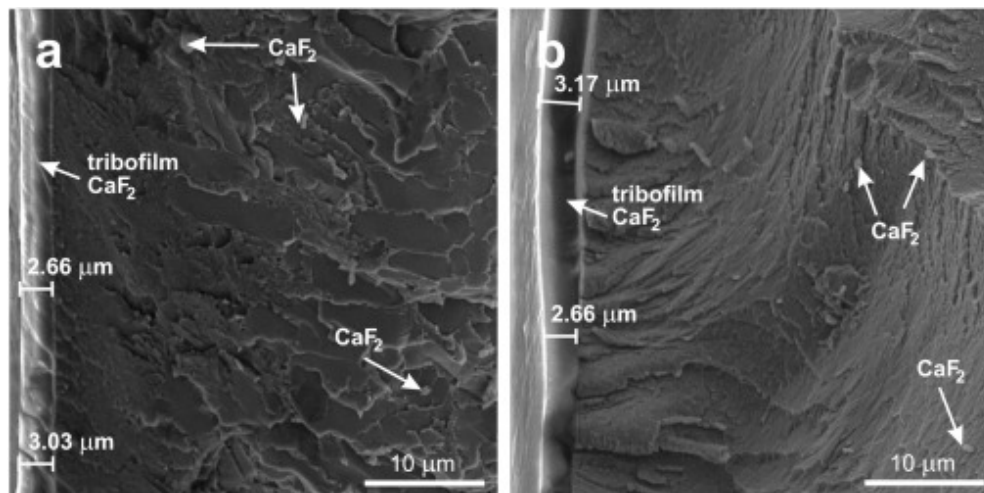
Rys. 8.38. Powierzchnia próbek po procesie tarcia w kontraście elektronów odbitych (BSE); Inconel 600 po borowaniu laserowym z dodatkiem  $\text{CaF}_2$  przy mocy wiązki lasera równej 1,56 kW (a) i 1,95 kW (b) [122]

Zużyte powierzchnie próbek analizowano na podstawie obrazów otrzymanych za pomocą skaningowego mikroskopu elektronowego w kontraście elektronów odbitych BSE (Rys. 8.38) oraz w kontraście elektronów wtórnych SE wraz z mikroanalizą rentgenowską metodą EDS i mapami pierwiastków takich, jak: wapń, chrom, nikiel i żelazo (Rys. 8.39) [122]. Na tych powierzchniach można było łatwo zaobserwować powstający tribofilmy składający się z  $\text{CaF}_2$ , jak również nierozsmarowane jeszcze cząstki tego lubrykanta. Warstwa tribofilmu o zróżnicowanej grubości oraz cząstki  $\text{CaF}_2$  były bardzo dobrze widoczne szczególnie na obrazach otrzymanych w kontraście elektronów odbitych BSE (Rys. 8.38). Ciemne obszary na zużytych powierzchniach zawierały lekkie pierwiastki, takie jak wapń czy fluor. Na podstawie zróżnicowanej skali szarości można było wnioskować o grubości warstwy tribofilmu. Największej grubości tribofilmy odpowiadały najciemniejsze obszary, co zostało również potwierdzone przez mikroanalizę rentgenowską metodą EDS (Rys. 8.39), którą przeprowadzono przy napięciu przyspieszającym równym 12 kV, aby głębokość oddziaływania elektronów na badaną powierzchnię była jak najmniejsza. Mikroanaliza EDS wykazała wyraźnie zwiększone stężenie wapnia w obszarach, w których jednocześnie obserwowano zmniejszoną zawartość chromu, niklu czy żelaza. To jednoznacznie wskazywało na powstawanie tribofilmu na powierzchni próbki w czasie procesu tarcia.



Rys. 8.39. Zużyta powierzchnia zużytej stopu Inconel 600 stopowanego laserowo borem i  $\text{CaF}_2$  wiązką o mocy 1,56 kW (a) i 1,95 kW (b). Mapy wapnia, chromu, niklu i żelaza otrzymane metodą EDS; dwugodzinny test zużycia ze zmianą przeciwpróbki co 0,5 h [122]

Po testach zużycia przez tarcie przygotowano przełomy próbek, w celu zmierzenia grubości tribofilmu (rys. 8.40). Maksymalna grubość tribofilmu wynosiła około 3  $\mu\text{m}$ , bez względu na zastosowane parametry obróbki laserowej.



Rys. 8.40. Przełomy warstw samosmarujących wraz z zaznaczoną grubością tribofilmu; Inconel 600 laserowo stopowany borem i CaF<sub>2</sub> przy mocy wiązki lasera równej 1,56 kW (a) i 1,95 kW (b) [122]

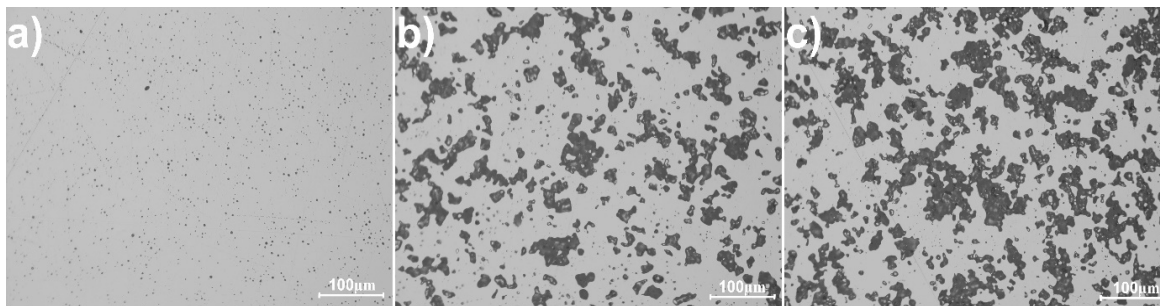
## 8.2. Samosmarujące materiały spiekane na bazie niklu

### 8.2.1. Mikrostruktura i mikrotwardość wytworzonych spieków

Samosmarujące materiały spiekane wytworzono z zastosowaniem proszków czystego niklu oraz fluorku wapnia CaF<sub>2</sub> w stosunku masowym 9:1 i 4:1, w związku z czym zawartość fluorku wapnia w tych materiałach wynosiła odpowiednio ok. 10 % wag. i 20 % wag. Stąd też w pracy zastosowano następujące oznaczenia kompozytowych materiałów samosmarujących: Ni-10%CaF<sub>2</sub> dla spieku wytworzonego przy stosunku masowym Ni:CaF<sub>2</sub>=9:1 oraz Ni-20%CaF<sub>2</sub> dla spieku wytworzonego przy stosunku masowym Ni:CaF<sub>2</sub>=9:1. Dla porównania badaniom poddano spiek wykonany wyłącznie z proszku niklu oznaczony jako czysty Ni.

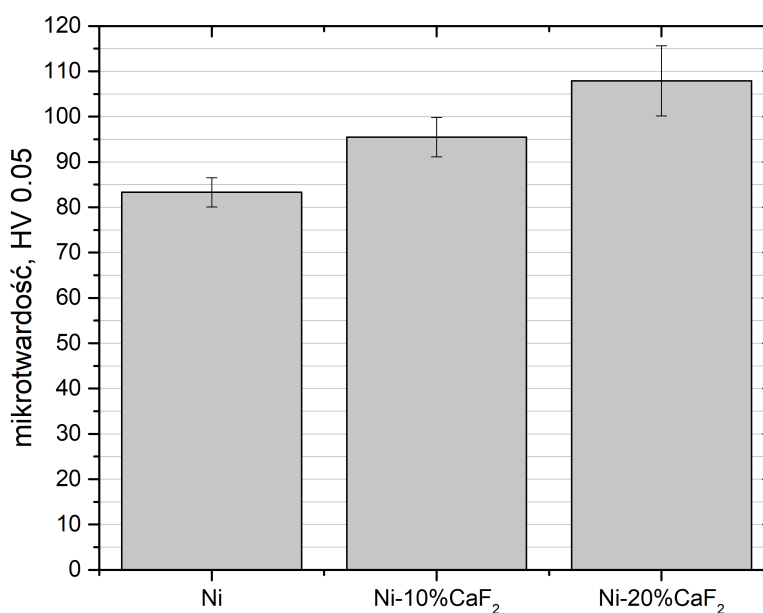
Na rysunku 8.41 przedstawiono mikrostrukturę wytworzonych materiałów spiekanych. Spiek czystego Ni (Rys. 8.41a) [123] charakteryzował się małą porowatością, która była na poziomie około 2%. Natomiast w przypadku spiekanych kompozytów Ni-10%CaF<sub>2</sub> (Rys. 8.41b) i Ni-20%CaF<sub>2</sub> (Rys. 8.41c) [123] trudno było określić ich porowatość ze względu na obecność cząstek fluorku wapnia CaF<sub>2</sub>. Niemożliwe było odróżnienie porów od małych cząstek fluorku wapnia CaF<sub>2</sub>. Dodatkowo, pomimo specjalnej metodyki przygotowania złądów metalograficznych, cząstki CaF<sub>2</sub> mogły częściowo być wypłukiwane z powierzchni złądu podczas jego szlifowania czy polerowania. Łatwo było

zaobserwować, że cząstki lubrykanta stałego były dość równomiernie rozmieszczone w osnowie składającej się z czystego Ni w obu wytworzonych materiałach samosmarujących (Rys. 8.41b i 8.41c).



Rys. 8.41. Mikrostruktura spiekane go czystego Ni (a) [122] oraz samosmarujących spiekanych kompozytów: Ni-20%CaF<sub>2</sub> (b) oraz Ni-10%CaF<sub>2</sub> (c) [123]

Wyniki badań mikrotwardości wytworzonych spieków przedstawiono na rysunku 8.42 wraz z odchyleniem standardowym. Średnia mikrotwardość spiekane go czystego Ni była równa 84 HV<sub>0,05</sub>. W przypadku kompozytowych materiałów samosmarujących Ni-10%CaF<sub>2</sub> i Ni-20%CaF<sub>2</sub> średnia zmierzona mikrotwardość była nieco większa, osiągając odpowiednio 96 HV<sub>0,05</sub> i 108 HV<sub>0,05</sub>. Cząstki CaF<sub>2</sub> charakteryzują się większą twardością, niż czysty Ni, a ich twardość wynosiła około 158 HV. Dlatego też dodanie fluorku wapnia do materiału spiekane go skutkowało zwiększeniem mikrotwardości wytworzonych kompozytów, stosownie do zawartości CaF<sub>2</sub> w spieku.



Rys. 8.42. Średnia mikrotwardość wytworzonych materiałów spiekanych

## **8.2.2. Badania odporności na zużycie przez tarcie wytworzonych spieków**

Wyniki badań odporności na zużycie przez tarcie wytworzonych spieków przeprowadzone w temperaturze pokojowej przedstawiono na rysunku 8.43.

W analizowanym przypadku zachowanie się w czasie badania czystego Ni różniło się od zachowania kompozytów samosmarujących Ni-CaF<sub>2</sub>. Na wykresie (Rys. 8.43) pokazano zmiany współczynnika tarcia w funkcji czasu tarcia. Pierwszym etapem procesu tarcia było docieranie, które w przypadku próbki z czystego Ni trwało około 750 sekund, dla kompozytu Ni-10%CaF<sub>2</sub> około 1150 sekund, natomiast dla kompozytu Ni-20%CaF<sub>2</sub> około 790 sekund. Podczas docierania pary trącej w postaci próbki czystego Ni współpracującej z przeciwpróbką ze stopu Inconel 625 obserwowano dość szybkie zwiększanie się współczynnika tarcia przy dość dużych jego wahaniami (Rys. 8.43a). Wahania współczynnika tarcia świadczyły o tym, że próbka była intensywnie ścierana w trakcie procesu tarcia. W przypadku samosmarujących kompozytów współpracujących z przeciwpróbką ze stopu Inconel 625 wahania współczynnika tarcia podczas docierania były wyraźnie mniejsze, przy czym najmniejsze dla kompozytu o większej zawartości fluorku wapnia (Ni-20%CaF<sub>2</sub>).

Do obliczenia średniej wartości współczynnika tarcia  $\mu_a$ , uwzględniono pomiary siły tarcia po etapie docierania się współpracujących części. Wartości  $\mu_a$  dla poszczególnych par trących były do siebie zbliżone i wynosiły 0,75, 0,72 oraz 0,76 odpowiednio dla par: czysty Ni/Inconel 625, kompozyt Ni-10%CaF<sub>2</sub>/Inconel 625 oraz kompozyt Ni-20%CaF<sub>2</sub>/Inconel 625. Jednocześnie, przebieg zmian współczynnika tarcia w czasie był korzystniejszy (bardziej gładki) w przypadku kompozytów Ni-CaF<sub>2</sub> współpracujących ze stopem Inconel 625. Nie obserwowano wtedy tak dużych wahań współczynnika tarcia, jak w przypadku pary trącej czysty Ni/Inconel 625.

Dla lepszego zrozumienia mechanizmu tarcia analizowano obrazy zużytych powierzchni przeciwpróbek otrzymane przy pomocy mikroskopu świetlnego (Rys. 8.44). Powierzchnia przeciwpróbki, która współpracowała z czystym Ni charakteryzowała się dużą chropowatością oraz można było na niej zaobserwować oznaki intensywnego zużycia ściernego (Rys. 8.44a). Natomiast na powierzchniach przeciwpróbek współpracujących z samosmarującymi kompozytami Ni-10%CaF<sub>2</sub> oraz Ni-20%CaF<sub>2</sub> wyraźnie widoczny był tribofilm o zróżnicowanej grubości, jak również ślady po obróbce skrawaniem w postaci charakterystycznych rys (Rys. 8.44b i 8.44c). Powstały na zużytych powierzchniach



tribofilm zawierający  $\text{CaF}_2$  zabezpieczał powierzchnie materiałów współpracujących przed intensywnym zużyciem i był przyczyną znacznie mniejszych wahań współczynnika tarcia.

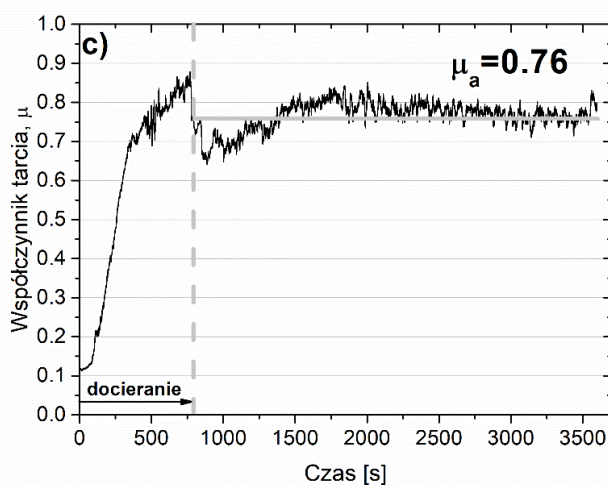
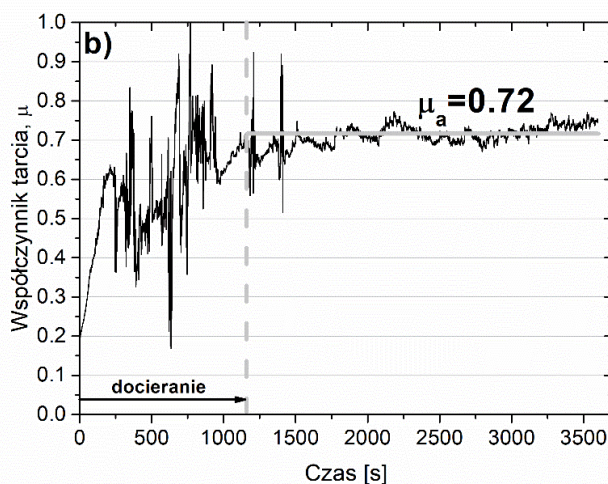
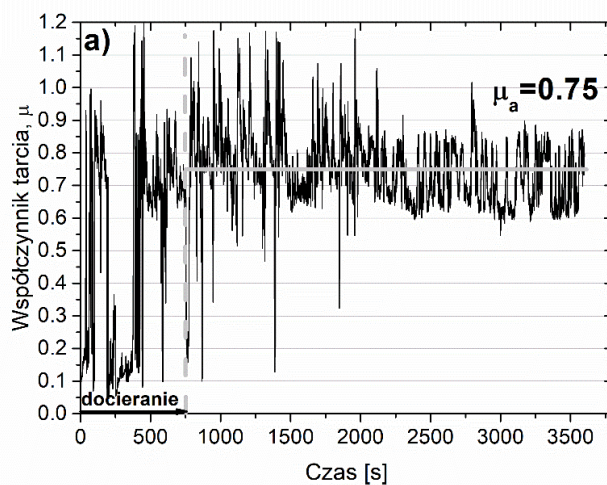
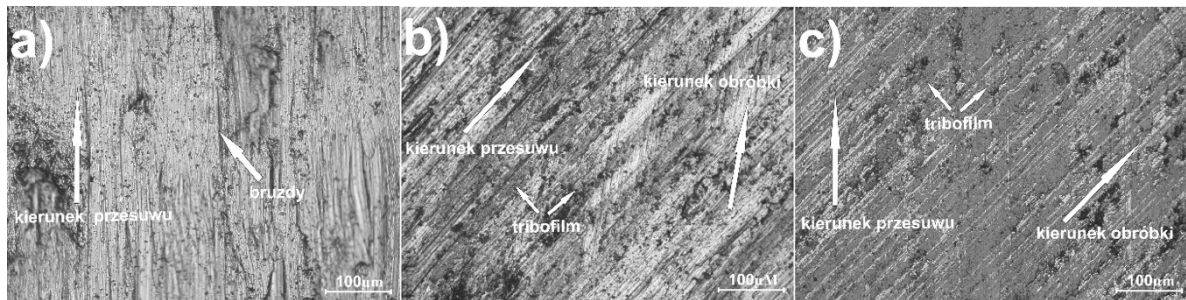


Fig. 8.43. Współczynnik tarcia  $\mu$  w funkcji czasu tarcia dla spiekane go czystego Ni [123] (a) oraz spiekanych kompozytów samosmarujących Ni-10%CaF<sub>2</sub> (b) i Ni-20%CaF<sub>2</sub> [123] (c) współpracujących z przeciwną próbką (Inconel 625) w temperaturze pokojowej





Rys. 8.44. Zużyte powierzchnie przeciwpróbek (Inconel 625) współpracujących ze spiekany czystym Ni (a) i spiekanymi samosmarującymi kompozytami Ni-10%CaF<sub>2</sub> (b) oraz Ni-20%CaF<sub>2</sub> (c) w temperaturze pokojowej

Kolejny test odporności na zużycie przez tarcie został przeprowadzony w temperaturze 200°C przez 1 godzinę. Wyniki badań pokazano na rysunku 8.45. Tak, jak w przypadku testu prowadzonego w temperaturze pokojowej, pierwszy etap zużycia odpowiadał docieraniu współpracujących materiałów i trwał około 930 sekund dla czystego Ni (Rys. 8.45a), 950 sekund dla kompozytu Ni-10%CaF<sub>2</sub> (Rys. 8.45b) oraz 630 sekund dla kompozytu Ni-20%CaF<sub>2</sub> (Rys. 8.45c). Podobnie też jak w poprzednim przypadku największe wahania współczynnika tarcia podczas docierania obserwowano dla pary trącej czysty Ni/Inconel 625. Dla par trących z kompozytami smarującymi przebiegi zmian współczynnika tarcia w czasie były bardziej stabilne, przy czym najmniejsze wahania wartości  $\mu$  stwierdzono dla pary trącej samosmarujący kompozyt Ni-20%CaF<sub>2</sub>/Inconel 625. Tym razem po etapie docierania stwierdzono znaczne różnice w wartościach średnich współczynników tarcia. Średnia wartość współczynnika tarcia  $\mu_a$  dla pary trącej czysty Ni/Inconel 625 wynosiła 0,87. W przypadku drugiej pary trącej (samosmarujący kompozyt Ni-10%CaF<sub>2</sub>/Inconel 625) otrzymano znacznie mniejszą wartość  $\mu_a$ , równą 0,76. Natomiast najmniejszą średnią wartość współczynnika tarcia  $\mu_a$ , równą 0,72, otrzymano dla pary trącej samosmarujący kompozyt Ni-20%CaF<sub>2</sub>/Inconel 625.

Na rysunku 8.46 przedstawiono obrazy zużytych powierzchni przeciwpróbek otrzymane przy pomocy mikroskopu świetlnego. W przypadku przeciwpróbki, która współpracowała z czystym spiekany Ni, głównym mechanizmem zużycia było zużycie ściernie, co skutkowało pojawieniem się płytkich rowków czy rys obserwowanych na powierzchni przeciwpróbki (Rys. 8.46a). Jednakże w przypadku kolejnych przeciwpróbek, współpracujących z samosmarującymi kompozytami (Rys. 8.46b i 8.46c), na ich zużytych powierzchniach widoczny był tribofilm składający się z fluorku wapnia CaF<sub>2</sub>. Tribofilm został rozsmarowany na powierzchni przeciwpróbki podczas procesu badania odporności na zużycie przez tarcie obu kompozytów (Ni-10%CaF<sub>2</sub> i Ni-20%CaF<sub>2</sub>). Dodatkowo, podobnie jak w przypadku badania prowadzonego w temperaturze pokojowej, na

powierzchniach przeciwpróbek obserwowano ślady po obróbce skrawaniem (Rys. 8.46b i 8.46c).

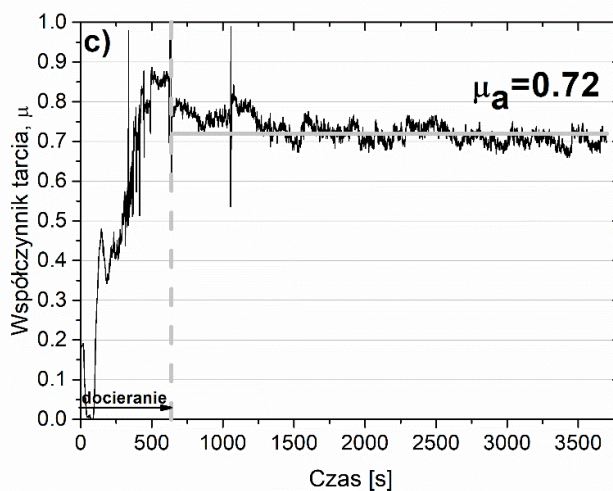
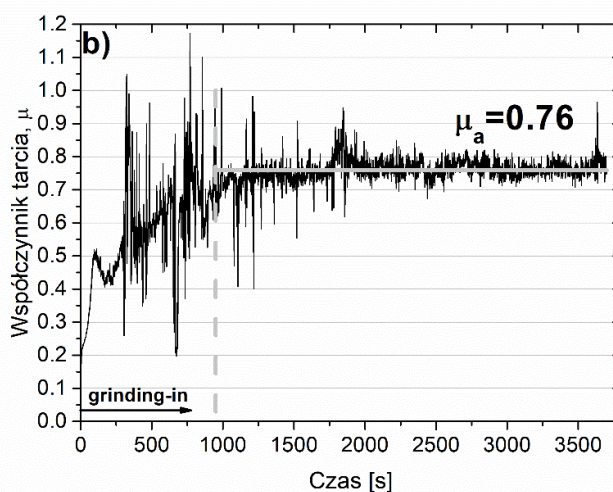
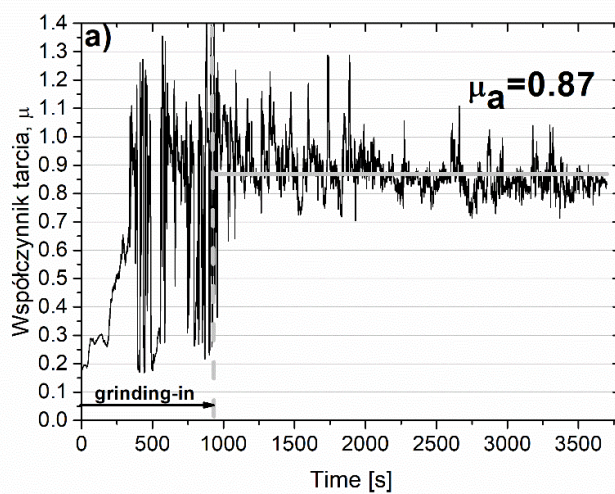
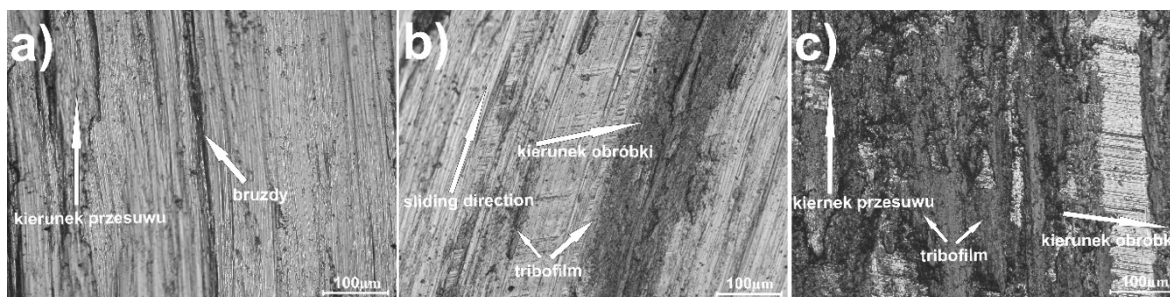


Fig. 8.45. Współczynnik tarcia  $\mu$  w funkcji czasu tarcia dla spiekane go czystego Ni [123] (a) oraz spiekanych kompozytów samosmarujących Ni-10%CaF<sub>2</sub> (b) i Ni-20%CaF<sub>2</sub> [123] (c) współpracujących z przeciwpróbką (Inconel 625) w temperaturze 200°C



Rys. 8.46. Zużyte powierzchnie przeciwpróbek (Inconel 625) współpracujących ze spiekany czystym Ni (a) i spiekany samosmarującymi kompozytami Ni-10%CaF<sub>2</sub> (b) oraz Ni-20%CaF<sub>2</sub> (c) w temperaturze 200°C

Wyniki testów odporności na zużycie przez tarcie prowadzone w temperaturze 400°C przedstawiono na rysunku 8.47. Pierwszy etap zużycia, czyli docieranie trwało około 640 sekund dla czystego Ni, około 950 sekund dla samosmarującego kompozytu Ni-10%CaF<sub>2</sub> oraz około 520 sekund dla kompozytu Ni-20%CaF<sub>2</sub> współpracujących z przeciwpróbkami ze stopu Inconel 625. Po etapie docierania średnie wartości współczynnika tarcia  $\mu_a$  wynosiły 0,82, 0,72 oraz 0,63 odpowiednio dla próbek z czystego Ni, kompozytu Ni-10%CaF<sub>2</sub> i kompozytu Ni-20%CaF<sub>2</sub>. Tak, jak w poprzednich przypadkach podczas docierania i po tym etapie obserwowano duże wahania współczynnika tarcia  $\mu$  dla pary trącej składającej się z czystego Ni i Inconelu 625 (Rys. 8.47a). Natomiast, w przypadku drugiej i trzeciej pary trącej po etapie docierania zauważono pewien wzrost współczynnika tarcia  $\mu$  po 2250, 2700, 3100 i 3400 sekundach dla pary: Ni-10%CaF<sub>2</sub>/Inconel 625 oraz po 1100, 1500, 2000 czy 2750 sekundach dla pary: Ni-20%CaF<sub>2</sub>/Inconel 625 (odpowiednio: Rys. 8.47b i 8.47c). Prawdopodobnie mogło to być spowodowane przerwami w warstwie tribofilmu na powierzchni próbki lub przeciwpróbki, co skutkowało chwilowym zwiększeniem współczynnika tarcia.

Różnice w przebiegu zmian współczynnika tarcia można było wyjaśnić na podstawie obrazów zużytych powierzchni przeciwpróbek z mikroskopu świetlnego (Rys. 8.48). W przypadku przeciwpróbki współpracującej z czystym Ni zaobserwowano na jej powierzchni oznaki intensywnego zużycia ściernego, takie jak rowki czy bruzdy (Rys. 8.48a). Dodatkowo, zauważono pojawienie się na powierzchni przeciwpróbki kraterów adhezyjnych. Dominującym mechanizmem zużycia było zużycie ściernie, któremu towarzyszyło zużycie adhezyjne. W przypadku par trących, w skład których wchodził kompozyt samosmarujący, na powierzchni przeciwpróbek zaobserwowano pojawienie się tribofilmu, składającego się z CaF<sub>2</sub>. Ten tribofilm zmniejszał współczynnik tarcia współpracujących części, co wpłynęło na zmniejszenie zużycia tych materiałów. Na

powierzchniach przeciwpórek były również widoczne ślady po obróbce skrawaniem (Rys. 8.48b i 8.48c).

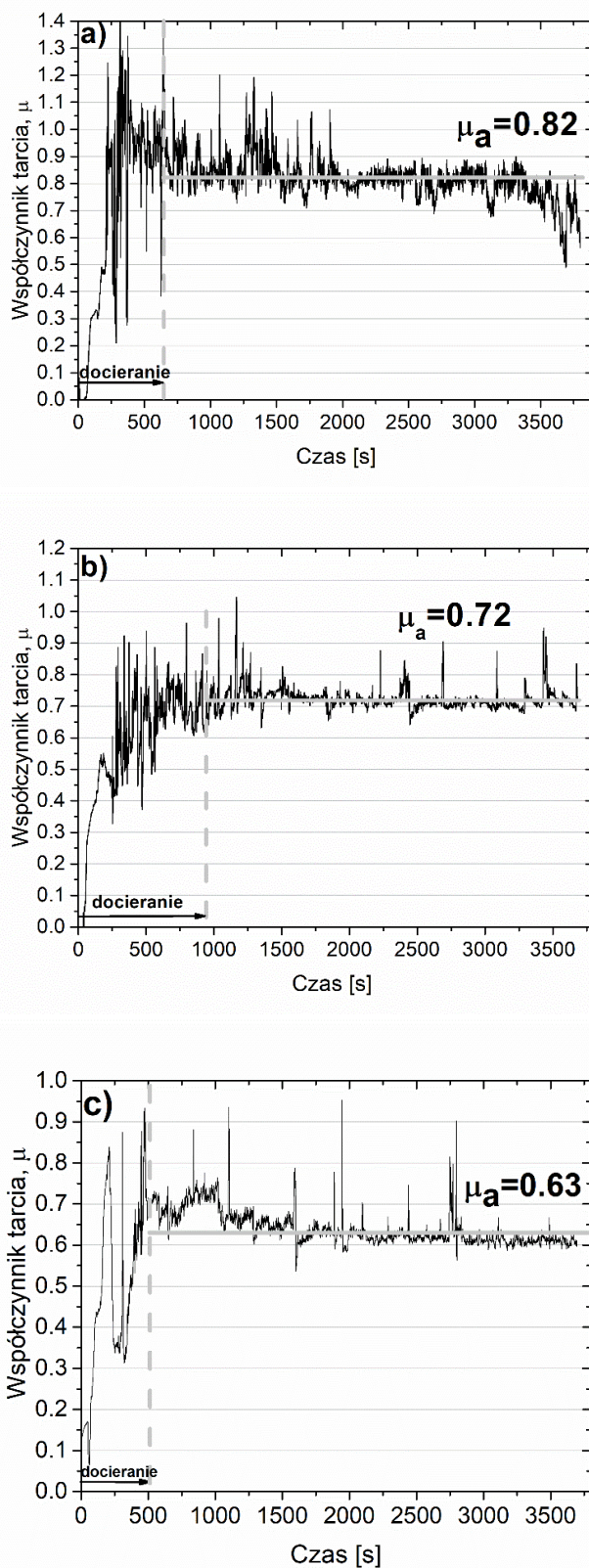
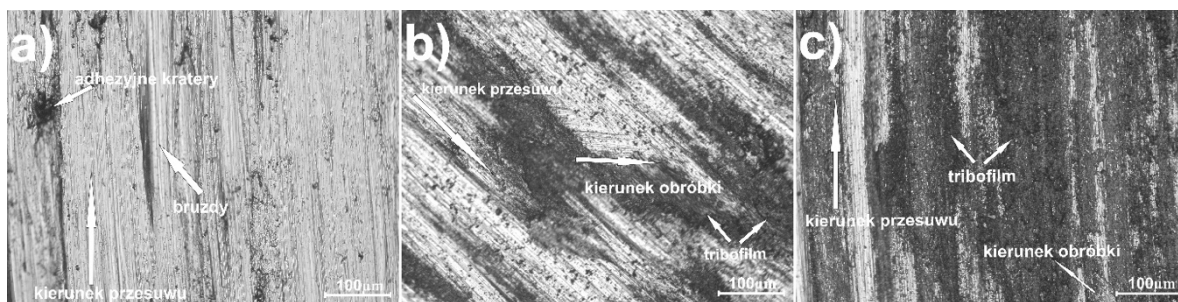


Fig. 8.47. Współczynnik tarcia  $\mu$  w funkcji czasu tarcia dla spiekane czystego Ni [123] (a) oraz spiekanych kompozytów samosmarujących Ni-10%CaF<sub>2</sub> (b) i Ni-20%CaF<sub>2</sub> [123] (c) współpracujących z przeciwpórką (Inconel 625) w temperaturze 400 °C



Rys. 8.48. Zużyte powierzchnie przeciwpróbek (Inconel 625) współpracujących ze spiekany czystym Ni (a) i spiekany samosmarującymi kompozytami Ni-10%CaF<sub>2</sub> (b) oraz Ni-20%CaF<sub>2</sub> (c) w temperaturze 400°C

Ostatni test odporności na zużycie przez tarcie przeprowadzono w temperaturze 600°C. Wyniki badań przedstawiono na rysunku 8.49. Docieranie się próbek w przypadku pary trącej Ni/Inconel 625 trwało około 1100 sekund (Rys. 8.49a), podczas gdy dla drugiej pary trącej (Ni-10%CaF<sub>2</sub>/Inconel 625) około 850 sekund (Rys. 8.49b), a dla trzeciej (Ni-20%CaF<sub>2</sub>/Inconel 625) tylko około 750 sekund (Rys. 8.49c). Po dotarciu się próbek, średnia wartość współczynnika tarcia  $\mu_a$  była na poziomie 0,54 oraz 0,46, odpowiednio dla pary trącej z czystym Ni oraz z kompozytem Ni-20%CaF<sub>2</sub>. Na wykresie przedstawionym na rysunku 8.49a zaobserwowano nagły wzrost wartości  $\mu$  bezpośrednio po etapie docierania i po czasie około 2250 sekund. Prawdopodobnie było to konsekwencją zużycia adhezyjnego w wyniku, którego produkty zużycia gromadziły się pomiędzy próbką a przeciwpróbką. Dlatego też wydaje się, że właściwe wartości współczynnika tarcia występowały w zakresie czasu tarcia od 2050 do 2250 sekund, w którym średnia wartość współczynnika tarcia  $\mu_a$  wynosiła 0,69. W przypadku pary trącej, w skład której wchodził kompozyt Ni-10%CaF<sub>2</sub> zaobserwowano, że bezpośrednio po etapie docierania średnia wartość współczynnika tarcia była na poziomie 0,68. Jednak po czasie około 1870 sekund dało się zauważyć znaczne zmniejszenie wartości  $\mu_a$  do 0,47 (Rys. 8.49b). Prawdopodobnie związane było z wydłużonym procesem powstawania tribofilmu ze względu na dwukrotnie mniejszą zawartość fluorku wapnia CaF<sub>2</sub> w tej próbce w porównaniu do kompozytu Ni-20%CaF<sub>2</sub>. Podczas badania samosmarujących kompozytów Ni-10%CaF<sub>2</sub> i Ni-20%CaF<sub>2</sub> zaobserwowano nieciągłości tribofilmu, które skutkowały chwilowym gwałtownym zwiększeniem wartości współczynnika tarcia  $\mu$  (Rys. 8.49b i 8.49c). Na rysunku 8.50 przedstawiono obrazy zużytych powierzchni przeciwpróbek. Mimo, że zużycie ściernie było nadal głównym mechanizmem zużycia dla pary trącej czysty Ni/Inconel 625, na powierzchni przeciwpróbki można było zaobserwować oznaki zużycia adhezyjnego w postaci kraterów adhezyjnych (Rys. 8.50a). Tribofilm powstający na powierzchni przeciwpróbki podczas jej współpracy



z kompozytem samosmarującym był odpowiedzialny za zmniejszenie współczynnika tarcia i zwiększenie odporności na zużycie przez tarcie.

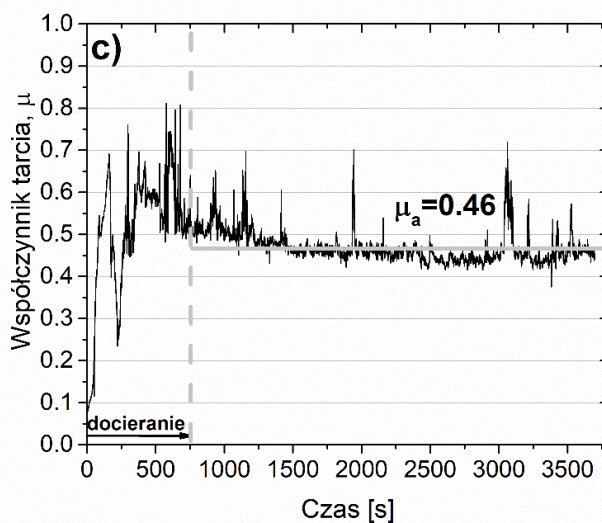
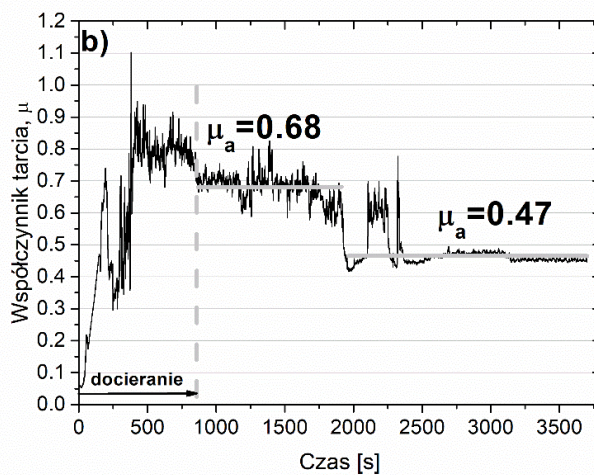
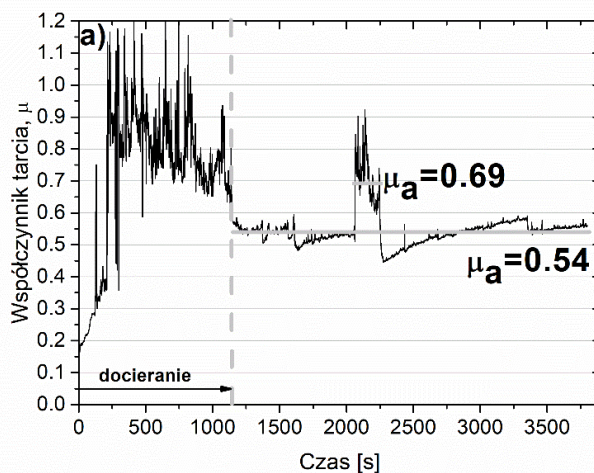
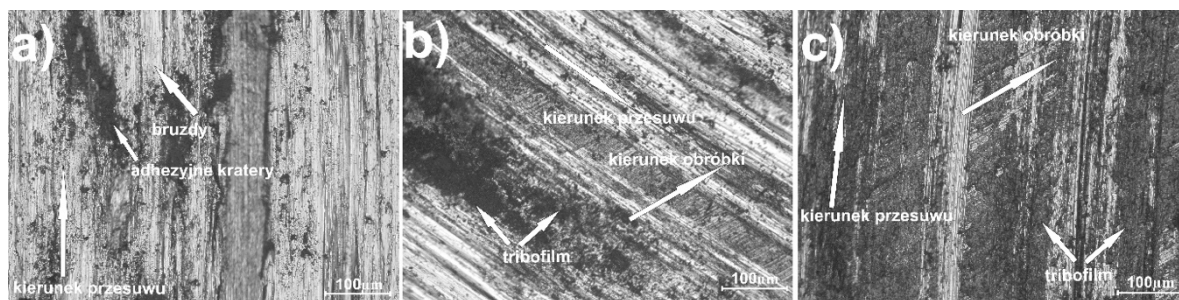


Fig. 8.49. Współczynnik tarcia  $\mu$  w funkcji czasu tarcia dla spiekane go czystego Ni [123] (a) oraz spiekanych kompozytów samosmarujących Ni-10%CaF<sub>2</sub> (b) i Ni-20%CaF<sub>2</sub> [123] (c) współpracujących z przeciwpróbką (Inconel 625) w temperaturze 600 °C



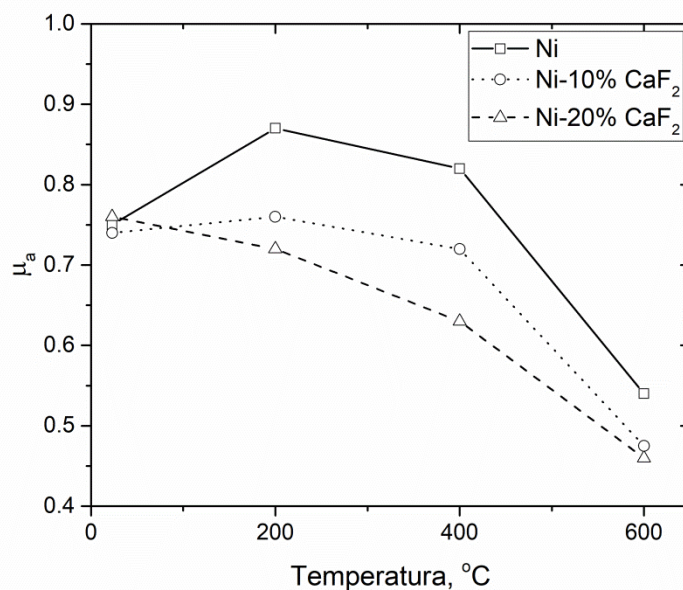
Rys. 8.50. Zużyte powierzchnie przeciwpróbek (Inconel 625) współpracujących ze spiekany czystym Ni (a) i spiekanymi samosmarującymi kompozytami Ni-10%CaF<sub>2</sub> (b) oraz Ni-20%CaF<sub>2</sub> (c) w temperaturze 600°C

Na rysunkach 8.50b oraz 8.50c, które przedstawiają obrazy zużytych powierzchni przeciwpróbek współpracujących z kompozytami samosmarującymi, zaobserwowano cienką warstwę tribofilmu o zróżnicowanej grubości. Tak, jak podczas poprzedniego badania na powierzchni przeciwpróbki były widoczne ślady po obróbce mechanicznej poprzedzającej test odporności na zużycie przez tarcie.

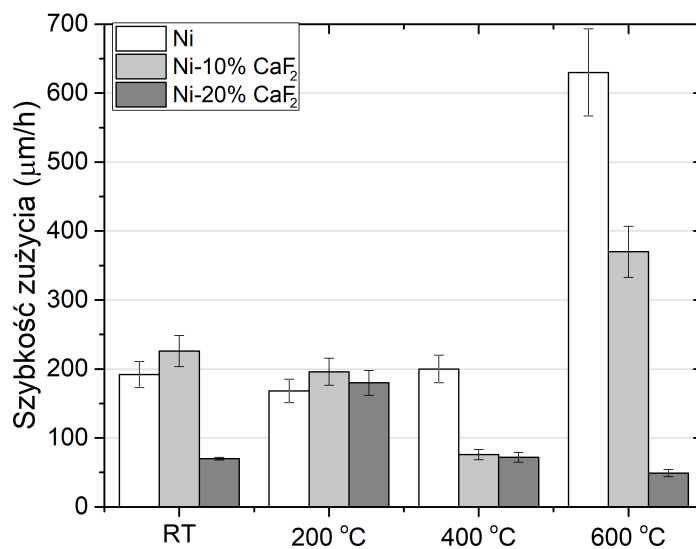
Na rysunku 8.51 przedstawiono średnie wartości współczynników tarcia otrzymane po testach zużycia przeprowadzonych w różnej temperaturze. Porównywalne wyniki otrzymano tylko w temperaturze pokojowej. Natomiast w podwyższonej temperaturze para trąca składająca się z próbki z czystego Ni oraz przeciwpróbki z Inconelu 625 charakteryzowała się znacznie większą średnią wartością współczynnika tarcia  $\mu_a$ , niż para trące z kompozytami zawierającymi fluorek wapnia. Mogło to wynikać z tego, że głównymi mechanizmami zużycia w przypadku pierwszej pary trącej było intensywne zużycie ściernie oraz zużycie adhezyjne. W przypadku par trących składających się z kompozytów samosmarujących Ni-10%CaF<sub>2</sub> czy Ni-20%CaF<sub>2</sub> i przeciwpróbek ze stopu Inconel 625, średnie wartości współczynnika tarcia stopniowo zmniejszały się wraz z podwyższaną temperaturą badania, osiągając najmniejszą wartość w temperaturze 600°C. Kompozyty samosmarujące charakteryzowały się lepszymi właściwościami tribologicznymi, niż spiekany czysty Ni ze względu na strukturę krystaliczną fluorku wapnia, CaF<sub>2</sub> [73]. Struktura płytkowa oraz mała wytrzymałość na ścinanie lubrykanta stałego miały wpływ na współczynnik tarcia i szybkość zużycia. Wytrzymałość na ścinanie CaF<sub>2</sub> zmniejszała się wraz z podwyższoną temperaturą, co skutkowało łatwiejszym rozsmarowaniem fluorku wapnia na powierzchni kompozytu.

Na rysunku 8.52 pokazano szybkość zużycia badanych par trących jako sumaryczne liniowe zużycie próbki oraz przeciwpróbki mierzone w  $\mu\text{m}$  na godzinę testu przeprowadzanego w różnej temperaturze. Jedynie w temperaturze 200°C szybkość zużycia pary trącej z czystym nikiem była porównywalna do szybkości zużycia par trących

z kompozytami samosmarującymi. Podczas testu zużycia w temperaturze 600°C kompozyt Ni-20%CaF<sub>2</sub> charakteryzował się najmniejszą szybkością zużycia oraz osiągnął najmniejszą średnią wartość współczynnika tarcia [123]. Natomiast w przypadku par trących z czystym Ni i kompozytem Ni-10%CaF<sub>2</sub> zaobserwowano gwałtowne zwiększenie szybkości zużycia. W drugim z tych przypadków mogło to wynikać z szybszego zużycia przeciwpróbki w tej temperaturze.



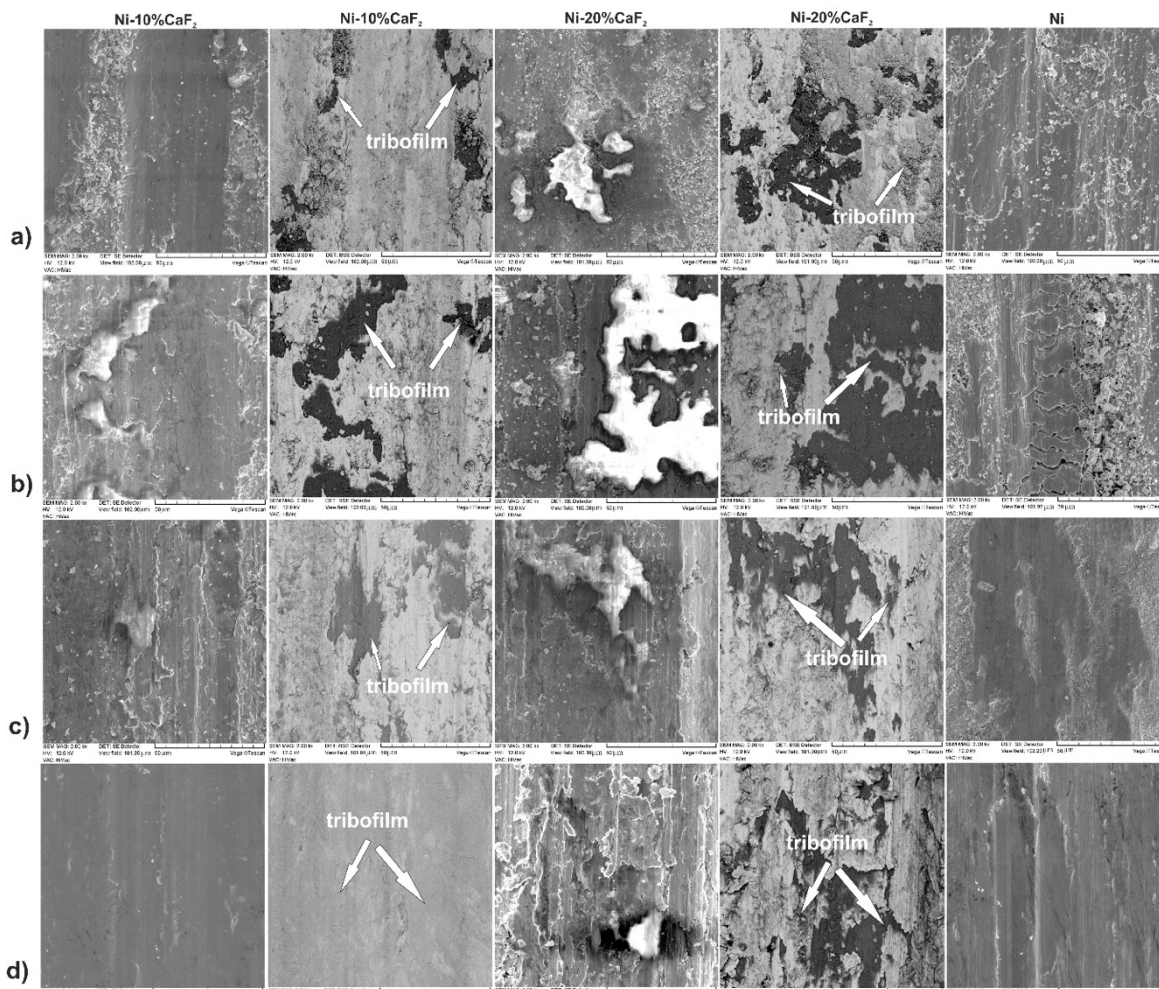
Rys. 8.51. Średnie wartości współczynnika tarcia w funkcji temperatury testu zużycia dla spiekane go czystego Ni [123] oraz samosmarujących kompozytów Ni-10%CaF<sub>2</sub> oraz Ni-20%CaF<sub>2</sub> [123] współpracujących z przeciwpróbką ze stopu Inconel 625



Rys. 8.52. Szybkość zużycia, obliczona jako sumaryczne liniowe zużycie próbki oraz przeciwpróbki na godzinę, w różnej temperaturze dla spiekane go czystego Ni [123] i samosmarujących kompozytów Ni-10%CaF<sub>2</sub> oraz Ni-20%CaF<sub>2</sub> [123]



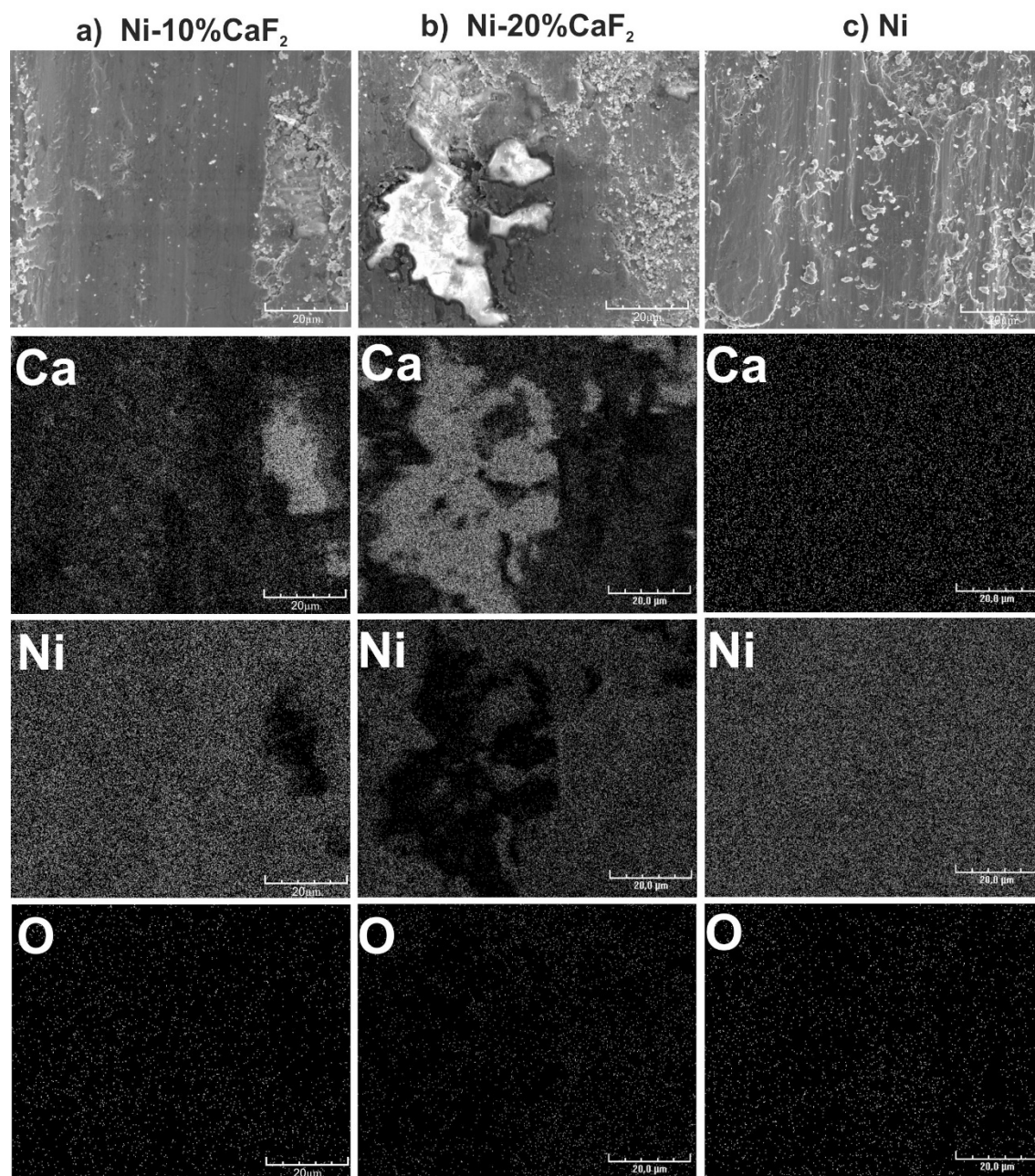
W dalszej części pracy, w celu dokładnego rozpoznania mechanizmu zużycia przez tarcie badanych materiałów spiekanych, wykorzystano nowoczesne techniki badawcze, takie jak: skaningowa mikroskopia elektronowa, mikroanaliza rentgenowska metodą EDS, mikroskopia ramanowska oraz laserowa mikroskopia konfokalna.



Rys. 8.53. Zużyte powierzchnie próbek po testach zużycia w temperaturze: pokojowej (a), 200°C (b), 400°C (c), 600°C (d)

Na rysunku 8.53 przedstawiono obrazy zużytych powierzchni próbek po testach zużycia w różnej temperaturze, analizowane za pomocą skaningowego mikroskopu elektronowego. Powierzchnie samosmarujących kompozytów Ni-10CaF<sub>2</sub> i Ni-20%CaF<sub>2</sub> [123], pokazane w kontraście elektronów wtórnych (SE) i w kontraście elektronów odbitych (BSE), znacząco różniły się od powierzchni spiekane czystego Ni [123]. Niezależnie od temperatury, w której badano zużycie próbki, na zużytej powierzchni kompozytu zaobserwowano występowanie tribofilmu, jak również nierozsmarowanych cząstek fluorku wapnia. Widoczna na tych obrazach warstwa tribofilmu skutkowałą zmniejszeniem współczynnika tarcia współpracujących materiałów oraz zmniejszeniem

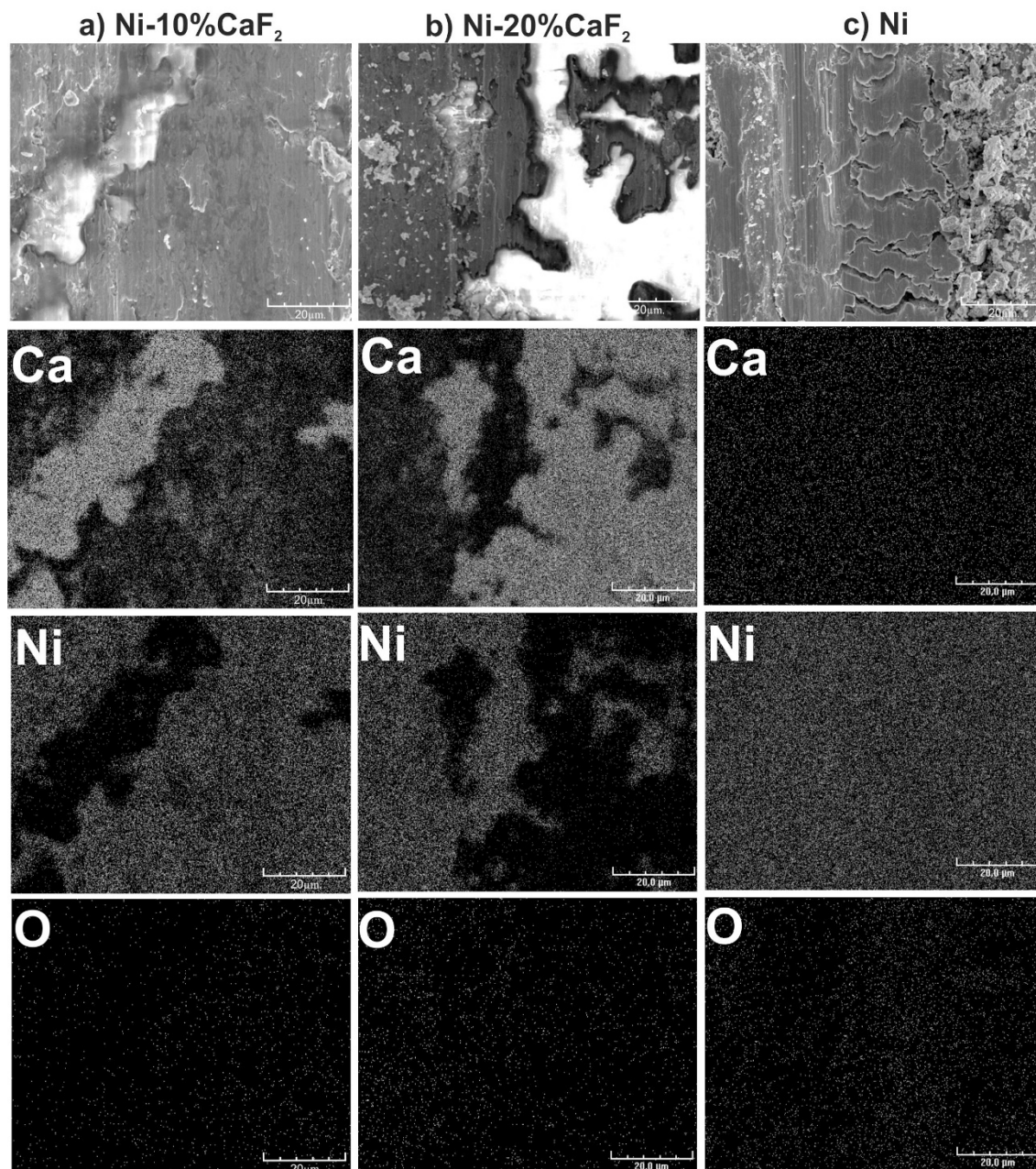
zużycia samosmarujących kompozytów Ni-CaF<sub>2</sub>. Natomiast, na powierzchni czystego Ni zaobserwowano obecność licznych okruchów zużytego materiału oraz śladów zużycia takich, jak pęknięcia czy rysy. Dlatego też intensywne zużycie ściernie zostało rozpoznane jako główny mechanizm zużycia próbki z czystego Ni. Jednocześnie zaobserwowano występowanie odkształceń plastycznych na zużytych powierzchniach tego materiału po testach zużycia w podwyższonej temperaturze [123].



Rys. 8.54. Zużyte powierzchnie próbek po testach zużycia w temperaturze pokojowej wraz z mapami wybranych pierwiastków otrzymanymi przy pomocy mikroanalizy rentgenowskiej metodą EDS; samosmarujące kompozyty Ni-10%CaF<sub>2</sub> (a) i Ni-20%CaF<sub>2</sub> [123] (b) oraz spiekany czysty Ni [123] (c)

Zużyte powierzchnie próbek po testach zużycia w różnej temperaturze wraz z mapami wybranych pierwiastków otrzymanymi przy pomocy mikroanalizy rentgenowskiej metodą

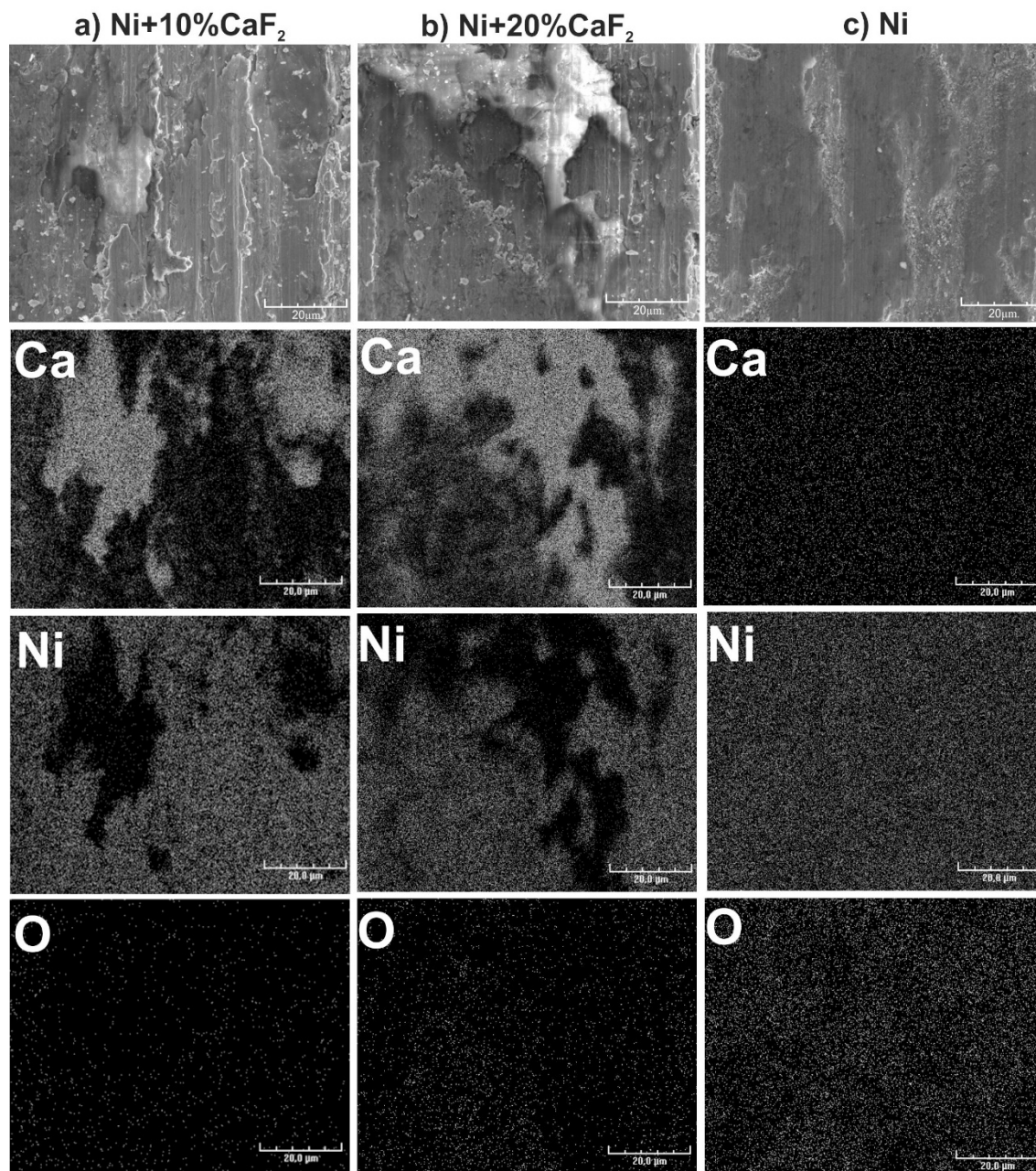
EDS pokazano na rysunkach 8.54 – 8.57. Pod uwagę wzięto rozkłady trzech pierwiastków, a mianowicie: wapnia (jako podstawowego pierwiastka w lubrykancie stałym), niklu (jako podstawowego pierwiastka w materiałach spiekanych) oraz tlenu.



Rys. 8.55. Zużyte powierzchnie próbek po testach zużycia w temperaturze 200°C wraz z mapami wybranych pierwiastków otrzymanymi przy pomocy mikroanalizy rentgenowskiej metodą EDS; samosmarujące kompozyty Ni-10%CaF<sub>2</sub> (a) i Ni-20%CaF<sub>2</sub> [123] (b) oraz spiekany czysty Ni [123] (c)

Charakterystyczne dla kompozytów samosmarujących było występowanie tribofilmu na ich zużytych powierzchniach. Jednakże tribofilm ten charakteryzował się zmienną grubością, co było wyraźnie widoczne na obrazach pokazujących rozkład stężenia wapnia. Miejsca, w których tribofilm miał większą grubość, były jaśniejsze od obszarów charakteryzujących się warstwą tribofilmu o mniejszej grubości. Dodatkowo w miejscach

występowania tribofilmu identyfikowano zmniejszoną zawartość niklu. Nie stwierdzono obszarów o wyraźnie zwiększonym stężeniu tlenu, co pozwoliło wykluczyć mechanizm zużycia przez utlenianie.

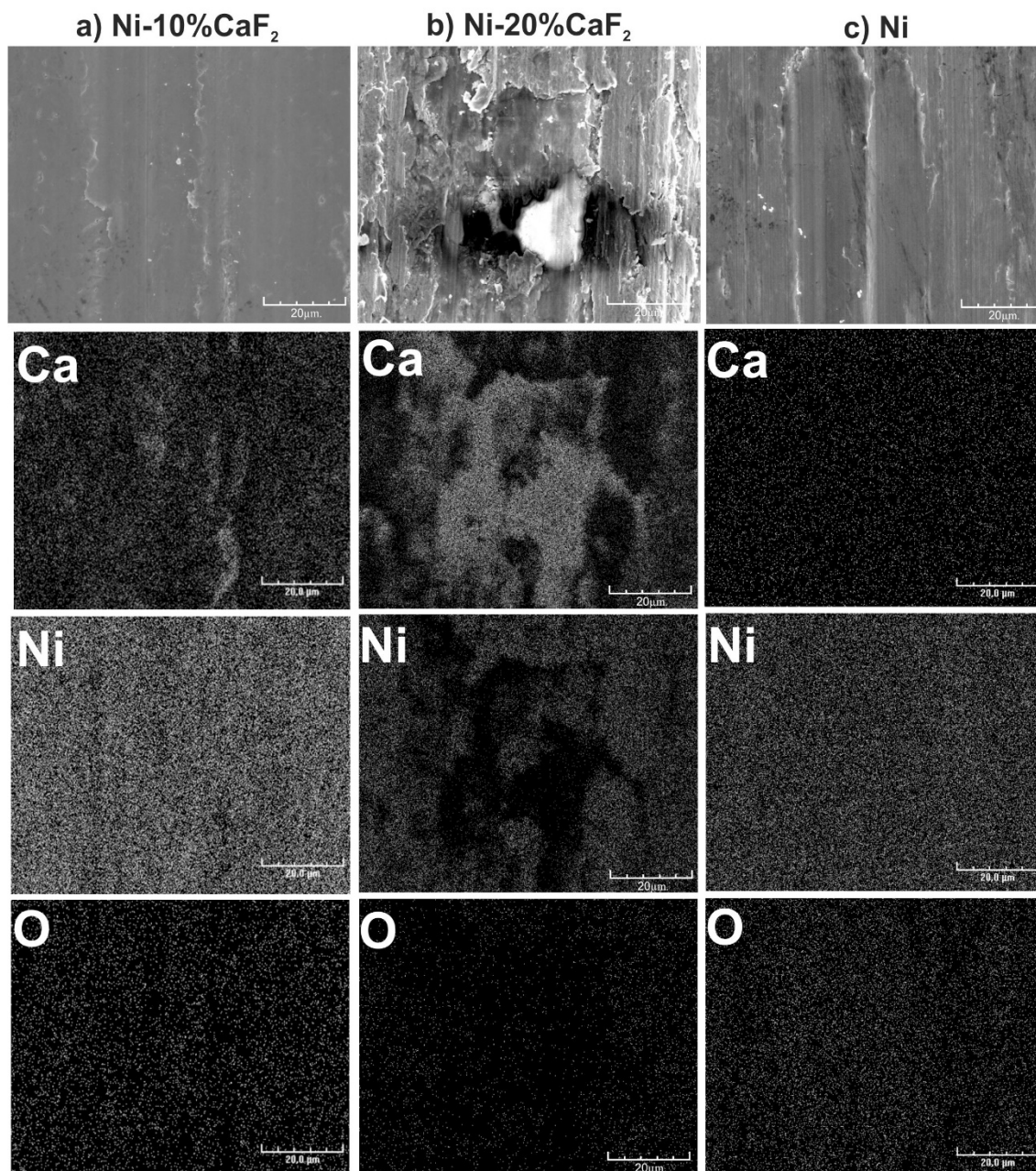


Rys. 8.56. Zużyte powierzchnie próbek po testach zużycia w temperaturze 400°C wraz z mapami wybranych pierwiastków otrzymanymi przy pomocy mikroanalizy rentgenowskiej metodą EDS; samosmarujące kompozyty Ni-10%CaF<sub>2</sub> (a) i Ni-20%CaF<sub>2</sub> [123] (b) oraz spiekany czysty Ni [123] (c)

Powstały tribofilmy zabezpieczał zarówno powierzchnię próbki, jak i przeciwpróbki przed nadmiernym zużyciem oraz zmniejszał wartości współczynnika tarcia. W miejscach, w których nie stwierdzono obecności tribofilmu lub jego grubość była bardzo cienka, zaobserwowano oznaki zużycia ściernego w postaci płytkich rowków.



Mikroanaliza rentgenowska metodą EDS zużytych powierzchni spiekane czystego Ni ujawniła w zasadzie tylko dużą zawartość niklu. Jakkolwiek zawartość tlenu była w tym przypadku nieco większa, niż ta obserwowana na zużytych powierzchniach kompozytów smarujących, stwierdzono, że również i w tym przypadku nie wystąpił mechanizm zużycia przez utlenianie zarówno w temperaturze pokojowej jak i podwyższonej [123].



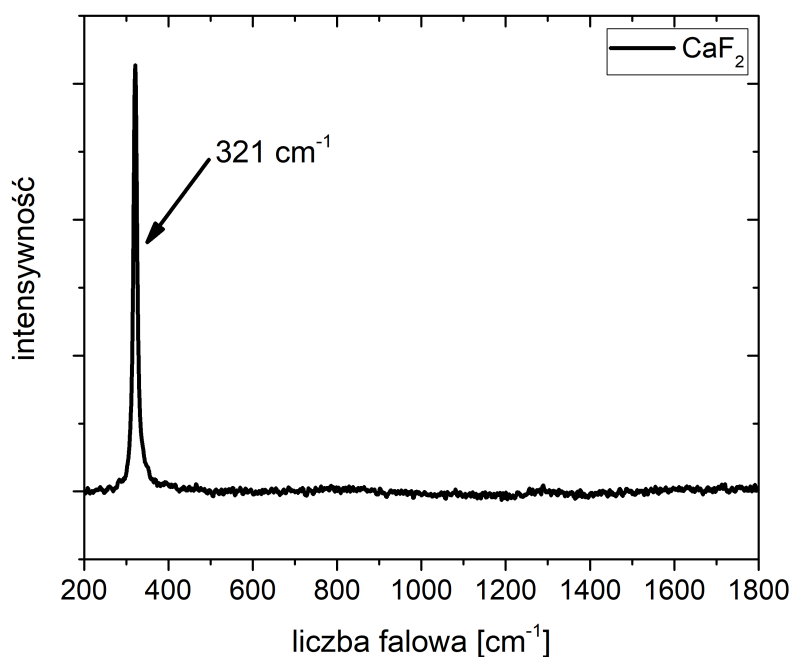
Rys. 8.57. Zużyte powierzchnie próbek po testach zużycia w temperaturze 600°C wraz z mapami wybranych pierwiastków otrzymanymi przy pomocy mikroanalizy rentgenowskiej metodą EDS; samosmarujące kompozyty Ni-10%CaF<sub>2</sub> (a) i Ni-20%CaF<sub>2</sub> [123] (b) oraz spiekany czysty Ni [123] (c)

W dalszej części pracy opisano badania przeprowadzone przy pomocy mikroskopu ramanowskiego. Wykonano pomiary widma ramanowskiego czystego fluorku wapnia CaF<sub>2</sub>, na podstawie którego opracowano wykres przedstawiony na rysunku 8.58. Spektrum

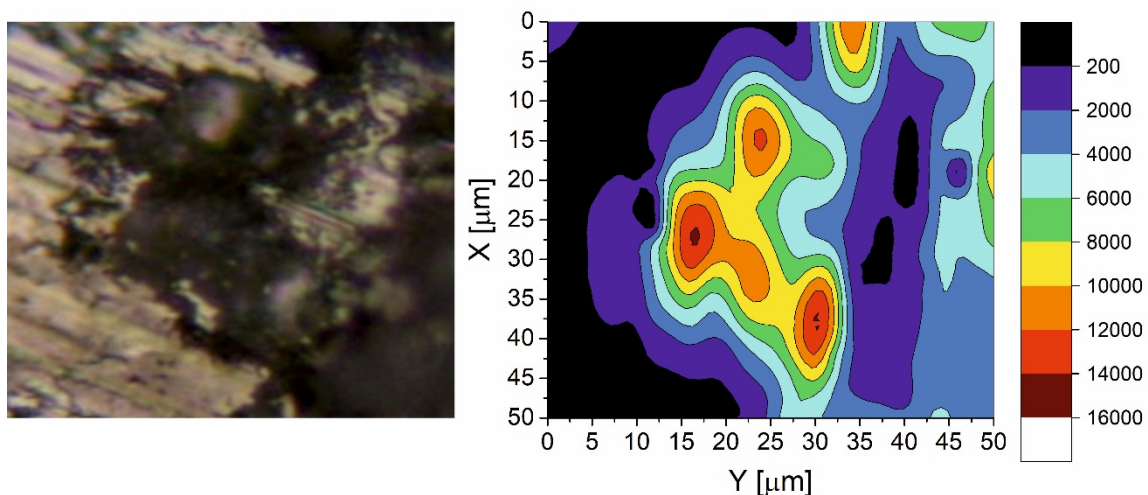
to pozwalało stwierdzić, że fluorek wapnia charakteryzował się pojawieniem pików przy liczbie falowej równej  $321\text{ cm}^{-1}$ .

Uzyskany wynik był podstawą do przeprowadzenia mapowania powierzchni próbek poddanych procesowi zużycia przez tarcie, a co za tym idzie do dokładnego wskazania miejsc, w których pojawiła się warstwa tribofilmu.

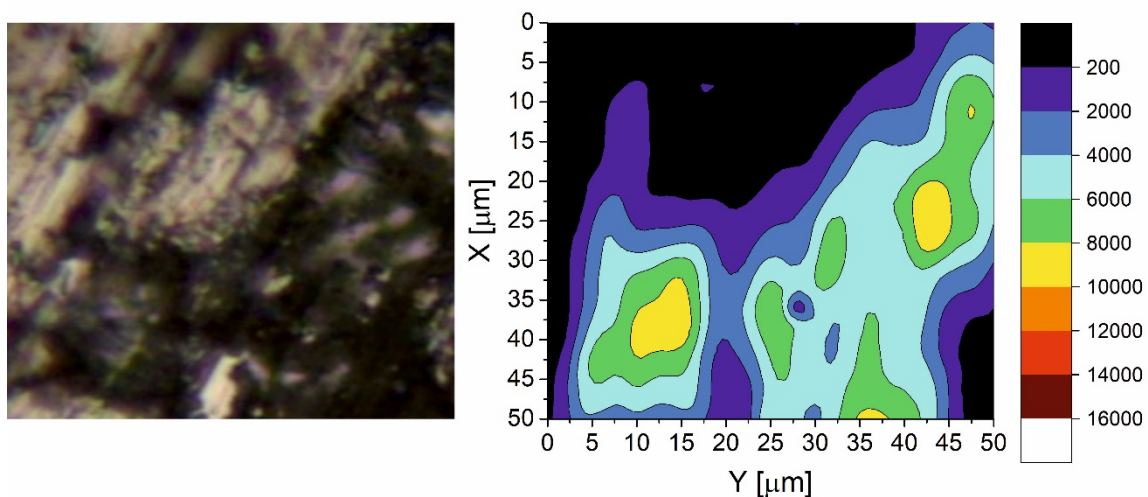
Dla wszystkich wykonanych map przyjęto identyczną skalę intensywności, dzięki czemu można było z łatwością porównać otrzymane wyniki (Rys. 8.59–8.66). W przypadku zwiększenia zawartości fluorku wapnia  $\text{CaF}_2$  z 10% do 20% analiza ramanowska wykazała zwiększoną zawartość fluorku na analizowanej powierzchni. Zaobserwowano, że pole powierzchni, na której został wytworzony tribofilm było porównywalne dla obu samosmarujących kompozytów z 10% oraz 20% zawartością fluorku wapnia. Miejsca wolne od fluorku wapnia widoczne były jako czarne obszary. Natomiast miejsca, w których było go najwięcej przyjmowały kolor bordowy.



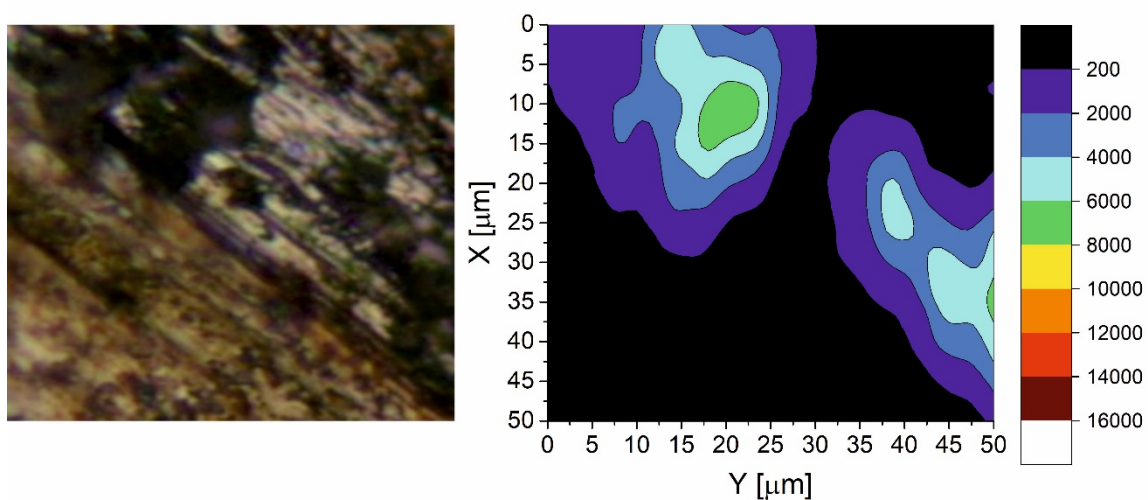
Rys. 8.58. Widmo fluorku wapnia  $\text{CaF}_2$ , uzyskane metodą spektroskopii ramanowskiej



Rys. 8.59. Zużyta powierzchnia próbki z samosmarującego kompozytu Ni-10%CaF<sub>2</sub> po teście zużycia w temperaturze pokojowej wraz z mapowaniem fluorku wapnia

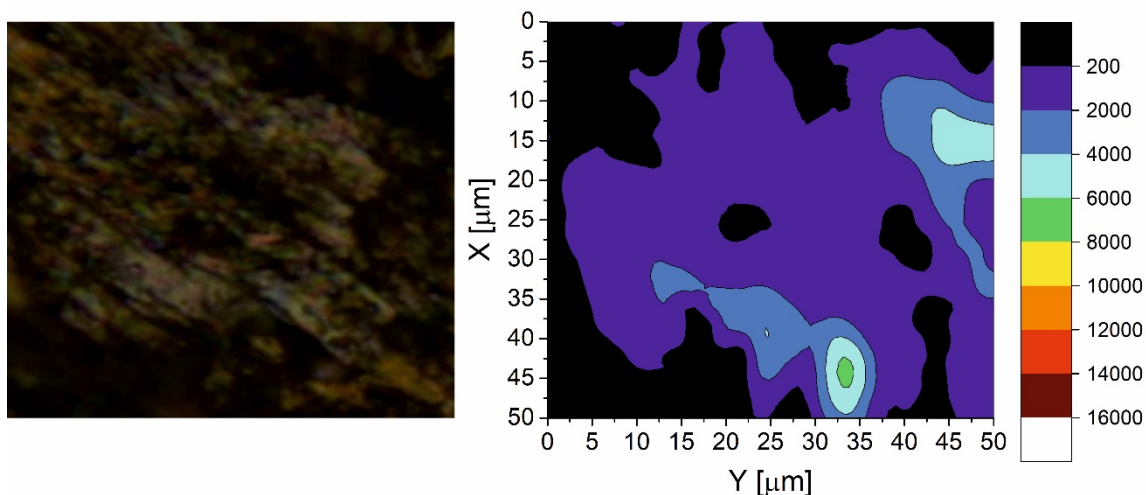


Rys. 8.60. Zużyta powierzchnia próbki z samosmarującego kompozytu Ni-10%CaF<sub>2</sub> po teście zużycia w temperaturze 200°C wraz z mapowaniem fluorku wapnia

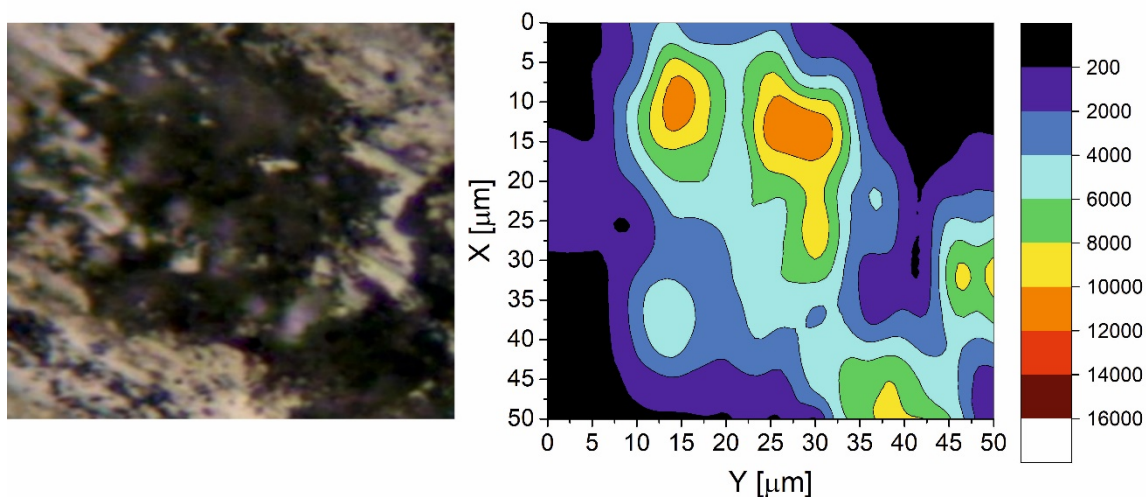


Rys. 8.61. Zużyta powierzchnia próbki z samosmarującego kompozytu Ni-10%CaF<sub>2</sub> po teście zużycia w temperaturze 400°C wraz z mapowaniem fluorku wapnia

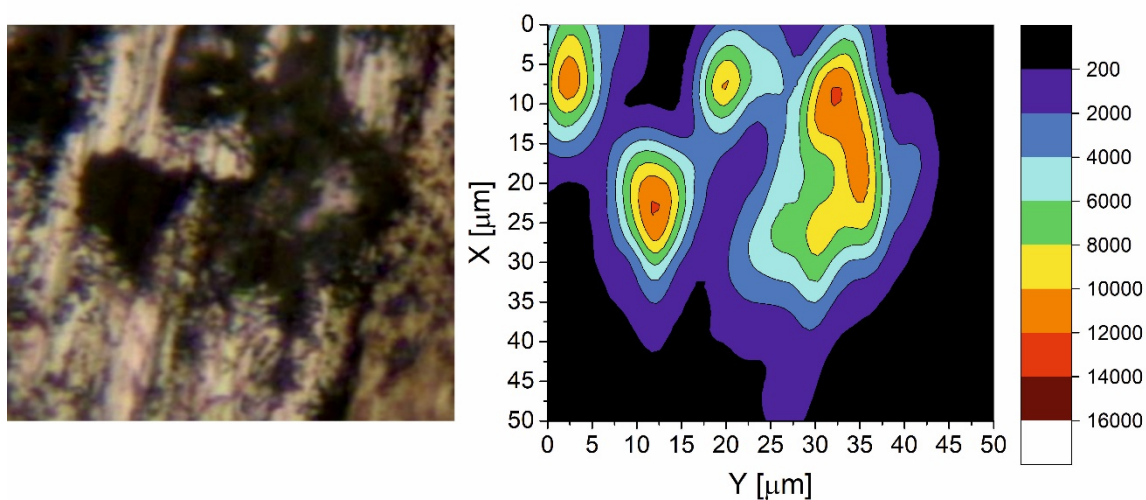




Rys. 8.62. Zużyta powierzchnia próbki z samosmarującego kompozytu Ni-10%CaF<sub>2</sub> po teście zużycia w temperaturze 600°C wraz z mapowaniem fluorku wapnia

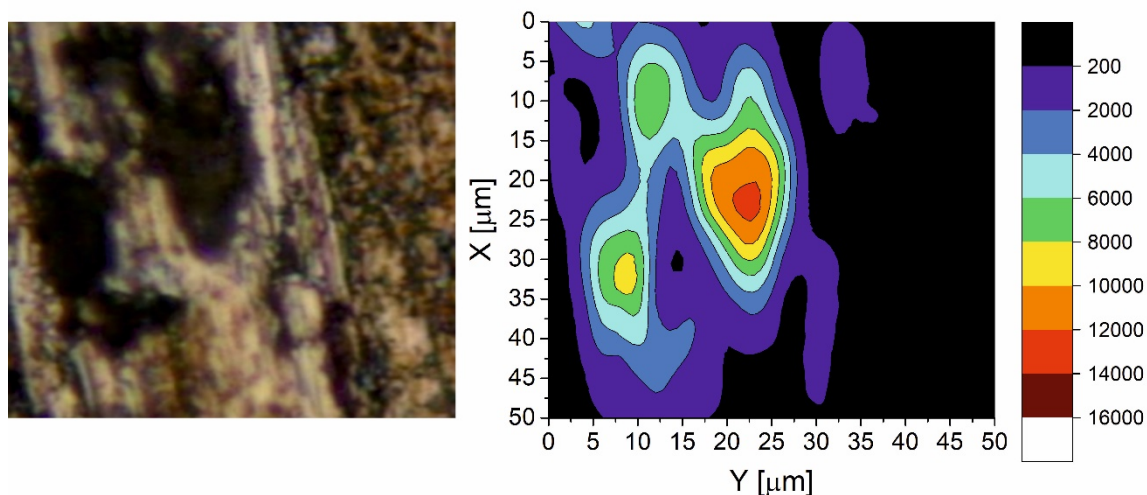


Rys. 8.63. Zużyta powierzchnia próbki z samosmarującego kompozytu Ni-20%CaF<sub>2</sub> po teście zużycia w temperaturze pokojowej wraz z mapowaniem fluorku wapnia

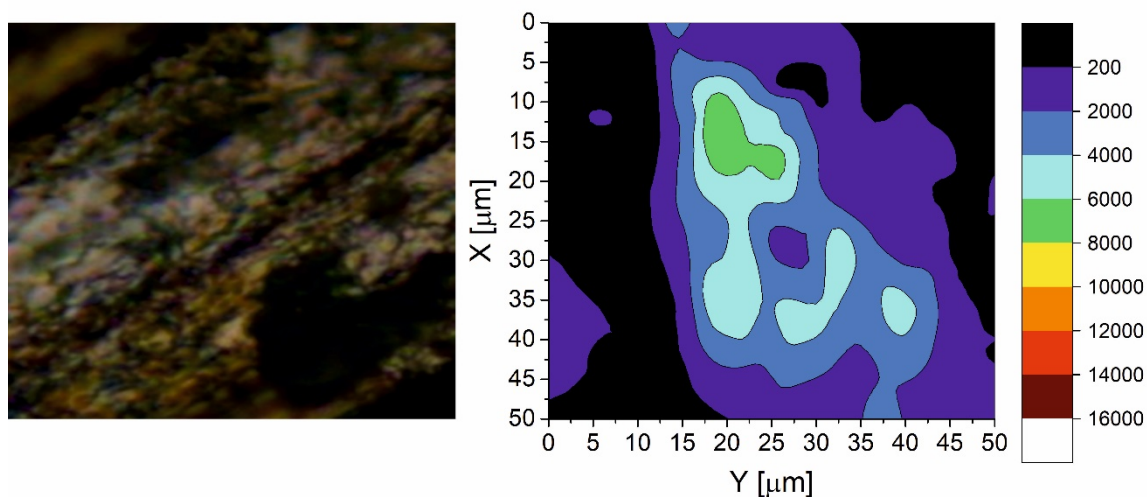


Rys. 8.64. Zużyta powierzchnia próbki z samosmarującego kompozytu Ni-20%CaF<sub>2</sub> po teście zużycia w temperaturze 200°C wraz z mapowaniem fluorku wapnia





Rys. 8.65. Zużyta powierzchnia próbki z samosmarującego kompozytu Ni-20%CaF<sub>2</sub> po teście zużycia w temperaturze 400°C wraz z mapowaniem fluorku wapnia

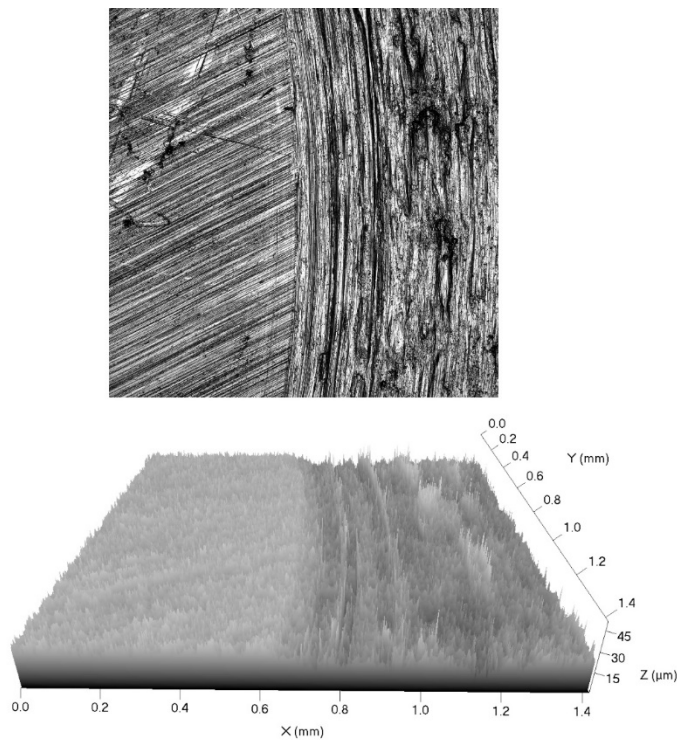


Rys. 8.66. Zużyta powierzchnia próbki z samosmarującego kompozytu Ni-20%CaF<sub>2</sub> po teście zużycia w temperaturze 600°C wraz z mapowaniem fluorku wapnia

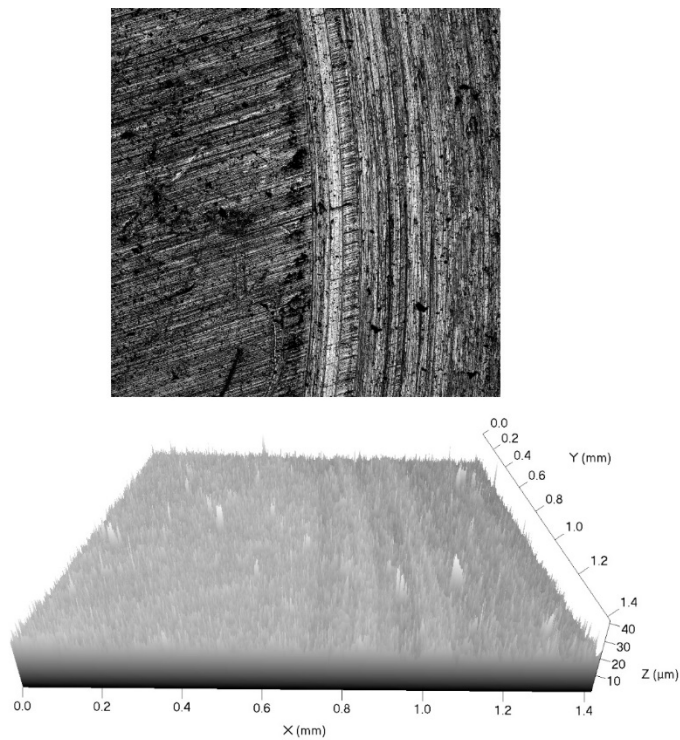
Na rysunkach 8.67 – 8.78 przedstawiono powierzchnie przeciwpróbek po testach zużycia wykonane za pomocą laserowego mikroskopu konfokalnego wraz z profilami stereometrycznymi powierzchni. Obrazy przeciwpróbek wykonano przy granicy ścieżek zużycia. Na rysunkach widoczne są powierzchnie przeciwpróbek ze śladami obróbki skrawaniem, poprzedzającej badanie odporności na zużycie przez tarcie oraz ścieżki zużycia. Na zużytych powierzchniach przeciwpróbek (ścieżkach zużycia), które współpracowały z samosmarującymi materiałami kompozytowymi, niezależnie od temperatury badania zaobserwowano obszary z rysami o kierunku zgodnym z kierunkiem poprzedzającej test obróbki skrawaniem. Związane to było z tym, że na współpracujących

powierzchniach przeciwpróbek (ścieżkach zużycia) powstawała warstwa tribofilmu o zróżnicowanej grubości, która zabezpieczała powierzchnię przed nadmiernym zużyciem.

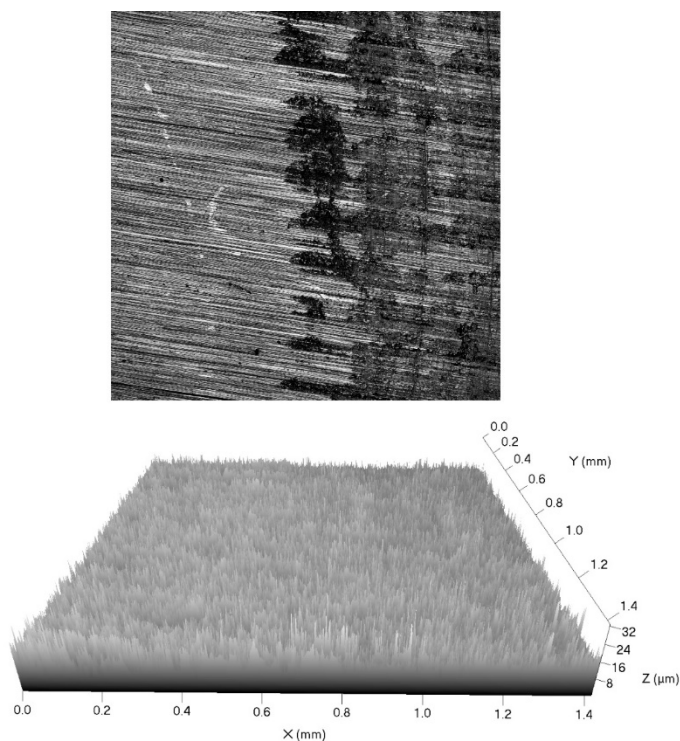
Na powierzchni przeciwpróbki współpracującej z próbką czystego spiekane niki zauważono oznaki intensywnego zużycia ściernego. Dzięki wykorzystaniu mikroskopii konfokalnej przygotowano również profile stereometryczne powierzchni przeciwpróbek, na których przedstawiono różnicę w wysokości. W przypadku par trących, w których skład wchodził samosmarujący kompozyt, zaobserwowano, że różnice w wysokości pomiędzy ścieżką a obszarem, który nie podlegał ścieraniu, były znacznie mniejsze, niż w przypadku pary trącej: przeciwpróbka – czysty Ni. Dzięki temu, że pomiędzy kompozytem samosmarującym oraz przeciwpróbką powstała warstwa tribofilmu o zróżnicowanej grubości, różnice w profilu były minimalne.



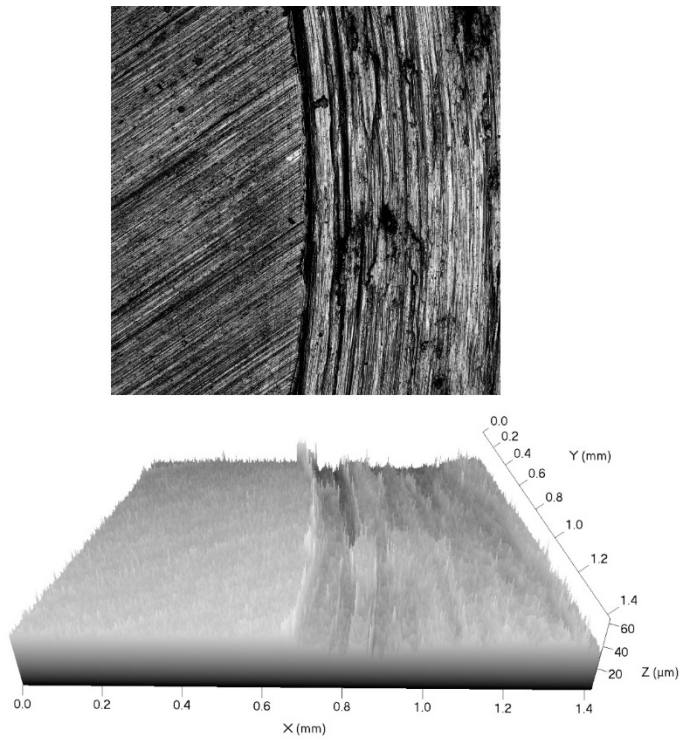
Rys. 8.67. Zużyta powierzchnia przeciwpróbki współpracującej z czystym spiekany Ni wraz z modelem stereometrycznym powierzchni po badaniu odporności na zużycie przez tarcie w temperaturze pokojowej



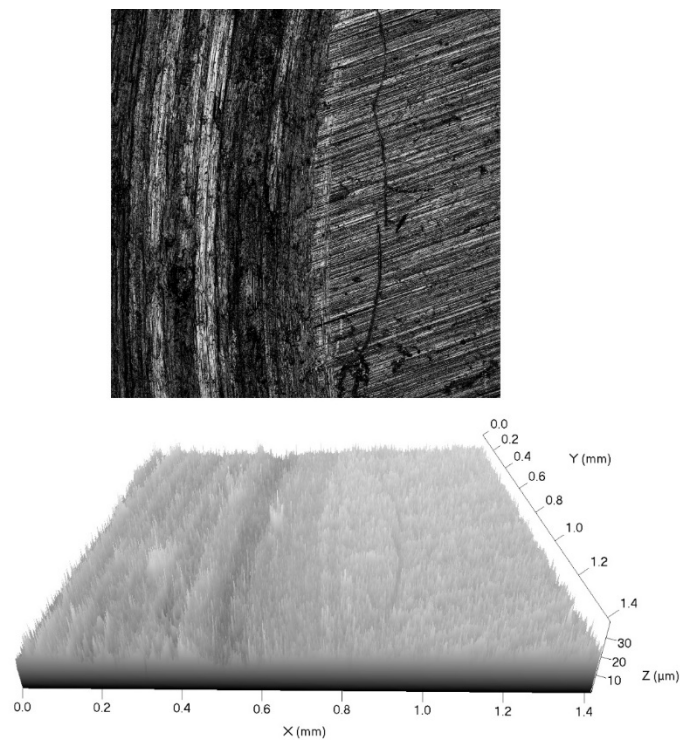
Rys. 8.68. Zużyta powierzchnia przeciwpróbki współpracującej z samosmarującym kompozytem Ni-10%CaF<sub>2</sub> wraz z modelem stereometrycznym powierzchni po badaniu odporności na zużycie przez tarcie w temperaturze pokojowej



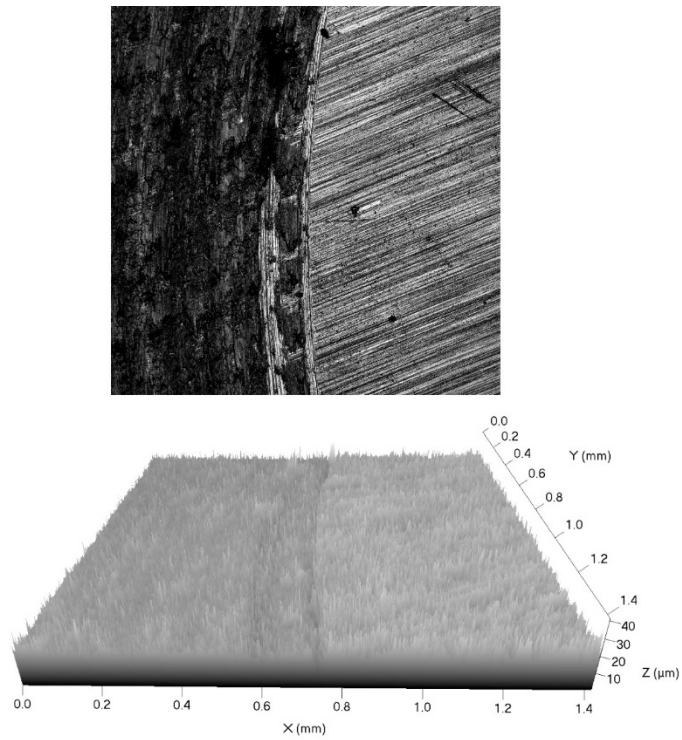
Rys. 8.69. Zużyta powierzchnia przeciwpróbki współpracującej z samosmarującym kompozytem Ni-20%CaF<sub>2</sub> wraz z modelem stereometrycznym powierzchni po badaniu odporności na zużycie przez tarcie w temperaturze pokojowej



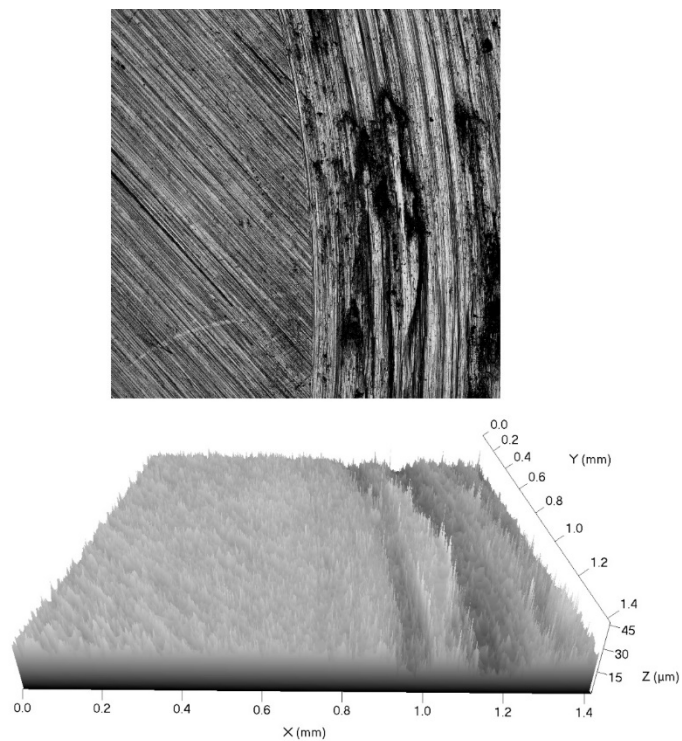
Rys. 8.70. Zużyta powierzchnia przeciwpróbki współpracującej z czystym spiekaniem Ni wraz z modelem stereometrycznym powierzchni po badaniu odporności na zużycie przez tarcie w temperaturze 200°C



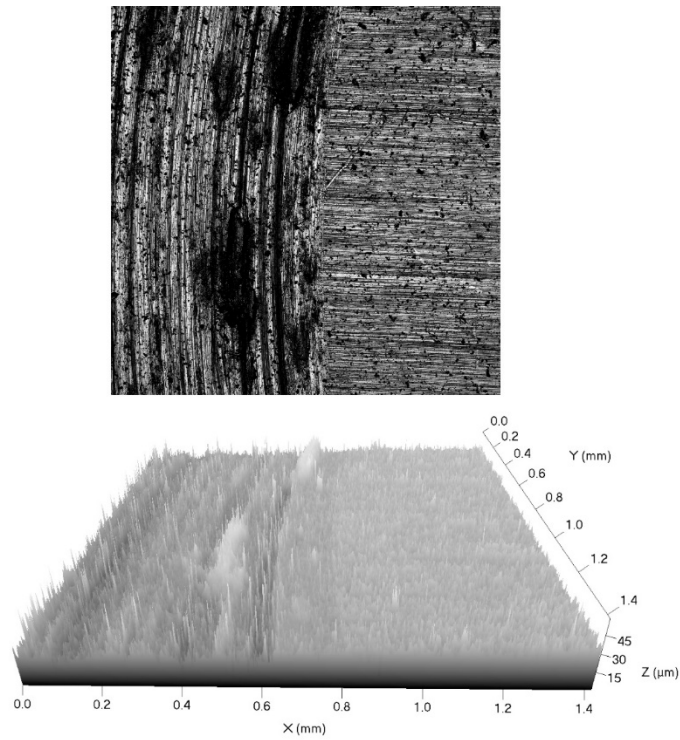
Rys. 8.71. Zużyta powierzchnia przeciwpróbki współpracującej z samosmarującym kompozytem Ni-10%CaF<sub>2</sub> wraz z modelem stereometrycznym powierzchni po badaniu odporności na zużycie przez tarcie w temperaturze 200°C



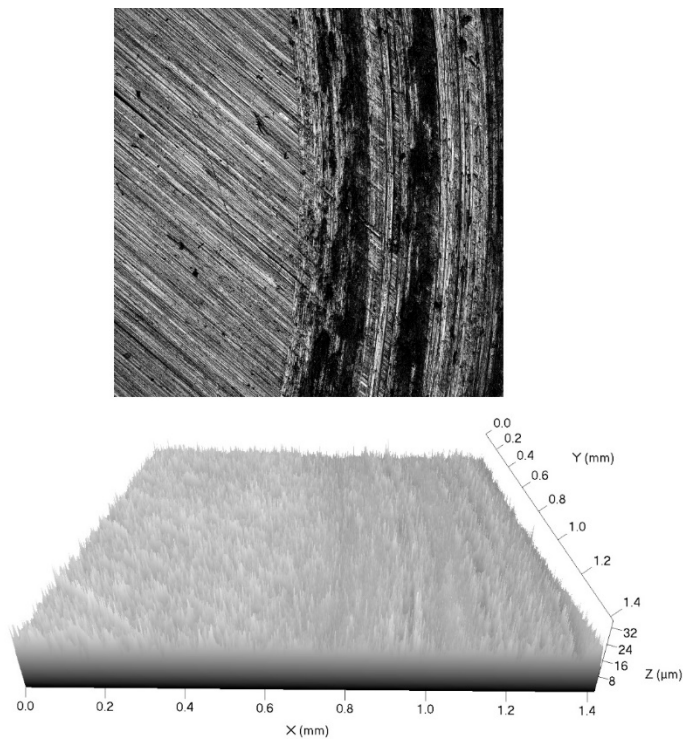
Rys. 8.72. Zużyta powierzchnia przeciwpróbki współpracującej z samosmarującym kompozytem Ni-20%CaF<sub>2</sub> wraz z modelem stereometrycznym powierzchni po badaniu odporności na zużycie przez tarcie w temperaturze 200°C



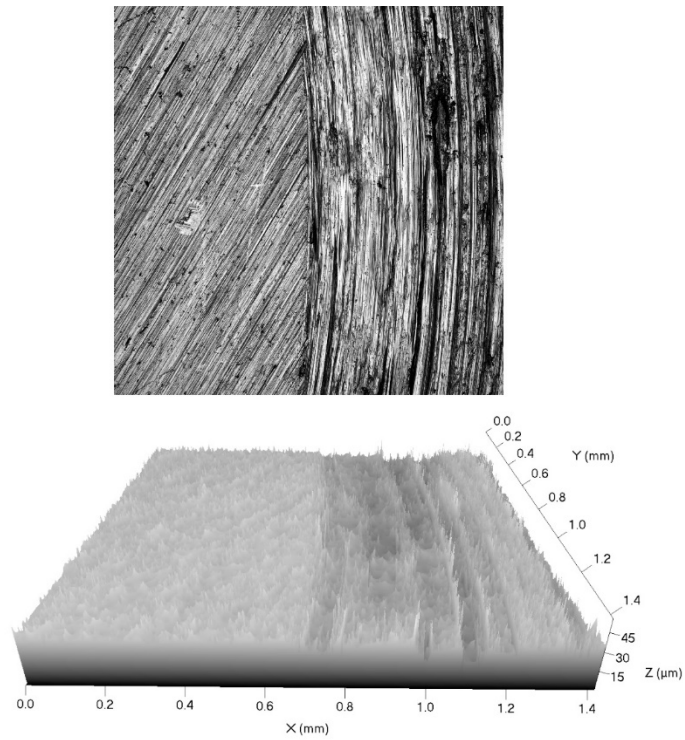
Rys. 8.73. Zużyta powierzchnia przeciwpróbki współpracującej z czystym spiekającym Ni wraz z modelem stereometrycznym powierzchni po badaniu odporności na zużycie przez tarcie w temperaturze 400°C



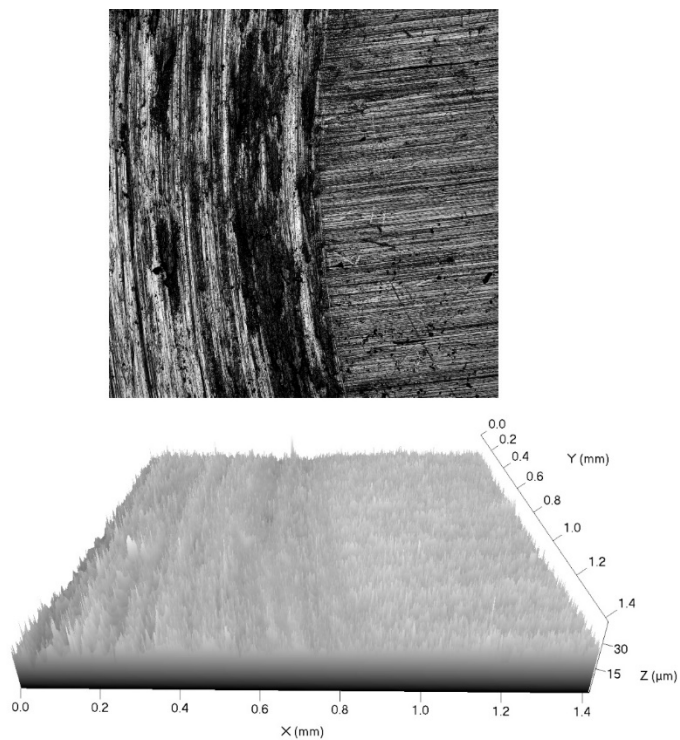
Rys. 8.74. Zużyta powierzchnia przeciwpróbki współpracującej z samosmarującym kompozytem Ni-10%CaF<sub>2</sub> wraz z modelem stereometrycznym powierzchni po badaniu odporności na zużycie przez tarcie w temperaturze 400°C



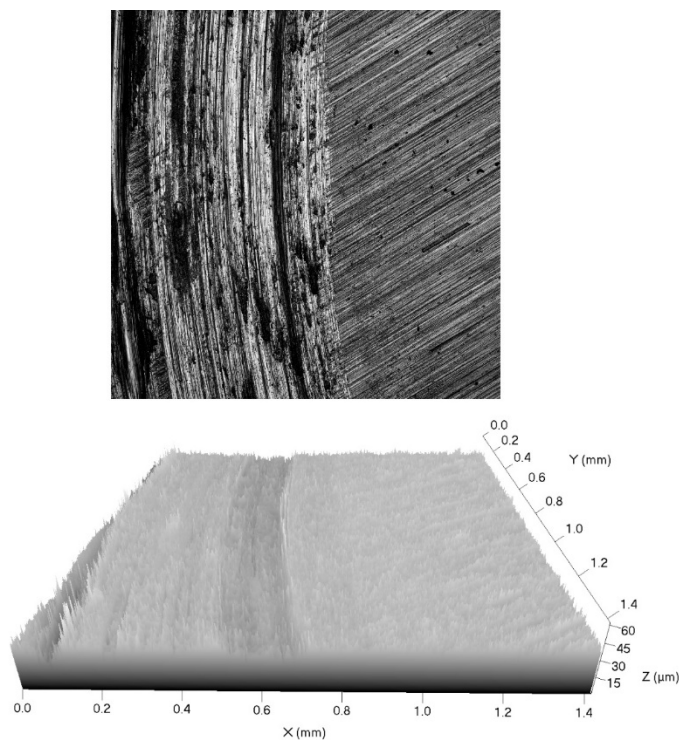
Rys. 8.75. Zużyta powierzchnia przeciwpróbki współpracującej z samosmarującym kompozytem Ni-20%CaF<sub>2</sub> wraz z modelem stereometrycznym powierzchni po badaniu odporności na zużycie przez tarcie w temperaturze 400°C



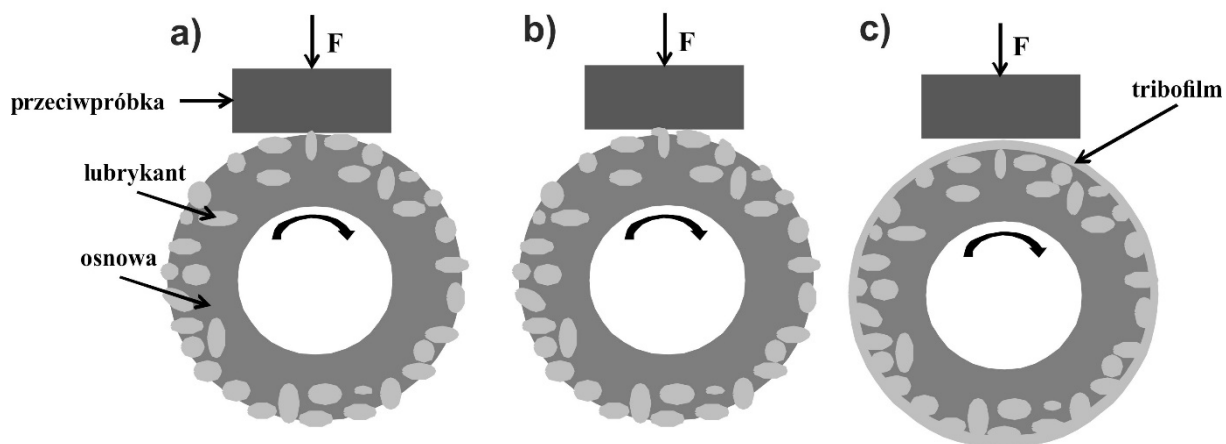
Rys. 8.76. Zużyta powierzchnia przeciwpróbki współpracującej z czystym spiekaniem Ni wraz z modelem stereometrycznym powierzchni po badaniu odporności na zużycie przez tarcie w temperaturze 600°C



Rys. 8.77. Zużyta powierzchnia przeciwpróbki współpracującej z samosmarującym kompozytem Ni-10%CaF<sub>2</sub> wraz z modelem stereometrycznym powierzchni po badaniu odporności na zużycie przez tarcie w temperaturze 600°C



Rys. 8.78. Zużyta powierzchnia przeciwpróbki współpracującej z samosmarującym kompozytem Ni-20%CaF<sub>2</sub> wraz z modelem stereometrycznym powierzchni po badaniu odporności na zużycie przez tarcie w temperaturze 600°C



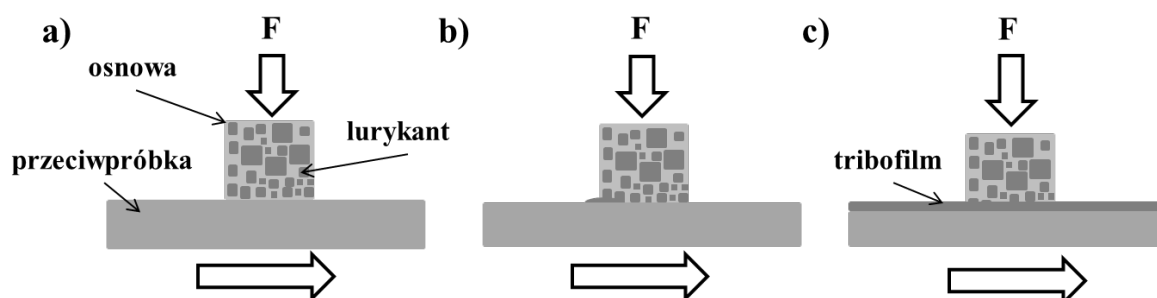
Rys. 8.79. Mechanizm powstawania tribofilmu na samosmarujących warstwach powierzchniowych stopowanych laserowo [116]; etap docierania (a); odkrywanie i rozsmarowywanie cząstek lubrykanta stałego (b); powstawanie tribofilmu (c)

### 8.3. Mechanizm powstawania tribofilmu

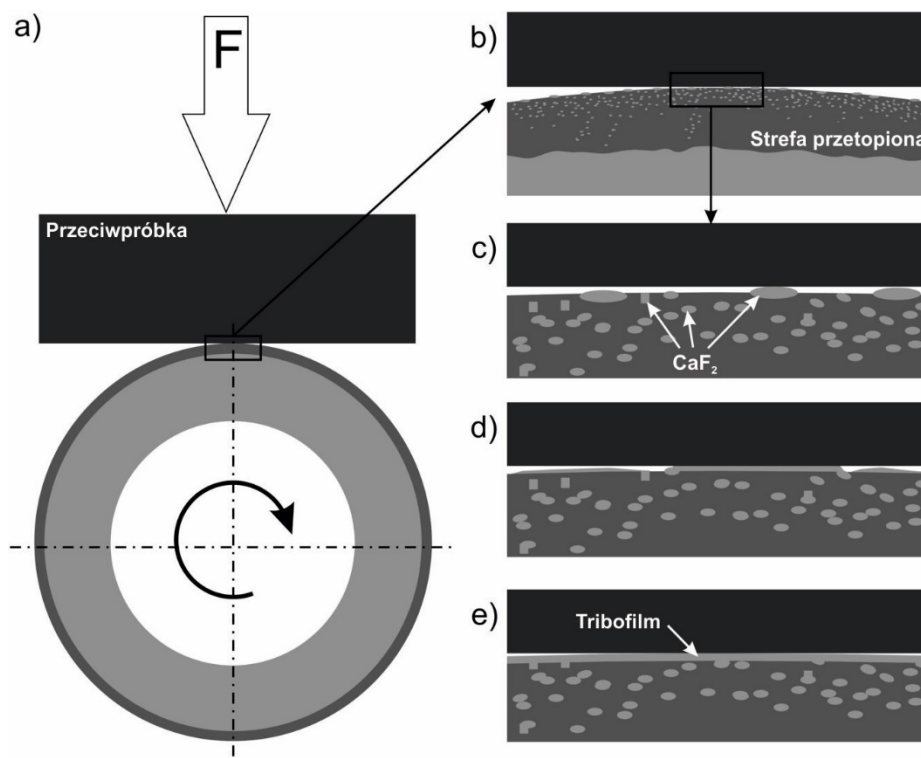
Na podstawie przeprowadzonych badań odporności na zużycie przez tarcie oraz późniejszej analizie stanu zużytych powierzchni opisano mechanizm powstawania tribofilmu na samosmarujących warstwach powierzchniowych stopowanych laserowo [116, 117, 122] oraz na samosmarujących materiałach spiekanych [123]. Mechanizm ten pokazano odpowiednio na rysunkach 8.79 i 8.80 [116, 123]. Przebiegał on podobnie w obu



przypadkach. Podczas początkowej fazy zużycia próbka i przeciwpróbka podlegały procesowi docierania (Rys. 8.79a i 8.80a), co wiązało się ze zwiększonym zużyciem współpracujących materiałów. Ze względu na to, że cząstki lubrykantów obecne były na powierzchni lub bezpośrednio pod nią, w kolejnym etapie dochodziło do odkrywania oraz rozsmarowywania cząstek lubrykanta stałego na powierzchni próbki (Rys. 8.79b i 8.80b). Natomiast ostatnim etapem powstawania tribofilmu było dalsze odkrywanie cząstek lubrykanta i ich rozsmarowywanie aż do wytworzenia tribofilmu o zróżnicowanej grubości na powierzchni próbki (Rys. 8.79c i 8.80c).



Rys. 8.80. Mechanizm powstawania tribofilmu na kompozytowych materiałach samosmarujących [123]; etap docierania (a); odkrywanie i rozsmarowywanie cząstek lubrykanta stałego (b); powstawanie tribofilmu (c)



Rys. 8.81. Mechanizm powstawania tribofilmu na samosmarujących warstwach powierzchniowych stopowanych laserowo [122]; schemat pary trącej (a); początkowy etap zużycia polegający na docieraniu (b); odkrywanie cząstek lubrykanta stałego na powierzchni warstwy samosmarującej (c); rozsmarowywanie cząstek lubrykanta stałego na powierzchni warstwy samosmarującej (d); powstawanie tribofilmu (e)

W pracy [122], bardziej szczegółowo analizowano mechanizm powstawania tribofilmu na samosmarujących warstwach powierzchniowych stopowanych laserowo. Schemat pary trącej wraz ze schematem powstawania tribofilmu pokazano na rysunku 8.81. Według tej analizy wyodrębniono cztery etapy mechanizmu powstawania tribofilmu: docieranie (Rys. 8.81b), odkrywanie cząstek lubrykanta stałego na powierzchni warstwy samosmarującej (Rys. 8.81c), rozsmarowywanie cząstek lubrykanta stałego na powierzchni warstwy samosmarującej (Rys. 8.81d) oraz powstawanie tribofilmu (Rys. 8.81e).

## **9. Podsumowanie wyników badań**

Na podstawie przeprowadzonych badań stwierdzono, że możliwe jest wytworzenie samosmarujących warstw powierzchniowych metodą stopowania laserowego na stali łożyskowej 100CrMnSi6-4 oraz stopie niklu Inconel 600.

W wyniku obróbki laserowej otrzymano warstwy powierzchniowe, których mikrostruktura składała się z dwóch stref: strefy przetopionej (SP) oraz strefy wpływu ciepła (SWC). Pod strefą wpływu ciepła obserwowano materiał podłoża o mikrostrukturze analogicznej z wyjściową. Po procesie laserowego stopowania analiza fazowa wskazała na kompozytowy charakter warstw. Potwierdzono obecność w strefie przetopionej wielu faz charakterystycznych dla borowania laserowego stopów żelaza oraz niklu, a mianowicie twardych borków tych metali występujących w metalicznej osnowie. W mikrostrukturze SP potwierdzono również obecność fluorków, co wskazuje na prawidłowo dobrane parametry obróbki laserowej. Potwierdzono tym samym dużą stabilność chemiczną i termiczną zastosowanych jako lubrykanty stałe fluorków wapnia oraz baru [59]. Obecność lubrykantów stałych potwierdzono również na przygotowanych przełamach warstw powierzchniowych.

Znaczące różnice w mikrostrukturze zaobserwowano w strefie wpływu ciepła warstw stopowanych wytworzonych na stali łożyskowej 100CrMnSi6-4. Wyodrębnić w niej można było dwie strefy, których mikrostruktura różniła się w zależności od typu zastosowanego lubrykanta stałego oraz jego ilości w materiale stopującym. W przypadku, gdy stosunek masowy boru do fluorku wapnia  $\text{CaF}_2$  wynosił 10:1, w mikrostrukturze SWC stwierdzono duży udział martenzytu i ułożonego pomiędzy nim austenitu szczątkowego. Gdy zwiększono zawartość  $\text{CaF}_2$  w materiale stopującym, tzn. gdy stosunek masowy boru do  $\text{CaF}_2$  wynosił 5:1, w strefie wpływu ciepła oprócz igieł martenzytu i austenitu szczątkowego pojawił się perlit. W warstwach samosmarujących zawierających bor i fluorek baru  $\text{BaF}_2$  w stosunku masowym 5:1 zaobserwowano pojawienie się jeszcze większej ilości perlitu w strefie wpływu ciepła. W strefie wpływu ciepła warstw stopowanych laserowo wytworzonych na stopie niklu Inconel 600 nie zaobserwowano zbyt istotnych zmian mikrostrukturalnych. Zauważono nieznaczny wzrost wielkości ziarna w przypadku warstwy wytworzonej przy mocy wiązki lasera równej 1,56 kW. Mniejsze ziarna wystąpiły w SWC próbki stopowanej mocą 1,95 kW ze względu na proces rekryształizacji ziaren.

Stwierdzono, że dodatek lubrykantów stałych powodował zmniejszenie twardości samosmarujących warstw powierzchniowych, co jednak nie wpłynęło niekorzystnie na ich właściwości tribologiczne. Dzięki lubrykantom stałym w warstwach wytworzonych na stali łożyskowej 100CrMnSi6–4 osiągnięto również korzystniejszy gradient twardości w strefie wpływu ciepła, t.j. łagodniejszy jej spadek. Skutkowało to lepszym powiązaniem warstwy z podłożem. Twardość warstw powierzchniowych wytworzonych na stopie niklu Inconel 600 przy mocy 1,95 kW była znacznie mniejsza (około 800 HV<sub>0,05</sub>) od twardości warstwy wytworzonej przy mocy 1,56 kW (1200 HV<sub>0,05</sub>), głównie w wyniku większego stosunku rozcieńczenia (*DR*).

Badania odporności na zużycie przez tarcie warstw powierzchniowych, wytworzonych na stali łożyskowej 100CrMnSi6–4, wykazały wyraźnie mniejsze wartości wskaźnika intensywności zużycia oraz względnego ubytku masy w przypadku warstw stopowanych laserowo z dodatkiem lubrykantów stałych. Zwiększenie zawartości lubrykantów w materiale stopującym poprzez zastosowanie stosunku masowego boru do lubrykanta 5:1 spowodowało dalszy spadek wartości wskaźnika intensywności zużycia masowego  $I_{mw}$  oraz względnego ubytku masy  $\Delta m/m_i$ . Stwierdzono również, że warstwy powierzchniowe stopowane laserowo z dodatkiem fluorków charakteryzowały się lepszymi właściwościami tribologicznymi w porównaniu do konwencjonalnie obrobionej stali łożyskowej 100CrMnSi6–4 (utwardzonej cieplnie).

Dodatek fluorku wapnia CaF<sub>2</sub> do materiału stopującego spowodował też znaczne zmniejszenie wskaźnika intensywności zużycia masowego warstwy stopowanej laserowo wytworzonej na stopie Inconel 600. Wykazano również, że warstwy powierzchniowe wytworzone przy większej mocy wiązki lasera równej 1,96 kW charakteryzowały się korzystniejszymi właściwościami tribologicznymi, niż warstwy wytworzone przy mocy 1,56 kW pomimo znacznie mniejszej twardości.

Stwierdzono także, że możliwe jest wytworzenie samosmarujących materiałów kompozytowych z lubrykantem stałym w postaci CaF<sub>2</sub> metodą metalurgii proszków. Kompozytowe materiały spiekane charakteryzowały się dobrym wymieszaniem składników oraz małą porowatością. Dodatek lubrykanta stałego spowodował zwiększenie mikrotwardości wytworzonych spieków.

Wykazano, że kompozytowe materiały samosmarujące współpracujące z przeciwpróbką ze stopu Inconel 625 charakteryzowały się mniejszymi współczynnikami tarcia  $\mu$  w porównaniu do czystego niklu. Zwiększenie zawartości smaru stałego w spiekany materiał z 10 do 20% spowodował zmniejszenie średniej wartości

współczynnika tarcia  $\mu_a$  dla każdej temperatury, w której przeprowadzono badanie odporności na zużycie przez tarcie. W przypadku pary trącej składającej się z czystego Ni oraz przeciwpróbki ze stopu Inconel 625 zaobserwowano duże wahania wartości współczynnika tarcia, szczególnie w temperaturze pokojowej oraz w temperaturach 200°C czy 400°C. Przebiegi zmienności wartości współczynnika tarcia dla kompozytów samosmarujących miały korzystniejszy przebieg. Zaobserwowano tylko chwilowe wzrosty wartości współczynnika tarcia, co było wynikiem nieciągłości warstwy tribofilmu.

Wykazano, że wraz ze zwiększającą się temperaturą badania, współczynnik tarcia pary trącej kompozyt samosmarujący – przeciw próbka ulegał zmniejszeniu ze względu na łatwiejsze rozprowadzanie fluorku wapnia po powierzchni kompozytu. Związane jest to z wytrzymałością na ścinanie smaru stałego  $\text{CaF}_2$ , która maleje wraz ze wzrostem temperatury. Szybkość zużycia, obliczana jako całkowite liniowe zużycie pary trącej na godzinę, była najmniejsza dla pary trącej z kompozytem Ni-20% $\text{CaF}_2$ .

Stwierdzono, że na powierzchni kompozytów samosmarujących powstała warstwa tribofilmu o zróżnicowanej grubości, która zabezpieczała powierzchnię próbki oraz przeciwpróbki przed zużyciem przez tarcie. Wykazano, że na powierzchni przeciwpróbki widoczne były ślady po obróbce skrawaniem, co związane jest z obecnym tribofilem w węzle tarcia. Obecność tribofilmu na powierzchni próbek potwierdzono również za pomocą mikroanalizy rentgenowskiej metodą EDS oraz spektroskopii ramanowskiej.

W niniejszej rozprawie zaprezentowano mechanizm powstawania tribofilmu, który składa się z trzech głównych etapów. Pierwszy z nich polega na uwalnianiu cząstek lubrykanta, które znajdują się na powierzchni bądź bezpośrednio pod powierzchnią próbki. Następnie dochodzi do rozsmarowywania cząstek lubrykanta na powierzchni próbki. Natomiast ostatni etap polega na formowaniu tribofilmu o zróżnicowanej grubości.

W pracach [5, 60, 66, 67] autorzy wykazali, że fluorek wapnia oraz baru jest lubrykantem stałym, należącym do grupy lubrykantów wysokotemperaturowych, co oznacza, że ma dobre właściwości smarne w podwyższonej temperaturze. Jednakże na podstawie przeprowadzonych badań stwierdzono, że fluorki te charakteryzują się dobrym smarowaniem również w temperaturze pokojowej czy podwyższonej do 200°C.

Możliwość dokładnego określenia mechanizmu zużycia przez tarcie, może przyczynić się do zaprojektowania nowych materiałów, które będą charakteryzowały się dużą odpornością na zużycie przez tarcie.

## 10. Wnioski

W wyniku doboru odpowiednich parametrów procesów stopowania laserowego stali 100CrMnSi6-4 oraz stopu Inconel 600 borem i lubrykantami stałymi w postaci fluorku wapnia lub baru oraz doboru odpowiednich parametrów spiekania proszku niklu z fluorkiem wapnia **przeprowadzone badania potwierdziły następujące tezy pracy:**

- Możliwe było wytworzenie samosmarujących technologicznych warstw wierzchnich metodą stopowania laserowego oraz materiałów samosmarujących metodą metalurgii proszków z zastosowaniem lubrykantów stałych w postaci fluorków wapnia i baru,
- Podczas pracy pary ciernej na powierzchni materiału stopowanego laserowo z dodatkiem lubrykantów stałych lub wytworzonego metodą metalurgii proszków zawierającego smary stałe powstawał tribofilm zabezpieczając przed zużyciem powierzchnie współpracujących elementów.

**Wnioski szczegółowe są następujące:**

- W wyniku oddziaływania wiązką lasera o określonej mocy na powierzchnię stali łożyskowej 100CrMnSi6-4 i stopu Inconel 600 z uprzednio naniesioną powłoką z materiałem stopującym wytworzono warstwy powierzchniowe o zwartej mikrostrukturze, w której występowały strefa przetopiona (SP) oraz strefa wpływu ciepła (SWC),
- Mikrostruktura strefy przetopionej miała charakter kompozytowy. W przypadku stopowanej laserowo borem i lubrykantami stałymi stali łożyskowej 100CrMnSi6-4 stwierdzono występowanie mieszaniny eutektycznej twardych faz ceramicznych w postaci borków FeB, Fe<sub>2</sub>B i Fe<sub>3</sub>B i borocementytu z martenzytem oraz cząstek CaF<sub>2</sub> lub BaF<sub>2</sub>. Z kolei po stopowaniu laserowym stopu Inconel 600 borem i fluorkiem wapnia w strefie przetopionej obserwowano mieszaninę borków niklu (Ni<sub>2</sub>B, Ni<sub>3</sub>B), borków chromu (CrB, Cr<sub>2</sub>B) i borków żelaza Fe<sub>3</sub>B w osnowie niklu wraz z cząstkami CaF<sub>2</sub>,
- Obecność cząstek lubrykantów stałych (fluorków wapnia oraz baru) w strefie przetopionej po procesie laserowego stopowania potwierdziła ich dużą stabilność chemiczną i termiczną. Podczas procesu laserowego stopowania niektóre cząstki lubrykantów mogły ulegać przetopieniu, częściowemu przetopieniu lub nawet

- odparowaniu. Natomiast część z nich nie podlegała tym przemianom i nie zmieniała swojego kształtu, pozostając w strefie przetopionej przy jej powierzchni,
- Mikrostruktura strefy wpływu ciepła warstw wytworzonych na stali łożyskowej zależała od parametrów obróbki laserowej. Stwierdzono występowanie w niej martenzytu z dużą ilością austenitu szczątkowego, a w większej odległości od powierzchni – sorbitu lub bainitu. W przypadku zastosowania większej zawartości lubrykantów stałych w materiale stopującym i jednocześnie zwiększonej mocy wiązki laserowej w strefie wpływu ciepła pojawiał się dodatkowo perlit, co świadczyło o mniejszej szybkości chłodzenia w tym obszarze. Poza niewielkimi różnicami w wielkości ziarna, nie stwierdzono istotnych różnic między strefą wpływu ciepła a podłożem w stopowanym laserowo stopie Inconel 600,
  - Dodatek lubrykantów stałych w postaci fluorku wapnia lub baru powodował zmniejszenie twardości strefy przetopionej w porównaniu do warstw laserowo stopowanych wyłącznie borem, a w przypadku warstw samosmarujących wytwarzanych na stali łożyskowej łagodniejszy spadek twardości w strefie wpływu ciepła, co korzystnie wpływało na powiązanie warstwy z podłożem,
  - Zaobserwowano znaczne zwiększenie odporności na zużycie przez tarcie warstw stopowanych borem i lubrykantami stałymi w porównaniu do warstw stopowanych wyłącznie borem, co było spowodowane powstawaniem na współpracujących powierzchniach tribofilmu o zróżnicowanej grubości,
  - Wszystkie wytworzone przy pomocy metalurgii proszków materiały spiekane charakteryzowały się małą porowatością,
  - Wytworzone przy pomocy metalurgii proszków materiały samosmarujące charakteryzowały się większą mikrotwardością, niż materiał spiekany bez dodatku lubrykantów stałych (czysty Ni) ze względu na to, że fluorek wapnia jest twardszy od czystego niklu,
  - Materiały spiekane z dodatkiem fluorku wapnia współpracujące ze stopem Inconel 625 charakteryzowały się mniejszymi wartościami współczynnika tarcia niż spiekany czysty nikiel,
  - Wraz ze zwiększeniem temperatury badania odporności na zużycie przez tarcie wartości współczynnika tarcia, zarówno dla materiału spiekane go z dodatkiem  $\text{CaF}_2$ , jak i spiekane go czystego niklu zmniejszały się, przy czym spadek ten był największy dla materiałów samosmarujących,

- Najmniejsze wartości współczynnika tarcia zmierzono dla materiałów spiekanych z dodatkiem fluorku wapnia poddanych badaniom zużycia w temperaturze 600°C, co było zgodne z oczekiwaniami z uwagi na fakt, że CaF<sub>2</sub> jest zaliczany do wysokotemperaturowych lubrykantów stałych, najbardziej efektywnych w temperaturze powyżej 500°C,
- Podczas pracy pary trącej na powierzchni materiałów samosmarujących, zawierających lubrykant stały, powstawał tribofilm zabezpieczający przed zużyciem powierzchni współpracujących elementów. Obecność tribofilmu skutkowała zmniejszeniem współczynnika tarcia oraz szybkości zużycia pary trącej.

Realizacja niniejszej pracy pozwoliła wytyczyć kierunki dalszych badań samosmarujących warstw powierzchniowych i materiałów spiekanych wytwarzanych z zastosowaniem fluorków wapnia i baru:

- Interesujące byłoby, jak zachowują się samosmarujące warstwy stopowane laserowo podczas zużycia w podwyższonej temperaturze. W związku z tym planowane są badania z zastosowaniem maszyny badawczej T-21. Wymagać to będzie przygotowania próbek do badań w kształcie stosowanych dotąd przeciwpróbek ze stopu Inconel 625 w badaniach spiekanych materiałów samosmarujących i wytworzenia warstw stopowanych laserowo borem i lubrykantami stałymi na płaskiej powierzchni. Planowane jest zastosowanie metody w układzie kula-tarcza (ang. ball-on-disc), w której przeciwpróbkami będą kulki z różnych materiałów,
- W przypadku spiekanych materiałów samosmarujących planowane jest zastosowanie do ich wytwarzania, oprócz proszków niklu i fluorku wapnia, pewnej ilości proszku boru. Mogłoby to ewentualnie skutkować pojawieniem się w mikrostrukturze borków niklu, które zwiększyłyby twardość wytwarzanych kompozytów.



## **Literatura**

- [1] Rohatgi, P.K., Menezes, P.L., Lovell, M.R., Kailas, S.V.: Addition of solid lubricants to metal matrices and liquid lubricants to improve tribological performance, ASIATRIB (2014)
- [2] Tabor, D.: Friction – the present state of our understanding, *Journal of Tribology* 103(2) (1981) 169–179
- [3] Rabinowicz, E.: *Friction and Wear of Materials*, 3rd edn, p. 34. Wiley, New York, 1995
- [4] Rabinowicz, E.: The determination of the compatibility of metals through static friction tests, *ASLE Trans.* 14(3) (1971) 198–205
- [5] Yang J.-F., Jiang Y., Hardell J., Prakash B., Fang Q.-F., Influence of service temperature on tribological characteristics of self-lubricant coatings: A review, *Frontiers of Materials Science* 7(1) (2013) 28–39
- [6] Colbert R.S., Sawyer W.G., Thermal dependence of the wear of molybdenum disulphide coatings, *Wear* 269(11–12) (2010) 719–723
- [7] Gamulya G D, Kopeteva T A, Lebedeva I L, et al., Effect of low temperatures on the wear mechanism of solid lubricant coatings in vacuum, *Wear* 160(2) (1993) 351–359
- [8] Yukhno T P, Vvedensky Y V, Sentyurikhina L N., Low temperature investigations on frictional behaviour and wear resistance of solid lubricant coatings. *Tribology International* 34(4) (2001) 293–298
- [9] Ostrovskaya Ye L, Yukhno T P, Gamulya G D, et al., Low temperature tribology at the B Verkin Institute for Low Temperature Physics & Engineering (historical review), *Tribology International* 34(4) (2001) 265–276
- [10] Sherbiney M A, Halling J., Friction and wear of ion-plated soft metallic films, *Wear* 45(2) (1977) 211–220
- [11] Kwon J.-D., Lee S.-H., Lee K.-H., Silver-palladium alloy deposited by DC magnetron sputtering method as lubricant for high temperature application, *Transactions of Nonferrous Metals Society of China* 19(4) (2009) 1001–1004
- [12] Sliney H E., High temperature solid lubricants, Part I: Layered lattice compounds and graphite. *ASME Journal of Mechanical Engineering* 96(2) (1974) 18–22
- [13] Kohli A K, Prakash B. Contact pressure dependency in frictional behavior of burnished molybdenum disulphide coatings *Tribology Transactions* 44 (1) (2001) 147–151

- [14] Eisenberg, S., Chabot, R., Ion-beam deposition of thin films of diamondlike carbon *Journal of Applied Physics* 42(7) (1971) 2953–2958
- [15] Peterson M B, Johnson R L., Friction studies of graphite and mixtures of graphite with several metallic oxides and salts at temperatures to 1000°F. NACA TN-3657, 1957
- [16] Memming R, Tolle H J, Wierenga P E., Properties of polymeric layers of hydrogenated amorphous carbon produced by a plasmaactivated chemical vapour deposition process II: Tribological and mechanical properties, *Thin Solid Films* 143(1) (1986) 31–41.
- [17] Weissmantel C., Deposition of metastable films by ion beam and plasma techniques. In: *Proceedings of the 9th International Vacuum Congress and the 5th International Conference on Solid Surfaces*, 1983, 299
- [18] Enke K., Some new results on the fabrication of and the mechanical, electrical and optical properties of i-carbon layers, *Thin Solid Films* 80(1–3) (1981) 227–234
- [19] Holmberg K, Matthews A., *Coating Tribology*. Elsevier, 2009
- [20] Allam I., Solid lubricants for applications at elevated temperatures. *Journal of Materials Science* 26(15) (1991) 3977–3984
- [21] Gresham R. M., Solid film lubricants: unique products for unique lubrication. *Lubrication Engineering* 44(2) (1988) 143–145
- [22] Fusaro R L., Effect of thermal aging on the tribological properties of polyimide films and polyimide-bonded graphite fluoride films. NASA, TM-79045, 1979
- [23] Sliney H E., Effect of sliding velocity on friction properties and endurance life of bonded lead monoxide coatings at temperatures up to 1250°F. NACA-RM-E58B11, 1958
- [24] Sliney H E., Lubricating properties of lead-monoxide-base coatings of various compositions at temperatures to 1250°F. NASAM- 3-2-59E, 1959
- [25] Liu Y.-F., Feng Z.-C., Pu F., Xia Z.-Y., Sun G.-B., Zhang L.-H., Shi C.-X., Zhang Z., Microstructure and dry-sliding wear properties of TiC/CaF<sub>2</sub>/γ-Ni selflubricating wear-resistant composite coating produced by co-axial powder feeding plasma transferred arc (PTA) cladding process, *Surface & Coatings Technology* 345 (2018) 61–69
- [26] Ji L., Chen Z., Guo R., Xu C., Guo N., Preparation of nano - coating powder CaF<sub>2</sub>/Al(OH)<sub>3</sub> and its application in Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Ti(C,N) self-lubricating ceramic tool materials, *Ceramics International* 46 (2020) 15949–15957
- [27] Anand A., Sharma S. M., High Temperature Friction and Wear Characteristics of Fe–Cu–C Based Self-Lubricating Material, *Transactions of the Indian Institute of Metals* 70(10) (2017) 2641–2650

- [28] Kurzawa A., Roik T., Gavrysh O., Vitsiuk I., Bocian M., Pyka D., Zajac P., Jamroziak K., Friction Mechanism Features of the Nickel-Based Composite Antifriction Materials at High Temperatures, *Coatings* 10 (2020) 454
- [29] Sliney H E., Lubricating properties of some bonded fluoride and oxide coatings for temperatures to 1500°F. NASA-TN-D-478, 1960
- [30] Sliney H E., Rare earth fluorides and oxide—an exploratory study of their use as solid lubricants at temperatures to 1800°F (1000°C). NASA TN D-5301, 1969
- [31] Fang Y., Fan H., Song J., Zhang Y., Hu L., Surface engineering design of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Mo self-lubricating structural ceramics - PartII: Continuous lubrication effects of a three-dimensional lubricating layer at temperatures from 25 to 800°C, *Wear* 360-361 (2016) 97–103
- [32] Zhen J., Zhu S., Cheng J., Qiao Z., Liu W., Yang J., Effects of sliding speed and testing temperature on the tribological behavior of a nickel-alloy based solid-lubricating composite, *Wear* 368-369 (2016) 45–52
- [33] John P. J., Prasad S. V., Voevodin A. A., Calcium sulfate as a high temperature solid lubricant, *Wear* 219(2) (1998) 155–161
- [34] John P. J., Zabinski J. S., Sulfate based coatings for use as high temperature lubricants. *Tribology Letters* 7(1) (1999) 31–37
- [35] Murray S. F., Calabrese S. J., Effect of solid lubricants on low speed sliding behavior of silicon nitride at temperatures to 800°C, *Lubrication Engineering* 49(12) (1993) 955–964
- [36] Zabinski J. S., Day A. E, Donley M S, et al. Synthesis and characterization of a high-temperature oxide lubricant, *Journal of Materials Science* 29(22) (1994) 5875–5879
- [37] Walck S. D., Zabinski J. S., McDevitt N. T., Characterization of air-annealed, pulsed laser deposited ZnO–WS<sub>2</sub> solid film lubricants by transmission electron microscopy, *Thin Solid Films* 305(1–2) (1997) 130–143
- [38] Sliney H. E., Lubricating properties of some bonded fluoride and oxide coatings for temperatures to 1500°F. NASA-TN-D-478, 1960.
- [39] Sliney H. E., High temperature solid lubricants, Part 1: layer lattice compounds and graphite, *ASME Journal of Mechanical Engineering* 96(2) (1974) 18–22
- [40] Sliney H E. Wide temperature spectrum self-lubricating coatings prepared by plasma spraying, *Thin Solid Films* 64(1–2) (1979) 211–217
- [41] Amato I., Martinengo P. C., Some improvements in solid lubricants coatings for high temperature operations, *ASLE Transactions* 16(1) (1973) 42–49

- [42] Sliney H. E., The use of silver in self-lubricating coatings for extreme temperatures, *ASLE Transactions* 29(3) (1986) 370–376
- [43] Sliney H. E., Coatings for friction and wear control at high temperatures. *Surface and Coatings Technology* 33 (1987) 243–244
- [44] Voevodin A. A., O'Neill J. P., Zabinski J. S., Nanocomposite tribological coatings for aerospace applications, *Surface and Coatings Technology* 116–119 (1999) 36–45
- [45] Zabinski J. S., Donley M S, Dyhouse V. J., Chemical and tribological characterization of PbO–MoS<sub>2</sub> films grown by pulsed laser deposition, *Thin Solid Films* 214(2) (1992) 156–163
- [46] Walck S. D., Zabinski J. S., McDevitt N. T., Characterization of air-annealed, pulsed laser deposited ZnO–WS<sub>2</sub> solid film lubricants by transmission electron microscopy, *Thin Solid Films* 305(1–2) (1997) 130–143
- [47] Muratore C., Hu J. J., Voevodin A. A., Tribological coatings for lubrication over multiple thermal cycles, *Surface and Coatings Technology* 203(8) (2009) 957–962
- [48] Mulligan C. P., Blanchet T. A., Gall D., CrN–Ag nanocomposite coatings: Tribology at room temperature and during a temperature ramp, *Surface and Coatings Technology* 204(9–10) (2010) 1388–1394
- [49] Kutschej K., Mitterer C., Mulligan C. P., High-temperature tribological behavior of CrN–Ag self-lubricating coatings, *Advanced Engineering Materials* 8(11) (2006) 1125–1129
- [50] Mulligan C. P., Blanchet T. A., Gall D., Control of lubricant transport by a CrN diffusion barrier layer during high-temperature sliding of a CrN–Ag composite coating, *Surface and Coatings Technology* 205(5) (2010) 1350–1355
- [51] Xiang Z.-F., Liu X.-B., Ren J., Luo J., Shi S.-H., Chen Y., Shi G.-L., Wu S.-H., Investigation of laser cladding high temperature anti-wear composite coatings on Ti<sub>6</sub>Al<sub>4</sub>V alloy with the addition of self-lubricant CaF<sub>2</sub>, *Applied Surface Science* 313 (2014) 243–250
- [52] Yuan J., Zhu Y., Ji H., Zheng X., Ruan Q., Niu Y., Liu Z., Zeng Y., Microstructures and tribological properties of plasma sprayed WC–Co–Cu–BaF<sub>2</sub>/CaF<sub>2</sub> self-lubricating wear resistant coatings, *Applied Surface Science* 256 (2010) 4938–4944
- [53] Yan H., Zhang J., Zhang P., Yu Z., Li C., Xu P., Lu Y., Laser cladding of Co-based alloy/TiC/CaF<sub>2</sub> self-lubricating composite coatings on copper for continuous casting mold, *Surface & Coatings Technology* 232 (2013) 362–369

- [54] Kobayashi T., Maruyama T., Yasuda T., Sliding Properties of Composite Sprayed Coating between Bronze Powder and Solid Lubricant, *Materials Transactions* 44(5) (2003) 1024-1028
- [55] Cai B., Tan Y.-F., He L., Tan H., Wang X.-L., Tribological behavior and mechanisms of graphite/CaF<sub>2</sub>/TiC/Ni-base alloy composite coatings, *Transactions of Nonferrous Metals Society of China* 23(2013) 392–399
- [56] Yan H., Zhang P., Yu Z., Lu Q., Yang S., Li C., Microstructure and tribological properties of laser-clad Ni–Cr/TiB<sub>2</sub> composite coatings on copper with the addition of CaF<sub>2</sub>, *Surface & Coatings Technology* 206 (2012) 4046–4053
- [57] Liu W.-G., Liu X.-B., Zhang Z.-G., Guo J., Development and characterization of composite Ni–Cr–C–CaF<sub>2</sub> laser cladding on TiAl matrix alloy, *Journal of Alloys and Compounds* 470 (2009) L25–L28
- [58] Zhang X.-F., Zhang X.-L., Wang A.-H., Huang Z.-W., Microstructure and properties of HVOF sprayed Ni-based submicron WS<sub>2</sub>/CaF<sub>2</sub> self-lubricating composite coating, *Transactions of Nonferrous Metals Society of China* 19 (2009) 85–92
- [59] Wang H.M., Yu Y.L., Li S.Q., Microstructure and tribological properties of laser clad CaF<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> self-lubrication wear-resistant ceramic matrix composite coatings, *Scripta Materialia* 47 (2002) 57–61
- [60] Huang C., Du L., Zhang W., Friction and Wear Characteristics of Plasma-Sprayed Self-Lubrication Coating with Clad Powder at Elevated Temperatures up to 800°C, *Journal of Thermal Spray Technology* 23 (2014) 463–469
- [61] Zhang X., Zhang L., Huang Z., Characterization of Ni-based alloy submicron WS<sub>2</sub>/CaF<sub>2</sub> composite coatings deposited by high velocity oxy-fuel (HVOF) spray process, *Advanced Materials Research* 881-883 (2014) 1407-1411
- [62] Luo J., Liu X.-B., Xiang Z.-F., Hong S., Chen Y., Shi G.-L., Wu S.-H., Wu Y.-N., Synthesis of High-Temperature Self-lubricating Wear Resistant Composite Coating on Ti6Al4V Alloy by Laser Deposition, *Journal of Materials Engineering and Performance* 24(5) (2015) 1881-1889
- [63] Cho J., Xiong Y., Kim J., Lee C., Hwang S.-Y., Tribological behavior of NiCr-base blended and nanostructured composite APS coatings by rig test, *Wear* 265 (2008) 1565–1571
- [64] Ouyang J.H., Sasaki S., Effects of different additives on microstructure and high-temperature tribological properties of plasma-sprayed Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ceramic coatings, *Wear* 249 (2001) 56–67

- [65] Wu G., Xu C., Xiao G., Yi M., Chen Z., Xu L., Self-lubricating ceramic cutting tool material with the addition of nickel coated CaF<sub>2</sub> solid lubricant powders, *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials* 56 (2016) 51–58
- [66] Li F., Zhua S., Chenga J., Qiaoa Z., Yanga J., Tribological properties of Mo and CaF<sub>2</sub> added SiC matrix composites at elevated temperatures, *Tribology International* 111 (2017) 46–51
- [67] Kulka M., *Current Trends in Boriding: Techniques, Engineering Materials Series*, Springer International Publishing: Cham, Switzerland, 2019; pp. 1–282, ISBN 978-3-030-06781-6
- [68] Burakowski T., *Areologia. Podstawy teoretyczne*, Radom 2013
- [69] Burakowski T., *Wierzchoń, Inżynieria powierzchni metali*, Warszawa 1995
- [70] Zuomin L., Childs T.H.C., The study of wear characteristics of sintered high speed steels containing CaF<sub>2</sub>, MnS and TiC additives at elevated temperature, *Wear* 257 (2004) 435–440
- [71] Deng J., Cao T., Self-lubricating mechanisms via the in situ formed tribofilm of sintered ceramics with CaF<sub>2</sub> additions when sliding against hardened steel, *International Journal of Refractory Metals & Hard Materials* 25 (2007) 189–197
- [72] Deng J., Liu L., Yang X., Liu J., Sun J., Zhao J., Self-lubrication of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/TiC/CaF<sub>2</sub> ceramic composites in sliding wear tests and in machining processes, *Materials and Design* 28 (2007) 757–764
- [73] Deng J., Cao T., Yang X., Liu J., Sun J., Zhao J., Wear behavior and self tribofilm formation of hot-pressed Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/TiC/CaF<sub>2</sub> ceramic composites sliding against cemented carbide, *Ceramics International* 33 (2007) 213–220
- [74] Deng J., Cao T., Ding Z., Liu J., Sun J., Zhao J., Tribological behaviors of hot-pressed Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/TiC ceramic composites with the additions of CaF<sub>2</sub> solid lubricants, *Journal of the European Ceramic Society* 26 (2006) 1317–1323
- [75] Deng J., Cao T., Yang X., Liu J., Self-lubrication of sintered ceramic tools with CaF<sub>2</sub> additions in dry cutting, *International Journal of Machine Tools & Manufacture* 46 (2006) 957–963
- [76] Konopka K., Roik T. A., Gavrish A. P., Vitsuk Yu. Yu., Mazan T., Effect of CaF<sub>2</sub> surface layers on the friction behavior of copper-based composite, *Powder Metallurgy and Metal Ceramics* 51(5-6) (2012) 363-367

- [77] Xu C.H., Wu G.Y., Xiao G.C., Fang B., Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/(W,Ti)C/CaF<sub>2</sub> multi-component graded self-lubricating ceramic cutting tool material, *Int. Journal of Refractory Metals and Hard Materials* 45 (2014) 125–129
- [78] Ouyang J.H., Sasaki S., Murakami T., Umeda K., The synergistic effects of CaF<sub>2</sub> and Au lubricants on tribological properties of spark-plasma-sintered ZrO<sub>2</sub>(Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) matrix composites, *Materials Science and Engineering A* 386 (2004) 234–243
- [79] Ouyang J.H., Sasaki S., Murakami T., Umeda K., Tribological properties of spark-plasma-sintered ZrO<sub>2</sub>(Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)–CaF<sub>2</sub>–Ag composites at elevated temperatures, *Wear* 258 (2005) 1444–1454
- [80] Ouyang J.H., Li Y.F., Wang Y.M., Zhou Y., Murakami T., Sasaki S., Microstructure and tribological properties of ZrO<sub>2</sub>(Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) matrix composites doped with different solid lubricants from room temperature to 800°C, *Wear* 267 (2009) 1353–1360
- [81] Kong L., Zhu S., Bi Q., Qiao Z., Yang J., Liu W., Friction and wear behavior of self-lubricating ZrO<sub>2</sub>(Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)–CaF<sub>2</sub>–Mo–graphite composite from 20°C to 1000°C, *Ceramics International* 40 (2014) 10787–10792
- [82] Muthuraja A., Senthilvelan S., Development of tungsten carbide based self-lubricant cutting tool material: preliminary investigation, *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials* 48 (2015) 89–96
- [83] Shi X., Yao J., Xu Z., Zhai W., Song S., Wang M., Zhang Q., Tribological performance of TiAl matrix self-lubricating composites containing Ag, Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub> and BaF<sub>2</sub>/CaF<sub>2</sub> tested from room temperature to 600°C, *Materials and Design* 53 (2014) 620–633
- [84] Zhen J., Li F., Zhu S., Ma J., Qiao Z., Liu W., Yang J., Friction and wear behavior of nickel-alloy-based high temperature self-lubricating composites against Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> and Inconel 718, *Tribology International* 75 (2014) 1–9
- [85] Yang L., Liu Z., Microstructure and Mechanical Properties of Ti–48Al–2Nb–2Cr Matrix High Temperature Self-Lubricating Composites by Addition of 38%CaF<sub>2</sub>–62%BaF<sub>2</sub> Eutectic Solid Lubricants, *Journal of Composite Materials* 41 (2007) 3079
- [86] Wang X., Yang L., Wang S., Zhang Y., Tribological Properties of Ti-Al alloy Self-lubricating Composite Materials, *Advanced Materials Research* 842 (2014) 114–117
- [87] Song P., Yang X., Wang S., Yang L., Tribological, Properties of Self-lubricating Laminated Ceramic Materials, *Journal of Wuhan University of Technology-Mater. Sci. Ed.* Oct. 2014. pp. 906–911

- [88] Kim S.-H., Le S.-W., Wear and friction behavior of self-lubricating alumina–zirconia–fluoride composites fabricated by the PECS technique, *Ceramics International* 40 (2014) 779–790
- [89] Cui G., Lu L., Wu J., Liu Y., Gao G., Microstructure and tribological properties of Fe–Cr matrix self-lubricating composites against Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> at high temperature, *Journal of Alloys and Compounds* 611 (2014) 235–242
- [90] Muthuraja A., Senthilvelan S., Abrasive wear performance of tungsten carbide based self-lubricant cutting tool material, *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials* 51 (2015) 91–101
- [91] Ding C.-H., Liu C. -H., Yang Z.-M., Wang Y.-P., Sun Z.-B., Yu L., Effect of size refinement and distribution of lubricants on friction coefficient of high temperature self-lubricating composites, *Composites Science and Technology* 70 (2010) 1000–1005
- [92] Kong L., Cheng J., Jin K., Yin B., Qiao Z., Yang J., Friction and wear properties of (WAl)C–Co ceramic composites under sea water environment, *Ceramics International* 40(9 PARTB) (2014) 14965-14971
- [93] Booser, R.E., *CRC Handbook of Lubrication, Vol. 2, Theory and Design*. CRC Press, Boca Raton (1984)
- [94] Xin Y., Li T., Gong D., Xu F., Wang M., Preparation and tribological properties of graphene oxide/nano-MoS<sub>2</sub> hybrid as multidimensional assembly used in the polyimide nanocomposites, *RSC Adv.* 7 (2017) 6323–6335
- [95] Jia Z., Hao C., Yan Y., Yang Y., Effects of nanoscale expanded graphite on the wear and frictional behaviors of polyimide-based composites, *Wear* 338-339 (2015) 282-287
- [96] Peng S., Zhang L., Xie G., Guo Y., Si L., Luo J., Friction and wear behavior of PTFE coatings modified with poly (methyl methacrylate), *Composites Part B* 172 (2019) 316–322
- [97] Xu X., Wang C., Chen M., Zhu S., Chen Z., Chen J., Wang F., An easy-processing organic-inorganic self-lubricating composite coating with high corrosion resistance, *Progress in Organic Coatings* 137 (2019) 105377
- [98] Wang J., Gu M., Songhao B., Ge S., Investigation of the influence of MoS<sub>2</sub> filler on the tribological properties of carbon fiber reinforced nylon 1010 composites, *Wear* 255 (2003) 774-779
- [99] Mu L., Zhu J., Fan J., Zhou Z., Shi Y., Feng X., Wang H., Lu X., Self-Lubricating Polytetrafluoroethylene/Polyimide Blends Reinforced with Zinc Oxide Nanoparticles, *Journal of Nanomaterials* (2015) Article ID 545307



- [100] Sri Siva R., Arockia Jaswin M., Mohan Lal D., Enhancing the wear resistance of 100Cr6 bearing steel using Cryogenic treatment, *Tribology Transactions* 55 (2012) 387-393
- [101] Polat S., Türedi E., Atapek S. H., Köseoğlu M., Wear Behaviour of Heat Treated 100Cr6 Steels, *Materials Testing* 55(4) (2013) 290–293
- [102] Rasmussen I. L., Guibert M., Belin M., Martin J. M., Mikkelsen N. J., Pedersen H. C., Schou J., Wear monitoring of protective nitride coatings using image processing, *Surface and Coatings Technology* 204 (2010) 1970–1972
- [103] Podgornik B., Vizintin J., Borobasak U., Megusar F., Tribological Properties of DLC Coatings in Helium, *Tribology Letters* 47 (2012) 223–230
- [104] Ueda N., Mizukoshi T., Demizu K., Sone T., Ikenaga A., Kawamoto M., Boriding of nickel by the powder-pack method, *Surface and Coatings Technology* 126 (2000) 25–30
- [105] Aw P.K., Batchelor A.W., Loh N.L., Structure and tribological properties of plasma nitride surface films on Inconel 718, *Surface and Coatings Technology* 89(1–2) (1997) 70–76
- [106] Sun Y., Kinetics of layer growth during plasma nitriding of nickel based alloy Inconel 600, *Journal of Alloys and Compounds* 351(1–2) (2003) 241–247
- [107] Sitek R., Sikorski K., Sobczak J., Wierzchoń T., Structure and properties of the multilayers produced on Inconel 600 by the PACVD method with the participation of trimethylaluminum vapours, *Materials Science – Poland* 26(3) (2008) 767–777
- [108] Kulka M., Makuch N., Piasecki A., Nanomechanical characterization and fracture toughness of FeB and Fe<sub>2</sub>B iron borides produced by gas boriding of Armco iron, *Surface and Coatings Technology* 325 (2017) 515–532
- [109] Makuch N., Kulka M., Microstructural characterization and some mechanical properties of gas-borided Inconel 600-alloy, *Applied Surface Science* 314 (2014) 1007–1018
- [110] Kulka M., Makuch N., Pertek, A. Microstructure and properties of laser-borided 41Cr4 steel, *Optics & Laser Technology* 45 (2013) 308–318
- [111] Kulka M., Dziarski P., Makuch N., Piasecki A., Miklaszewski A., Microstructure and properties of laser-borided Inconel 600-alloy, *Applied Surface Science*, 284 (2013) 757-771
- [112] Kulka M., Makuch N., Dziarski P., Piasecki A., A study of nanoindentation for mechanical characterization of chromium and nickel borides' mixtures formed by laser boriding, *Ceramics International* 40 (2014) 6083–6094

- [113] Makuch N., Kulka M., Dziarski P., Przestacki D., Laser surface alloying of commercially pure titanium with boron and carbon, *Optics and Lasers in Engineering* 57 (2014) 64-81
- [114] Kulka M., Makuch N., Dziarski P., Piasecki A., Miklaszewski A., Microstructure and properties of laser-borided composite layers formed on commercially pure titanium, *Optics & Laser Technology* 56 (2014) 409-424
- [115] Kulka M., Mikołajczak D., Makuch N., Dziarski P., Miklaszewski A., Wear resistance improvement of austenitic 316L steel by laser alloying with boron, *Surface and Coatings Technology* 291 (2016) 292–313
- [116] Piasecki A., Kulka M., Kotkowiak M., Wear resistance improvement of 100CrMnSi6–4 bearing steel by laser boriding using CaF<sub>2</sub> self-lubricating addition, *Tribology International* 97 (2016) 173–191
- [117] Piasecki A., Kotkowiak M., Kulka M., Self-lubricating surface layers produced using laser alloying of bearing steel, *Wear* 376-377 (2017) 993-1008
- [118] Piasecki A., Kotkowiak M., Kulka M., The effect of CaF<sub>2</sub> and BaF<sub>2</sub> solid lubricants on wear resistance of laser-borided 100CrMnSi6-4 bearing steel, *Archives of Materials Science and Engineering* 86(1) (2017) 15-23
- [119] Piasecki A., Kotkowiak M., Kulka M., Dziarski P., Laser boriding of 100CrMnSi6-4 steel using CaF<sub>2</sub> self-lubricating addition, *Inżynieria Materiałowa/Materials Engineering* 6(208) (2015) 266-270
- [120] Kotkowiak M., Piasecki A., Kulka M., Laser alloying of bearing steel with boron and self-lubricating addition, *Archives of Mechanical Technology and Materials* 36 (2016) 7-11
- [121] Piasecki A., Kotkowiak M., Kulka M., Laser boriding of 100CrMnSi6-4 steel using BaF<sub>2</sub> self-lubricating addition, *Inżynieria Materiałowa* 3 (217) (2017) 143-148
- [122] Piasecki A., Kotkowiak M., Makuch N., Kulka M., Wear behavior of self-lubricating boride layers produced on Inconel 600-alloy by laser alloying, *Wear* 426-427 (2019) 919-933
- [123] Kotkowiak M., Piasecki A., Kulka M., The influence of solid lubricant on tribological properties of sintered Ni–20%CaF<sub>2</sub> composite material, *Ceramics International* 45(14) (2019) 17103-17113
- [124] Kwok CT, Cheng FT, Man HC, Laser-fabricated Fe–Ni–Co–Cr–B austenitic alloy on steels. Part I. Microstructure Cavitation Erosion Behavior, *Surface and Coatings Technology* 145 (2001) 194–205

- [125] Paczkowska M, Ratuszek W, Waligora W., Microstructure of laser boronized nodular iron, *Surface and Coatings Technology* 205 (2010) 2542–2545
- [126] Paczkowska M., Waligóra W., Struktura stali łożyskowej po borowaniu laserowym, *Archiwum Technologii Maszyn i Automatykacji* 23(2) (2003) 138-146
- [127] Filip R, Sieniawski J, Pleszak E, Formation of surface layers on Ti–6Al–4V titanium alloy by laser alloying, *Surface Engineering* 22(1) (2006) 53–57
- [128] Tian YS, Zhang QY, Wang DY, Study on the microstructures and properties of the boride layers laser fabricated on Ti–6Al–4V alloy, *Journal of Materials Processing Technology* 209 (2009) 2887–2891
- [129] Guo C, Zhou J, Zhao J, Guo B, Yu Y, Zhou H, Chen J., Microstructure and friction and wear behavior of laser boronizing composite coatings on titanium substrate, *Applied Surface Science* 257 (2011) 4398–405
- [130] Kulka M, Makuch N, Dziarski P, Mikołajczak. D, Przystacki D. Gradient boride layers formed by diffusion carburizing and laser boriding, *Optics and Lasers in Engineering* 67 (2015) 163–75
- [131] Kulka M, Pertek A. Microstructure and properties of borided 41Cr4 steel after laser surface modification with re-melting, *Applied Surface Science* 214 (2003) 278–88
- [132] Kubashevsky O. Iron-binary phase diagrams. Berlin/New York: Springer; 1982.

## **SELF-LUBRICATING LASER-ALLOYED LAYERS AND SINTERED MATERIALS PRODUCED WITH THE USE OF CALCIUM AND BARIUM FLUORIDES**

### **Abstract**

In this study the results of the investigations of the laser alloyed self-lubricating layers produced on the 100CrMnSi6–4 steel and Inconel 600 as well as self-lubricating sintered materials based on Ni with the addition of the solid-lubricant are presented.

The aim of the work was the production of technological layers and sintered materials containing calcium fluoride (CaF<sub>2</sub>) and barium fluoride (BaF<sub>2</sub>) and study their impact on the wear resistance of the samples.

**In the first chapter** the reasons of the studies and the area of the investigations have been described.

**In chapter 2**, the literature analysis is done and the solid lubricants are characterized and divided into three groups depended on the temperature.

**In chapter 3**, the analysis of the possibilities of increasing the work temperature for the self-lubricating layers, are carried out.

**In chapter 4**, the literature data about self-lubricating layers and self-lubricating materials, produced by laser alloying and powder metallurgy respectively, are summarized.

**In chapter 5**, the conclusions from the literature analysis are presented:

- no data about the application of the laser alloying to produce the self-lubricating technological layers
- no data about the Ni-based self-lubricating ceramic materials with the addition of calcium fluoride and about the tribological properties of these materials at elevated temperature

**In chapter 6**, the purpose, and the scope of the research, are presented and the work thesis are formulated:

- it is possible to produce the technological self-lubricating layers by laser alloying and self-lubricating materials by powder metallurgy with the addition of solid lubricants in the form of calcium and barium fluoride,
- during the work of the frictional pair on the surface of the laser-alloyed material, with the solid lubricant addition, or on the surface of the composite material containing the solid lubricants, produced by powder metallurgy, the tribofilms are produced and protected the materials before wear.

**In chapter 7**, the experimental methods are presented. In the first part the materials used for the samples preparations are characterized: 100CrMnSi6–4 steel, Inconel 600 and B, Ni, CaF<sub>2</sub> and BaF<sub>2</sub> powders. Next, the manufacturing conditions are specified as well as the parameters of the laser treatment. The surface of the samples, made from 100CrMnSi6–4 steel was coated by the paste, with the different thickness: 60µm or 100µm. Next, the samples were irradiated by the laser beam with the power equal to 1,17 or 1,43kW. The thickness hardness, microstructure, chemical and phase composition were investigated. Next part was the wear resistance test of the self-lubricating layers. The surface of the samples and counter-samples before and after wear tests were analyzed by the EDS method in order to tribofilm investigation. In the next part, the manufacturing conditions of the self-lubricating sintered materials are characterized. The powder metallurgy process was carried out. The first step was pressing, the powder mixture, by the hydraulic press under the pressure 11945 kgf./cm<sup>2</sup>. Next step was sintering at 1200 °C for 2 h, in an inter atmosphere (Ar). The sinters were subjected to microhardness tests, microstructure observations and wear tests at elevated temperature. The pin-on-disc experiment was used in order to investigate the wear properties of the samples. The surface of the samples and counter-samples were analyzed by EDS method, in order to detect the tribofilm produced between the mated surfaces. After that, the stereometrics profiles of the samples and counter-samples were characterized, by the confocal microscopy. Also, the Raman Spectroscopy was used to detect the tribofilmu distribution on the surface of the samples after wear tests at elevated temperature.

**In chapter 8**, the results are described and the investigation analysis, of the self-lubricating layers and self-lubricating materials, are carried out.

**In chapter 9**, the summary of the results is presented. The impact of the laser treatment and powder metallurgy parameters on thickness, microhardness, microstructure and wear resistance of the self-lubricating layers and self-lubricating materials are discussed. Also, the influence of the solid lubricants and the temperature of the pin-on-disc experiment on the wear resistance are analyzed.

**In the last chapter**, the conclusions are presented.