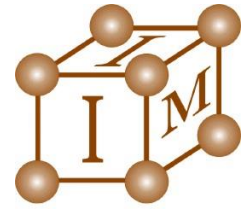




**POLITECHNIKA POZNAŃSKA**  
**Wydział Budowy Maszyn i Zarządzania**  
**Instytut Inżynierii Materiałowej**  
**Zakład Metaloznawstwa i Inżynierii Powierzchni**



**mgr inż. Daria Mikołajczak**

**PRACA DOKTORSKA**

**Laserowe stopowanie stali austenitycznej 316L  
borem i wybranymi pierwiastkami  
metalicznymi**

**Promotor: dr hab. inż. Michał Kulka, prof. nadzw.**

**Poznań, 2019**

W niniejszej pracy uwzględniono wyniki badań zaprezentowane w następujących publikacjach:

***Publikacje w czasopismach zagranicznych z listy filadelfijskiej***

- [1] M. Kulka, N. Makuch, P. Dziarski, D. Mikołajczak, D. Przystacki, Gradient boride layers formed by diffusion carburizing and laser boriding, *Optics and Lasers in Engineering* 67 (2015) 163-175 (IF 2017=2,906)
- [2] M. Kulka, D. Mikołajczak, N. Makuch, P. Dziarski, A. Miklaszewski, Wear resistance improvement of austenitic 316L steel by laser alloying with boron, *Surface & Coatings Technology* 291 (2016) 292–313 (IF =2,139)
- [3] N. Makuch, M. Kulka, D. Mikołajczak, Corrosion behavior of hard boride layer produced on Nimonic 80A-alloy by gas boriding, *Transactions of the Indian Institute of Metals* 70(10) (2017) 2509-2527 (IF 2017: 0,91)

***Publikacje w obcojęzycznych czasopismach polskich***

- [4] M. Kulka, D. Mikołajczak, N. Makuch, P. Dziarski, Laser alloying of 316L steel with boron, *Inżynieria Materiałowa* 6 (2014) 512- 515.
- [5] P. Dziarski, N. Makuch, M. Kulka, D. Mikołajczak, Low-cycle fatigue strength of borocarburized 15NiCr13 steel, *Inżynieria Materiałowa* 2 (2015) 69-73
- [6] D. Mikołajczak, A. Piasecki, M. Kulka, N. Makuch, Laser alloying of 316L steel with boron using CaF<sub>2</sub> self-lubricating addition, *Inżynieria Materiałowa* 1(209) (2016) 2-6
- [7] D. Mikołajczak, M. Kulka, N. Makuch, P. Dziarski, Laser borided composite layer produced on austenitic 316L steel, *Archives of Mechanical Technology and Materials* 36 (2016) 35-39
- [8] P. Dziarski, M. Kulka, N. Makuch, D. Mikołajczak, Corrosion resistance of laser-borided Inconel 600-alloy, *Inżynieria Materiałowa* 3 (217) (2017) 149-156
- [9] D. Mikołajczak, M. Kulka, N. Makuch, P. Dziarski, Laser alloying of 316L steel with boron and Stellite-6, *Inżynieria Materiałowa* 6 (220) (2017) 259-256
- [10] D. Mikołajczak, M. Kulka, N. Makuch, P. Dziarski, Laser alloying of 316L steel with boron and nickel, *Journal of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering* 84 (1) (2017) 32-40

## **SPIS TREŚCI**

<b>Streszczenie .....</b>	<b>7</b>
<b>Wykaz najważniejszych symboli .....</b>	<b>8</b>
<b>WSTĘP .....</b>	<b>9</b>
<b>1. OGÓLNA CHARAKTERYSTYKA STALI NIERDZEWNYCH .....</b>	<b>10</b>
1.1 Stale ferrytyczne .....	11
1.2 Stale martenzytyczne wysokochromowe .....	11
1.3 Stale martenzytyczne umocnione wydzieleniowo .....	11
1.4 Stale austenityczne chromowo – niklowe .....	12
1.5 Stale austenityczne chromowo – niklowo – manganowe .....	13
1.6 Stale ferrytyczno – austenityczne .....	13
1.7 Stal 316L .....	14
1.7.1 Skład chemiczny stali 316L .....	14
1.7.2 Właściwości fizyczne i mechaniczne stali 316L .....	15
1.7.3 Obróbka plastyczna i obróbka cieplna stali 316L.....	15
1.7.4 Obróbka skrawaniem stali 316L.....	16
1.7.5 Spawalność stali 316L .....	16
1.7.6 Odporność korozyjna stali 316L .....	16
1.7.7 Odporność na utlenianie stali 316L .....	16
1.7.8 Zastosowanie stali 316L .....	17
<b>2. CHARAKTERYSTYKA PROCESU BOROWANIA .....</b>	<b>18</b>
2.1 Klasyfikacja metod borowania .....	18
2.2 Najczęściej stosowane metody borowania .....	19
2.3 Materiały poddawane borowaniu .....	20
2.4 Zalety i wady warstw borowanych .....	21
<b>3. CHARAKTERYSTYKA PROCESU STOPOWANIA LASEROWEGO .....</b>	<b>22</b>
3.1 Metody stopowania laserowego .....	24
3.2 Laserowe stopowanie borem .....	24
<b>4. METODY OBRÓBKI POWIERZCHNIOWEJ STALI 316L .....</b>	<b>26</b>
4.1 Metody obróbki cieplno-chemicznej .....	26
4.2 Metody fizyczne .....	31
<b>5. WNIOSKI Z ANALIZY DANYCH LITERATUROWYCH .....</b>	<b>53</b>
<b>6. CEL I TEZY PRACY .....</b>	<b>54</b>
<b>7. METODYKA BADAŃ .....</b>	<b>55</b>
7.1 Zastosowane materiały .....	55
7.2 Wytwarzanie warstw stopowanych laserowo .....	55
7.3 Badanie mikrostruktury wytworzonych warstw .....	60
7.3.1 Obserwacja mikrostruktury .....	60
7.3.2 Rentgenowska analiza fazowa i mikroanaliza rentgenowska .....	61
7.4 Badanie właściwości wytworzonych warstw .....	62
7.4.1 Profile mikrotwardości .....	62
7.4.2 Odporność na zużycie przez tarcie .....	62

7.4.3 Kohezja .....	64
7.4.4 Odporność na korozję .....	65
<b>8. WYNIKI BADAŃ .....</b>	<b>67</b>
8.1 Dobór parametrów laserowego stopowania .....	67
8.2 Mikrostruktura, skład chemiczny i fazowy warstw stopowanych laserowo wytworzonych na stali austenitycznej 316L .....	72
8.2.1 Warstwa stopowana laserowo borem .....	72
8.2.2 Warstwa stopowana laserowo borem i dodatkiem samosmaru- jącym CaF <sub>2</sub> .....	79
8.2.3 Warstwa stopowana laserowo borem i stopem Stellite-6 .....	83
8.2.4 Warstwa stopowana laserowo borem i niklem .....	88
8.2.5 Warstwa stopowana laserowo borem, niklem i chromem .....	93
8.3 Profile mikrotwardości w warstwach stopowanych laserowo wytworzo- nych na stali austenitycznej 316L .....	98
8.3.1 Warstwa stopowana laserowo borem .....	98
8.3.2 Warstwa stopowana laserowo borem i dodatkiem samosmaru- jącym CaF <sub>2</sub> .....	100
8.3.3 Warstwa stopowana laserowo borem i stopem Stellite-6 .....	101
8.3.4 Warstwa stopowana laserowo borem i niklem .....	102
8.3.5 Warstwa stopowana laserowo borem, niklem i chromem .....	103
8.4 Odporność na zużycie przez tarcie warstw stopowanych laserowo wytwor- zonych na stali austenitycznej 316L .....	104
8.4.1 Warstwa stopowana laserowo borem .....	104
8.4.2 Warstwa stopowana laserowo borem i dodatkiem samosmaru- jącym CaF <sub>2</sub> .....	112
8.4.3 Warstwa stopowana laserowo borem i stopem Stellite-6 .....	115
8.4.4 Warstwa stopowana laserowo borem i niklem .....	120
8.4.5 Warstwa stopowana laserowo borem, niklem i chromem .....	125
8.4.6 Analiza porównawcza odporności na zużycie przez tarcie wytworzonych na stali austenitycznej 316L warstw stopowanych laserowo .....	130
8.5 Odporność na korozję warstw stopowanych laserowo wytworzonych na stali austenitycznej 316L .....	133
8.6 Kohezja warstw stopowanych laserowo wytworzonych na stali austenity- cznej 316L .....	137
<b>10. PODSUMOWANIE I WNIOSKI .....</b>	<b>141</b>
<b>LITERATURA .....</b>	<b>142</b>
<b>Abstract .....</b>	<b>151</b>



## **Streszczenie**

Stal austenityczna 316L jest dobrze znana jako materiał o bardzo dobrej odporności na korozję i utlenianie w podwyższonych temperaturach. Stąd też jest ona powszechnie stosowana w warunkach oddziaływania agresywnego środowiska, czy w podwyższonych temperaturach. Jednakże jej wadą jest stosunkowo niska twardość (200 HV). W warunkach dużych obciążeń mechanicznych stal ta powinna się charakteryzować odpowiednio odpornością na zużycie. W niniejszej pracy zastosowano process laserowego stopowania borem (laserowe borowanie) lub borem i wybranymi pierwiastkami metalicznymi w celu poprawy twardości i odporności na zużycie przez tarcie tego materiału. Jeśli materiał stopujący zawierał oprócz boru pierwiastki metaliczne, można było zmniejszyć moc wiązki laserowej podczas procesu stopowania. Badano mikrostrukturę wytworzonych warstw oraz takie ich właściwości użytkowe, jak: twardość, odporność na zużycie przez tarcie, odporność na korozję i kohezja. Wytworzono kompozytowe warstwy borkowe bez defektów (mikropęknięć, czy porów gazowych) odpowiadające strefie przetopionej. Warstwy te składały się z twardych faz ceramicznych (borków żelaza, niklu i chromu) w miękkiej austenitycznej osnowie. Austenityczna struktura stali 316L nie poddawała się hartowaniu, niezależnie od stosowanej szybkości chłodzenia podczas obróbki laserowej. Dlatego też strefa wpływu ciepła nie różniła się mikrostrukturą od podłoża. Stwierdzono znaczne zwiększenie odporności na zużycie warstw stopowanych laserowo w porównaniu do nieobrobionej stali 316L. Dominującemu mechanizmowi zużycia ściernego towarzyszyło zużycie adhezyjne i zużycie przez utlenianie, o czym świadczyły kratery adhezyjne i obecność tlenków na zużytych powierzchniach. Jednocześnie, pomimo struktury wielofazowej, odporność korozyjna stopowanych warstw była tylko nieznacznie gorsza od odporności stali 316L bez obróbki. Najbardziej korzystną kombinację odporności na zużycie i odporności na korozję otrzymano dla warstwy laserowo stopowanej borem i niklem.

## Wykaz najważniejszych symboli

$F$  – obciążenie [N]  
 $I_{mw}$  – wskaźnik intensywności zużycia masowego [ $\text{mg}/(\text{cm}^2 \text{ h})$ ]  
 $\Delta m$  – ubytek masy [mg]  
 $m_i$  – masa początkowa [mg]  
 $m_f$  – masa końcowa [mg]  
 $S$  – powierzchnia tarcia [ $\text{cm}^2$ ]  
 $t$  – czas tarcia [h]  
 $P$  – moc wiązki laserowej [W]  
 $E_i$  – natężenie promieniowania [ $\text{W}/\text{cm}^2$ ]  
 $O$  – stopień zachodzenia ścieżek laserowych [%]  
 $d$  – średnica wiązki laserowej [mm]  
 $f$  – odległość między osiami sąsiadujących ścieżek [mm]  
 $v_l$  – prędkość skanowania wiązką laserową [m/min]  
 $v_t$  – prędkość obwodowa [m/min]  
 $v_f$  – prędkość posuwu [m/min]  
 $\omega$  – prędkość kątowa [ $\text{rad s}^{-1}$ ]  
 $n$  – prędkość obrotowa [ $\text{min}^{-1}$ ]  
 $D$  – zewnętrzna średnica próbki [m]  
 $t_C$  – grubość powłoki z materiałem stopującym [ $\mu\text{m}$ ]  
 $d_{MZ}$  – średnia głębokość strefy przetopionej [ $\mu\text{m}$ ]  
 $DR$  – stosunek rozcieńczenia  
 $E_{corr}$  – potencjał korozyjny [mV]  
 $I_{corr}$  – gęstość prądu korozyjnego [ $\text{A}/\text{cm}^2$ ]

## **WSTĘP**

Stal austenityczna 316L znana jest z dużej odporności na korozję i utlenianie. Dlatego też materiał ten jest stosowany często tam, gdzie spodziewane jest agresywne środowisko lub wysoka temperatura. Stąd też materiały te znajdują szerokie zastosowanie w różnych gałęziach przemysłu: jak przemysł chemiczny, przetwórstwo żywności, papieru i tekstyliów. Posiada zastosowanie również w budowie reaktorów jądrowych oraz w przemyśle petrochemicznym, a także w medycynie (instrumentarium medyczne).

Jednakże w warunkach znacznych obciążeń mechanicznych materiał ten powinien charakteryzować się odpowiednią odpornością na zużycie przez tarcie (ścierne, czy adhezyjne). Tymczasem stal ta charakteryzuje się niezbyt dużą twardością (ok. 200 HV), a jej utwardzenie na drodze klasycznej obróbki cieplnej (np. hartowania) jest niemożliwe. Pozostaje jedynie obróbka powierzchniowa.

Procesy dyfuzyjnego nasycania pierwiastkami metalicznymi, zwykle stosowane dla stali konstrukcyjnych i narzędziowych, np. nawęglanie, azotowanie, czy borowanie, mogą być stosowane do stali austenitycznych pod pewnymi warunkami. Otóż klasyczna obróbka ciepło-chemiczna jest utrudniona i nie daje pozytywnych efektów, ponieważ stale takie łatwo ulegają pasywacji, podobnie zresztą, jak choćby stopy tytanu. W związku z tym wytworzenie warstw dyfuzyjnych na stalach austenitycznych wymaga zastosowania metod fizycznych, np. procesów prowadzonych w warunkach wyładowania jarzeniowego, podczas których aktywacja powierzchni, a więc jej oczyszczenie z tlenków, odbywa się na drodze rozpylania katodowego. Jednak takie procesy dyfuzyjne są długotrwałe.

W niniejszej pracy, na podstawie analizy stanu zagadnienia, ukierunkowanej na możliwości wytwarzania różnych warstw powierzchniowych na stalach austenitycznych, stwierdzono, że jedną z możliwych metod fizycznych jest laserowe stopowanie. Proces taki stosowano wcześniej, jednak jako materiał stopujący stosowano głównie pierwiastki metaliczne z niewielkim udziałem boru. W literaturze nie znaleziono prac dotyczących stopowania laserowego stali austenitycznych (w tym 316L) wyłącznie borem, a także pierwiastkami metalicznymi ze znacznym udziałem boru (co najmniej 50%). Problemem nie było wytworzenie warstwy borkowej o dużej odporności na zużycie na drodze stopowania laserowego, lecz zapewnienie dodatkowo jej dobrej odporności korozyjnej, która nie byłaby dużo gorsza od odporności stali 316L.

Przyjęto założenie, że proces stopowania laserowego stali austenitycznej borem lub borem i wybranymi pierwiastkami metalicznymi może być znacznie szybszy i bardziej ekologiczny w porównaniu do wszystkich metod borowania dyfuzyjnego, skutkując równocześnie wytworzeniem warstwy powierzchniowej o znacznie większej grubości.

W pracy szczegółowo omówiono sposób otrzymywania warstw stopowanych laserowo metodą przetapiania, ich mikrostrukturę, skład chemiczny i fazowy oraz wybrane właściwości użytkowe, kładąc nacisk na poprawę odporności na zużycie przez tarcie przy zachowaniu odpowiedniej odporności na korozję. Podjęto też próbę wytworzenia warstwy stopowanej zawierającej lubrykant stały w postaci fluorku wapnia ( $\text{CaF}_2$ ). Otrzymane efekty sprawiły, że procesy laserowego stopowania mogą być interesującą alternatywą dla innych metod obróbki powierzchniowej zapewniając jednorodną mikrostrukturę i równomierną grubość wytworzonej warstwy.

## **1. OGÓLNA CHARAKTERYSTYKA STALI NIERDZEWNYCH**

Istnieje bardzo wiele gatunków stali nierdzewnych. Ich różnorodność związana jest ze składem chemicznym, który wpływa w określony sposób na właściwości mechaniczne. Poprzez dobór składu chemicznego można również kontrolować i modyfikować uzyskiwany skład fazowy [1, 2].

Czynnikiem łączącym wszystkie grupy stali nierdzewnych jest odporność korozyjna, odporność na pracę w agresywnym środowisku oraz odporność na wysoką temperaturę. Znaczny wpływ na te właściwości ma odpowiednia zawartość chromu w tych stalach [3].

Chrom jest zazwyczaj głównym składnikiem stali nierdzewnej obok żelaza i węgla [3]. Pierwiastek ten w odpowiednio dużym stężeniu tworzy stale ferrytyczne i martenzytyczne. Dodatek niklu w granicach 8% powoduje powstanie stabilnej struktury austenitu, co daje możliwość otrzymania stali austenitycznej. Stale nierdzewne zawierają również inne dodatki stopowe takie, jak [3-10]:

- Molibden - jest on jednym z najczęściej stosowanych dodatków stopowych, zwiększa odporność korozyjną na korozję wżerową oraz zwiększa odporność na agresywne chlorkowe środowisko,
- Mangan - jest stosowany jako zamiennik niklu, który powoduje również stabilizację austenitu, wpływa on także na poprawę odporności korozyjnej oraz korzystnie wpływa na spawalność stali,
- Miedź - jako pierwiastek cechujący się bardzo dobrymi właściwościami plastycznymi i mechanicznymi, wpływa w taki sam sposób również na poprawę właściwości w stalach nierdzewnych,
- Azot - stosowany jest bardzo często jako pierwiastek zamienny dla niklu, pozwala na wytworzenie stali austenitycznych bezniklowych, stosowanych głównie w medycynie,
- Tytan, niob oraz cyrkon - dodatki te dodawane są w celu przeciwdziałania wystąpienia węglków chromu na granicach ziaren, zapobiegają powstawaniu korozji międzykrystalicznej, wpływają również na poprawę spawalności stali oraz jej właściwości mechanicznych.

Stale nierdzewne można podzielić ze względu na skład fazowy i skład chemiczny. Podział ze względu na dominujący skład fazowy obejmuje stale [7-10]:

- ferrytyczne,
- martenzytyczne,
- martenzytyczne umacniane wydzieleniowo,
- austenityczne,
- ferrytyczno – austenityczne.

Podział ze względu na skład chemiczny jest następujący:

- stale wysokochromowe,
- stale chromowo – niklowe,

- stale chromowo – niklowo – manganowe.

### **1.1 Stale ferrytyczne**

Stale ferrytyczne zawierają co najmniej 13% chromu. Taka zawartość tego pierwiastka wpływa na powstanie na powierzchni warstwy pasywnej chroniącej metal przed korozją. Graniczna rozpuszczalność chromu w stali wynosi 12%. Po przekroczeniu tej granicy w całym obszarze temperaturowym od temperatury pokojowej do temperatury solidus występuje stabilny ferryt. Struktura dwufazowa  $\alpha+\gamma$  może występować w stalach przy dużej zawartości chromu. Zawartość węgla wpływa na przesunięcie zakresu występowania austenitu przy większym stężeniu Cr. Stale, w których występuje mała zawartość węgla, poddawane są wyżarzaniu w temperaturze 680÷1000°C (953÷1273 K), a następnie chłodzi się je w powietrzu lub w wodzie. Węgiel w stalach ferrytycznych podczas wyżarzania może tworzyć węgliki, które po rozpuszczeniu w roztworze stałym sprzyjają powstaniu nowej fazy, t.zn. austenitu, który po szybkim ochłodzeniu zamienia się w martenzyt. Wpływa on bardzo niekorzystnie na właściwości mechaniczne takie, jak spawalność czy plastyczność stali ferrytycznych, powoduje powstawanie pęknięć. W celu zapobiegania powstawaniu węglików chromu w stalach ferrytycznych podczas wyżarzania dodaje się do składu chemicznego tytan, którego zawartość jest pięciokrotnie większa od sumarycznej zawartości węgla i azotu. Tytan wiąże węgiel i tworzy z nim stabilne węgliki do temperatury przekraczającej temperaturę obróbki cieplnej (1150°C, czyli 1423 K). Substytutem stosowanym zamiast tytanu może być również niob lub cyrkon. Innymi stosowanymi pierwiastkami stopowymi w stalach ferrytycznych jest siarka, która wpływa na poprawę skrawalności. Niestety, wpływa ona niekorzystnie na odporność korozyjną [3, 7-10].

### **1.2 Stale martenzytyczne wysokochromowe**

W stalach o zawartości 13÷17 % chromu i znacznej zawartości węgla powstaje struktura jednofazowa  $\gamma$ . Dodatek stopowy w postaci 2% niklu poszerza obszar występowania fazy  $\gamma$ , co umożliwia przeprowadzenie obróbki cieplnej tej stali. Po procesie i chłodzeniu w powietrzu uzyskuje się strukturę martenzytu, a następnie poddaje się ją odpuszczaniu. Stale te cechują się bardzo dobrymi właściwościami mechanicznymi i nieco gorszą odpornością korozyjną w stosunku do stali o strukturze ferrytycznej [3, 7-10].

### **1.3 Stale martenzytyczne umocnione wydzieleniowo**

Skład chemiczny stali martenzytycznych umocnionych wydzieleniowo bogaty jest w dodatki stopowe takie, jak: nikiel, molibden, niob, aluminium lub miedź. Jednocześnie charakteryzują się one małą zawartością węgla (poniżej 0,1%). Po procesie obróbki cieplnej, składającej się z hartowania i odpuszczania, powstają fazy międzymetaliczne (np.  $Ni_3Mo$ ,  $NiAl_2$ ) umacniające wydzieleniowo tę stal, w przeciwieństwie do klasycznych stali, w których rolę tę pełnią węgliki. Dla stali zawierających znaczną ilość niklu (ok. 7%) zalecane jest wymrażanie w celu całkowitej przemiany austenitu w martenzyt niskowęglowy, cechujący się małą

twierdzością. Podczas odpuszczania następuje wydzielenie się faz międzymetalicznych oraz węglików z martenzytu, co nadaje stali wytrzymałość nawet do 1500 MPa [8, 9].

#### **1.4 Stale austenityczne chromowo – niklowe**

Stale o zawartości 18% chromu i przynajmniej 8% niklu charakteryzują się tworzeniem struktury jednofazowej, składającej się z fazy  $\gamma$ , czyli austenitu. Dzięki takiemu stosunkowi głównych pierwiastków możliwe jest występowanie stabilnego austenitu w całym zakresie temperatury od temperatury pokojowej do temperatury solidus. Stale, posiadające strukturę austenityczną, wykazują zwiększoną odporność korozyjną oraz dobre właściwości mechaniczne. W porównaniu do stali ferrytycznych, stale austenityczne nie wykazują rozrostu ziaren [7, 8].

Stale austenityczne krzepną w układzie krystalograficznym A1. Metale i stopy posiadające taką sieć cechuje bardzo duża plastyczność oraz brak temperatury przejścia w stan kruchy. Właściwości te umożliwiają przeprowadzanie obróbki plastycznej na zimno stali o strukturze austenitycznej. Jednym z głównych problemów podczas obróbki stali austenitycznej może być wydzielenie się węglików  $M_{23}C_6$ , najczęściej węglików  $(Fe,Cr)_{23}C_6$ . Spowodowane jest to spadkiem granicznej rozpuszczalności węgla do 0,04% w temperaturze pokojowej [9, 11].

Stal austenityczna, nie wykazująca obecności w swej strukturze węglików chromu, najczęściej poddawana jest wyżarzaniu w temperaturze 1100°C (1373 K) i studzona w wodzie. Duża szybkość chłodzenia uniemożliwia wydzielenia się wtórnie węglików chromu.

Podczas procesu łączenia metali (spawania) lub pracy ciągłej w temperaturze powyżej 500°C (773 K) może nastąpić wtórne wydzielenie węglików chromu na granicach ziaren. Spowodowane jest to szybkością dyfuzji, jaką wykazują chrom i węgiel w temperaturze 500°C (773 K). Mianowicie, węgiel charakteryzuje się większą szybkością dyfuzji, niż chrom. Wskutek tego węgiel tworzący węgliki pochodzi z całego obszaru ziarna, a chrom tylko z obszarów przygranicznych, gdzie dochodzi do obniżenia zawartości chromu poniżej minimalnej zawartości 12% gwarantującej odporność korozyjną. Proces ten nosi nazwę dechromizacji obszarów znajdujących się najbliżej granic ziaren austenitu. Zjawisko to wpływa w bardzo dużym stopniu za zwiększenie wrażliwości stali austenitycznej na korozję międzykrystaliczną. Skutecznym sposobem zapobiegania wydzieleniu się węglików chromu jest wyższa temperatura obróbki (650°C, czyli 923 K). Wykazano, że chrom w tej temperaturze odznacza się większą szybkością dyfuzji. Pozostałe metody przeciwdziałania wydzieleniu się węglików chromu na granicach ziaren są następujące [7-10]:

- przeprowadzenie ponownej obróbki cieplnej w postaci przesycania, niestety możliwe jest to jedynie dla małych i drobnych elementów,

- obniżenie stężenia węgla w stalach do 0,03, w niektórych gatunkach dopuszcza się stężenie węgla nie większe niż 0,07%, lecz wymaga to zastosowania specjalistycznych metod metalurgicznych,
- zastosowanie dodatków stopowych w postaci tytanu lub niobu, które skutecznie wpływają na ograniczenie wydzielenia się węglików chromu. Pierwiastki te łączą się z całym węglem, tworząc węgliki trudno topliwe o wzorze stechiometrycznym MC. Stężenie tytanu powinno osiągnąć czterokrotną zawartość węgla, a niobu ośmiokrotną zawartość węgla. Tytan stosowany jako dodatek stopowy na elementy spawane ze stali austenitycznej może się całkowicie utleniać w strefie wpływu ciepła oraz pogarsza odporność korozyjną w obszarze przyspoinowym. Niob wykazuje dobre właściwości powinowactwa do węgla oraz nie ulega utlenianiu podczas spawania. Niestety zastosowanie tego pierwiastka znacznie zwiększa koszt wytworzonej stali austenitycznej.

Innymi pierwiastkami stopowymi występującymi często w stalach austenitycznych są [1, 3, 4]:

- Molibden - stosowany w ilości od 1 do 3% powoduje znaczny wzrost odporności na działanie kwasu octowego i siarkowego, pierwiastek ten wpływa również na zwiększenie odporności na korozję wżerową w atmosferze jonów chlorkowych,
- Krzem - stosowany w ilości od 2 do 3% wpływa na poprawę odporności korozyjnej stali austenitycznej poddanej oddziaływaniu rozcieńzonego kwasu siarkowego oraz kwasu solnego, dodatkowo zwiększa on również żaroodporność stali austenitycznej,
- Miedź - stosowana w ilości ok. 3% skutecznie wpływa na zwiększenie odporności stali austenitycznej na korozję naprężeniową wywołaną obróbką plastyczną na zimno.

### **1.5 Stale austenityczne chromowo – niklowo – manganowe**

Pierwiastkiem stopowym stosowanym jako zamiennik niklu jest mangan. Powoduje on stabilizację austenitu. Zastosowanie dodatkowo 0,1÷0,3% azotu również stabilizuje i rozdrabnia ziarno w stalach o strukturze austenitycznej. Niestety, wpływa to nieznacznie na pogorszenie odporności korozyjnej stali. Stale chromowo-niklowo-molibdenowe wykazują odporność na kwasy mlekowe, octowe oraz inne rodzaje kwasów znajdujące się w produktach spożywczych. Dlatego też materiał ten ma szerokie zastosowanie w przemyśle spożywczym oraz na elementy maszyny przetwórczych [9].

### **1.6 Stale ferrytyczno – austenityczne**

Stale ferrytyczno-austenityczne są stalami dwufazowymi. Wpływ na ich skład fazowy ma skład chemiczny, a mianowicie zwiększona zawartość chromu oraz innych pierwiastków ferrytotwórczych w stosunku do ograniczonej zawartości niklu oraz innych pierwiastków powodujących stabilizację austenitu w temperaturze pokojowej. Zawartość chromu wynosi 22÷27%, a zawartości niklu 4÷7%, co bezpośrednio przekłada się na stosunek udziału austenitu w stali od 40 do 60%.

Występowanie dwóch faz zwiększa odporność na działanie korozji naprężeniowej i poprawia właściwości mechaniczne [8-10, 12].

### **1.7 Stal 316L**

Stal 316L to austenityczna stal chromowo-niklowo-molibdenowa o bardzo małej zawartości węgla (do 0,03%). Posiada ona odporność na korozję podobną do stali 316. Z uwagi na małą zawartość węgla, posiada dużą odporność na tworzenie szkodliwych węglików chromu, które powodują korozję międzykrystaliczną. Zawartość molibdenu powoduje zwiększenie odporności na korozję wżerową i sprawia, że stop ten jest odpowiedni do zastosowań, gdzie panuje agresywne środowisko pracy. Stal 316L jest szeroko stosowana w wielu gałęziach przemysłu takich, jak przemysł chemiczny, przetwórstwo żywności, papieru i tekstyliów. Posiada zastosowanie również w budowie reaktorów jądrowych oraz w przemyśle petrochemicznym [1].

#### **1.7.1 Skład chemiczny stali 316L**

Skład chemiczny stali 316L został przedstawiony w tablicy 1. Głównymi składnikami stali austenitycznej 316L jest Fe, Cr, Ni i Mo. Stal zawiera obniżoną zawartość węgla w porównaniu do stali 316.

W stalach nierdzewnych i kwasoodpornych występowanie węgla powyżej 0,03 % stwarza podatność tych stali na korozję międzykrystaliczną. Dodatek minimum 8% niklu w stali o stężeniu 18% chromu zapewnia stalom odpornym na korozję trwałą strukturę austenityczną. Im większa zawartość dodatków stopowych takich, jak chrom i molibden, tym większa odporność na korozję. Chrom to dodatek silnie ferrytotwórczy – zawęża on zakres austenitu. W żelazie  $\alpha$ , rozpuszcza się do 12 %, w żelazie  $\gamma$  nieograniczenie. Z żelazem tworzy kruchą fazę. Ma większe powinowactwo do węgla niż żelazo, rozpuszcza się w cementycie a przy większych zawartościach tworzy węgliki  $M_{23}C_6$  i  $M_7C_3$ . Molibden jest to dodatek silnie austenitotwórczy – rozszerza on zakres występowania austenitu. Jego rozpuszczalność w żelazie  $\alpha$  jest nieograniczona. Ma większe od żelaza powinowactwo do węgla i siarki, gromadzi się w cementycie  $Fe_3C$ , węglkach  $M_{23}C_6$  i  $M_7C_3$ . W stalach austenitycznych może częściowo zastąpić nikiel. Nikiel natomiast podobnie jak mangan jest silnie austenitotwórczy – rozszerza zakres występowania austenitu. Jego rozpuszczalność w żelazie  $\alpha$  nieograniczona, w żelazie  $\gamma$  ograniczona. W stalach nie tworzy węglików, lecz rozpuszcza się w austenicie i ferrycie, zwiększając jego twardość i udarność, również w obniżonych temperaturach.

Tablica 1. Skład chemiczny stali 316L [%wag]

<b>Materiał</b>	<b>C</b>	<b>Cr</b>	<b>Ni</b>	<b>Mo</b>	<b>Mn</b>	<b>Si</b>	<b>Fe</b>
<b>316L</b>	0.023	17.45	12.92	2.88	0.56	0.45	reszta



### 1.7.2 Właściwości fizyczne i mechaniczne stali 316L

Podstawowe właściwości fizyczne stali 316L przedstawiono w tablicy 2, a jej właściwości mechaniczne – w tablicy 3.

Stal 316L cechuje się bardzo dobrą odpornością korozyjną. Niestety, jednocześnie ma dość małą twardość (ok. 200 HB). Mała twardość i brak możliwości istotnego jej zwiększenia w efekcie obróbki cieplnej powoduje bardzo szybką utratę masy podczas ścierania. Stal austenityczna posiada również mniejszą wytrzymałość na rozciąganie  $R_m$  w porównaniu do powszechnie stosowanej średniowęglowej stali C45 ( $R_m=560\div 850$  MPa).

Tablica 2. Właściwości fizyczne stali 316L [13]

Właściwości fizyczne		
Własność	Wymiar	Wartość
Gęstość, $\rho$	$g\cdot cm^{-3}$	7,9
Ciepło właściwe, $c_{p20^\circ C}$	$J\cdot kg^{-1}\cdot K^{-1}$	500
Współczynnik przewodzenia ciepła, $\lambda$	$W\cdot m^{-1}\cdot K^{-1}$	14,65
Współczynnik rozszerzalności liniowej, $\alpha_{20-100^\circ C}$	$K^{-1}$	$16,5\cdot 10^{-6}$

Tablica 3. Właściwości mechaniczne stali 316L [13]

Właściwość	Właściwości mechaniczne	
	Wymiar	Wartość
Wytrzymałość na rozciąganie, $R_m$	MPa	$\geq 440$
Granica plastyczności, $R_{p0,2}$	MPa	$\geq 195$
Wydłużenie, A	%	$\geq 40$
Twardość, HB	HB	116 $\div$ 207

### 1.7.3 Obróbka plastyczna i obróbka cieplna stali 316L

Stal austenityczna 316L może być poddawana obróbce cieplnej w postaci przesycania w temperaturze  $1020\div 1120^\circ C$  ( $1293\div 1393$  K), wskutek czego powstają poligonalne ziarna austenitu z wykształconymi bliźniakami i ewentualnym występowaniem węglików, azotków, czy węglikoazotków. Obróbka plastyczna może być przeprowadzana za pomocą kucia w zakresie temperatury  $1150\div 900^\circ C$  ( $1423\div 1173$  K) oraz walcowania w zakresie temperatury  $1105\div 900^\circ C$  ( $1378\div 1173$  K). Warunki obróbki plastycznej i cieplnej przedstawiono w tablicy 4.

Tablica 4. Obróbka plastyczna i cieplna stali 316L [13]

<b>Warunki procesów technologicznych obróbki plastycznej i cieplnej</b>			
Operacja	Temperatura [°C]	Operacja	Temperatura [°C]
<b>Kucie</b>	1150÷900	<b>Hartowanie</b>	-
<b>Walcowanie</b>	1105÷900	<b>Odpuszczanie</b>	-
<b>Wyżarzanie</b>	-	<b>Przesycanie</b>	1020÷1120

#### **1.7.4 Obróbka skrawaniem stali 316L**

Austenityczna stal chromowo-niklowo-molibdenowa podczas procesu obróbki skrawaniem wymaga zastosowania narzędzi cechujących się większą twardością i udarnościami, niż narzędzia stosowane do obróbki stali węglowych. Parametry gwarantujące najlepszą jakość obróbki to duże posuwy i mała prędkość obrotowa wrzeciona. Podczas skrawania, na skutek dużych nacisków, w wierzchniej warstwie materiału obrabianego następują zmiany kształtu i położenia kryształów, co może powodować poważne zmiany strukturalne. W obszarze skrawania powstają odkształcenia plastyczne, których rezultatem jest zgniot [1, 2, 6-10]. Zaleca się również stosowanie płynu chłodzącego ze względu na wydzielanie się ciepła w miejscu styku ostrza z materiałem obrabianym.

#### **1.7.5 Spawalność stali 316L**

Stal 316L można łatwo łączyć poprzez lutowanie lutem miękkim i lutem srebrnym. Wykazuje ona dobrą spawalność. Należy unikać nadmiernego nagrzania stali podczas spawania i zgrzewania, producenci zalecają stosowanie przerw umożliwiających wystudzenie elementu poniżej temperatury 100°C (373 K). Istnieje możliwość spawania stali 316L bez konieczności wykorzystywania ściągów zakosowych. Materiałami eksploatacyjnymi zalecanymi do spawania są elektrody, które dostarczają niewielką ilość ferrytu do metalu spoiny.

#### **1.7.6 Odporność korozyjna stali 316L**

Stal 316L charakteryzuje się doskonałą odpornością na korozyjne działanie siarczanów, chlorków, fosforanów i innych soli. Wykazuje również większą odporność na działanie wody morskiej, kwasu siarkowego, fosforowego i kwasu octowego, niż inne gatunki chromowo-niklowe. 316L jest mniej podatna na atak w częściach maszyn i urządzeń gdzie występują opary kwasu octowego lub roztwory chloru, bromu lub jodku. Posiada doskonałą odporność na kwasy tłuszczowe w wysokich temperaturach.

#### **1.7.7 Odporność na utlenianie stali 316L**

Stal 316L posiada doskonałą odporność na utlenianie i ma mały stopień utraty masy na zgorzelinę podczas pracy ciągłej w atmosferze powietrza w temperaturze do 927°C (1200 K), a w przypadku pracy nieciągłej do 816°C (1089 K) [1].

### **1.7.8 Zastosowanie stali 316L**

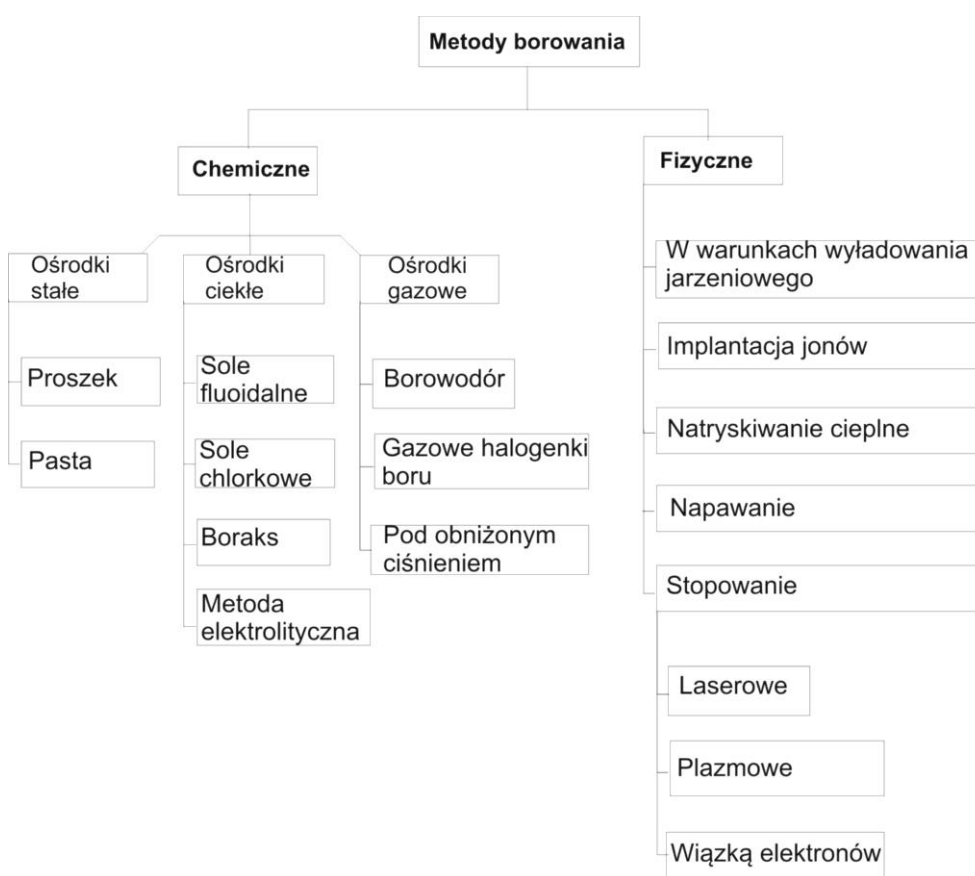
Austenityczna stal chromowo-niklowo-molibdenowa 316L ma bardzo szerokie zastosowanie w różnych gałęziach przemysłu. Stosowana jest zwłaszcza:

- w urządzeniach dla przemysłu farmaceutycznego, wytwarzającego włókna syntetyczne, pulpy, papieru oraz w przemyśle włókienniczym,
- jako materiał zbiorników i rurociągów zbiornikowców chemicznych,
- w produkcji, składowaniu i transporcie chemikaliów, żywności i napojów,
- jako materiał na zbiorniki ciśnieniowe,
- jako materiał na sprzęt kriogeniczny;
- jako materiał na meble ze stali oraz okładziny architektoniczne, drzwi, okna i okucia.

## 2. CHARAKTERYSTYKA PROCESU BOROWANIA

### 2.1 Klasyfikacja metod borowania

Bor znajduje szerokie zastosowanie jako materiał stopujący. W literaturze istnieje bardzo duża ilość publikacji poświęconych tej tematyce. Główny podział metod wytwarzania warstw borowanych uwzględnia sposób pozyskiwania wolnych, aktywnych atomów boru. Rozróżniamy zatem chemiczne i fizyczne metody borowania. Chemiczne metody borowania możemy podzielić na borowanie w ośrodkach stałych (w proszku lub w paście), ciekłych (w solach fluorkowych, chlorkowych, w boraksie oraz metody elektrolityczne) i gazowych (w borowodórach, w gazowych halogenkach boru, pod obniżonym ciśnieniem). Wśród metod fizycznych najważniejsze to: borowanie w warunkach wyładowania jarzeniowego, implantacja jonów, stopowanie (laserowe, plazmowe, wiązką elektronów) oraz natryskiwanie cieplne i napawanie. Klasyfikację metod borowania przedstawiono na rysunku 1. Jej podstawą był podział zaprezentowany w pracy [14]. Ważne czynniki uwzględniane przy klasyfikacji to: najistotniejsze zastosowane parametry obróbki, np.: ośrodek boronośny, aktywatory i wypełniacze stosowane w procesie, temperatura oraz czas procesu, ilość przepływającego i wykorzystanego gazu borującego, jak również napięcie czy natężenie prądu elektrycznego [14-18].



Rys.1. Klasyfikacja metod borowania

## **2.2 Najczęściej stosowane metody borowania**

Metody chemiczne realizowane są w podwyższonej temperaturze, w której zachodzą reakcje chemiczne będące źródłem wolnych atomów boru i możliwa jest stosunkowo szybka dyfuzja boru w materiale podłoża. W związku z powyższym metody te prowadzą do wytworzenia dyfuzyjnych warstw borowanych i realizowane są na drodze obróbki cieplno-chemicznej. Do metod takich zaliczamy m.in.:

- Borowanie w ośrodkach stałych metodą proszkową [14, 19, 20]

Proces borowania ośrodkach stałych metodą proszkową przeprowadza się zazwyczaj w szczelnie zamkniętej retorcie, w której przez zastosowanie materiałów boronośnych, w szczególności boru amorficznego, żelazoboru lub węgla boru ( $B_4C$ ). Aktywatory stosowane w tej metodzie to  $KBF_4$ ,  $NH_4J$ ,  $NH_4Cl$ , natomiast jako wypełniacze (substancja obojętna, nie wpływająca na grubość warstwy borowanej) najczęściej stosowana jest sadza lub tlenek glinu. Temperatura procesu mieści się w zakresie  $900\div 1050^\circ C$  ( $1173\div 1323$  K), a czas wynosi zwykle  $4\div 12$  h.

- Borowanie w ośrodkach stałych z wykorzystaniem aktywnej pasty borującej [14, 21, 22]

Proces borowania z zastosowaniem aktywnej pasty borującej polega na nałożeniu pasty na materiał stopowany. Pasta zawiera materiał boronośny oraz aktywator. Ze względu na przebieg procesu pastę borującą pokrywa się dodatkowo pastą ochronną zapobiegającą utlenianiu. Proces przeprowadza się zwykle w temperaturze  $850\div 900^\circ C$  ( $1123\div 1173$  K) oraz w czasie kilku godzin.

- Borowanie w ośrodkach ciekłych metodą kąpielową [14, 23, 24]

Metoda borowania w ośrodkach ciekłych polega za zanurzeniu materiału obrabianego w kąpielach borujących, najczęściej są to sole chlorkowe, fluorkowe lub węglanowe [23] lub boraks ( $Na_2B_4O_7$ ) [24] wraz z materiałem boronośnym w postaci  $B_4C$ ,  $B_2O_3$  lub amorficznego boru. Temperatura procesu wynosi  $950\div 1050^\circ C$  ( $1223\div 1323$  K), a czas od 3 do 5 godzin.

- Borowanie w ośrodkach ciekłych metodą elektrolityczną [14, 25, 26]

Skład kąpieli to zazwyczaj boraks z chlorkiem sodu [25] lub węglanem sodu [26] Zastosowanym materiałem boronośnym jest boraks. Borowanie elektrolityczne wykonywane jest przy zastosowaniu napięcia  $2\div 4$  V, w skutek czego dochodzi do elektrolizy. Temperatura procesu wynosi  $880\div 980^\circ C$  ( $1153\div 1253$  K), a przeprowadza się go w czasie znacznie krótszym w porównaniu do innych metod cieplno-chemicznych (zwykle czas nie przekracza 3 godzin).

- Borowanie w ośrodkach gazowych [17, 18, 27-29]

Podczas borowania gazowego ośrodkiem boronośnym jest gaz. W literaturze można znaleźć publikacje opisujące stosowanie gazowych halogenków boru takich, jak: trójchlorek boru ( $\text{BCl}_3$ ) [17, 18, 27-29], trójbromek boru ( $\text{BBr}_3$ ), trójfluorek boru ( $\text{BF}_3$ ) [17], a także dwuboranu ( $\text{B}_2\text{H}_6$ ). Jako gaz nośny stosowany był wodór ( $\text{H}_2$ ) [17, 18, 27] lub mieszanina wodoru z azotem ( $\text{H}_2+\text{N}_2$ ) [28, 29], czy argonem ( $\text{H}_2+\text{Ar}$ ) [17]. Temperatura procesu wynosi zwykle  $800\div 950^\circ\text{C}$  ( $1073\div 1203\text{ K}$ ), a czas od 2 do 6 godzin.

Podczas borowania metodami fizycznymi wolne atomy, bądź jony boru dostarczane są wskutek działania czynników fizycznych, zwiększających energię dyfundujących atomów i przyspieszających nasycanie materiału borem [14]. Do fizycznych metod borowania zaliczamy m.in.:

- Borowanie w warunkach wyładowania jarzeniowego [30-33]

Metoda borowania w warunkach wyładowania jarzeniowego przeprowadzana jest przy zastosowaniu obniżonego ciśnienia. Gaz podczas procesu wykazuje bardzo duży stopień zjonizowania. Najczęściej stosowanymi gazami boronośnymi są:  $\text{B}_2\text{H}_6$  oraz  $\text{BCl}_3$ . Uzyskanie dodatnich jonów atomów lub cząstek przy zastosowaniu niskiego ciśnienia od 3 do 13 hPa jest możliwe ze względu na wysokie napięcie (ok. 1,6 kV). Główną zaletą procesu borowania w warunkach wyładowania jarzeniowego jest jej zdecydowanie krótszy czas w porównaniu do typowej obróbki cieplno-chemicznej i obniżona temperatura procesu, która zwykle mieści się w zakresie  $750\div 900^\circ\text{C}$  ( $1023\div 1173\text{ K}$ ).

- Laserowe stopowanie borem (borowanie laserowe) [34-37]

Laserowe stopowanie borem, zwane także często borowaniem laserowym, należy do wysokoenergetycznych metod borowania. Polega na jednoczesnym topieniu materiału stopującego, zawierającego bor, z materiałem stopowanym w jeziorku ciekłego metalu. Główne materiały stopujące to proszki boru amorficznego lub węgla boru. Metoda prowadzi do otrzymywania warstw kompozytowych, w których twarde borki metali występują zwykle w osnowie bardziej miękkiej fazy metalicznej pochodzącej z materiału stopowanego. W przypadku stali, wskutek szybkiego odprowadzania ciepła osnowa ta może podlegać procesowi hartowania, co skutkuje pojawieniem się martenzytu [34, 35].

### **2.3 Materiały poddawane borowaniu**

Wraz z rozwojem przemysłu rośnie liczba stosowanych materiałów konstrukcyjnych. Pragnąc przedłużyć trwałość części maszyn i urządzeń, zaczęto stosować obróbkę powierzchniową, w tym także proces borowania. Jeszcze kilkanaście lat temu głównym materiałem poddawany borowaniu były stopy żelaza (stale, staliwa, żeliwa). Dzisiaj proces borowania prowadzi się powszechnie

także w odniesieniu do metali nieżelaznych i ich stopów. Materiały borowane to m.in:

- ✓ stopy żelaza w zastosowaniach przemysłowych [14-22, 24-32, 35, 38-40],
- ✓ nikiel i jego stopy w zastosowaniach przemysłu naftowego oraz lotniczego (konstrukcja turbin) [33, 36, 41-45],
- ✓ molibden w zastosowaniach przemysłowych [23, 46],
- ✓ kobalt i jego stopy w zastosowaniach przemysłowych [47, 48],
- ✓ krzem (optoelektronika) [49],
- ✓ wanad - specjalne zastosowanie w elementach reaktorów jądrowych [50],
- ✓ tytan i jego stopy (m.in. zastosowania biomedyczne) [37, 51],
- ✓ węgliki spiekane na osnowie kobaltowej do obróbki skrawaniem [52].

## **2.4 Zalety i wady warstw borowanych**

Proces borowania wpływa korzystnie na szereg właściwości materiałów. Powstałe warstwy posiadają takie zalety, jak [14-52]:

- ✓ duża twardość borków metali (borki żelaza 1400÷2000 HV, borki niklu 1200÷1300 HV, borki chromu 1500÷3100 HV, borki molibdenu 1600÷2000 HV, borki kobaltu 1900÷3000 HV, borki wanadu do 3700 HV),
- ✓ zachowanie dość dużej twardości borków w podwyższonej temperaturze,
- ✓ duża odporność na zużycie przez tarcie,
- ✓ korzystny rozkład profilu naprężeń występujących po procesie,
- ✓ duża żaroodporność i żarowytrzymałość,
- ✓ dobra odporność na korozję w roztworach kwaśnych i zasadowych,
- ✓ duża odporność na oddziaływanie metali i ich stopów w stanie ciekłym.

Do najważniejszych wad warstw borowanych należy zaliczyć [14, 17, 18]:

- dużą kruchość otrzymanych warstw spowodowaną dużą twardością borków metali, wskutek czego często można zaobserwować w mikrostrukturze mikropęknięcia, wyłamania i wyłupania,
- stosunkowo duży spadek twardości na granicy warstwa borowana – materiał podłoża,
- mniejszą wytrzymałość zmęczeniową w porównaniu do warstw nawęglanych, czy azotowanych.

Procesy borowania, realizowane metodami chemicznymi oraz przy pomocy niektórych metod fizycznych, trudno zaliczyć do procesów ekologicznych z uwagi na konieczność utylizacji zużytych proszków, czy kąpeli, a także stosowanie toksycznych często gazów i konieczność ich neutralizacji. Niektóre z procesów borowania, jak np. borowanie proszkowe, czy borowanie w ośrodkach ciekłych, są trudne do zautomatyzowania. Czasami jest problem z powtarzalnością efektów borowania w wyniku braku możliwości kontroli aktywności boru i utrzymania tej aktywności na stałym poziomie.

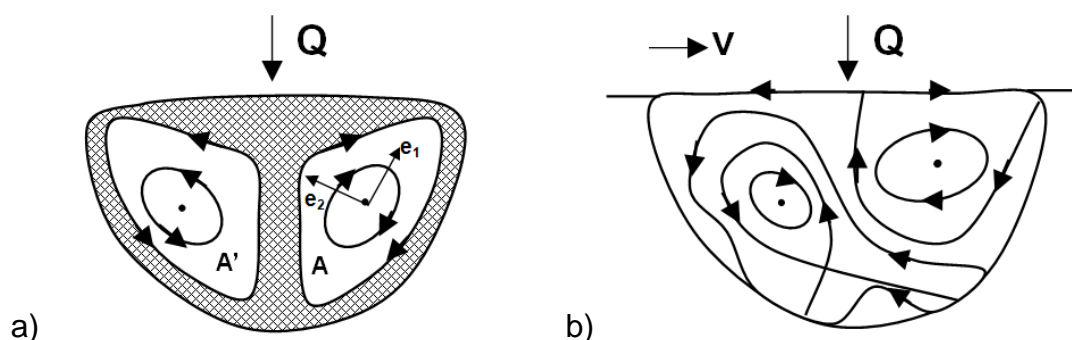
### 3. CHARAKTERYSTYKA PROCESU STOPOWANIA LASEROWEGO

Coraz większą rolę w obróbce powierzchniowej odgrywają procesy stopowania. Polegają one na celowym wprowadzaniu do warstwy wierzchniej materiału stopującego, którym może być pierwiastek lub związek chemiczny [34-37, 51, 53-57].

Podczas procesu stopowania laserowego do jeziora ciekłego materiału rodzimego wprowadzany jest materiał stopujący. Materiał stopujący i stopowany mieszają się ze sobą i krzepną. Powstała warstwa powierzchniowa ma zwykle charakter kompozytowy i cechuje się odmiennymi właściwościami, składem chemicznym oraz fazowym od materiału podłoża (materiału stopowanego), jak i materiału stopującego [34-37, 51, 53-57].

Proces stopowania laserowego można podzielić na kilka etapów. Pierwszym z nich jest etap absorpcji promieniowania laserowego. Polega on na pochłonięciu ciepła pochodzącego z wiązki laserowej, wskutek czego dochodzi do stopienia warstwy wierzchniej. Istotną rolę w kształtowaniu składu chemicznego i fazowego oraz mikrostruktury ma konwekcja ciepła i transportu masy wewnątrz jeziora ciekłego metalu. Bardzo ważnym aspektem jest również rozkład temperatury wewnątrz jeziora i prędkość jego chłodzenia, definiująca końcową budowę warstwy stopowanej - kształt dendrytów oraz ich wielkość [34, 54].

Podczas stopowania laserowego występuje ruch cieczy od środka obszaru, na który oddziałuje wiązka laserowa, gdzie jest najwyższa temperatura, do brzegów przetopienia o niższej temperaturze. Dochodzi wówczas do obniżenia lustra cieczy w centrum ścieżki laserowej. Ruch wirowy masy następuje w kierunku pokazanym na rysunku 2. Gdy wiązka laserowa przestaje działać na materiał, wówczas następuje krzepnięcie ciekłego jeziora, natomiast materiał w jego bezpośrednim sąsiedztwie może ulegać samohartowaniu, jak to stwierdzono w przypadku stopów żelaza [34, 54, 56].



Rys. 2. Schemat ruchów konwekcyjnych w jeziorze laserowym: a) w przekroju prostopadłym do kierunku ruchu wiązki; b) w przekroju równoległym do kierunku ruchu wiązki; Q – wiązka laserowa, v – kierunek ruchu wiązki, A i A' – punkty, gdzie szybkość przepływu materiału spada do zera,  $e_1$  i  $e_2$  – osie eliptycznego układu współrzędnych [34, 54]



Proces obróbki powierzchniowej z wykorzystaniem lasera jest dość precyzyjnym procesem. Wiązka lasera ma zwykle bardzo małą średnicę i dużą moc, co wpływa na możliwość przeprowadzenia obróbki na bardzo małym obszarze. Gęstość mocy na jednostkę powierzchni jest na tyle duża, że doprowadza do nadtopienia materiału stopującego i stopowanego w niewielkim obszarze. Gradient temperatur występujących pomiędzy obszarem obrabianym wiązką laserową a stałą stosowaną jako materiał podłoża (stopowany) jest na tyle duża, że uzyskiwana prędkość chłodzenia może być większa od prędkości krytycznej chłodzenia ( $V_k$ ). W rezultacie możliwe jest otrzymywanie warstw o metastabilnym składzie fazowym.

Pierwiastki lub związki chemiczne najczęściej stosowane jako materiały stopujące możemy podzielić na [34,54]:

- I. Niemetale (C,B,N,Si), które najczęstsze zastosowanie mają w procesach laserowego nawęglania, borowania, azotowania czy krzemowania,
- II. Metale (Co, Cr, Mn, Nb, Ni, Mo, W, Ta, V) lub ich stopy,
- III. Gazy techniczne (np. azot, acetylen),
- IV. Związki pierwiastków cechujących się wysoką temperaturą topnienia, (np. węgliki Nb, Ta, Ti, V, W), stopy tych pierwiastków, nadstopy i stellyty. Ze względu na bardzo wysoką temperaturę topnienia tych materiałów są one implementowane za pomocą past i natryskiwania cieplnego.

Za szeroką komercjalizacją stosowania metody stopowania laserowego przemawiają również korzyści technologiczne i ekonomiczne. Główne korzyści technologiczne to [34]:

- ✓ Lokalny charakter nagrzewania - mniejsze ryzyko wystąpienia odkształceń termicznych,
- ✓ Wytworzenie materiału kompozytowego posiadającego warstwę wierzchnią o szczególnych właściwościach np. zwiększoną odporność korozyjną czy zwiększoną odporność na zużycie przez tarcie przy zachowaniu rdzenia z materiału rodzimego,
- ✓ Prędkość chłodzenia jeziora ciekłego metalu większa od krytycznej stwarza możliwość uzyskania drobnokrystalicznej struktury stopów żelaza na bazie faz metastabilnych i przesyconych roztworów stałych,
- ✓ Możliwość modyfikacji właściwości fizycznych warstwy wierzchniej, np. wytworzenia na materiale nieprzewodzącym warstwy przewodzącej prąd elektryczny,
- ✓ Możliwość poddawania stopowaniu laserowemu wybranych fragmentów obrabianej powierzchni,
- ✓ Możliwość łatwej automatyzacji i integracji procesu z liniami produkcyjnymi.

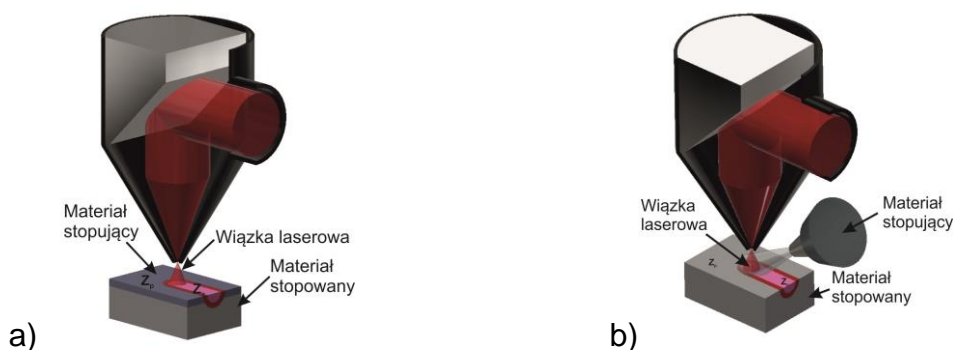
Główne korzyści ekonomiczne to:

- ✓ Możliwość zastąpienia długich procesów nasycania dyfuzyjnego stosunkowo szybkim i precyzyjnym procesem laserowego stopowania,
- ✓ Proces laserowego stopowania jest ekologiczny, energo- i materiałoszczędny.

### 3.1 Metody stopowania laserowego

Wyróżniamy dwie metody stopowania laserowego: przetapianie i wtapianie. Schematy obu metod przedstawiono na rysunku 3 [34, 54, 55].

**Przetapianie** (Rys. 3a) to proces dwustopniowy, w którym następuje przetopienie podłoża i uprzednio naniesionego na nie materiału stopującego. Pierwszy etap polega na zaimplementowaniu materiału stopującego na powierzchni obrabianej części. Materiał stopujący jest stosowany najczęściej w postaci proszku, cienkiej folii, pasty lub innej powłoki, np. natryskiwanej cieplnie. Grubość nałożonej powłoki może wynosić od kilku mikrometrów do kilku dziesiątych milimetra. Istnieje szereg metod stosowanych do nakładania materiału stopującego od natryskiwania i napawania przez naklejanie do malowania włącznie. Drugi etap polega na przetopieniu wiązką lasera materiału stopującego i materiału stopowanego. Materiały te mieszają się ze sobą, wskutek czego następuje rozpuszczenie materiału stopującego w całej objętości jeziora ciekłego metalu.



Rys. 3. Schemat stopowania laserowego metodami: a) przetapiania, b) wtapiania [34, 54, 55]

**Wtapianie** (Rys. 3b) to z kolei proces jednostopniowy, w którym w obszar działania wiązki laserowej i utworzone jezioro przetopionego materiału podłoża wprowadza się materiał stopujący w postaci proszku za pomocą gazu obojętnego. Cząstki proszku zostają zwykle całkowicie przetopione z materiałem stopowanym podczas wprowadzania ich w obszar nagrzewania wiązką laserową.

### 3.2 Laserowe stopowanie borem

Zastosowanie lasera jako źródła mocy podczas obróbki powierzchniowej materiału wpłynęło w znaczny sposób na rozwój inżynierii powierzchni. Pojawiły się nowe możliwości implementowania i wzbogacania warstw wierzchnich metalami, niemetalami oraz ich stopami.

Laserowe stopowanie borem, zwane także borowaniem laserowym, polega na jednoczesnym topieniu i mieszaniu materiału stopującego zawierającego bor i stopowanego (podłoża). Podczas procesu powstaje strefa przetopiona o głębokości przekraczającej znacznie grubość warstw borowanych dyfuzyjnie. Proces skutkuje zwykle wytworzeniem kompozytowej warstwy powierzchniowej zawierającej borki metali w metalicznej osnowie przy zastosowaniu wiązki lasera o dużej mocy.

Najczęściej stosowanymi materiałami stopującymi do laserowego stopowania borem są:

- proszek boru amorficznego oraz pasty na bazie tego proszku,
- proszki związków zawierających bor, np. boraksu  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ , tlenku boru  $\text{B}_2\text{O}_3$ , węgliku boru  $\text{B}_4\text{C}$ , azotku boru BN, bądź pasty na bazie tych proszków,
- proszki borków metali, np. CrB,  $\text{VB}_2$ ,  $\text{TaB}_2$ , bądź pasty na bazie tych proszków.

W literaturze reprezentowane są obie metody, t.j. przetapianie i wtapianie, w odniesieniu do laserowego stopowania borem. W zakresie wtapiania stosowano stopowanie naborowanym proszkiem żelaza lub stali [58], a także stopowanie stali borkami CrB i  $\text{VB}_2$  lub węglikiem boru  $\text{B}_4\text{C}$  w postaci proszku wdmuchiwanego wraz z gazem osłaniającym do kąpielii metalowej [59]. Proces przetapiania realizowano jako stopowanie przy pomocy pasty z amorficznym borem lub mieszanin zawierających bor [35-37, 60] lub stopowanie przy zastosowaniu proszku boru lub mieszanin zawierających bor [61].

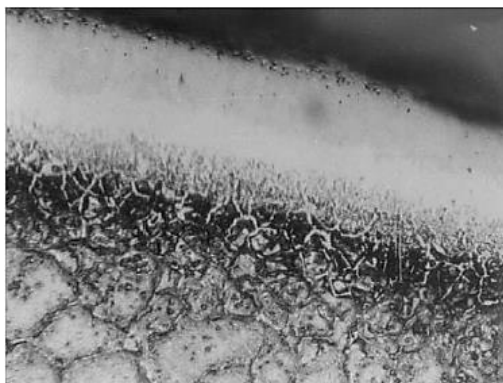
## 4. METODY OBRÓBKI POWIERZCHNIOWEJ STALI 316L

### 4.1 Metody obróbki cieplno-chemicznej

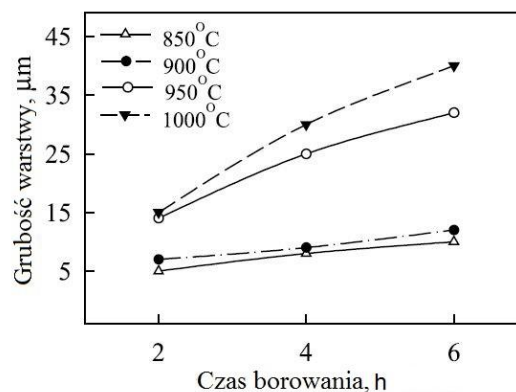
Stal 316L cechuje się stosunkowo małą twardością. W celu zwiększenia jej twardości na powierzchni oraz odporności na zużycie przez tarcie stosowane są różne metody obróbki powierzchniowej. Z typowych procesów obróbki cieplno-chemicznej najpowszechniejsze zastosowanie znalazły metody borowania kąpielowego i proszkowego oraz gazowe nawęglanie niskotemperaturowe.

W pracy [62] wytworzono warstwę borowaną na stali 316L do zastosowań na implanty medyczne. Borowanie przeprowadzono w kąpeli borującej składającej się z boraksu, kwasu borowego i żelazokrzemu. Procesy borowania przeprowadzono w 850 °C (1123 K), 900 °C (1173 K), 950 °C (1223 K) i 1000 °C (1273 K) w czasie 2, 4 i 6 godzin. W rezultacie wytworzono na powierzchni stali 316L warstwę borków o grubości od 5 do 40 μm i twardości ok. 22 GPa.

Warstwa utworzona na podłożu ze stali nierdzewnej posiadała zwartą budowę pozbawioną wad w postaci porów czy pęknięć [62]. W mikrostrukturze można było zaobserwować trzy odrębne strefy, a mianowicie: warstwę borowaną zawierającą borki Fe<sub>2</sub>B, CrB i Ni<sub>3</sub>B, roztwór stały boru w austenicie pod strefą borków oraz niezmieniony materiał podłoża. Na rysunku 4 przedstawiono wytworzoną warstwę borowaną. Wyniki badań kinetyki jej wzrostu, t.j. wpływ temperatury i czasu borowania na jej grubość pokazano na rysunku 5. Przeprowadzona analiza rentgenowska potwierdziła występowanie borków Fe<sub>2</sub>B, CrB i Ni<sub>3</sub>B w warstwie.



Rys. 4. Mikrostruktura warstwy borowanej wytworzonej w kąpeli borującej na stali 316L [62]

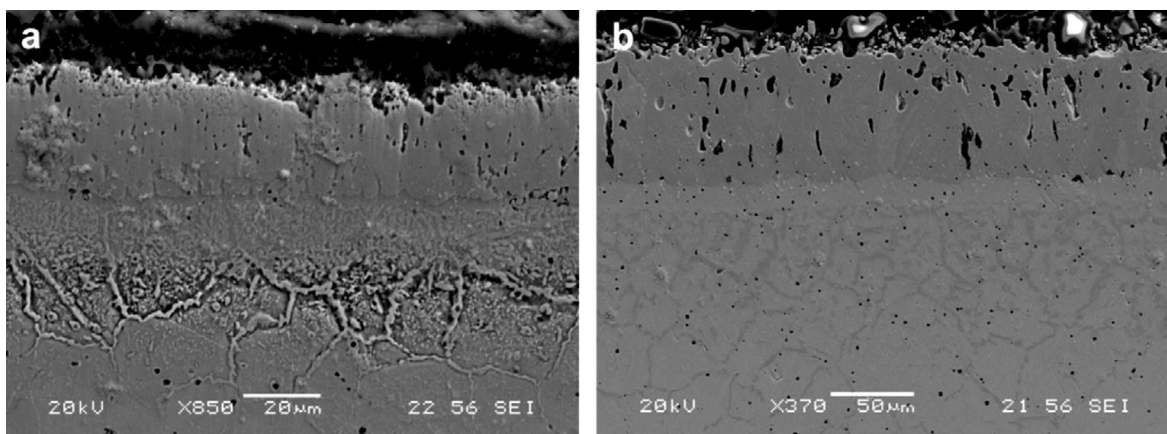


Rys. 5. Wpływ temperatury i czasu procesu na grubość strefy borków [62]

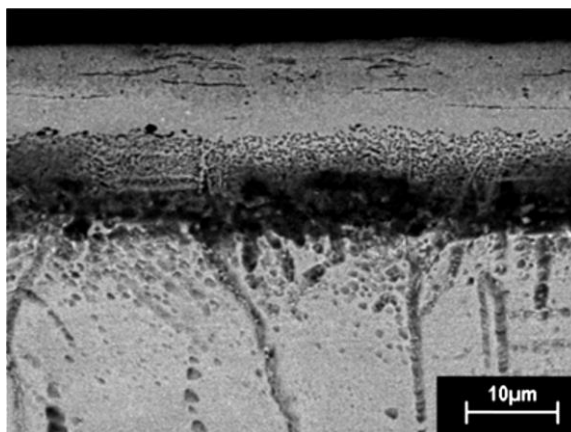
Borowanie stali 316L przeprowadzano także w ośrodkach stałych, głównie stosując gotowy proszek o nazwie handlowej Ekabor [63, 64]. Proces polegał na umieszczeniu obrabianego elementu w żaroodpornej retorcie i zasypaniu go medium borującym zawierającym 90% SiC, 5% B<sub>4</sub>C i 5% KBF<sub>4</sub>. W pracy [63] temperatura procesu wynosiła 800 °C (1073 K), 875 °C (1148 K) oraz 950 °C (1223 K), a czas 2, 4 i 8 godzin, natomiast w pracy [64] stosowano borowanie

w temperaturze 800 °C (1073 K) w czasie 2 godzin i 900 °C (1173 K) w czasie 6 godzin.

Skład fazowy powstałej warstwy był uzależniony od składu chemicznego podłoża, czasu i temperatury. Rentgenowska analiza fazowa wskazała na występowanie w warstwie borowanej takich borków, jak : FeB, Fe<sub>2</sub>B, CrB, Cr<sub>2</sub>B, NiB i Ni<sub>2</sub>B [64]. Grubość powstałej warstwy wynosiła od 2,3 do 87 μm. Zdjęcia mikrostruktur zostały przedstawione na rysunkach 6 i 7.



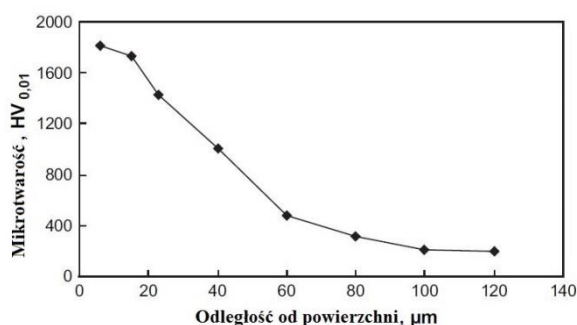
Rys. 6. Mikrostruktura SEM warstw borowanych wytworzonych na powierzchni stali 316L po borowaniu: (a) w temperaturze 875 °C (1148 K) przez 8 godzin; (b) w temperaturze 950 °C (1223 K) przez 8 godzin [63]



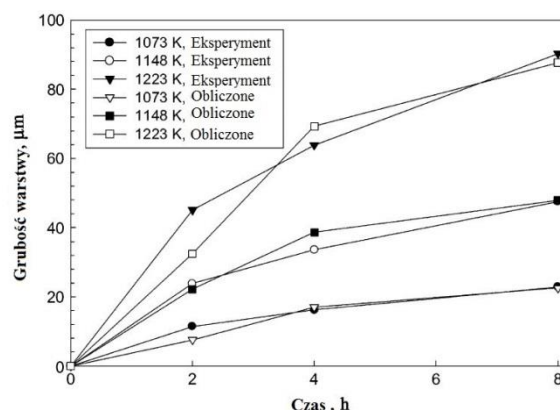
Rys. 7. Mikrostruktura SEM warstwy borowanej wytworzonej na powierzchni stali 316L po borowaniu w temperaturze 900 °C (1223 K) przez 6 godzin [64]

Przykładowy profil twardości w warstwie borowanej przedstawiono na rysunku 8 [63]. Maksymalna uzyskana twardość wynosiła ok. 1800 HV przy powierzchni, a twardość podłoża była równa ok. 180 HV. Uzyskanie tak wysokiej twardości przy powierzchni spowodowane było powstaniem twardych faz ceramicznych w postaci borków żelaza, chromu i niklu. Na rysunku 9 pokazano wyniki badań kinetyki wzrostu warstw borowanych [63]. Wraz ze wzrostem temperatury

i wydłużeniem czasu borowania obserwowano zwiększenie grubości warstwy borowanej.

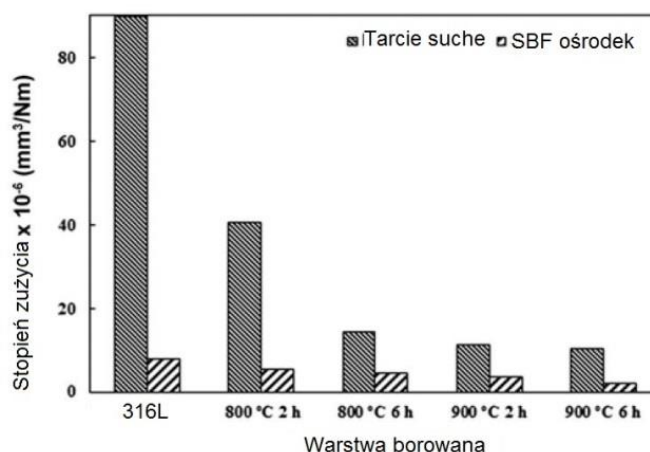


Rys. 8. Mikrotwardość warstwy borowanej 875°C (1148 K) przez 8 h [63]



Rys. 9. Wpływ temperatury i czasu procesu na grubość strefy borków [63]

Materiały borowane zostały poddane badaniu odporności na zużycie przez tarcie metodą „ball-on-disc” w warunkach tarcia suchego oraz na mokro w symulowanym płynie ustrojowym (SBF) [64]. Do badań zastosowano kulkę z węgliku spiekane WC-Co o średnicy 8 mm. Testy przeprowadzono przy obciążeniu 5 N, prędkości względnej współpracujących elementów 0,3 m/s i temperaturze pokojowej około 20°C (293 K). Mierzono stopień zużycia jako ubytek objętości borowanej próbki przypadający na jednostkowe obciążenie w jednostce czasu.



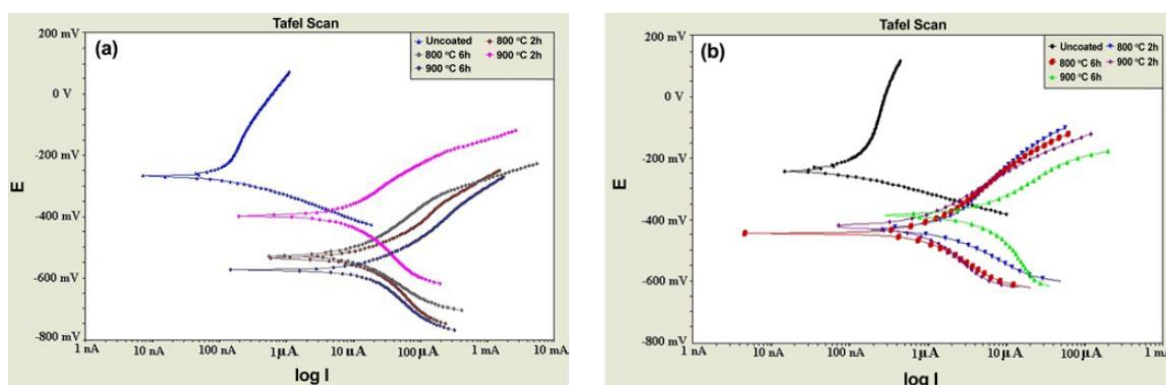
Rys. 10. Stopień zużycia przez tarcie nieobrobionej i borowanej stali 316L w warunkach tarcia suchego i na mokro (SBF) [64]

Stopień zużycia przez tarcie borowanej stali 316L, zarówno w warunkach tarcia suchego, jak i na mokro (SBF) był znacznie mniejszy od stopnia zużycia materiału nieborowanego [64]. Wraz ze wzrostem temperatury i wydłużeniem czasu borowania, co skutkowało zwiększeniem grubości warstwy, następowało



zmniejszenie stopnia zużycia (Rys. 10). W środowisku suchym stopień zużywania się próbek borowanych był 30 razy mniejszy, niż w przypadku próbek nieobrobionych. W medium mokrym (SBF) uzyskane wartości stopnia zużycia były około trzy razy mniejsze. Najmniejszy stopień zużycia zaobserwowano na próbkach, które były borowane w temperaturze 900°C (1173 K) przez 6 godzin oraz badane w symulowanym płynie ustrojowym (SBF). Największym stopniem zużycia charakteryzowała się nieobrobiona stal 316L badana w warunkach tarcia suchego. Zanieczyszczenia powstałe podczas procesu tarcia na mokro gromadziły się na krawędziach. Na obrazach SEM powierzchni próbek, badanych w ośrodku suchym, zaobserwowano powstawanie tlenków na bazie żelaza. Pod wpływem działającego obciążenia były one fragmentowane i wciskane w materiał wzdłuż ścieżki zużycia.

Przeprowadzono również badania odporności korozyjnej metodą potencjodynamiczną w symulowanym płynie ustrojowym (SBF) [64]. Próbki były zanurzone w płynie 1 i 168 godzin. W rezultacie uzyskano wzrost gęstości prądu polaryzacji dla próbek w porównaniu do próbki nieobrobionej (Rys. 11). Odporność korozyjna pozostała na akceptowalnym poziomie.



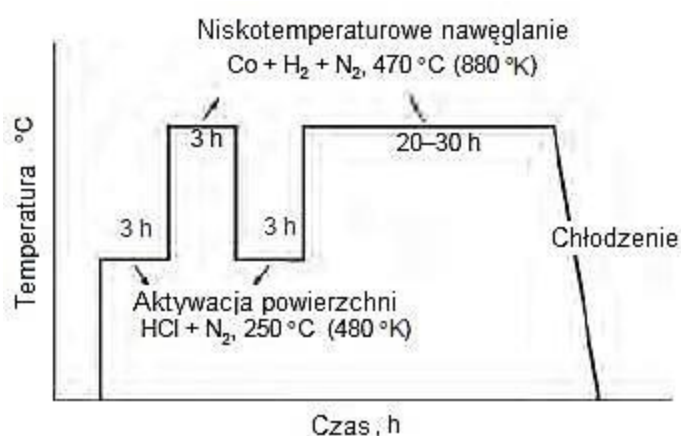
Rys 11. Krzywe Tafela próbek z borowanej i nieobrobionej stali 316L przetrzymywanej w roztworze SBF przez: (a) 1 godz. i (b) 168 godz. [64]

Istotnym problemem podczas borowania dyfuzyjnego była aktywacja powierzchni stali 316L. Stal ta łatwo ulega pasywacji tworząc na powierzchni warstwę tlenków, która stanowi barierę dla boru dyfundującego w kierunku rdzenia. W pracach [62-64] problem ten pominięto nie wskazując w zasadzie sposobu aktywacji powierzchni stali austenitycznej przed procesem borowania. Wspomniano jedynie o szlifowaniu próbek papierem ściernym przed borowaniem [64], co mogło usunąć warstwę tlenków. Jednak wydaje się, że nie był to wystarczający sposób aktywacji powierzchni.

Stale austenityczne można również poddawać nawęglaniu w stosunkowo niskiej temperaturze [65, 66], nazwanemu niskotemperaturowym nawęglaniem. Również w tej metodzie na problem dyfuzji węgla w głąb stali austenitycznej spowodowany występowaniem szczelnej powłoki pasywnej. Niezbędne było

usunięcie warstewki tlenków i aktywacja powierzchni umożliwiająca dyfuzję. Na rysunku 12 przedstawiono schemat niskotemperaturowego nawęglania stali austenitycznej.

W komercyjnej obróbce powierzchniowej aktywację można osiągnąć przez zastosowanie w piecach mieszaniny gazów zawierającej halogenki, takie jak np. trójfluorek azotu lub chlorowódz i azot pod ciśnieniem atmosferycznym. Kwas chlorowodorowy (HCl) jest skuteczny jako gaz aktywujący dla szerokiej gamy stali odpornych na korozję zawierających chrom.



Rys. 12. Schemat niskotemperaturowego nawęglania stali austenitycznej [65]

Zakres temperatur procesu wynosił od 450 °C (723 K) do 500 °C (773 K) w atmosferze gazów nawęglających takich, jak acetylen lub tlenek węgla. Mikrostruktura składała się z przesyconego węglem austenitu z wydzieleniami węglików Fe, Cr i Ni. Grubość powstałej warstwy nawęglonej silnie zależała od czasu, temperatury i rodzaju ośrodka nawęglającego. W pracach [65, 66] otrzymana grubość warstwy nawęglonej wyniosła odpowiednio: 10-40  $\mu\text{m}$  i 33  $\mu\text{m}$ , oraz osiągnęła twardość przy powierzchni 1200 HV i 1100 HV. Z uwagi na niską temperaturę procesu jego czas nierzadko przekraczał 30 godzin [65]. Zawartość węgla przy powierzchni często przekraczała 2% [66].

Zbadano odporność na zużycie przez tarcie warstw nawęglanych niskotemperaturowo. W pracy [65] zastosowano metodę „pin-on-disc”. Testy tarcia ślizgowego i posuwisto-zwrotnego nawęglanej stali austenitycznej wykazały stopień zużycia pary trącej o około 100 razy mniejszy w porównaniu do nieobrobionej stali. Zastosowano również standardowy test ASTM obrotowego pasu ściernego, który wykazał zmniejszenie objętości zużytego materiału o 30% w porównaniu z nieobrobioną stalą austenityczną 316. Testy w warunkach tarcia suchego przeprowadzono przy użyciu kulki z  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , stosując zmienne obciążenia stykowe od 2 do 40 N z prędkością od 0,1 do 0,6 m/s. Całkowity dystans pokonany podczas testu wynosił 1 km. Zużycie próbek poddanych niskotemperaturowemu nawęglaniu zmieniło się od 0 do 2,4  $\text{mm}^3/\text{km}$ , natomiast



próbki z nieobrobionej stali 316 wykazywały zużycie od 1,1 do 11 mm<sup>3</sup>/km. Świadczy to o czterokrotnie większej odporności na zużycie przez tarcie stali 316 poddanej niskotemperaturowemu nawęglaniu. Ponadto, próbki nieobrobione cechowały się znacznym odkształceniem plastycznym po teście. Mechanizm zużycia materiału niepoddanego obróbce wskazywał na powstawanie dużych płytek, charakterystycznych dla zgrzewania stykowego, podczas gdy materiał nawęglany wykazywał jedynie występowanie niewielkich ilości startych cząstek na powierzchni.

W pracy [66] zastosowano metodę „slider-on-cylinder” („suwak na walcu”) bez zastosowania środków poślizgowych. Test przeprowadzono w dwojaki sposób. Pierwszą parę trącą stanowił klocek i walec z nieobrobionej stali 316L, drugą natomiast klocek z nieobrobionej stali 316L i walec z nawęglonej stali 316L. Siła docisku wynosiła od 5 do 25 N, z prędkością posuwu 0,3 m/s na dystansie 2000 m. Wraz ze zwiększającym się obciążeniem na stalach nieobrobionych wzrastało zużycie objętościowe, natomiast przy stalach nawęglonych zużycie objętościowe dla 25 N i 15 N osiągało zbliżone wartości. Nie zaobserwowano również wpływu zastosowanej przeciwpróbki na zużycie objętościowe. Niskotemperaturowe nawęglanie przeciwpróbki powodowało zmniejszenie jej zużycia objętościowego.

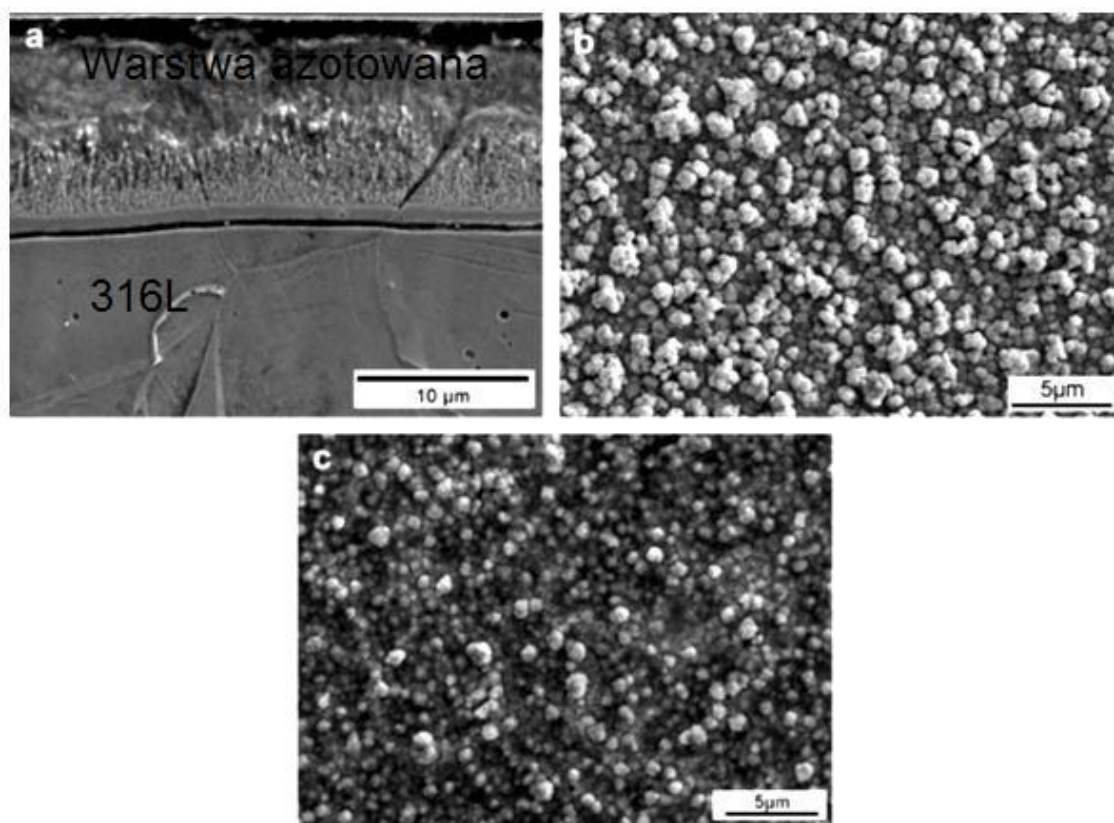
Odporność korozyjna stali austenitycznej była silnie zależna od zastosowanej obróbki powierzchniowej i ośrodka korozyjnego [66]. Potencjodynamiczny test odporności korozyjnej przeprowadzono w różnych ośrodkach korozyjnych: 3,5 % NaCl (masowo), 2,5 % HCl (objętościowo), 0,5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 3 % CH<sub>3</sub>COOH (objętościowo) oraz 0,6 M NaCl. Wyniki wykazały, że tworzenie warstwy powierzchniowej bogatej w węgiel na stali 316L znacznie zwiększa odporność na korozję w środowiskach chlorkowych (3,5% NaCl, 0,6 M NaCl i 2,5% HCl). Przy kwaśnym pH (HCl) i bardzo wysokich potencjałach anodowych warstwa powierzchniowa była lokalnie penetrowana, powodując korozję wżerową. W roztworach kwasu octowego nawęglona stal wykazywała porównywalną odporność korozyjną do stali nieobrobionej. W kwasie siarkowym (0,5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) poddana obróbce stal nie ulegała pasywacji i korodowała przy gęstości prądu o wiele mniejszej, niż krytyczna gęstość prądu dla pasywacji stali 316L.

## **4.2 Metody fizyczne**

Najczęściej stosowane metody fizyczne obróbki powierzchniowej stali austenitycznej 316L to: procesy przeprowadzane w warunkach wyładowania jarzeniowego, np. nisko- i wysokotemperaturowe azotowanie plazmowe, czy niskotemperaturowe nawęglanie plazmowe, wytwarzanie powłok metodami PVD oraz stopowanie laserowe.

W warunkach wyładowania jarzeniowego aktywacja powierzchni stali austenitycznej jest stosunkowo prosta i polega na zastosowaniu rozpylania katodowego podczas nagrzewania, prowadzonego zwykle w atmosferze H<sub>2</sub>-Ar.

W pracach [67, 68] stal 316L poddano azotowaniu wspomaganemu wyładowaniem jarzeniowym w temperaturach 440°C (713 K), 450°C (723 K) i 550°C (823 K) przez 6 godzin w atmosferze azotu i wodoru dostarczanych w stosunku 1: 1. Po azotowaniu jarzeniowym w temperaturze 550°C (823 K) warstwy azotowane poddano rozpylaniu katodowemu w atmosferze zawierającej argon i wodór w stosunku 4 : 1 przez 1 godzinę w celu rozwinięcia zewnętrznej powierzchni strefy azotków [68]. W przypadku procesu azotowania przeprowadzanego w temperaturze 450°C (723 K) rozpylanie katodowe stosowano podczas nagrzewania. Następnie za pomocą metody PLD (pulsed laser deposition) wytworzono powłokę azotku boru z użyciem lasera KrF o długości fali 248 nm. Odporność na zużycie przez tarcie została określona za pomocą metody "block-on-ring" (klocek-pierścień) na maszynie badawczej T-05 zgodnie z normą ASTM G77-93.

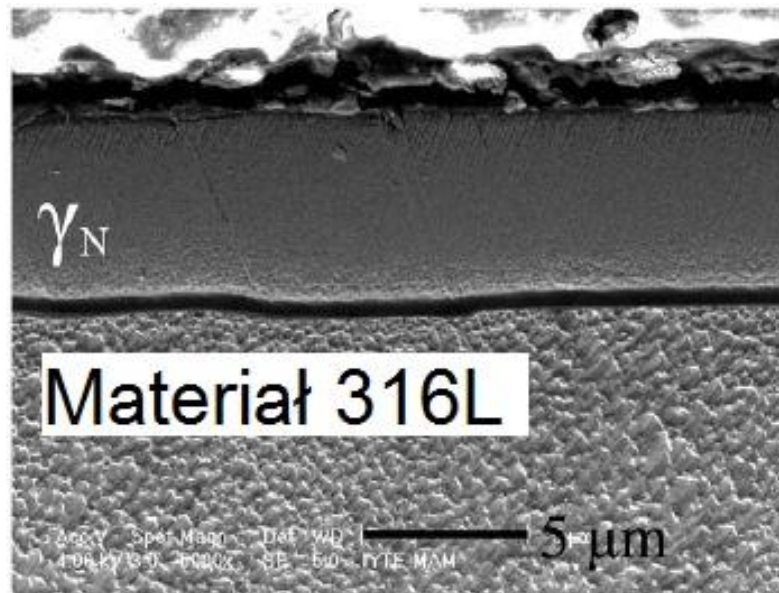


Rys. 13. Przekrój (a) i powierzchnia próbek stali AISI 316L po azotowaniu w temperaturze 550°C (823 K) bez powłoki BN (b) i z powłoką BN (c) [68]

W procesie azotowania jarzeniowego w temperaturze 440°C (713 K) wytworzono warstwę o grubości 4 μm i twardości 1200 HV0.05 [67]. W przypadku temperatur 450°C (723 K) i 550°C (823 K) grubość warstwy wynosiła odpowiednio: 4 i 20 μm, a jej twardość: 1080 HV0.05 i 1180 HV0,05. W warstwie azotowanej w temperaturach 440°C (713 K) i 450°C (723 K) stwierdzono występowanie azotku chromu CrN i fazy S (rozszerzony austenit przesycony azotem) [67, 68]. Fazy powstałe podczas azotowania w temperaturze 550°C (823 K) to azotek żelaza

Fe<sub>4</sub>N i azotek chromu CrN na głębokości ok. 10 μm (Rys. 13). Po azotowaniu i osadzeniu powłoki azotku boru przy powierzchni stwierdzono występowanie różnych typów fazy BN. Zastosowanie azotowania jarzeniowego z osadzaniem azotku boru znacznie poprawiło odporność na zużycie przez tarcie stali 316L. Badanie odporności korozyjnej przeprowadzono w roztworze Ringera [67]. Krzywa polaryzacji uzyskana dla nieobrobionej stali jest charakterystyczna dla korozji wżerowej. Podobną krzywą charakteryzowały się próbki po azotowaniu jarzeniowym, jednakże wżery były płytsze oraz mniej liczne. Po obróbce cieplno-chemicznej potencjały korozyjny wynosił -179 mV dla warstwy azotowanej. Gęstości prądu korozji wynosiły 0,015 μA/cm<sup>2</sup> dla stali nieobrobionej oraz 0,08 μA/cm<sup>2</sup> dla stali 316L azotowanej jarzeniowo. Potencjały korozyjne stali nierdzewnej i fazy S są podobne, ale potencjał pittingu dla fazy S jest większy, niż stali nierdzewnej w roztworze Ringera.

W pracy [69] do azotowania plazmowego stali 316L zastosowano mieszaninę zawierającą 60% N<sub>2</sub> i 40% H<sub>2</sub>. Proces przeprowadzono w obniżonym ciśnieniu 7,5 Pa, stosując generator o częstotliwości radiowej i mocy 700 W, temperaturę 430 °C (703 K) i czas 72 min. W warstwie azotowanej stwierdzono występowanie rozszerzonego austenitu przesyconego azotem γ<sub>N</sub> (t.zw. fazy S) o grubości ok. 6 μm (Rys. 14). Powstała warstwa była nieomal w całości ferromagnetyczna, co potwierdziły przeprowadzone badania domen i pętli histerezy z zastosowaniem mikroskopu sił atomowych (AFM) i mikroskopu sił magnetycznych (MFM).



Rys. 14. Mikrostruktura stali 316L azotowanej plazmowo w temperaturze 430 °C (703 K) i w czasie 72 minut [69]

Z kolei w pracy [70] zastosowano mieszaninę 77% wodoru i 23% azotu, ciśnienie 2÷4 x 10<sup>2</sup> Pa, temperaturę 400 °C (673 K) i czas procesu 10 godzin. Proces był poprzedzony rozpylaniem katodowym przez 2 godziny w atmosferze H<sub>2</sub>-Ar. Po azotowaniu plazmowym stal 316L poddano dodatkowej obróbce,

polegającej na plazmowej implantacji jonów i katodowemu osadzeniu powłoki TiN [56]. W wyniku azotowania wytworzono warstwę z fazą S (rozszerzony austenit przesycony azotem) o grubości  $6\div 7\ \mu\text{m}$ . Powłoka azotków tytanu po obróbce hybrydowej miała grubość 250-280  $\mu\text{m}$ .

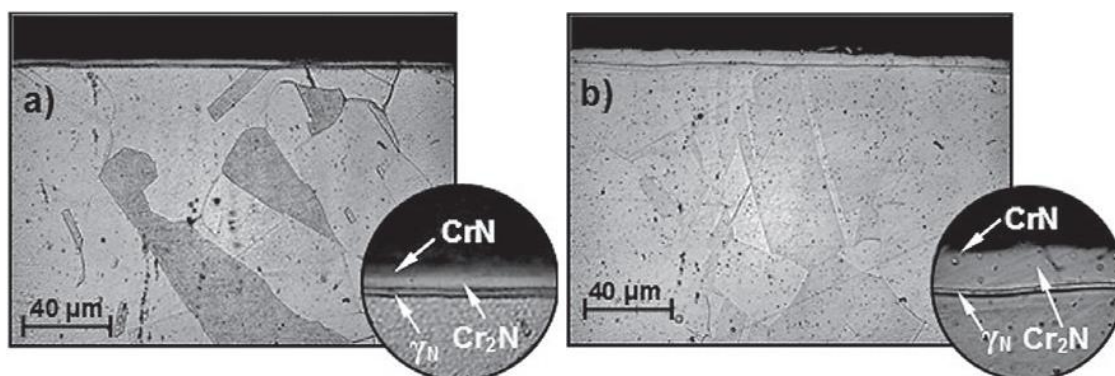
Badania korozyjne przeprowadzono w 3,5% roztworze NaCl [70]. Wykazały one lepszą odporność korozyjną dla stali z warstwą azotowaną oraz powłoką TiN wytworzoną po azotowaniu plazmowym w porównaniu do nieobrobionej stali 316L. Nie zaobserwowano korozji wżerowej na powierzchniach azotowanych, czy pokrytych azotkiem tytanu, jak w przypadku stali austenitycznej bez obróbki powierzchniowej.

Azotowanie plazmowe stali 316L prowadzono również w atmosferze amoniaku  $\text{NH}_3$  przy ciśnieniu 500 Pa w zakresie temperatur  $520\div 560^\circ\text{C}$  (793-833 K) w czasie od 5 do 120 min [71]. Stosowano prąd wyładowania 4-8 A i napięcie między katodą i anodą 550-700 V. Próbki były umieszczone na katodzie. W przypadku temperatur azotowania  $520^\circ\text{C}$  (793 K) i  $540^\circ\text{C}$  (813 K) warstwa azotowana składała się głównie z rozszerzonego austenitu  $\gamma_{\text{N}}$  przesyconego azotem o parametrze sieci większym w porównaniu do austenitu typowego dla stali austenitycznej. W temperaturze  $560^\circ\text{C}$  (833 K) wytworzono warstwę składającą się z fazy  $\gamma_{\text{N}}$  oraz azotków  $\gamma'$  ( $\text{Fe}_4\text{N}$ ) i CrN. Azotowanie w temperaturze  $540^\circ\text{C}$  przez 1 godzinę skutkowało wytworzeniem warstwy o grubości ok. 8  $\mu\text{m}$  i twardości 980 HV. Wszystkie wytworzone warstwy azotowane charakteryzowały się lepszą odpornością korozyjną w 3,5% roztworze NaCl w porównaniu do stali 316L bez obróbki.

W konwencjonalnym procesie azotowania plazmowego, obrabiany materiał podłączony jest do katody. Różny kształt elementów poddawanych obróbce, a także różny stosunek ich powierzchni do masy powoduje różną intensywność bombardowania jonami. W konsekwencji warstwa azotowana nie jest jednorodna pod względem grubości i wykazuje tzw. efekt krawędziowy, skutkujący zwiększeniem twardości i pogorszeniem odporności korozyjnej. W celu uniknięcia tych niepożądanych efektów stosowano azotowanie plazmowe przy potencjale katodowym pod aktywnym ekranem [72, 73], czy też azotowanie plazmowe przy potencjale anodowym [74].

Niskotemperaturowe azotowanie plazmowe stali austenitycznych 304 i 316L przy zastosowaniu ekranu aktywnego prowadzono w temperaturach  $325\text{-}400^\circ\text{C}$  (598-673 K) w stosunkowo krótkim czasie  $2\div 4$  godzin [72]. Mikrostruktura stali 304 po takim azotowaniu składała się z trzech stref występujących kolejno: przy powierzchni azotki CrN, dalej azotki  $\text{Cr}_2\text{N}$  i wreszcie rozszerzony austenit  $\gamma_{\text{N}}$  (Rys. 15). Azotowanie pod ekranem aktywnym skutkowało  $2\div 6$ -krotnym zwiększeniem grubości warstwy azotowanej na stali 304 (do 7,3  $\mu\text{m}$ ) i  $2\div 3$ -krotnie grubszą warstwą na stali 316L (do 6,34  $\mu\text{m}$ ) w porównaniu do warstw wytwarzanych przy pomocy tradycyjnego azotowania przy potencjale katodowym. Twardość

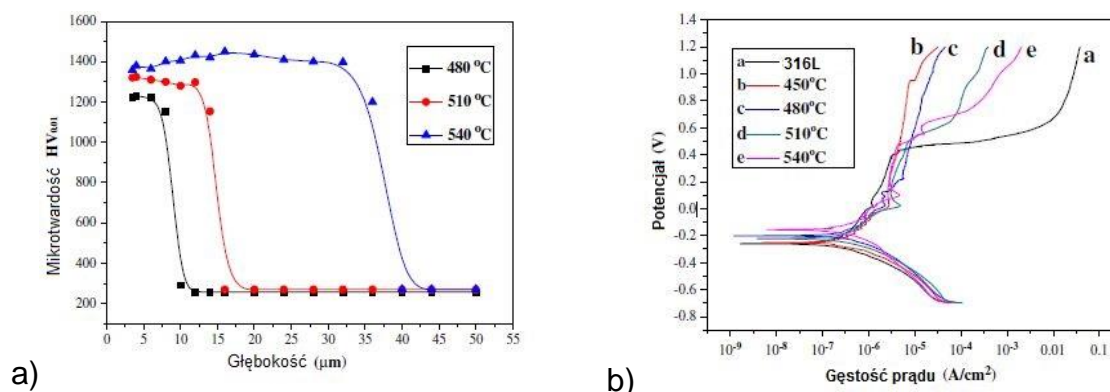
i odporność na zużycie przez tarcie warstw azotowanych wytwarzanych z aktywnym ekranem była również większa [72].



Rys. 15. Mikrostruktura warstw azotowanych na stali 304 wytwarzanych przy pomocy tradycyjnego azotowania przy potencjale katodowym (a) i przy zastosowaniu aktywnego ekranu (b) [72]

Azotowanie plazmowe stali 316L przy potencjale anodowym prowadzono w atmosferze amoniaku  $\text{NH}_3$  przy ciśnieniu 400 Pa w zakresie temperatur  $450\div 540^\circ\text{C}$  ( $723\div 813\text{ K}$ ) w czasie 4 godzin [74]. Stosowano prąd wyładowania 4-6 A i napięcie między katodą i anodą 500-700 V. Próbkę były umieszczone na anodzie. W przypadku temperatur azotowania  $450^\circ\text{C}$  ( $723\text{ K}$ ) i  $480^\circ\text{C}$  ( $753\text{ K}$ ) warstwa azotowana osiągnęła grubość odpowiednio 5 i 9  $\mu\text{m}$  oraz składała się głównie z rozszerzonego austenitu  $\gamma_N$  przesyconego azotem oraz azotków  $\text{CrN}$  przy powierzchni. W temperaturach  $510^\circ\text{C}$  ( $783\text{ K}$ ) i  $540^\circ\text{C}$  ( $813\text{ K}$ ) utworzono warstwę o grubości odpowiednio 14 i 35  $\mu\text{m}$ , składającą się głównie z fazy  $\gamma_N$  oraz azotków  $\gamma$  ( $\text{Fe}_4\text{N}$ ) i  $\text{CrN}$ .

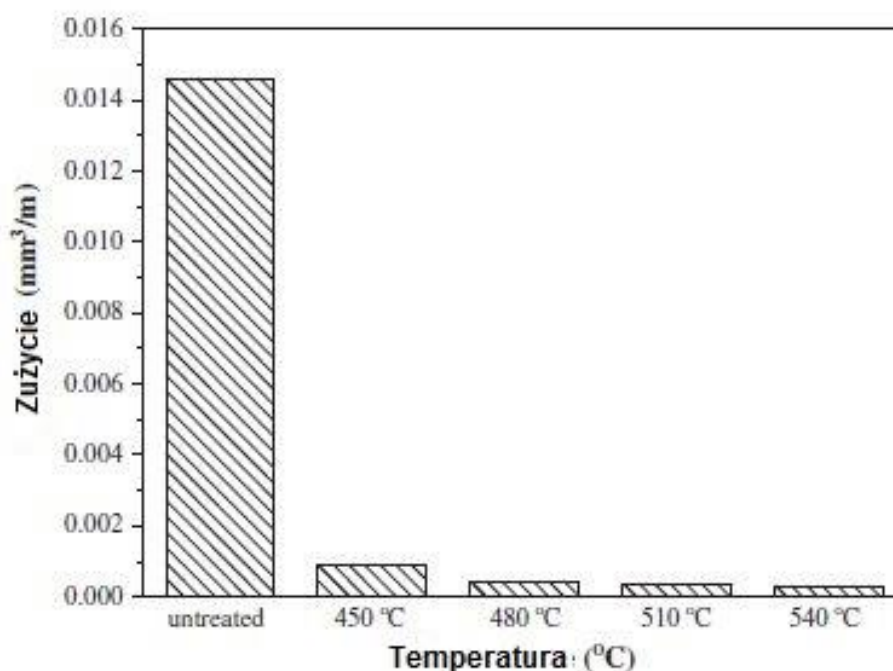
Profile twardości warstw azotowanych utworzonych na stali 316L przy potencjale anodowym w zakresie temperatur  $480\div 540^\circ\text{C}$  ( $753\div 813\text{ K}$ ) pokazano na rysunku 16a [74]. Twardość utworzonych warstw zwiększała się wraz z podwyższaną temperaturą azotowania osiągając przy powierzchni od 1200 do 1370 HV. Większa twardość warstw azotowanych w temperaturze  $510^\circ\text{C}$  ( $783\text{ K}$ ) i  $540^\circ\text{C}$  ( $813\text{ K}$ ) może być związana z obecnością twardych azotków chromu  $\text{CrN}$ .



Rys. 16. Profile twardości warstw azotowanych przy potencjale anodowym w funkcji odległości do powierzchni (a) oraz otrzymane krzywe polaryzacji w 3,5% NaCl (b) [74]



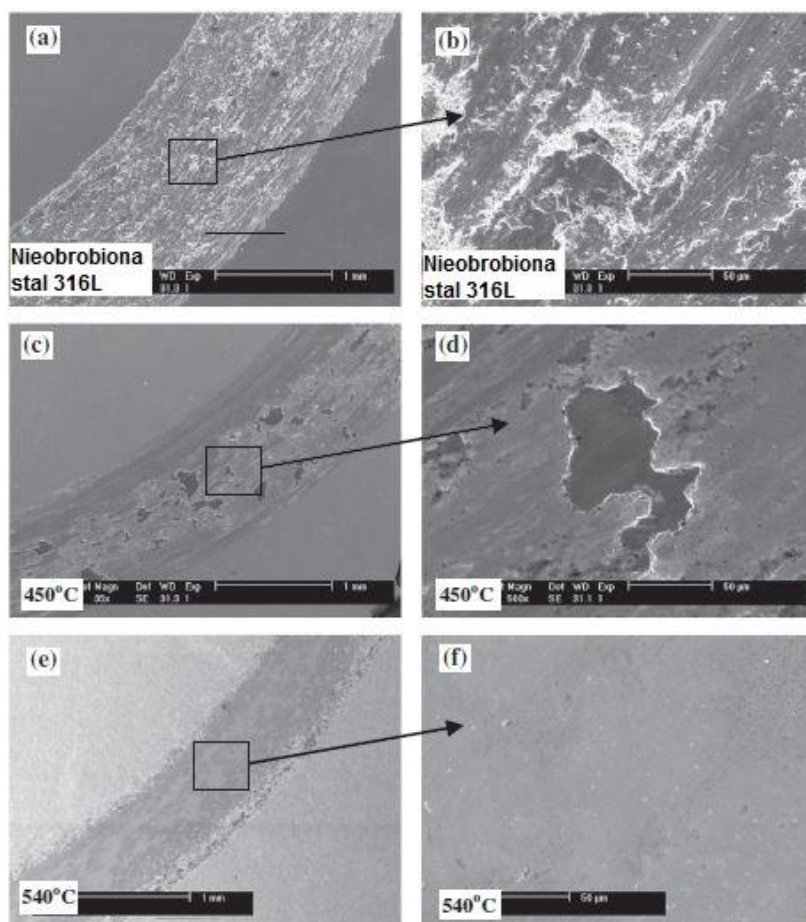
Przeprowadzono badania odporności korozyjnej warstw azotowanych przy potencjale anodowym w 3,5% roztworze NaCl [74]. Krzywa polaryzacji uzyskana dla materiału 316L bez obróbki pokazała wyraźny obszar pasywny (w zakresie od -0,12 do 0,42 V), a gęstość prądu początkowo była bardzo mała, ale szybko zwiększała się przy potencjale ok. 0,50 V. Zwiększenie gęstości prądu było spowodowane „przebicciem” pasywnego filmu na powierzchni stali austenitycznej, wskutek czego rozpoczyna się korozja wżerowa w środowisku zawierającym jony chlorkowe. W przypadku wszystkich próbek azotowanych potencjał korozyjny był większy, niż w przypadku stali 316L bez obróbki, co wskazuje na poprawę odporności korozyjnej (Rys. 16b). Krzywe polaryzacji próbek azotowanych w temperaturze 450°C (723 K) i 480°C (753 K) wykazywały szeroki zakres pasywny bez korozji wżerowej do 1,2 V. Gęstość prądu była nieznacznie większa, niż w przypadku próbki bez obróbki przy niskich potencjałach (między -0,12 a 0,40 V), a znacznie mniejsza w zakresie potencjałów od 0,5 do 1,2 V. Dla próbek azotowanych w wysokiej temperaturze 510°C (783 K) i 540°C (813 K) obserwowano również zachowanie pasywne, lecz korozja wżerowa zaczynała się przy potencjałach tylko nieznacznie większych, niż w przypadku materiału podłoża (stali 316L bez obróbki). Gęstość prądu była wyraźnie mniejsza w porównaniu do stali bez obróbki.



Rys. 17. Stopień zużycia ( $\text{mm}^3\text{m}^{-1}$ ) zmierzony na drodze tarcia 677 m pod obciążeniem 10 N dla stali 316L nieobrobionej i stali poddanej azotowaniu w temperaturze od 450°C (723 K) do 540°C (813 K) [74]

Badano też odporność na zużycie przez tarcie warstw azotowanych plazmowo przy potencjale anodowym wytworzonych na stali 316L [74]. Rysunek 17 pokazuje stopień zużycia ( $\text{mm}^3\text{m}^{-1}$ ) zmierzony na drodze tarcia 677 m pod obciążeniem

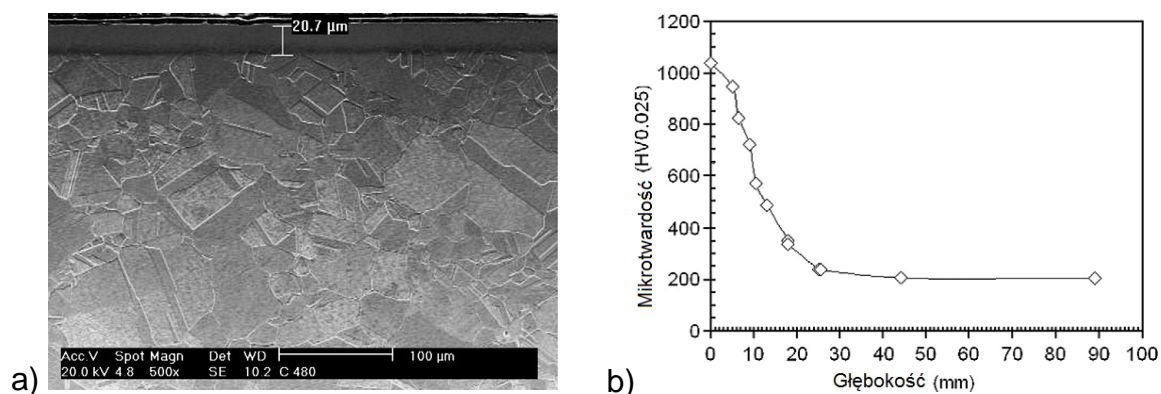
10 N. Wszystkie próbki azotowane (w różnej temperaturze) charakteryzowały się znacznie mniejszym stopniem zużycia w porównaniu do próbek ze stali 316L bez obróbki powierzchniowej. Stopnie zużycia azotowanych próbek różnią się nieznacznie w zależności od temperatury azotowania. Na rysunku 18 pokazano obrazy SEM zużytych powierzchni próbek stali 316L bez obróbki i azotowanych w temperaturze 450°C (723 K) i 540°C (813 K). Zużyta powierzchnia nieobrobionej próbki wykazała głębokie i szerokie oznaki ścierania z jednoczesnym dużym odkształceniem plastycznym (Rys. 18a). Na torze poślizgu wyraźnie można obserwować głębokie bruzdy i adhezję cząstek (Rys. 18b). Próbka azotowana w temperaturze 450°C (723 K) charakteryzowała się wąskimi i płytkimi rowkami ścierania w porównaniu z nieobrobioną stalą 316L (Rys. 18c). Widoczny jest również mechanizm zużycia przez utlenianie (Rys. 18d). W przypadku próbki poddanej azotowaniu w temperaturze 540°C (813 K) szerokość ścieżki zużycia była najmniejsza. Zużyta powierzchnia była bardzo gładka (Rys. 21e, f), a stopień zużycia był najmniejszy.



Rys. 18. Zdjęcia SEM ścieżek zużycia na powierzchni stali 316L bez obróbki (a) i (b), azotowanej w temperaturze 450°C (723 K) (c) i (d) oraz azotowanej w temperaturze 540°C (813 K) (e) i (f) [74]

Szeroko stosowaną metodą modyfikacji warstwy wierzchniej stali austenitycznej było też niskotemperaturowe nawęglanie plazmowe [75-78]. Temperatura nawęglania wynosiła 400°C (673 K) i 480°C (753 K) [75], 400-600°C (673-873 K) [76], 480°C (753 K) [77] i 405°C (676 K) [78]. W pracach [75, 77] stosowano

następującą mieszaninę gazów: 18 l/h H<sub>2</sub> + 6 l/h Ar + 180 cl/h CH<sub>4</sub>, natomiast w pracy [78] dwa rodzaje atmosfer: 50% Ar + 45% H<sub>2</sub> + 5% CH<sub>4</sub> (oznaczoną jako A) lub 80% Ar + 15% H<sub>2</sub> + 5% CH<sub>4</sub> (oznaczoną jako B). Całkowity czas procesu był stosunkowo długi w pracach [75-77] i wynosił od 3 do 20 godzin. Krótsze czasy procesu (do 2 godzin) stosowano w pracy [78]. Mikrostruktura warstwy nawęglonej plazmowo w temperaturze poniżej 520°C (793 K) składała się z rozszerzonego austenitu o zwiększonej zawartości węgla [75, 77, 78] i osiągała grubość 8-20 μm [75], 50 μm w przypadku bardzo długiego czasu procesu (40 godzin) [76] lub 14 μm [78]. W temperaturze wyższej, niż 520°C (793 K), oprócz rozszerzonego austenitu w mikrostrukturze warstwy pojawiały się węgliki Cr<sub>7</sub>C<sub>3</sub> oraz martenzyt. To mogło pogarszać odporność korozyjną takich warstw. Zawartość węgla przy powierzchni z reguły przekraczała 2% [76], a twardość warstwy nawęglonej osiągała 1000 HV [75, 77, 78]. Mikrostrukturę typowej warstwy nawęglonej plazmowo wraz z jej profilem twardości pokazano na rysunku 19.



Rys. 19. Mikrostruktura warstwy nawęglona plazmowo na stali 316L (a) oraz jej profil twardości [75]. Temperatura procesu 480°C (753 K), czas 20 h.

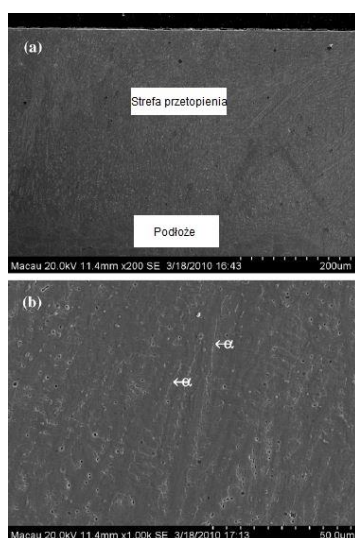
Badano odporność korozyjną nawęglonych plazmowo próbek porównując ją do odporności próbek z nieobrobionej stali 316L [78]. Próbki zanurzono w 5,85% roztworze NaCl i trzymano przez 60 dni w temperaturze pokojowej. Po tym czasie próbki usunięto z roztworu, przepłukano wodą destylowaną, etanolem i osuszono gorącym powietrzem. Próbki niepoddane obróbce powierzchniowej nie wykazywały oznak korozji. Natomiast na próbkach nawęglanych w atmosferze 50% Ar + 45% H<sub>2</sub> + 5% CH<sub>4</sub> występowały wżery korozyjne o średnicy ok 5 μm.

Badanie odporności na zużycie przez tarcie wykonano testem „ball-on-disc” [78]. Parę trącą stanowiła nawęglona plazmowo próbka i przeciwpróbka w postaci kulki z tlenku glinu o średnicy 3 mm. Obciążenie wynosiło 10 N, a prędkość obrotowa 0,1 ms<sup>-1</sup>. Wyniki wykazały zmniejszenie szybkości zużycia się warstw nawęglanych wraz ze wzrostem czasu nawęglania plazmowego dla obu stosowanych mieszanin gazowych.

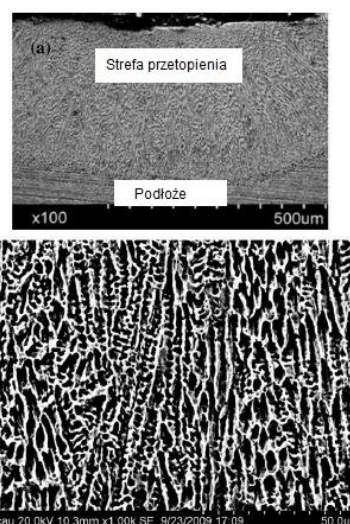
Modyfikację warstwy wierzchniej stali austenitycznych wykonywano również z zastosowaniem obróbki laserowej. W pracy [79] zastosowano laser Nd:YAG



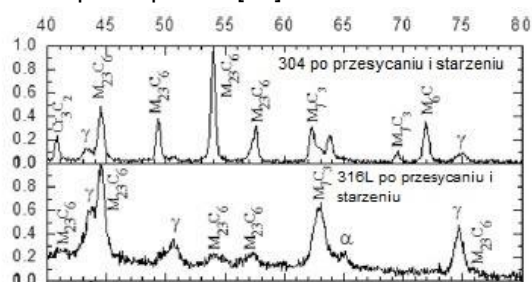
o mocy 1 kW, średnicy wiązki 4 mm i prędkości skanowania 25 mm/s do laserowego przetapiania warstwy wierzchniej stali austenicznych. Jako gaz osłonowy zastosowano argon o natężeniu przepływu 20 l/min. Poziom zachodzenia sąsiadujących ścieżek wynosił 50%. Głębokość przetopienia wynosiła 0,2-0,3 mm (Rys. 20 i 21). Przed procesem laserowego przetapiania stale austeniczne 304 i 316L poddano przesycaniu a temperatury 1100°C (1373 K) i starzeniu przez 40 godzin w temperaturze 600°C (873 K). Analiza składu fazowego za pomocą dyfrakcji rentgenowskiej (XRD) potwierdziła występowanie austenitu i węglików  $M_{23}C_6$  and  $M_7C_3$  w stalach austenicznych po takiej obróbce (Rys. 22). W wyniku przetapiania laserowego uczulone granice ziaren zostały oczyszczone wskutek rozpuszczenia się węglików, które nie wydzielają się powtórnie podczas szybkiego chłodzenia. Mikrostruktura stali austenicznych składała się głównie z austenitu  $\gamma$  i niewielkiej ilości ferrytu  $\delta$  (Rys. 23).



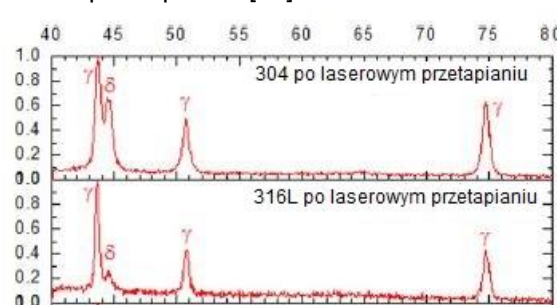
Rys. 20. Struktura stali austenicznej 304 po obróbce laserowej: a) przekrój poprzeczny b) obszar przetopienia [79]



Rys. 21. Struktura stali austenicznej 316L po obróbce laserowej a) przekrój poprzeczny b) obszar przetopienia [79]



Rys. 22. Skład fazowy stali austenicznych 304 i 316L po przesycaniu i starzeniu [79]

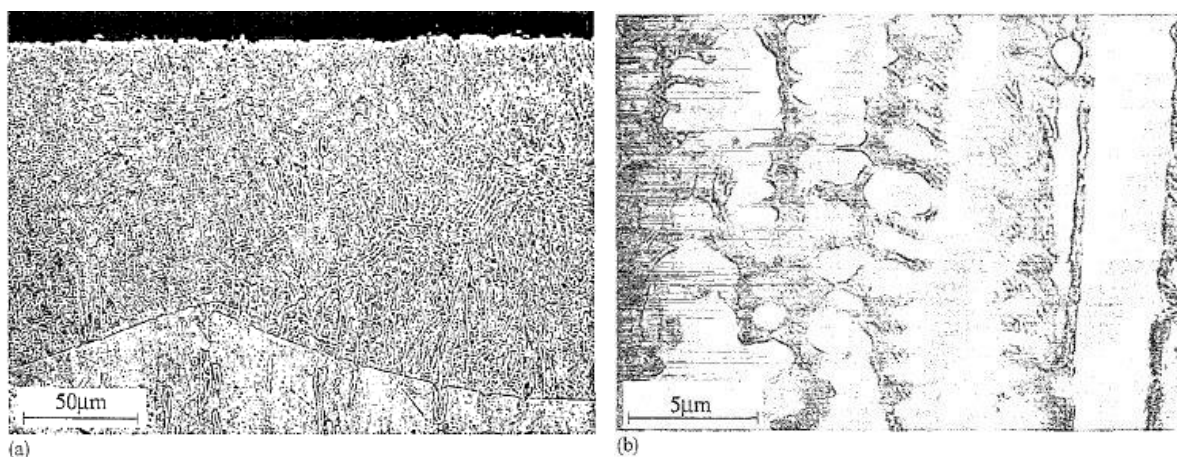


Rys. 23. Skład fazowy stali austenicznych 304 i 316L po laserowym przetapianiu [79]

Twardość uzyskana po przetapianiu laserowym stali 304 i 316L zwiększyła się o 23 % w porównaniu do materiałów wyjściowych. Odporność korozyjną badano metodą potencjodynamiczną w różnych roztworach (2 M  $H_2SO_4$ , 0,01 M KSCN

i 0,5 M NaCl). Stwierdzono, że uczulone w wyniku przesycań i starzenia próbki, charakteryzowały się gorszą odpornością korozyjną, niż próbki z warstwą przetopioną laserowo. Wpływ na to miało równomierne rozłożenie chromu i węgla w strukturze [79].

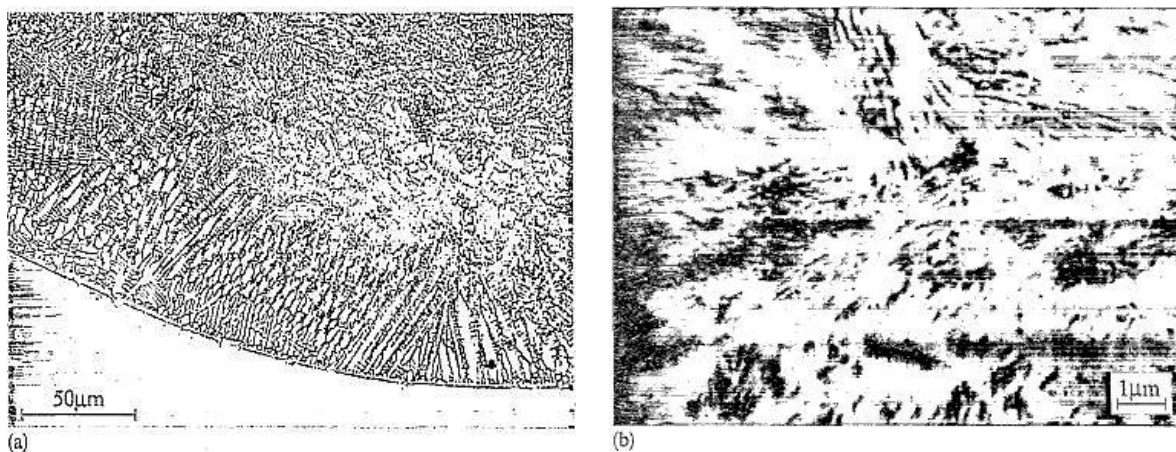
Warstwy powierzchniowe wytwarzano na stali 316L również metodami stopowania laserowego [80, 81]. W pracy [80] materiałem stopującym były proszki  $\text{Cr}_3\text{C}_2$  i  $\text{TiC}$  o granulacji odpowiednio 5 i 10  $\mu\text{m}$ . Stopowanie przeprowadzono metodą przetapiania. Materiał stopujący wymieszano z acetonem i natryskiwano na powierzchnię materiału stopowanego (316L). Stosowano różne grubości powłok z materiałem stopującym, przy czym powłoki scharakteryzowano masą materiału stopującego przypadającego na jednostkę powierzchni. Na materiał podłoża natryskiwano trzy różne powłoki z  $\text{Cr}_3\text{C}_2$ , zawierające 6, 5, 10 i 20  $\text{mgcm}^{-2}$  materiału stopującego. Powłoka z  $\text{TiC}$  zawierała 20  $\text{mgcm}^{-2}$  materiału stopującego. Następnie materiał stopujący przetapiano wraz z materiałem stopowanym wiązką laserową. Do obróbki zastosowano laser Nd-YAG o mocy 300 W. Stosowano wiązkę laserową o średnicy 950  $\mu\text{m}$  i gęstości mocy  $4 \times 10^8 \text{ Wm}^{-2}$ . Prędkość skanowania wiązką wynosiła 5  $\text{mms}^{-1}$ , a stopień zachodzenia (nakładania się) sąsiadujących ścieżek był na poziomie 70%.



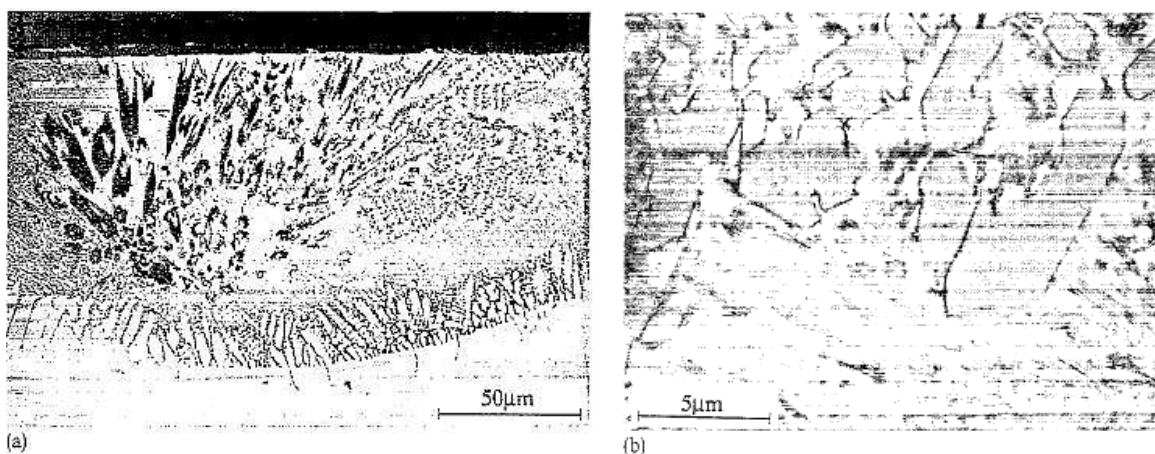
Rys.24. Mikrostruktura stali 316L laserowo stopowanej węglikiem  $\text{Cr}_3\text{C}_2$ . Grubość powłoki 6,5  $\text{mgcm}^{-2}$  [80]

Analiza fazowa warstw stopowanych węglikiem  $\text{Cr}_3\text{C}_2$  wykazała występowanie dwóch faz: austenitu i węglika  $\text{M}_7\text{C}_3$  ( $\text{M}=\text{Fe}, \text{Cr}$ ) [80]. Węgiel chromu  $\text{Cr}_3\text{C}_2$  całkowicie rozpuszczał się w powstałym jeziorku ciekłego stopu. Otrzymano zatem kompozytową mikrostrukturę w strefie przetopionej, w której twarde węgliki występowały w miękkiej osnowie (austenicie). Rysunki 24, 25 i 26 przedstawiają mikrostrukturę warstw laserowo stopowanych węglikiem  $\text{Cr}_3\text{C}_2$  wytworzone przy różnej grubości powłoki z materiałem stopującym. Wytworzone warstwy posiadały grubość 100-150  $\mu\text{m}$ , odpowiadającą głębokości strefy przetopionej. W każdej warstwie powierzchniowej można zaobserwować kilka stref krzepnięcia. Tworzenie się takich mikrostruktur zależy od lokalnej szybkości krzepnięcia

i składu ciekłego stopu. Mikrotwardość wytworzonych warstw wynosiła od 350 do 900 HV i była uzależniona od grubości powłoki z węglikiem  $\text{Cr}_3\text{C}_2$ , co wpływało na udział węglików  $\text{M}_7\text{C}_3$  w mikrostrukturze strefy przetopionej.



Rys.25. Mikrostruktura stali 316L laserowo stopowanej węglikiem  $\text{Cr}_3\text{C}_2$ . Grubość powłoki 10  $\text{mgcm}^{-2}$  [80]



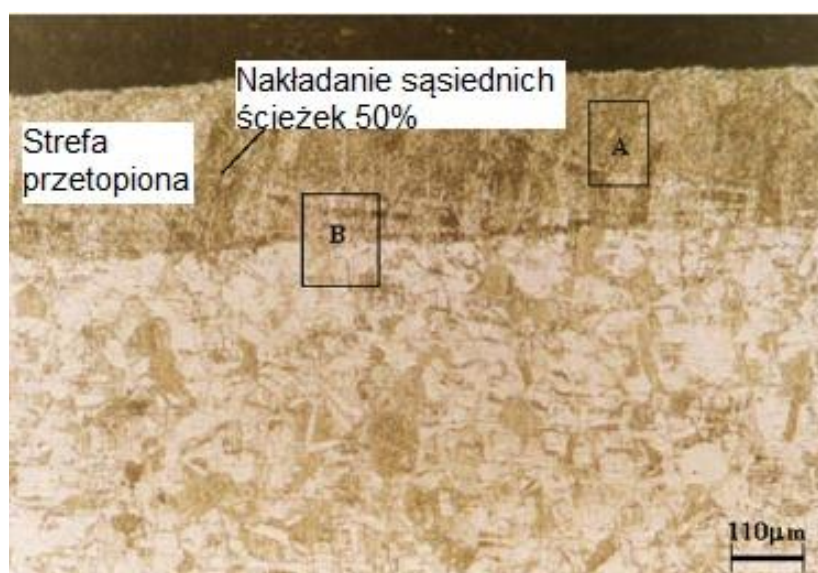
Rys.26. Mikrostruktura stali 316L laserowo stopowanej węglikiem  $\text{Cr}_3\text{C}_2$ . Grubość powłoki 20  $\text{mgcm}^{-2}$  [80]

Podczas laserowego stopowania proszkiem TiC węgliki te nie rozpuszczały się ciekłym jeziorku, tworząc wraz z osnową austeniczną warstwę kompozytową [80]. Mikrotwardość strefy przetopionej (warstwy stopowanej) mieściła się w zakresie 440-480 HV. Wytworzona warstwa cechowała się największą odpornością na zużycie przez tarcie. Prawdopodobnie zawdzięcza to twardej i niezmodyfikowanej w wyniku obróbki fazie ceramicznej TiC (nominalna twardość to 3000 HV).

Stopowanie laserowe stali 316L grafitem jako materiałem stopującym przedstawiono w pracy [81]. Proszek grafitu wymieszano z bliżej nieokreślonym spoiwem i nałożono na powierzchnię materiału stopowanego. Grubość powłoki z grafitem wynosiła ok. 100 µm. Do stopowania zastosowano laser  $\text{CO}_2$  o nominalnej mocy 6 kW. Odległość między ogniskiem wiązki laserowej

i powierzchnią obrabianą wynosiła ok. 10 mm, co skutkowało średnicą wiązki laserowej 2 mm. Gazem osłonowym stosowanym podczas procesu był argon. Nakładanie się sąsiadujących ścieżek było na poziomie 50%. Stosowano moc wiązki laserowej 2 lub 4 kW z trzema różnymi prędkościami skanowania: 300, 900 i 1500 mm min<sup>-1</sup>.

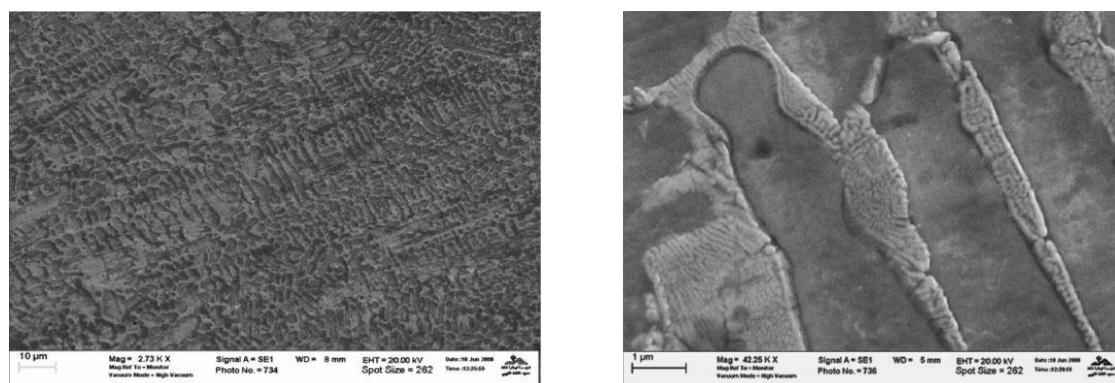
Mikrostruktura stali 316L stopowanej laserowo węglem wykazywała budowę kolumnową ziaren wzrastających od granicy strefy przetopionej w kierunku powierzchni (Rys.27) [81]. Spowodowane to było szybkim frontem krzepnięcia. Z drugiej strony, próbka pokryta grafitem charakteryzowała się zwiększoną grubością strefy przetopionej w porównaniu do materiałów wyłącznie obrobionych wiązką laserową. Wynika to ze zwiększonej zawartości węgla w podłożu. Materiał stopujący w postaci grafitu całkowicie rozpuszczał się w ciekłym jeziorzku metali, co skutkowało też dobrym wymieszaniem materiału stopującego z podłożem. Strefa stopowana węglem miała drobną, dendrytyczną strukturę, jednorodnie rozmieszczoną w strefie przetopionej.



Rys. 27. Mikrostruktura warstwy laserowo stopowanej grafitem wytworzonej na stali 316L, nakładanie ścieżek na poziomie 50 % [81]

Obrazy mikrostruktury, analizowane przy dużym powiększeniu (SEM), ujawniły ciekłą, nieciągłą sieć węglików, znajdującą się pomiędzy dendrytami (Rys. 28) [81]. Średnia wielkość tych węglików wynosiła ok. 0,5 μm. Mikrostruktura przypominała mieszaninę eutektyczną zawierającą austenit  $\gamma$  i węgliki. Krzepnięcie stopu rozpoczynało się od zarodkowania austenitu w postaci dendrytów. Podczas wzrostu tych dendrytów nadmiar węgla jest wydzielany i akumulowany między dendrytami. Zatem pod koniec krzepnięcia pozostała ciecz krzepła jako eutektyka. Zasięg stopowania wydawał się być większy przy zastosowaniu dużej mocy. Więcej węgla rozpuszczało się w strefie przetopionej, co powodowało zwiększenie ilości eutektycznych węglików w obszarze międzydendrytycznym.





Rys. 28. Obrazy SEM warstwy laserowo stopowanej grafitem wytworzonej na stali 316L przy mocy wiązki laserowej 4 kW: struktura dendrytyczna (a) i struktura międzydendrytyczna (b) przy dużym powiększeniu [81]

Maksymalna mikrotwardość uzyskana przy powierzchni warstwy laserowo stopowanej grafitem wynosiła przy powierzchni ok. 470 HV w przypadku stosowania wiązki o mocy 2 kW oraz 500 HV, gdy moc wiązki wynosiła 4 kW. Odporność korozyjną badano metodą potencjodynamiczną w 3,5% roztworze NaCl w temperaturze 23°C (296 K). Badania wykazały, że większą odpornością korozyjną cechują się próbki stopowane przy większej mocy wiązki lasera (4 kW) [81].

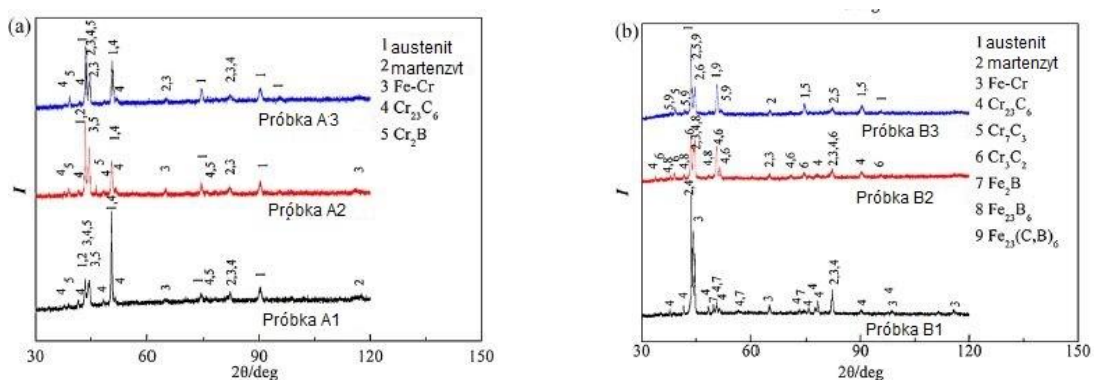
Stal austenityczną 304 poddano laserowemu stopowaniu z zastosowaniem materiału stopującego składającego się z proszku o składzie 80% Cr i 20% CrB<sub>2</sub> i granulacji ok. 50 μm [82]. Zastosowano laser CO<sub>2</sub> o mocy nominalnej 5 kW. Główne parametry obróbki, takie, jak: moc wiązki laserowej, prędkość skanowania wiązką, gęstość energii wiązki oraz otrzymaną mikrotwardość podano w tablicy 5.

Tablica 5. Główne parametry obróbki laserowej stali 304 i otrzymana mikrotwardość po stopowaniu laserowym proszkiem 80% Cr i 20% CrB<sub>2</sub> [82]

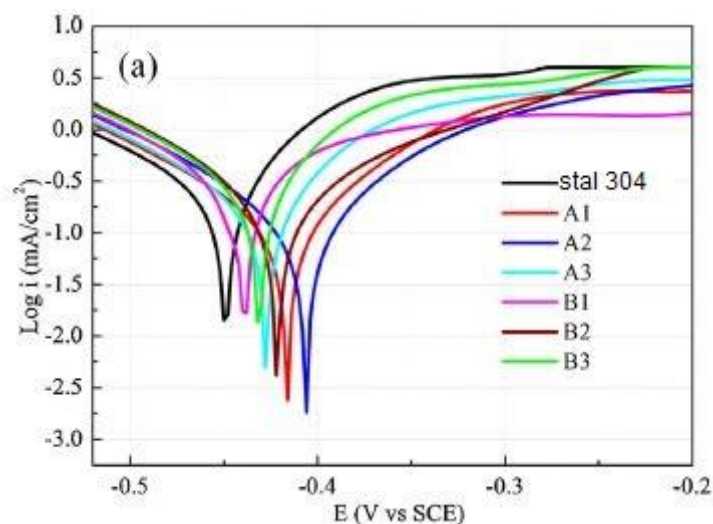
Material	P (kW)	Gęstość mocy lasera (J/mm <sup>2</sup> )	Mikrotwardość (HV <sub>0.1</sub> )
A1	2,5	41,67	1175,75
A2	2,5	27,78	856,89
A3	2,5	20,83	760,83
B1	3,0	50	682,1
B2	3,0	33,33	748,8
B3	3,0	25	616,29

Analiza składu fazowego metodą dyfrakcji rentgenowskiej (Rys. 29) wskazała na występowanie austenitu, martenzytu, roztworu stałego Fe-Cr oraz licznych węglików, borków i borowęglików w strefie przetopionej (stopowanej laserowo)

[82]. Mikrostruktury próbek stopowanych z większą mocą wiązki laserowej cechują się większą jednorodnością struktury w strefie przetopionej, spowodowanej dłuższym okresem występowania jeziora ciekłego metalu, co sprzyjało konwekcji i dyfuzji. Bez względu na zastosowaną moc, w dolnej części strefy przetopionej stwierdzono występowanie kryształów słupkowych, dendrytów oraz obszarów międzydendrytycznych. Duża szybkość chłodzenia sprzyjała powstawaniu dużych naprężeń, co sprzyjało powstawaniu mikropęknięć i odłupywaniu się warstwy. Wpływało to bardzo negatywnie na odporność na korozję wżerową i międzykryształiczną. Mikrotwierdność wytworzonych warstw silnie zależała od otrzymanej mikrostruktury i wynosiła od 616 HV<sub>0,1</sub> do 1175 HV<sub>0,1</sub>. Większą twardość otrzymywano przy mniejszej mocy wiązki laserowej (2,5 kW), gdy strefa przetopiona miała mniejszy zasięg i zawierała więcej materiału stopującego [82].



Rys. 29 Skład fazowy warstw po laserowym stopowaniu proszkiem 80%Cr i 20%CrB<sub>2</sub>: a) próbki A1, A2, A3; b) próbki B1, B2, B3 [82]



Rys. 30. Krzywe Taffela dla próbek ze stali 304 laserowo stopowanej proszkiem 80% Cr i 20% CrB<sub>2</sub> w porównaniu do stali bez obróbki [82]

Odporność korozyjną stali 304 laserowo stopowanej proszkiem 80% Cr i 20% CrB<sub>2</sub> badano metodą potencjodynamiczną [82]. Wyznaczone krzywe potencjodynamiczne pokazano na rysunku 30. Ranking względnej odporności na korozję wszystkich badanych próbek przedstawiał się następująco: A2 > A1 > A3

> B2 > stal 304 bez obróbki > B3 > B1. Wszystkie próbki wytworzone przy mocy wiązki laserowej 2,5 kW charakteryzowały się większą odpornością na korozję, niż stal 304 bez obróbki powierzchniowej. Natomiast dwie próbki wytworzone przy mocy wiązki 3,0 kW wykazały gorszą odporność korozyjną, niż nieobrobiona stal 304. Na powierzchni badanych próbek zaobserwowano występowanie korozji międzykrystalicznej i korozji wżerowej. Przyczyny powstawania korozji były następujące: cienka powłoka pasywna występująca na powierzchni stopowanych próbek oraz obecność węglików i borków chromu w strukturze, co powodowało wydatne zmniejszenie stężenia chromu w austenicie.

W pracy [83] zastosowano stopowanie laserowe stali 316L materiałem stopującym składającym się z 17,1% Ni, 19,6% Co, 14,5% Cr, 3,5% Fe, 1% B i 0,9% C. Granulacja proszku wynosiła 150-300 mesh. Proszek został naniesiony przez natryskiwanie płomieniowe na wcześniej piaskowaną powierzchnię stali 316L. Odległość pistoletu od obrabianego materiału wynosiła 80 mm. Stopowanie laserowe przeprowadzono przy użyciu lasera Nd:YAG o mocy 2 kW i średnicy wiązki laserowej 3,5 mm. Prędkość skanowania wynosiła 15, 25 oraz 35 mm/s, a stopień zachodzenia sąsiednich ścieżek wynosił 50%. Gazem osłonowym stosowanym podczas badania był argon o natężeniu przepływu 20 l/min. Parametry procesu stopowania laserowego (moc wiązki laserowej, prędkość skanowania i stopień zachodzenia ścieżek) oraz ich wpływ na głębokość przetopienia i stopień rozcieńczenia, zostały przedstawione w tabelicy 6. W pracy zbadano również stosunek rozcieńczenia (dilution ratio) oznaczony jako *DR*. Stosunek ten obliczono ze wzoru :

$$DR = 1 - \frac{t_c}{D} \quad (1)$$

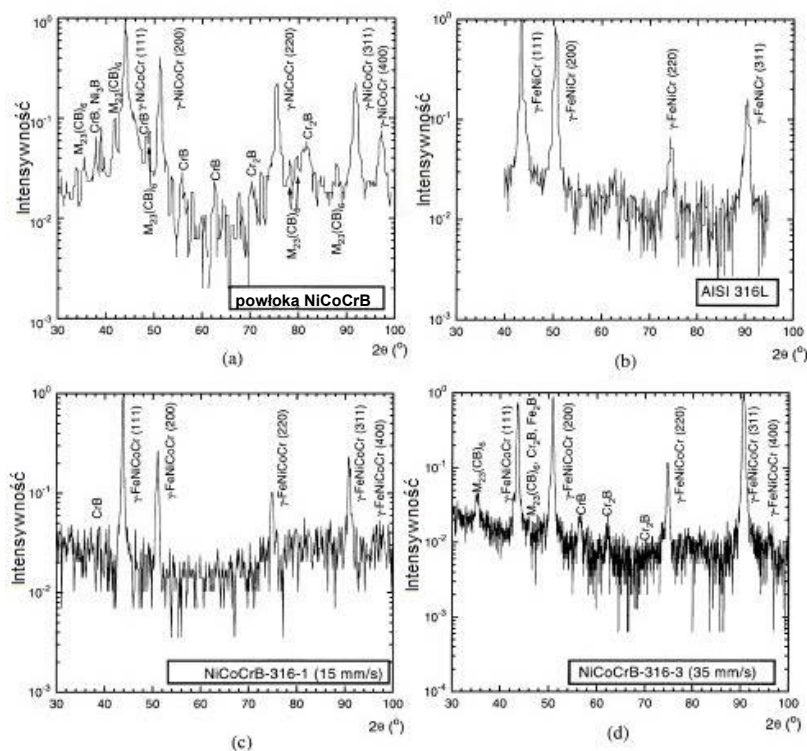
Gdzie:  $t_c$  jest grubością powłoki z materiałem stopującym [mm], a  $D$  jest głębokością strefy przetopionej.

Tablica 6. Parametry obróbki laserowej stali 316L oraz otrzymana głębokość przetopienia  $D$ , zachodzenie ścieżek  $O$  i stopień rozcieńczenia  $DR$  [83]

Numer próbki	Moc lasera P (kW)	Szybkość skanowania v (mm/s)	Głębokość topienia D (mm)	Nakładanie sąsiadujących ścieżek (%)	Stosunek rozcieńczenia DR (%)
NiCoCrB-316-1	1,1	15	0,74	50	74
NiCoCrB-316-2	1,1	35	0,26	50	4

Struktura po procesie natryskiwania płomieniowego cechowała się nierówną powierzchnią zewnętrzną [83], która posiadała liczne wady w postaci nieprzyczepionych do powierzchni ziaren mieszanki proszków. Grubość naniesionej płomieniowo powłoki wynosiła 0,25 mm. Podczas procesu laserowego stopowania wady powierzchni zostały zniwelowane w skutek rozpuszczenia i wymieszania materiału stopującego z materiałem podłoża. Struktura

dendrytyczna stopowanej próbki NiCoCrB-316-3 była drobniejsza, niż struktura próbki NiCoCrB-316-1, ze względu na dużą szybkość hartowania. Dyfraktogramy rentgenowskie otrzymane w wyniku analizy stali 316L z powłoką naniesioną płomieniowo, stali 316L bez obróbki, stali 316L stopowanej laserowo (oznaczonej NiCoCrB-316-1 i NiCoCrB-316-3) pokazano na rysunku 31 [83]. Główną fazą był austenit  $\gamma$ -FeNiCr dla nieobrobionej stali 316L,  $\gamma$ -NiCoCr w przypadku natryskiwanej powłoki oraz  $\gamma$ -FeNiCoCr dla powłoki przetopionej laserowo. Oprócz tego, dla powłoki natryskiwanej płomieniowo stwierdzono występowanie boroków CrB, Cr<sub>2</sub>B i Ni<sub>2</sub>B oraz borowęglików M<sub>23</sub>(CB)<sub>6</sub>. W przypadku próbki laserowo stopowanej oznaczonej NiCoCrB-316-1 wraz z austenitem zidentyfikowano piki pochodzące od fazy CrB. Próbka oznaczona jako NiCoCrB-316-3 zawierała dodatkowo (oprócz austenitu) takie fazy, jak: CrB, Cr<sub>2</sub>B, Fe<sub>2</sub>B i M<sub>23</sub>(CB)<sub>6</sub>. Maksymalna twardość uzyskana przy powierzchni laserowo stopowanej stali 316L wynosiła ok. 410 HV i zmniejszała się w kierunku podłoża do twardości charakterystycznej dla stali 316L bez obróbki (200 HV). Badano też odporność na erozję kawitacyjną wytworzonych na stali 316L warstw stopowanych laserowo. Przy stosunku rozcieńczenia 4%, odpowiadającym prędkości skanowania laserowego wynoszącej 35 mms<sup>-1</sup> (próbka oznaczona jako NiCoCrB-316-3), odporność na erozję kawitacyjną warstwy stopowanej w wodzie dejonizowanej była 12-krotnie większa, niż w 316L, podczas gdy przy większym rozcieńczeniu (prędkość skanowania 15 mms<sup>-1</sup> dla próbki NiCoCrB-316-1), odporność ta zwiększyła się tylko 6,2-krotnie.



Rys. 31. Analiza fazowa metodą XRD powłoki NiCoCrB natryskiwanej płomieniowo (a), stali 316L bez obróbki (b), laserowo stopowanej stali 316L oznaczonej jako NiCoCrB-316-31 (c) i NiCoCrB-316-3 (d) [83]



Laserowo stopowano także inne stale nierdzewne, między innymi ferrytyczną stal SANDVIK 1802 [84]. Materiałem stopującym był proszek Mo + MoB. Zastosowano laser CO<sub>2</sub> o mocy 100-150 W i średnicy wiązki <100 μm. Gęstość mocy wynosiła 0,1÷0,5 MW cm<sup>-2</sup>, a prędkość skanowania 10÷100 mm s<sup>-1</sup>. Jako gaz ochronny stosowano argon, a stopień zachodzenia sąsiednich ścieżek wynosił 50%. Mikrostruktura wytworzona po przetopieniu cechowała się płaską powierzchnią i jednolitą grubością warstwy, w której nie występowały porowatości i pęknięcia. Głębokość strefy przetopionej wynosiła od 50 do 100 μm, a jej mikrostruktura składała się z borków w metalicznej osnowie austenitu.

W pracy [85] do stopowania laserowego stali 316L zastosowano mieszaniny proszków o granulacji podanej w tabelicy 7. Zastosowano dwie techniki nanoszenia powłok z materiałem stopującym. Proszek węgla Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub> wymieszano z acetonem i natryskiwano na powierzchnię podłoża. Mieszaniny proszków Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>+Cr i Ti+SiC zmieszano z glikolem polietylenowym (PEG, MW 400), który stanowił spoiwo i nanoszono na próbki stalowe przez malowanie pędzlem.

Tablica 7. Granulacja proszków stosowanych do stopowania laserowego stali 316L [85]

Proszek	Wiekłość ziarna
Cr <sub>3</sub> C <sub>2</sub>	Średnia wielkość $d = 5 \mu\text{m}$
Cr	$d < 45 \mu\text{m}$
Ti	$d < 40 \mu\text{m}$
SiC	$d < 45 \mu\text{m}$

Zastosowane parametry stopowania laserowego (masa materiału stopującego na jednostkę powierzchni, gęstość mocy, prędkość skanowania i stopień zachodzenia ścieżek) przedstawiono w tabelicy 8. Stosowano laser Nd:YAG o średnicy wiązki laserowej 950 μm. Głębokość strefy przetopionej po stopowaniu laserowym wynosiła od 100 do 150 μm.

Tablica 8. Parametry stopowania laserowego stali 316L [85]

Typ stopowanej powierzchni	Powłoka	Pokrycie powierzchni (mg cm <sup>-2</sup> )	Gęstość mocy (W m <sup>-2</sup> )	Prędkość skanowania (mm s <sup>-1</sup> )	Nakładanie sąsiadujących ścieżek (%)
A	Cr <sub>3</sub> C <sub>2</sub>	6,5	3,2 x 10 <sup>8</sup>	5	70
B	Cr <sub>3</sub> C <sub>2</sub>	5,8	3,2 x 10 <sup>8</sup>	5	70
	+Cr	+4,7			
	+PEG	+2,5			
C	Ti	4	2,8 x 10 <sup>8</sup>	5	70
	+SiC	+3			
	+PEG	+3			

Podczas procesu stopowania laserowego materiał stopujący w postaci proszków  $\text{Cr}_3\text{C}_2$  i  $\text{Cr}_3\text{C}_2+\text{Cr}$  całkowicie rozpuszczał się w jeziorce ciekłego metalu i podczas krzepnięcia w warstwie stopowanej powstawały węgliki stopowe  $\text{M}_7\text{C}_3$  w osnowie austenitu  $\gamma$ . Otrzymano mikrostrukturę podobną do tej opisanej w pracach [80, 82], czyli w dolnej części strefy przetopionej stwierdzono występowanie kryształów słupkowych, przechodzących wyżej w strukturę dendrytyczną. Strefa przetopiona osiągała mikrotwardość od 380 do 450 HV. Utwardzenie było związane z występowaniem węglików  $\text{M}_7\text{C}_3$  powstałych podczas krzepnięcia oraz zwiększoną zawartością węgla w austenicie (do 0,5%). Stopowanie warstwy wierzchniej węglikiem tytanu i węglikiem krzemu skutkowało otrzymaniem w strefie przetopionej austenitu, ferrytu i cząstek TiC. Cząstki TiC były regularnie rozmieszczone w osnowie składającej się z dendrytów otoczonych eutektyką. Pojawienie się ferrytu w mikrostrukturze było spowodowane wpływem krzemu występującego w fazie SiC, która rozpuszczała się całkowicie podczas stopowania.

Badano odporność na zużycie przez tarcie stopowanej laserowo stali austenitycznej metodą „pin-on-disc” [85]. Przeciwpróbka była wykonana z węglika WC-Co o średnicy 0,65 mm. Stosowano obciążenie 5 N i prędkość obrotową próbki  $230 \text{ min}^{-1}$ . Testy przeprowadzono w wodzie demineralizowanej. Znaczącą poprawę odporności na zużycie zaobserwowano w przypadku warstwy wzmocnionej węglikiem tytanu, czyli stopowanej proszkiem TiC+SiC. Szybkość zużywania się warstwy wzmocnionej węglikami  $\text{M}_7\text{C}_3$ , czyli stopowanej proszkami  $\text{Cr}_3\text{C}_2$  i  $\text{Cr}_3\text{C}_2+\text{Cr}$ , była tylko nieznacznie mniejsza, niż stali 316L bez obróbki. Odporność na zużycie była silnie związana z twardością węglika wzmacniającego warstwę. TiC wykazuje twardość około 3000 HV, która jest znacznie większa, niż twardość węglika  $\text{M}_7\text{C}_3$  (około 1300 HV). Węgiel TiC jest też twardszy, niż przeciwpróbka wytworzona z WC-Co (1500 HV), wskutek czego przeciwpróbka również charakteryzowała się utratą masy podczas testu.

Badano odporność warstw stopowanych na utlenianie w wysokiej temperaturze za pomocą termograwimetrii [85]. Próbki pocięto do odpowiednich wymiarów (12 mm x 12 mm x 3 mm). Utlenianie przeprowadzono w czystym tlenie w temperaturze  $1000^\circ\text{C}$  (1273 K) przez 50 godzin. Warstwy stopowane przy pomocy węglika  $\text{Cr}_3\text{C}_2$  wykazały brak wytworzenia ciągłej warstwy tlenku chromu  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , co zapewniłoby dużą żaroodporność. Większy przyrost masy odpowiadał zatem powstawaniu tlenków bogatych w żelazo. Warstwa typu B, stopowana mieszaniną  $\text{Cr}_3\text{C}_2+\text{Cr}$ , charakteryzowała się zbliżoną żaroodpornością do nieobrobionej stali 316L. Warstwa typu C, wytwarzana z zastosowaniem mieszaniny proszków TiC+SiC, wykazała doskonałą odporność na utlenianie w wysokiej temperaturze. Spowodowane to było dużą zawartością krzemu (około 2%), co sprzyjało szybkiemu tworzeniu się warstwy tlenkowej  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ .

Jakkolwiek laserowe stopowanie borem, zwane także borowaniem laserowym, było dość powszechnie stosowane w odniesieniu do stali niskostopowych [35],

stopów niklu [36], czy tytanu [37], brak było do tej pory danych literaturowych dotyczących wytwarzania tą metodą warstw borkowych na stalach austenitycznych.

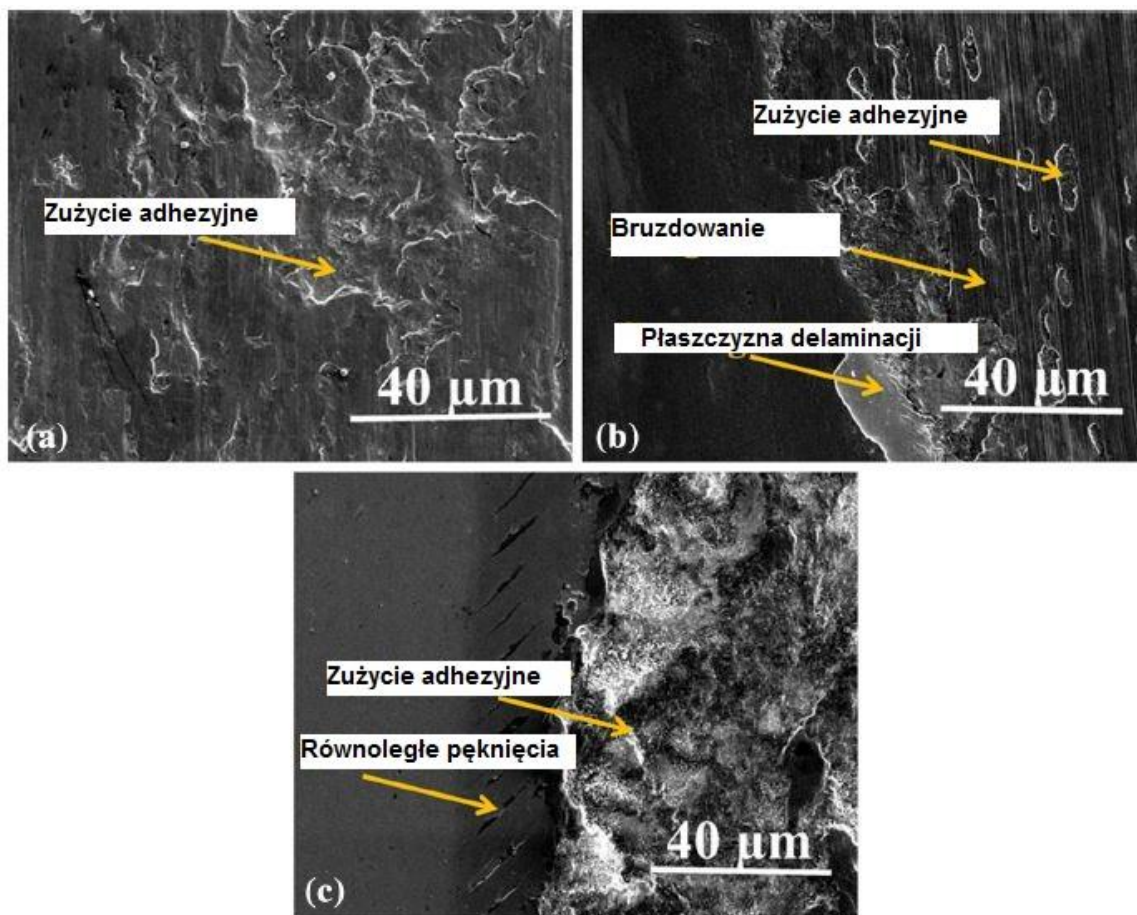
Korzyści, wynikające z zastosowania procesu laserowego stopowania borem zamiast typowych procesów dyfuzyjnych, są następujące:

- Możliwość zastąpienia długich procesów borowania dyfuzyjnego stosunkowo szybką obróbką laserową,
- Uzyskanie drobnokrystalicznej struktury i profili twardości o łagodniejszym spadku w kierunku rdzenia,
- Lokalny charakter nagrzewania, a zatem mniejsze ryzyko wystąpienia odkształceń termicznych,
- Możliwość otrzymywania wymiarów bliskich wymiarom docelowym,
- Możliwość wytwarzania warstw borkowych w szerokim zakresie grubości,
- Możliwość łatwej automatyzacji i integracji procesu z liniami produkcyjnymi,
- Proces jest ekologiczny, energo- i materiałooszczędny.

Poprawę właściwości warstwy wierzchniej stali 316L realizowano także przez wytwarzanie powłok, m.in. nanoszenie takich powłok metodami PVD [86, 87] Powłoki TiN osadzano na podłożach ze stali nierdzewnej 316L przez reaktywne napylenie w temperaturze 300°C (573 K) [86]. Wytwarzana powłoka była bombardowana jonami przez zastosowanie napięcia polaryzacji podłoża -80 V przy mocy 300 W. Ciśnienie w komorze podczas procesu napylenia katodowego wynosiło 0,25 Pa. Aby uzyskać silniejszą przyczepność pomiędzy stalowym podłożem (316L) i powłoką TiN, przed wprowadzeniem N<sub>2</sub> do komory na powierzchni stali austenitycznej osadzono cienką warstwę Ti. Grubość wytworzonych powłok TiN wynosiła 1,6 i 2,4 μm [86].

Badano odporność na zużycie przez tarcie powłok TiN metodą posuwisto-zwrotną („ball-on-flat”) [86]. W warunkach tarcia suchego, powłoka TiN o grubości 1,6 μm wykazywała największy stopień zużycia, nieco mniejszy miała nieobrobiona stal 316L, a najmniejszy stopień zużycia osiągnięto dla powłoki TiN o grubości 2,4 μm. Podobne wyniki uzyskano w przypadku badania tarcia w warunkach sztucznego potu. W tym przypadku stopień zużycia powłoki TiN o grubości 2,4 μm był ponad dwunastokrotnie mniejszy, niż w przypadku nieobrobionej stali 316L. Powierzchnie nieobrobionej stali 316L oraz próbek z powłoką TiN o grubości 1,6 i 2,4 μm po procesie zużycia w warunkach tarcia suchego pokazano na rysunku 23. W przypadku stali 316L stwierdzono występowanie śladów zużycia wżerowego i adhezyjnego (Rys. 32a). Zużycie wżerowe i adhezyjne widoczne jest również na rysunku 32b, a rozwarstwienie powłoki TiN o grubości 1,6 μm występowało przy krawędzi ścieżki zużycia. Ponadto, uszkodzenia związane z zużyciem miały charakter bruzdowy. Rozwarstwienie nie występowało podczas badań zużycia powłoki TiN o grubości

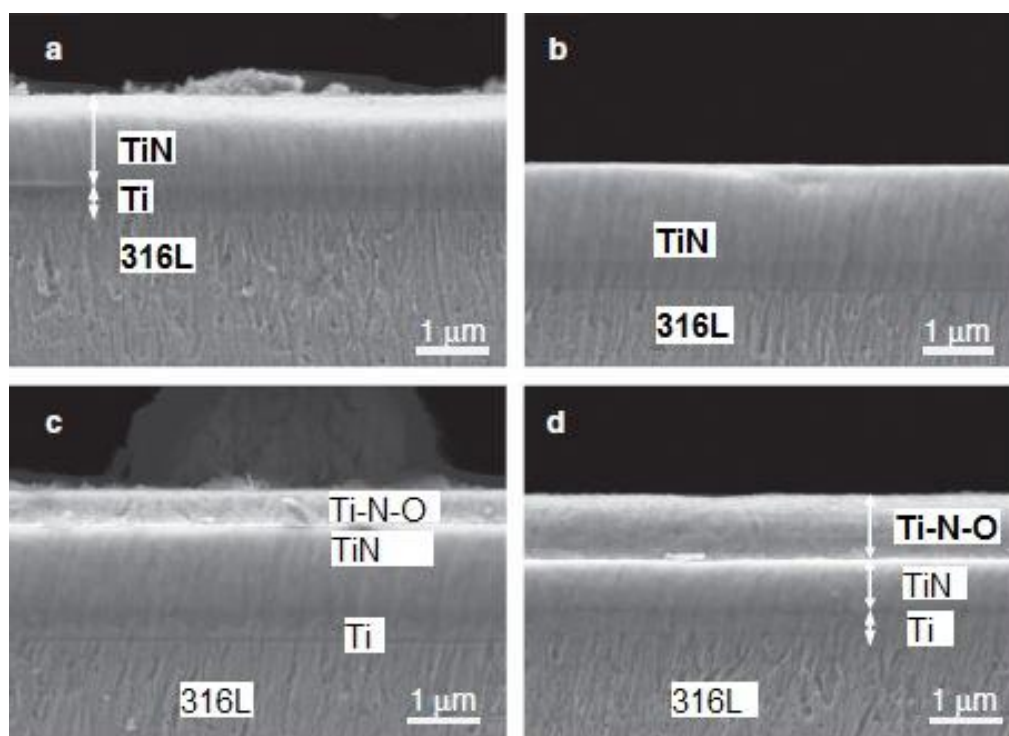
2,4  $\mu\text{m}$  (Rys. 32c). Przy krawędzi ścieżki zużycia obserwowano więcej pęknięć równoległych.



Rys. 32. Obrazy SEM powierzchni po zużyciu w warunkach tarcia suchego: nieobrobionej stali 316L (a), powłoki TiN o grubości 1,6  $\mu\text{m}$  (b) i powłoki TiN o grubości 2,4  $\mu\text{m}$  (c) [86].

W pracy [87] przed osadzeniem powłoki TiN na powierzchni stali 316L również wytworzono ciekłą powłokę tytanu w celu zwiększenia przyczepności azotku tytanu. Odległość między targetem, a podłożem wynosiła 150 mm, a ciśnienie robocze podczas osadzania około 2 Pa. Inne parametry procesu były następujące: szybkość przepływu  $\text{N}_2$  50  $\text{cm}^3/\text{min}$ , napięcie polaryzacji podłoża -150 V, prąd parowania 60 A, temperatura podłoża 270°C (543 K), prędkość obrotowa uchwytu 4 obr/min, czas osadzania 40 min. Po wytworzeniu powłok, próbki wyżarzano w temperaturze 400, 500 i 600°C (673, 773 i 873 K) przez 2 godziny w atmosferze powietrza.

Wytworzona powłoka (Rys. 33a) miała kolumnową morfologię i składała się z powłoki TiN o grubości około 1,4  $\mu\text{m}$  i powłoki Ti o grubości 0,4  $\mu\text{m}$  [87]. Wraz z podwyższaniem temperatury wyżarzania zmieniała się morfologia powłok i jej skład fazowy. Przy temperaturze wyżarzania w zakresie 500-600°C (773-873 K) następował stopniowy zanik powłoki TiN, a powstawała zwarta powłoka składająca się z  $\text{TiO}_2$  (Rys. 33c i d).

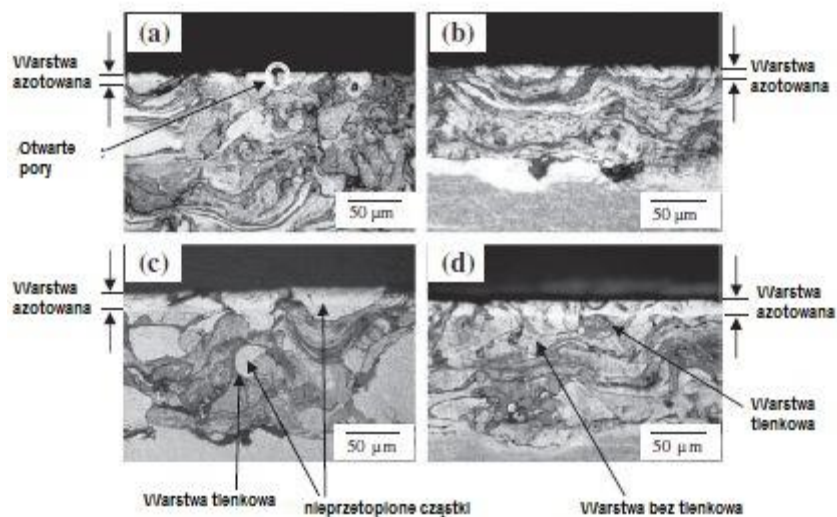


Rys. 33. Obrazy SEM próbek ze stali 316L z powłoką TiN + Ti: bez wyżarzania (a), po wyżarzaniu w temperaturze 400°C (673 K) (b), 500°C (773 K) (c) i 600°C (873 K) (d) [87]

Interesującą hybrydową obróbkę powierzchniową stali 316L zastosowano w pracy [88]. Natryskiwano plazmowo proszek o składzie stali 316L i granulacji 90 i 140  $\mu\text{m}$  na podłoże z tej samej stali, a następnie wytworzoną powłokę azotowano plazmowo. Natryskiwanie plazmowe przeprowadzono w atmosferze powietrza stosując moc 21 kW, 31,5 kW lub 42 kW. Gazem plazmowym był argon o natężeniu przepływu  $8,3 \times 10^{-5} \text{ m}^3/\text{s}$  lub  $\text{CO}_2$  o natężeniu przepływu  $16,7 \times 10^{-5} \text{ m}^3/\text{s}$  przy mocy 21 kW i 31,5 kW. Podobne gazy plazmowe stosowano przy mocy 42 kW, przy czym natężenie przepływu argonu wynosiło  $8,3 \times 10^{-5} \text{ m}^3/\text{s}$ , a  $\text{CO}_2$  -  $20 \times 10^{-5} \text{ m}^3/\text{s}$ . Odległość natryskiwania była równa 0,15 m. Typowa grubość otrzymanej powłoki wynosiła około 300  $\mu\text{m}$ . Azotowanie plazmowe przeprowadzono w mieszaninie gazowej  $\text{N}_2$  i  $\text{H}_2$  w stosunku 80:20. Ciśnienie w komorze wynosiło 633 Pa. Stosowano temperaturę procesu 350°C (623 K), 400°C (673 K), 450°C (723 K) i 500°C (773 K) oraz czas 4 godzin.

Po procesie natryskiwania plazmowego zbadano skład fazowy powstałej powłoki [88]. Stwierdzono występowanie nie tylko austenitu, ale również tlenków  $\text{Fe}_2\text{O}_4$  i  $\text{CrO}$ . Spowodowane to było utlenianiem nadtopionych cząstek proszku podczas natryskiwania. Ilościowo więcej tlenków obserwowano w powłokach wytworzonych przy większej mocy. Po azotowaniu plazmowym mikrostruktura warstwy azotowanej (Rys. 34) składała się z rozszerzonego austenitu (faza S), a przy najwyższej temperaturze 500°C (773 K) powstawały też azotki  $\text{Fe}_4\text{N}$  i  $\text{CrN}$  [88]. Otrzymana grubość powłok była uzależniona od granulacji proszku i zastosowanej mocy, a grubość warstwy azotowanej od temperatury azotowania.

Dla mocy 21 kW różnica pomiędzy uzyskanymi warstwami była nieznaczna i wynosiła ok. 3,6  $\mu\text{m}$ . Przy największej mocy i największej temperaturze azotowania powłoka dla proszku o ziarnistości 90  $\mu\text{m}$  osiągnęła grubość 10  $\mu\text{m}$ , natomiast dla proszku o ziarnistości 140  $\mu\text{m}$  grubość powłoki wynosiła 13  $\mu\text{m}$ .



Rys. 34. Mikrostruktura natryskiwanych powłok po azotowaniu plazmowym w temperaturze 500 °C (723 K). Powłoka natryskiwana: proszkiem o granulacji 90  $\mu\text{m}$  mocą 21 kW (a), proszkiem o granulacji 90  $\mu\text{m}$  mocą 42 kW (b), proszkiem o granulacji 140  $\mu\text{m}$  mocą 21 kW (c) oraz proszkiem o granulacji 140  $\mu\text{m}$  mocą 42 kW (d) [88]

## **5. WNIOSKI Z ANALIZY DANYCH LITERATUROWYCH**

Po przeprowadzeniu dogłębnej analizy literaturowej dotyczącej metod wytwarzania oraz właściwości warstw powierzchniowych na stalach austenitycznych możliwe jest sformułowanie następujących wniosków:

- Dyfuzyjne procesy azotowania, czy nawęglania są procesami długotrwałymi pozwalającymi na wytworzenie na powierzchni stali austenitycznej warstw o grubościach do kilkunastu  $\mu\text{m}$ ,
- Borowanie dyfuzyjne stali 316L jest procesem przeprowadzanym w wysokiej temperaturze w czasie kilku godzin. Uzyskana grubość warstw nie przekracza 100  $\mu\text{m}$ ,
- Najlepsze efekty w wyniku procesów dyfuzyjnych otrzymuje się, stosując je w warunkach wyładowania jarzeniowego ze względu na stosunkowo łatwą aktywację powierzchni,
- Brak informacji w literaturze na temat stopowania laserowego stali austenitycznych (w tym 316L) wyłącznie borem, a także pierwiastkami metalicznymi ze znacznym udziałem boru (co najmniej 50%),
- Proces stopowania laserowego borem stali austenitycznej może być znacznie szybszy i bardziej ekologiczny w porównaniu do wszystkich metod borowania dyfuzyjnego, skutkując równocześnie wytworzeniem warstwy powierzchniowej o znacznie większej grubości,
- Procesy stopowania laserowego ze znacznym udziałem boru w materiale stopującym mogłyby znacznie poprawić odporność na zużycie stali 316L, o ile nie pogorszą jej odporności korozyjnej w zbyt dużym stopniu

Mając na uwadze powyższe wnioski, podjęto badania mające na celu zastosowanie wysokoenergetycznej metody laserowego stopowania borem w odniesieniu do stali austenitycznej. Jako materiał stopowany wybrano stal austenityczną 316L, dość powszechnie stosowaną jako materiał konstrukcyjny w przemyśle.



## 6. CEL I TEZY PRACY

**Celem pracy** było wytworzenie na stali austenitycznej 316L warstwy powierzchniowej o korzystnych właściwościach użytkowych z zastosowaniem laserowego stopowania wyłącznie borem, a także wybranymi pierwiastkami metalicznymi ze znacznym udziałem boru (co najmniej 50%).

### **Tezy pracy:**

Dobór odpowiednich parametrów procesów stopowania laserowego stali 316L ze znacznym udziałem boru w materiale stopującym umożliwi:

- 1) Otrzymanie warstw powierzchniowych charakteryzujących się mikrostrukturą o akceptowalnej jakości, t.j. pozbawionej typowych wad w postaci pęknięć i porów gazowych.**
- 2) Znaczną poprawę odporności tej stali na zużycie przez tarcie, przy zachowaniu jej dużej odporności korozyjnej.**

Dla realizacji celu pracy i udowodnienia sformułowanych tez zrealizowano następujące zadania badawcze:

- Opracowanie metodyki wytwarzania warstw stopowania laserowego z zastosowaniem dwustopniowego procesu przetapiania,
- Wytworzenie warstw modyfikowanych laserowo borem i pierwiastkami metalicznymi przy pomocy opracowanej metody,
- Wyznaczenie stosunku rozcieńczenia *DR* (Dilution Ratio) dla powstałych warstw po procesie stopowania laserowego,
- Analiza mikrostruktury wytworzonych warstw stopowanych laserowo,
- Określenie składu chemicznego i fazowego wytworzonych warstw powierzchniowych,
- Badania właściwości użytkowych wytworzonych warstw: profili twardości, kohezji, odporności na zużycie przez tarcie, odporności korozyjnej,
- Badania mechanizmu zużycia przez tarcie wytworzonych warstw.



## 7. METODYKA BADAŃ

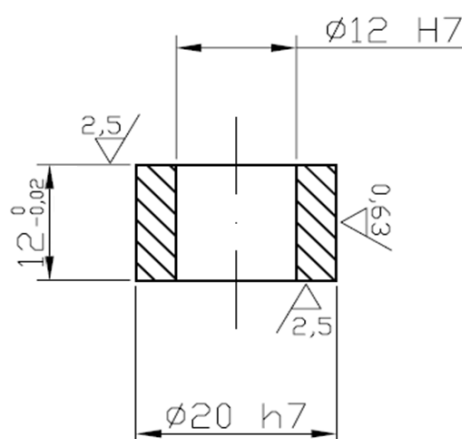
### 7.1 Zastosowane materiały

Do badań zastosowano stal austenityczną 316L. Stal ta ma bardzo szerokie zastosowanie w przemyśle motoryzacyjnym, chemicznym, budowlanym, naftowym, petrochemicznym, budowie maszyn, elementach dekoracyjnych i wyposażeniu kuchni, przemyśle spożywczym, lotnictwie, wyposażeniu elektronicznym, przemyśle medycznym i farmaceutycznym. Struktura jednofazowa stali austenitycznej wpływa na jej dużą plastyczność, spawalność i odporność korozyjną, a w szczególności na korozję wżerową i międzykrystaliczną. Stal 316L wykazuje odporność na kwasy pochodzenia organicznego takie, jak: kwas mlekowy, octowy, zimny kwas fosforowy, kwas siarkowy o stężeniu do 20% w temperaturze 40°C (313 K). Stal 316L posiada również zastosowanie w medycynie i implantologii. Skład chemiczny stali 316L zastosowanej w badaniach podano w tablicy 9.

Tablica 9. Skład chemiczny stali 316L [%mas]

Material	C	Cr	Ni	Mo	Mn	Si	Fe
316L	0.023	17.45	12.92	2.88	0.56	0.45	reszta

Próbki do badań miały kształt pierścienia o średnicy zewnętrznej  $\Phi 20$  mm, średnicy wewnętrznej  $\Phi 12$  mm i wysokości 12 mm. Wymiary próbek przedstawiono szczegółowo na rysunku 35.



Rys. 35. Kształt i wymiary próbek stosowanych do badań

### 7.2 Wytwarzanie warstw stopowanych laserowo

Stopowanie laserowe przeprowadzono metodą przetapiania (Rys. 36) [54]. Proces ten składał się z dwóch etapów. W pierwszym etapie, na zewnętrzną powierzchnię próbki w kształcie pierścienia (Rys. 35), nałożono pastę z materiału stopującego zmieszanego z alkoholem poliwinylowym. Jako materiał stopujący stosowano:

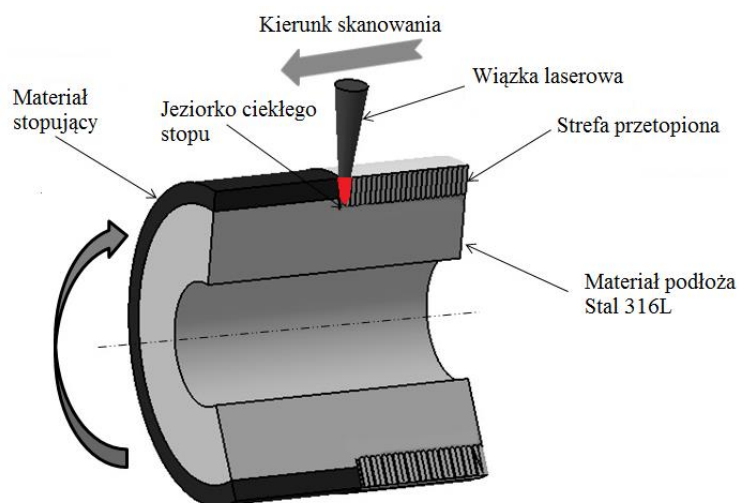
- proszek boru amorficznego,

- mieszaninę proszków boru i lubrykanta stałego w postaci fluorku wapnia ( $\text{CaF}_2$ ) w stosunku masowym 9:1,
- mieszaninę proszków boru i stopu Stellite-6 w stosunku masowym 1:1 ,
- mieszaninę proszków boru i niklu w stosunku masowym 1:1 ,
- mieszaninę proszku boru oraz proszku niklowo-chromowego ( $\text{Ni:Cr}=4:1$ ) w stosunku masowym 1:1.

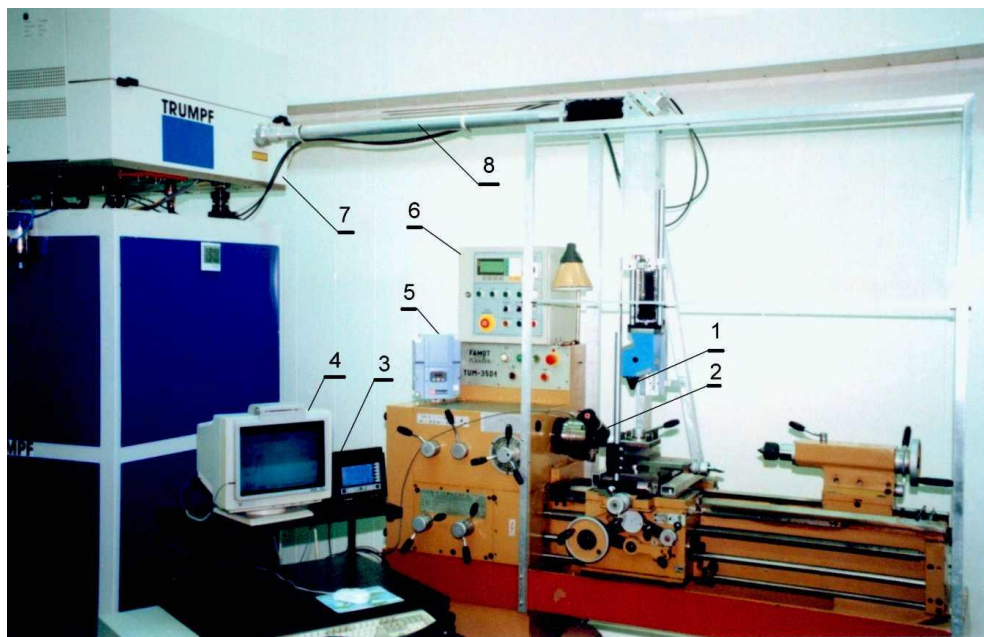
Podczas drugiego etapu tak przygotowane próbki poddano obróbce laserowej, wskutek której dochodziło do przetopienia materiału stopującego z materiałem stopowanym [35-37], czyli podłożem (w tym przypadku stalą 316L).

Głównym założeniem procesu stopowania laserowego borem stali austenitycznej było uzyskanie w strukturze borków, które zwiększyłyby twardość i odporność na zużycie warstwy powierzchniowej. Proces stopowania laserowego przeprowadzono w Instytucie Technologii Mechanicznej Politechniki Poznańskiej z zastosowaniem lasera technologicznego  $\text{CO}_2$  firmy TRUMPF typu TLF 2600 Turbo o mocy znamionowej 2,6 kW. Laser ten posiada możliwość pracy w cyklu ciągłym. Na rysunku 37 przedstawiono stanowisko badawcze wykorzystane przy wytwarzaniu warstw stopowanych laserowo. Zastosowano wiązkę laserową  $\text{TEM}_{01^*}$ , która powstała w wyniku superpozycji dwóch innych wiązek, a mianowicie  $\text{TEM}_{01}$  i  $\text{TEM}_{10}$ . Wiązki  $\text{TEM}_{01}$  i  $\text{TEM}_{10}$  były obrócone względem osi optyki o  $90^\circ$ . Tak zdefiniowana wiązka laserowa o średnicy 2 mm charakteryzowała się w przestrzeni toroidalnym rozkładem natężenia promieniowania [35-37]. Główne parametry zastosowanego w laserze TRUMPF typu TLF 2600 Turbo układu optycznego były następujące:

- średnica zwierciadła skupiającego - 48 mm,
- promień krzywizny zwierciadła - 250 mm,
- ogniskowa - 125 mm,
- odległość obrabianej powierzchni od dolnej krawędzi oprawki mocującej, zwierciadło skupiające - 106,8 mm,
- odległości do ogniska zwierciadła - 91,8 mm.



Rys. 36. Dwustopniowy proces laserowego stopowania borem metodą przetapiania.



Rys. 37. Stanowisko do laserowej obróbki cieplnej; 1 - głowica robocza skupiająca wiązkę światła laserowego; 2 - głowica pomiarowa temperatury (Raytek-Thermalert USA); 3 - miernik temperatury T5 (Raytek-Thermalert USA); 4 - komputerowy tor rejestracji temperatury; 5 - przetwornik częstotliwości do bezstopniowej regulacji prędkości obrotowej; 6 - sterownik zewnętrzny promienia lasera; 7 - rezonator lasera TLF 2600t; 8 - układ optyki zewnętrznej

Obróbkę laserową przeprowadzono w osłonie argonu pod ciśnieniem 0,2 MPa. Ciśnienie to mierzono przy pomocy reduktora zainstalowanego na butli z argonem. Argon o wysokiej czystości (6.0) był dostarczany na zewnątrz wiązki laserowej przez współosiową dyszę, żeby zabezpieczyć jeziorko ciekłego metalu przed utlenianiem.

Na rysunku 38A przedstawiono rozkład natężenia promieniowania i efekt jego oddziaływania na wymiary otrzymywanej pojedynczej ścieżki laserowej [35]. Natomiast rysunek 38B obrazuje efekty oddziaływania identycznej wiązki laserowej w odniesieniu do powierzchni materiału obrabianego po linii śrubowej. W tym przypadku dochodziło do zachodzenia na siebie kolejno powstających t.zw. ścieżek wielokrotnych [36]. Pokazano promieniowy profil natężenia promieniowania (Rys. 38a), rzut profilu natężenia promieniowania na obrabianą powierzchnię (Rys. 38b) oraz wpływ profilu natężenia promieniowania na wymiary otrzymanych ścieżek laserowych (Rys. 38c).

Na rysunku 39 przedstawiony został schemat stopowania laserowego przeprowadzonego po linii śrubowej. Podczas obróbki wytworzono ścieżki wielokrotne w sposób opisany wcześniej w pracach [35-37].

Parametry obróbki laserowej dotyczące ruchu względnego głowicy laserowej i obrabianego obiektu były następujące:

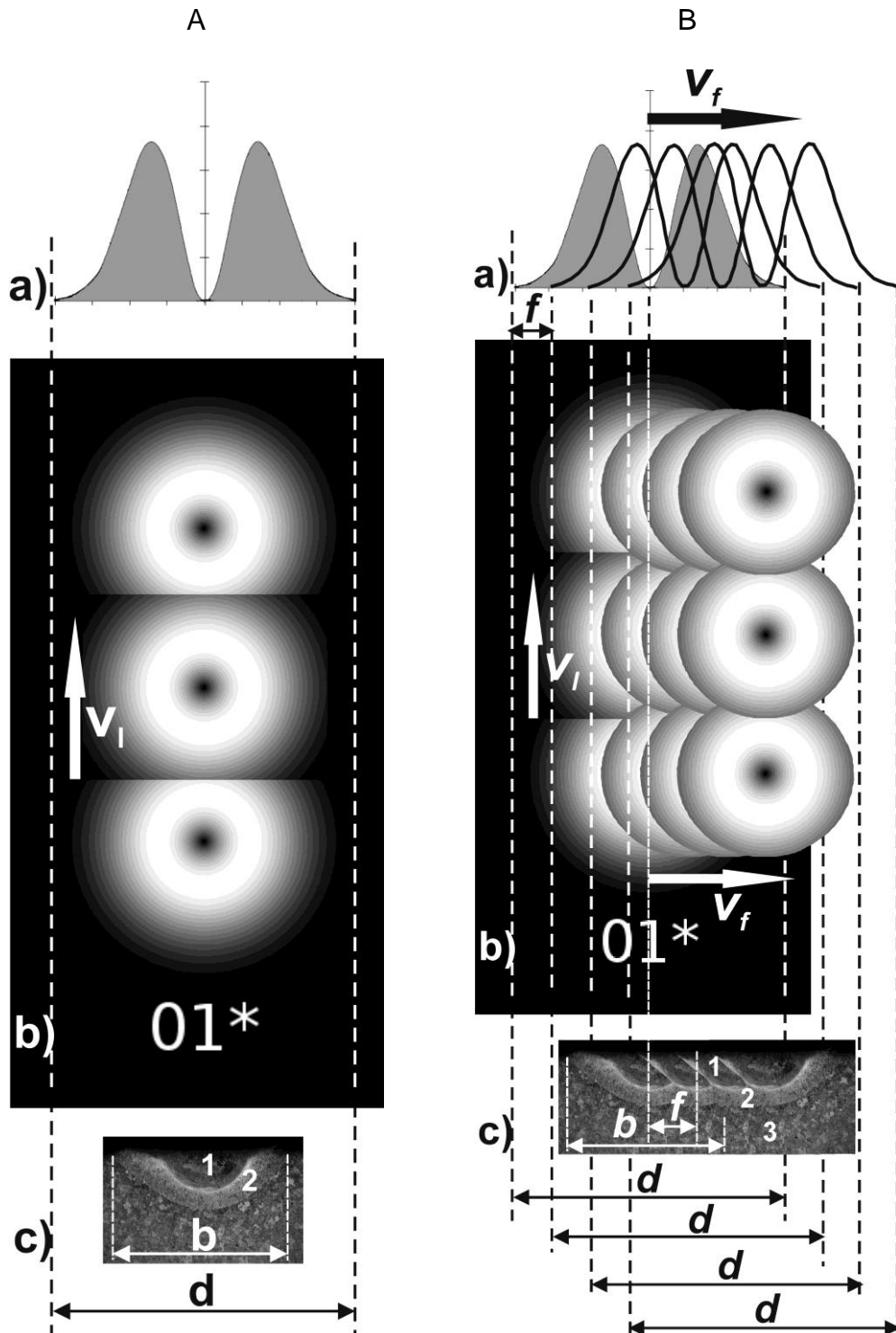
- **prędkość skanowania** wynosiła  $v_t = 2,88 \text{ m/min}$  i wynikała z prędkości obrotowej próbki  $n = 45,85 \text{ obr/min}$ , średnicy próbki i zastosowanego posuwu  $v_f = 0,28 \text{ mm/obr}$ ,
- **odległość sąsiadujących ze sobą ścieżek**  $f = 0,28 \text{ mm}$ .

Prędkość kątową ( $\omega$ ) i obwodową ( $v_t$ ) próbki można wyrazić jako:

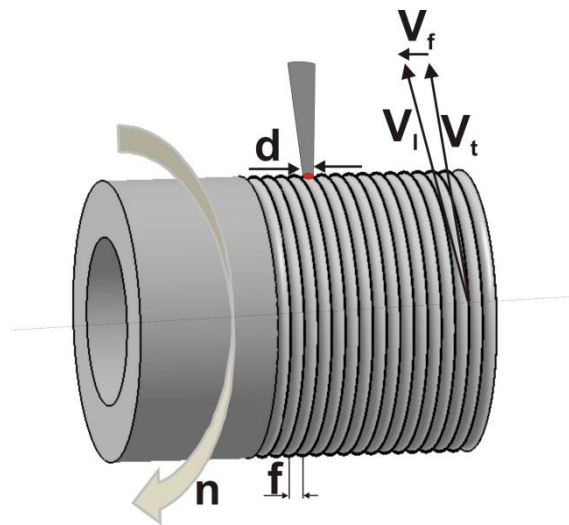
$$\omega = 2 \cdot \pi \cdot n \quad (2)$$

$$v_t = \omega \cdot \frac{D}{2} = 2 \cdot \pi \cdot n \cdot \frac{D}{2} = 2 \cdot \pi \cdot 45,85 \cdot \frac{0,02}{2} \approx 2,88 \left[ \frac{m}{min} \right] \quad (3)$$

gdzie:  $n$  – prędkość obrotowa [ $min^{-1}$ ],  
 $D$  – zewnętrzna średnica próbki [m].



Rys. 38. Profile natężenia promieniowania i ich wpływ na wymiary pojedynczych (A) [35] i wielokrotnych ścieżek laserowych (B) [36]; a) promieniowy profil natężenia promieniowania; b) rzut profilu natężenia promieniowania na obrabianą powierzchnię; c) wpływ profilu natężenia promieniowania na wymiary otrzymanych ścieżek laserowych;  $v_s$  – szybkość skanowania wiązką;  $d$  – średnica wiązki; 1,2 – strefy ścieżki laserowej; 3 – podłoże (materiał stopowany)



Rys. 39. Metoda wytwarzania ścieżek wielokrotnych po linii śrubowej;  $d$  - średnica wiązki laserowej;  $v_f$  - prędkość posuwu;  $v_l$  - prędkość skanowania  $v_t$  - prędkość obwodowa;  $n$  - prędkość obrotowa;  $f$  - odległość między osiami sąsiednich ścieżek.

Prędkość posuwu  $v_f$  przeliczono w następujący sposób:

$$v_f = 0,00028 \cdot 45,85 = 0,01284 \left[ \frac{m}{\text{min}} \right] \quad (4)$$

Prędkość skanowania  $v_l$  wyznaczono jako wypadkową prędkości obwodowej  $v_t$  i prędkości posuwu  $v_f$ :

$$v_l = \sqrt{v_t^2 + v_f^2} = \sqrt{2,88^2 + 0,01284^2} \approx 2,88 \left[ \frac{m}{\text{min}} \right] \quad (5)$$

Wyznaczono stopień nakładania się sąsiednich ścieżek  $O$  z zależności [89]:

$$O = \frac{d - f}{d} \cdot 100\% \quad (6)$$

gdzie:  $d$  – średnica wiązki laserowej [mm],

$f$  – odległość między osiami sąsiadujących ścieżek [mm].

Przyjęte parametry obróbki zapewniły zachodzenie ścieżek na poziomie 86%. Stałymi parametrami obróbki laserowej była średnica wiązki laserowej  $d = 2$  mm oraz prędkość skanowania wiązką laserową  $v_l = 2,88$  m/min. Parametrem zmiennym była moc wiązki laserowej  $P$ . Stosowano moc wiązki 1,43 kW, 1,56 kW lub 1,82 kW. Średnie natężenie promieniowania ( $E_i$ ) wyrażone mocą przypadającą na jednostkę powierzchni wynosiło zatem od 45,52 do 59,73 kW/cm<sup>2</sup>.

W tabelicy 10 przedstawiono parametry obróbki laserowej zastosowane w procesach stopowania laserowego stali 316L oraz jej efekty w postaci średniej głębokości strefy przetopionej  $d_{MZ}$ .

Tablica 10. Parametry stopowania laserowego stali 316L i odpowiadająca im głębokość strefy przetopionej

Material	Rodzaj obróbki	Prędkość skanowania $v_f$ [m/min]	Stopień zachodzenia ścieżek $O$ [%]	Material stopujący	Grubość powłoki z materiałem stopującym $t_c$ [ $\mu\text{m}$ ]	Moc wiązki laserowej $P$ [kW]	Średnia głębokość strefy przetopionej $d_{MZ}$ [ $\mu\text{m}$ ]
Stal 316L	Stopowanie laserowe	2,88	86	B + alkohol poliwinylowy	230	1,82	365
					200	1,82	432
				B + $\text{CaF}_2$ (9:1) + alkohol poliwinylowy	200	1,82	461
				B+Stellite-6 (1:1) + alkohol poliwinylowy	200	1,43	338
					200	1,56	384
				B+Ni (1:1)+ alkohol poliwinylowy	200	1,43	345
					200	1,56	383
				B+NiCr (1:1) (Ni:Cr=4:1) + alkohol poliwinylowy	200	1,43	352
					200	1,56	395

### 7.3 Badanie mikrostruktury wytworzonych warstw

#### 7.3.1 Obserwacja mikrostruktury

Pierścieniowe próbki poddane laserowemu stopowaniu zostały przecięte w płaszczyźnie osi w kierunku prostopadłym do obrobionej powierzchni. Następnie przystąpiono do przygotowania zglądów metalograficznych. Próbki zainkludowano w żywicy przewodzącej i poddano szlifowaniu papierem ściernym o zmniejszającej się ziarnistości. Kolejnym etapem było wypolerowanie zglądu zawiesiną  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Przygotowane w taki sposób zglądy metalograficzne poddano trawieniu odczynnikiem składającym się z  $\text{FeCl}_3$  (25 g),  $\text{HCl}$  (25 ml) i  $\text{H}_2\text{O}$  (100 ml) [83].

Obserwację otrzymanych mikrostruktur przeprowadzono przy pomocy mikroskopu świetlnego Metaval produkcji Carl Zeiss Jena oraz mikroskopu skaningowego Tescan Vega 5135. Rejestracja zdjęć z mikroskopu świetlnego odbywała się za pomocą kamery Moticam 2300 3.0 MP Live z oprogramowaniem Motic Images Plus 2.0 Resolution.

### 7.3.2 Rentgenowska analiza fazowa i mikroanaliza rentgenowska

Rentgenografia strukturalna XRD (X-Ray Diffraction) jest szeroko stosowaną metodą w celu identyfikacji faz w strukturach materiałów. Metoda ta polega na rejestracji obrazów dyfrakcyjnych promieni rentgenowskich, powstających na skutek subtelnych interakcji tego promieniowania z chmurami elektronowymi atomów, tworzących analizowany kryształ. Można ją zaliczyć do podstawowych metod badawczych umożliwiających identyfikację faz w mikrostrukturze. Opiera się na zjawisku dyfrakcji zachodzącym wtedy, gdy długość fali promieniowania padającego na kryształ jest równa parametrom sieci kryształu lub mniejsza od tych parametrów. Dzięki tej metodzie można określić:

- typ sieci,
- parametry sieciowe komórki elementarnej, wskaźniki ( $hkl$ ),
- odległości międzypłaszczyznowe  $d_{hkl}$ ,
- budowę fazową,
- ilościowy udział faz.

Analizę fazową przeprowadzono przy użyciu dyfraktometru rentgenowskiego PANalytical EMPYREAN. Źródłem promieniowania rentgenowskiego była lampa Cu  $K_{\alpha}$ . Zakres kątowy wynosił  $20^{\circ}$ – $90^{\circ}$ , a długość fali 0,154 nm. W wyniku przeprowadzonych badań otrzymano dyfraktogramy dla każdej z wytworzonych warstw stopowanych. Skład fazowy określono metodą porównawczą. Zmierzone odległości międzypłaszczyznowe  $d_{hkl}$  na dyfraktogramach porównywano z tablicami ASTM, będącymi bazą danych z opisem identyfikowanych faz pod względem m.in. charakterystyk dyfrakcyjnych, odległości  $d_{hkl}$ , czy wskaźników ( $hkl$ ).

Po procesie laserowego stopowania przeprowadzono także analizę składu chemicznego wytworzonych warstw. Badania prowadzono na mikroskopie skaningowym z zastosowaniem mikroanalizatora rentgenowskiego PGT Avalon wyposażonego w EDS (Energy Dispersive Spectroscopy). Do wykrywania promieniowania rentgenowskiego w analizie ilościowej zastosowano detektor Si(Li) z bardzo cienkim oknem detekcyjnym. Stosowano algorytm korekcyjny ZAF. Napięcie przyspieszające było stosunkowo małe i wynosiło 12 kV z uwagi na potrzebę analizowania zawartości lekkiego pierwiastka, jakim jest bor. Stężenie pierwiastków określano na podstawie liczby emitowanych impulsów promieniowania rentgenowskiego z analizowanej objętości. Przeprowadzono kalibrację urządzenia, co pozwoliło wyeliminować kontaminację węglem. Zastosowano w tym celu wzorce stężenia boru. Wzorce te przygotowano przy pomocy borowania dyfuzyjnego żelaza Armco, które doprowadziło do powstania warstwy dwufazowej (FeB + Fe<sub>2</sub>B). Zawartość boru w tych borkach żelaza, zgodnie z układem równowagi [90], powinna odpowiadać: 16,23 %mas B w fazie FeB i 8,83 %mas B w fazie Fe<sub>2</sub>B.

Badania były prowadzone punktowo oraz liniowo wzdłuż linii biegnącej prostopadle do powierzchni przez strefę przetopioną i strefę wpływu ciepła aż do



nieobrobionego materiału podłoża. Przy pomocy mikroanalizy rentgenowskiej po procesie laserowego stopowania borem oraz borem z dodatkiem innych wybranych pierwiastków metalicznych badano zawartość następujących pierwiastków: B, Mo, Ni, Cr, Fe oraz, w przypadku stopowania mieszaniną proszków boru i stopu Stellite-6, Co.

## **7.4 Badanie właściwości wytworzonych warstw**

### **7.4.1 Profile mikrotwardości**

Badania mikrotwardości przeprowadzono na zglądach poprzecznych stopowanych laserowo próbek. Pomiary przeprowadzono na urządzeniu Zwick 3212B. Zastosowano metodę Vickersa, w której wgłębnikiem jest ostrosłup diamentowy o podstawie kwadratu z kątem rozwarcia pomiędzy przeciwległymi ścianami  $136^\circ$ . Pomiary twardości wykonywano zgodnie z normą PN-EN ISO 6507-1 przy obciążeniu  $F = 0,98 \text{ N}$  (0,1 kG) w czasie 15 s. Odległość pomiędzy odciskami wynosiła przynajmniej dwukrotną długość przekątnej odcisku. W ten sposób wyeliminowano możliwość oddziaływania umocnienia materiału poprzez zgniot.

Profile mikrotwardości wyznaczano w kierunku prostopadłym do powierzchni próbki oraz w kierunku równoległym do tej powierzchni na różnych głębokościach. Profile w kierunku prostopadłym badano w osi ścieżki wytworzonej przez wiązkę laserową, a także na styku ścieżek. Pomiary prowadzono w strefie przetopionej, strefie wpływu ciepła i w podłożu nieobrobionym cieplnie. Wyniki badań zaprezentowano w funkcji odległości od powierzchni lub w funkcji odległości od jednej z osi ścieżki (w przypadku badania w kierunku równoległym do stopowanej powierzchni).

### **7.4.2 Odporność na zużycie przez tarcie**

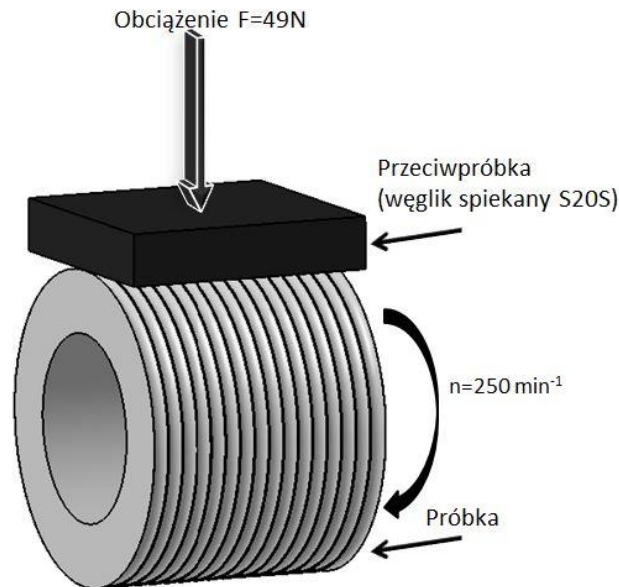
Badania odporności na zużycie przez tarcie przeprowadzono na maszynie MBT-01. Schemat pary trącej przedstawiono na rysunku 40. Próbka pierścieniowa po procesie stopowania laserowego została umieszczona na obracającym się wałku. Prędkość obrotowa podczas testu wynosiła  $n = 250 \text{ obr/min}$ . Przeciwpróbkę stanowiła nieruchomo zamocowana płytka z węgla spiekane (S20S) o składzie chemicznym 58% WC, 31,5% (TiC + TaC +NbC), 10,5% Co i twardości 1430 HV. Przeciwpróbka była dociskana do próbki siłą  $F = 49 \text{ N}$  (5 kG).

Testy odporności na zużycie prowadzono w warunkach tarcia technicznie suchego - bez dodatku zewnętrznego smaru. Różnica pomiędzy tarciami suchym a technicznie suchym jest następująca:

- tarcie suche występuje pomiędzy dwoma elementami w próżni,
- podczas tarcia technicznie suchego między współpracującymi częściami mogą pojawiać się związki pochodzące np. z powietrza lub wilgoć, a także oddzielone od powierzchni cząstki współpracujących materiałów.



Podczas współpracy pary trącej próbka-przeciwpróbka może następować odrywanie się cząstek od współpracujących powierzchni, wskutek czego zwykle dochodzi do zużycia ściernego. W niektórych przypadkach można też obserwować inne mechanizmy zużycia, np. zużycie adhezyjne, czy zużycie przez utlenianie.



Rys. 40. Schemat pary trącej w badaniu odporności na zużycie przez tarcie

Odporność na zużycie przez tarcie próbek poddanych laserowemu stopowaniu borem określano wyznaczając wskaźnik intensywności zużycia masowego oraz względny ubytek masy. Wskaźnik intensywności zużycia masowego  $I_{mw}$  mierzony jest ubytkiem masy próbki przypadającym na jednostkę powierzchni tarcia w jednostce czasu:

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

gdzie:  $\Delta m$  – ubytek masy [mg],  
 $S$  – powierzchnia tarcia [ $cm^2$ ],  
 $t$  – czas tarcia [h].

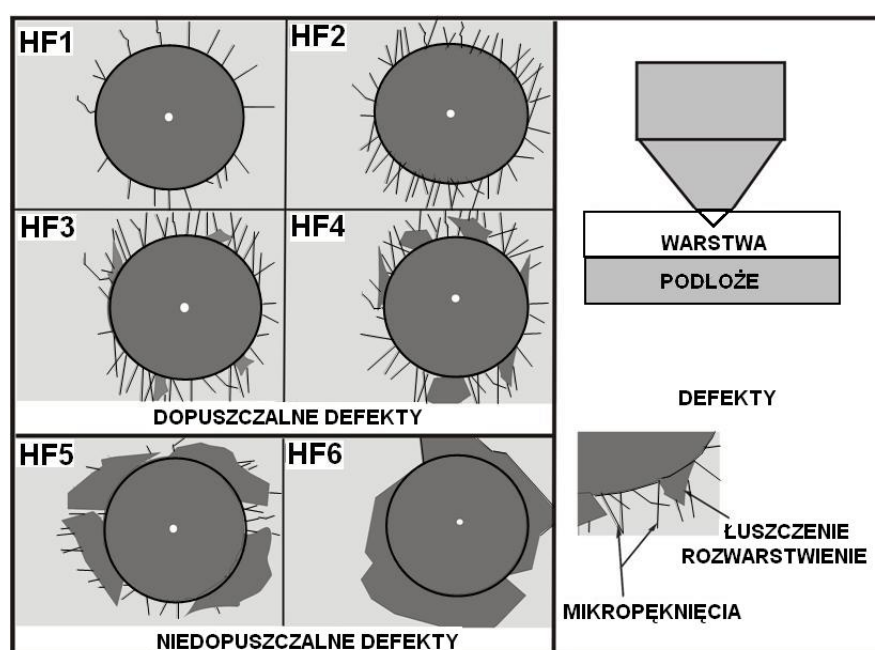
W obszarze t.z.w. zużycia ustalonego zależność między ubytkiem masy przypadającym na jednostkę powierzchni ( $\Delta m/S$ ) a czasem tarcia ( $t$ ) jest liniowa, czyli wartości  $\Delta m/S$  są wprost proporcjonalne do czasu zużycia. Wskaźnik  $I_{mw}$  w warunkach przeprowadzanych testów zużycia odpowiadał współczynnikowi kierunkowemu prostej wyznaczonej metodą najmniejszych kwadratów.

Względny ubytek masy  $\Delta m/m_i$  wyznaczano zarówno dla próbki, jak i przeciwpóbki na podstawie zależności:

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

gdzie:  $\Delta m$  – ubytek masy próbki lub przeciwpróbki [mg],  
 $m_i$  – masa początkowa próbki lub przeciwpróbki [mg],  
 $m_f$  – masa końcowa próbki lub przeciwpróbki [mg].

Testy zużycia prowadzono w dwojaki sposób. W pierwszym przypadku badania trwały 2 godziny z pomiarami masy próbki i przeciwpróbki co pół godziny oraz ze zmianą przeciwpróbki także co pół godziny. Drugi sposób polegał na zastosowaniu dłuższego czasu testu (4 godziny), pomiarach masy przeprowadzanych co pół godziny bez zmiany przeciwpróbki. Po wykonaniu testów przeprowadzono obserwację zużytych powierzchni przy pomocy mikroskopu skaningowego w celu określenia mechanizmów zużycia, któremu poddawane były próbki i przeciwpróbki. Sporządzono również mapy rozkładu pierwiastków metodą EDS na zużytych powierzchniach.



Rys. 41. Skala wzorców wykorzystywana w badaniach kohezji (wg normy VDI 3198) [91]

### 7.4.3 Kohezja

Badanie kohezji wytworzonych warstw stopowanych laserowo polegało na wykonaniu typowego testu stosowanego zwykle do badania adhezji powłok. W teście zastosowano twardościomierz Rockwell'a z wgłębnikiem diamentowym (skala HRC). Test polegał na wciśnięciu stożka w badany materiał tak, jak ma to miejsce w przypadku klasycznego badania twardości tą metodą. Koniecznym do spełnienia warunkiem jest to, że grubość badanej próbki musi co najmniej dziesięciokrotnie przekraczać głębokość otrzymanego odcisku. W efekcie testu dochodziło zwykle do powstawania pęknięć w warstwie i odkształceń plastycznych w obrębie podłoża.

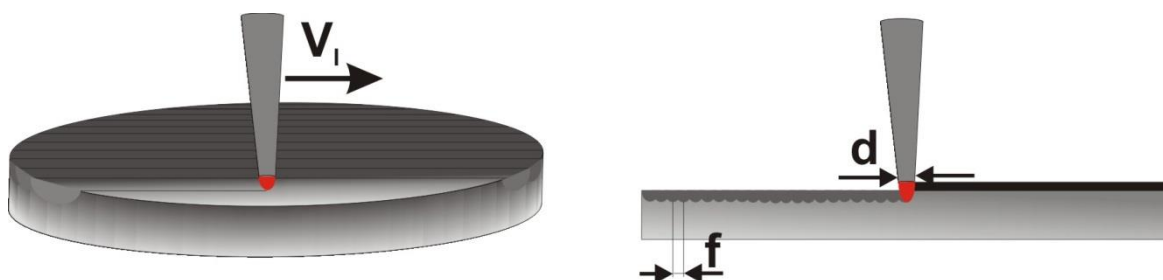
Określenie stopnia przyczepności i kruchości warstwy przeprowadza się na podstawie obserwacji odcisku przy pomocy mikroskopu optycznego. Należy przy tym zwrócić uwagę na powstałe mikropęknięcia oraz ewentualne oznaki łuszczenia, czy rozwarstwienia materiału wokół odcisku. Zaobserwowane efekty testu są porównywane ze skalą wzorców opisaną w normie VDI 3198 [91]. Norma ta klasyfikuje obserwowane zniszczenie powierzchni według sześciu wzorców HF1-HF6. Skalę wzorców przedstawiono na rysunku 41. Pierwsze cztery wzorce HF1-HF4 odpowiadają akceptowalnej kohezji warstwy. Natomiast dwa ostatnie wzorce (HF5 i HF6) pokazują zniszczenia wokół odcisku świadczące o niewystarczającej kohezji warstwy [92].

#### 7.4.4 Odporność na korozję

Do badania odporności korozyjnej przygotowano próbki płaskie. Stopowanie laserowe przeprowadzono przy zastosowaniu niemal wszystkich stosowanych materiałów stopujących przy następujących parametrach obróbki:

- Moc wiązki lasera:  $P = 1,43 \text{ kW}$  dla stopowania proszkami: boru i niklu, boru i Ni-Cr, boru i stopu Stellite-6 oraz  $P = 1,82 \text{ kW}$  dla stopowania wyłącznie borem,
- Średnica wiązki  $d = 2 \text{ mm}$ ,
- Odległość między osiami sąsiednich ścieżek  $f = 0,28 \text{ mm}$
- Grubość nakładanych powłok z materiałem stopującym  $t_c = 200 \text{ }\mu\text{m}$
- Stopień zachodzenia ścieżek na poziomie  $O = 86\%$
- Szybkość skanowania:  $v_l = 2,88 \text{ m/min}$

Zastosowane parametry miały być jak najbardziej zbliżone do parametrów stosowanych w przypadku opisanego wcześniej stopowania laserowego powierzchni cylindrycznej. Schemat procesu stopowania laserowego powierzchni płaskich przedstawiono na rysunku 42.



Rys. 42, Schemat laserowego stopowania powierzchni płaskiej;  $d$  – średnica wiązki laserowej;  $f$  – odstęp między osiami ścieżek laserowych;  $v_l$  – prędkość skanowania

Po procesach stopowania laserowego obrobioną powierzchnię zeszlifowano w celu wyeliminowania nierówności powierzchni. Badanie odporności na korozję przeprowadzono zgodnie z normą ASTM G 61–86 metodą potencjodynamiczną przy pomocy potencjostatu-galwanostatu ATLAS 0531 EU&IA firmy Atlas Solich.

Elektrodą pomocniczą była elektroda platynowa, natomiast elektrodę odniesienia stanowiła nasycona elektroda kalomelowa (SCE). Badania przeprowadzono w temperaturze 22 °C w dwóch ośrodkach korozyjnych: 3,5% wodny roztwór NaCl i 1M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Zakres potencjałów wynosił od -2 do 2 V, z szybkością zmiany potencjału 0,5 mV/s. Stanowisko badawcze przedstawiono na rysunku 43.



Rys. 43. Stanowisko badania odporności na korozję potencjostatu-galwanostatu ATLAS 0531 EU&IA firmy Atlas Solich.

## **8. WYNIKI BADAŃ**

### **8.1 Dobór parametrów laserowego stopowania**

Główne parametry obróbki takie, jak: moc wiązki laserowej, średnica wiązki laserowej, prędkość skanowania wiązką laserową oraz stopień zachodzenia sąsiednich ścieżek laserowych mają znaczący wpływ na uzyskiwaną jakość oraz finalne właściwości stali austenitycznych stopowanych laserowo borem. Otrzymane właściwości uwarunkowane są również zastosowaną metodą nanoszenia powłoki z borem oraz jej grubością. Odpowiednio dobrane parametry obróbki skutkują uzyskaniem jednorodnej mikrostruktury w strefie przetopienia oraz równomiernej grubości powstałej warstwy. W niniejszej pracy zostały zastosowane różne parametry laserowego stopowania stali 316L borem, a także borem i wybranymi pierwiastkami metalicznymi.

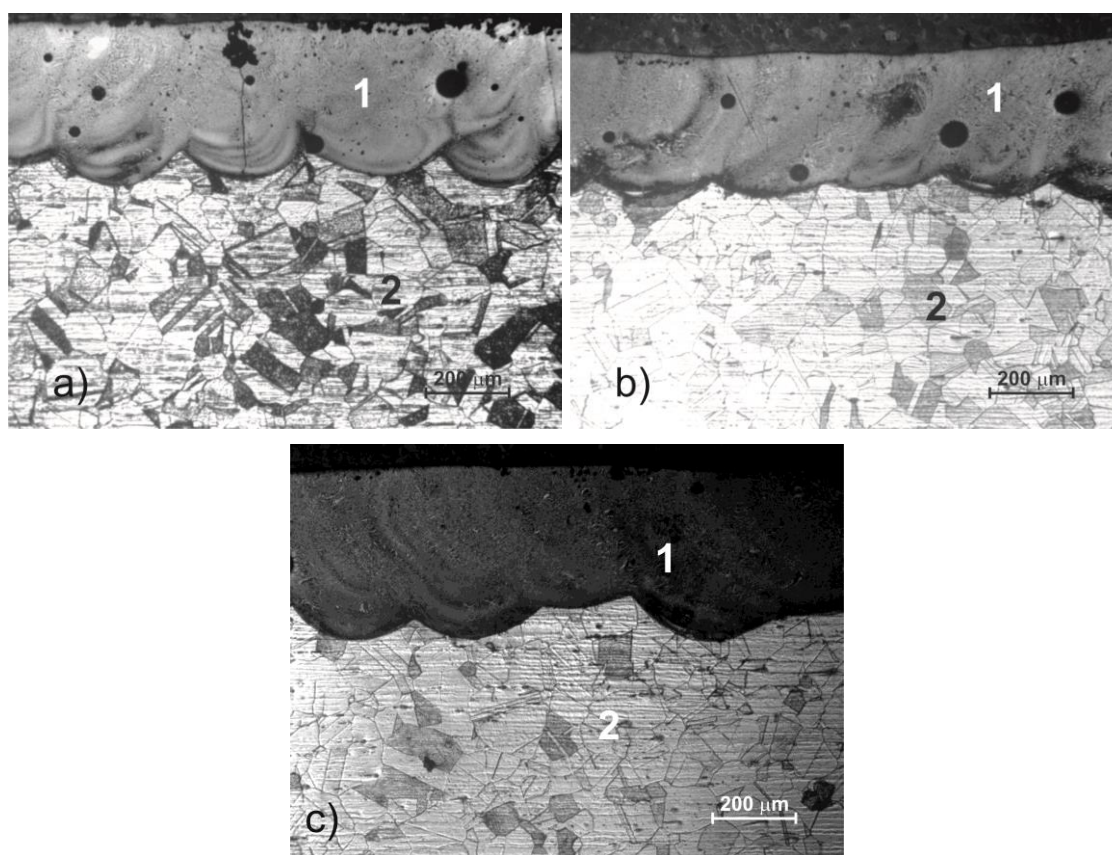
Stopowanie laserowe stali austenitycznej 316L z zastosowaniem różnych materiałów stopujących opisano w pracach [80, 82, 83, 85]. Zastosowane parametry procesu różniły się znacznie. Materiał stopujący składał się z jednego lub kilku rodzajów proszków i czasami zawierał bor lub związki boru. Stosowano moc wiązki od 1 do 3,8 kW, średnicę wiązki od 100  $\mu\text{m}$  do 4 mm oraz prędkość skanowania od 5 do 100 mm/s. Stopień zachodzenia na siebie sąsiednich ścieżek wynosił 50÷70%. Brak jednak informacji w literaturze na temat laserowego stopowania stali 316L wyłącznie borem.

Obróbka laserowa została przeprowadzona przy zastosowaniu parametrów różniących się od tych zastosowanych w dotychczasowych badaniach opisanych w publikacjach naukowych. Jedną z głównych modyfikacji dotyczyła stopnia zachodzenia sąsiadujących ścieżek laserowych ( $O$ ). Dane literaturowe najczęściej wskazywały na stosowanie tego parametru na poziomie 50%. W niniejszej pracy zwiększono ten stopień do 86%. Zmiana ta była podyktowana wcześniejszymi doświadczeniami odnośnie laserowego przetopienia warstwy borowanej dyfuzyjnie wytworzonej na stali konstrukcyjnej 41Cr4 [93]. Zwiększenie stopnia zachodzenia ścieżek z 50% na 86% skutkowało wytworzeniem warstwy charakteryzującej się równomierną grubością strefy przetopionej. Ważnym aspektem wpływającym na otrzymanie tej równomiernej grubości była również niewielka różnica odnośnie temperatury topnienia materiału podłoża, czyli stali 41Cr4 oraz borków żelaza FeB i Fe<sub>2</sub>B.

Temperatura topnienia wytworzonej pasty na bazie boru amorficznego wynosiła 2076°C (2349 K), a materiału podłoża składającego się ze stali austenitycznej 316L 1375÷1400°C (1648÷1673 K). Temperatura ta jest zbliżona do temperatury topnienia jednego z dominujących pierwiastków stopowych tej stali czyli niklu, którego temperatura topnienia wynosi 1453°C (1726 K). W niniejszej pracy zastosowano różne grubości powłoki z borem nakładanej na materiał podłoża. Grubość ta mieściła się w granicach 200÷230  $\mu\text{m}$  i była ona dwukrotnie większa, niż grubość warstwy borowanej uzyskanej metoda dyfuzyjną (100  $\mu\text{m}$ ) i poddanej



laserowemu przetopieniu [93]. Zastosowano dwustopniowy proces stopowania laserowego, polegający na nałożeniu pasty zawierającej bor amorficzny oraz lepiszcze w postaci alkoholu poliwinylowego na zewnętrzną powierzchnię próbek, a następnie przetopieniu materiału stopującego (nałożonej pasty) ze stopowanym (podłożem) wiązką promieniowania laserowego. Z uwagi na większą różnicę w temperaturze topnienia materiału stopującego i stopowanego, w celu przeprowadzenia skutecznego eksperymentu podjęto decyzję o zwiększeniu mocy wiązki lasera w porównaniu do pracy [93] podobnie, jak to już stosowano w przypadku stopowania laserowego borem stopów niklu, czy tytanu [36, 37, 89]. Natomiast konsekwentnie zastosowano taką samą prędkość skanowania  $v_f = 2,88$  m/min oraz średnicę wiązki  $d = 2$  mm.



Rys. 44. Wyniki wstępnych badań - mikrostruktura warstw stopowanych laserowo borem wytworzonych na stali austenitycznej 316L z zastosowaniem parametrów: a)  $P = 1,43$  kW,  $O = 86\%$ ; b)  $P = 1,56$  kW,  $O = 86\%$ ; c)  $P = 1,82$  kW,  $O = 86\%$  [94]; 1 – strefa przetopiona; 2 - podłoże

Proces stopowania laserowego przeprowadzono w Instytucie Technologii Mechanicznej Politechniki Poznańskiej z zastosowaniem lasera technologicznego CO<sub>2</sub> firmy TRUMPF typu TLF 2600 Turbo. Laser ten posiada moc znamionową wynoszącą 2,6 kW i pracuje w cyklu ciągłym. Badania wstępne obejmowały przeprowadzenie prób umożliwiających dobranie odpowiedniej mocy wiązki laserowej podczas stopowania borem stali austenitycznej 316L [94]. Próby przeprowadzono przy trzech różnych mocach wiązki laserowej ( $P$ ): 1,43 kW, 1,56 kW i 1,82 kW. Grubość nałożonych powłok z borem jako materiałem stopującym

wynosiła 200  $\mu\text{m}$ , 215  $\mu\text{m}$  i 230  $\mu\text{m}$ , odpowiednio do zwiększającej się mocy wiązki. Mikrostrukturę wytworzonych warstw po procesie stopowania laserowego przedstawiono na rysunku 44. Moc wiązki lasera na poziomie 1,43 kW była zbyt mała, aby uzyskać dobrej jakości warstwę stopowaną borem. Stwierdzono dużą falistość powierzchni otrzymanej warstwy. W strefie przetopionej widoczne były liczne pory gazowe. Występowały również pęknięcia poprzeczne (Rys. 44a). Liczne wady pojawiały się również w warstwie laserowo borowanej przy zastosowanej mocy wiązki lasera 1,56 kW (Rys. 44b). Nie zaobserwowano występowania pęknięć, lecz nadal występują liczne pory gazowe. Najlepsze rezultaty pod względem jakości mikrostruktury i równomiernej grubości uzyskanej warstwy otrzymano przy zastosowaniu mocy wiązki laserowej 1,82 kW (Rys. 44c). W strefie przetopionej nie występowały pęcherze gazowe, czy mikropęknięcia. Jednocześnie nie obserwowano widocznych zmian mikrostruktury w strefie wpływu ciepła w porównaniu do materiału podłoża.

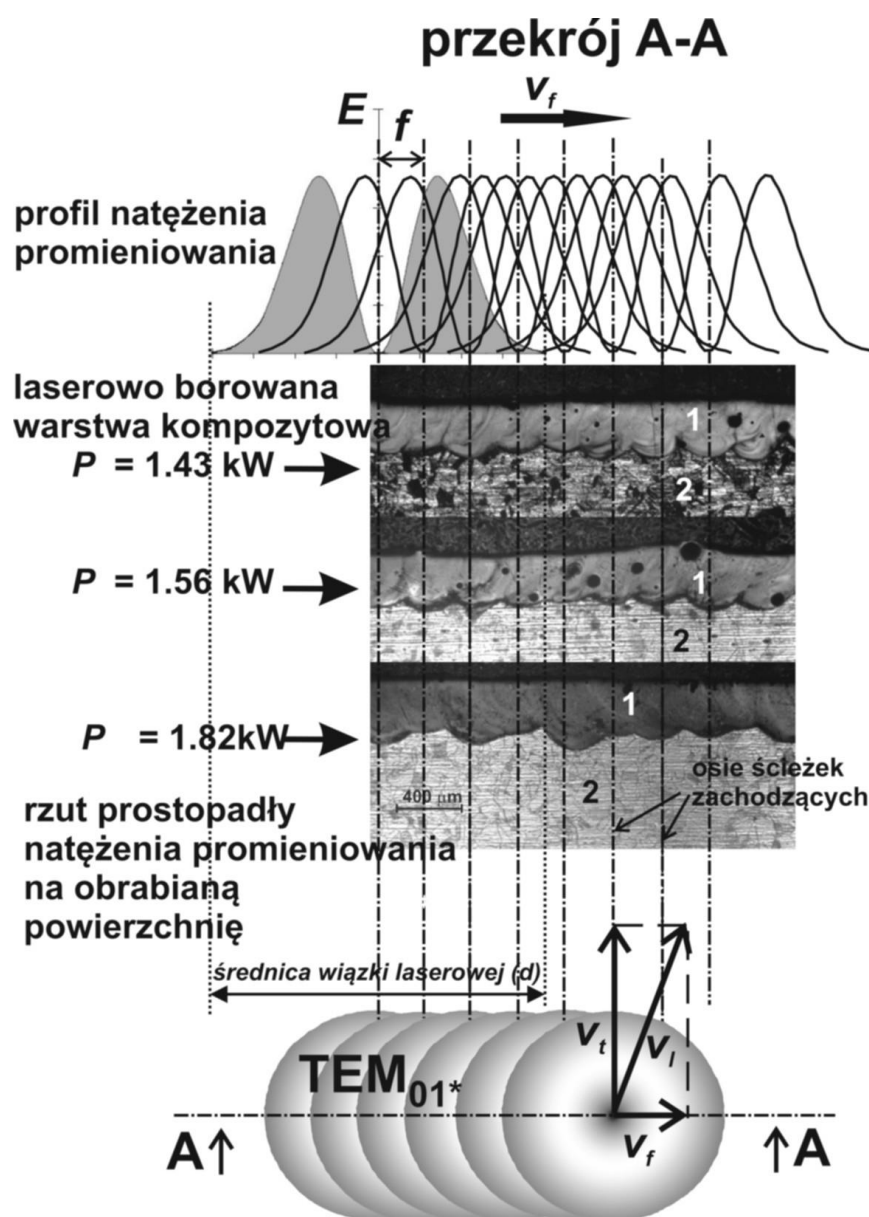
W tabelicy 11 przedstawiono zastosowane parametry laserowego stopowania stali austenitycznej 316L wyłącznie borem amorficznym, zwanego też borowaniem laserowym, wraz z charakterystyką mikrostruktury strefy przetopionej [94]. We wszystkich przypadkach wskutek dużego stopnia zachodzenia sąsiadujących ścieżek otrzymano dość jednorodną pod względem głębokości strefę przetopioną, stanowiącą jednocześnie warstwę laserowo stopowaną borem (laserowo borowaną). Jednak tylko w przypadku zastosowania największej mocy wiązki laserowej ( $P = 1,82 \text{ kW}$ ) otrzymano mikrostrukturę bez defektów (mikropęknięć, czy porów gazowych).

Tablica 11. Parametry laserowego stopowania stali austenitycznej 316L borem oraz charakterystyka mikrostruktury strefy przetopionej [94]

Parametry laserowego borowania				Średnia głębokość strefy przetopionej (laserowo borowanej) $d_{MZ}$ [ $\mu\text{m}$ ]	Charakterystyka mikrostruktury strefy przetopionej
Moc wiązki laserowej $P$ [kW]	Prędkość skanowania wiązką laserową $v_l$ [m/min]	Stopień zachodzenia sąsiednich ścieżek laserowych $O$ [%]	Grubość powłoki z borem $t_c$ [ $\mu\text{m}$ ]		
1,43	2,88	86	200	308	- falistość powierzchni - jednorodna grubość - mikropęknięcia - pory gazowe
1,56	2,88	86	215	335	- falistość powierzchni - jednorodna grubość - pory gazowe
1,82	2,88	86	230	365	- jednorodna grubość - struktura bez defektów



Na rysunku 45 przedstawiono rozkład natężenia promieniowania podczas wytwarzania ścieżek wielokrotnych oraz wpływ natężenia promieniowania i innych parametrów obróbki laserowej na mikrostrukturę wytworzonych warstw [94]. Uwzględniono obróbkę po linii śrubowej z dużym stopniem zachodzenia na siebie sąsiednich ścieżek laserowych ( $O = 86\%$ ). Odległość pomiędzy osiami sąsiednich ścieżek laserowych wynosiła  $f = 0,28$  mm, a średnica wiązki  $d = 2$  mm. Prędkość skanowania  $v_l$  była wypadkową prędkości obwodowej  $v_t$  i prędkości posuwu  $v_f$ . Profil natężenia promieniowania, przesuwający się wzdłuż obrabianej powierzchni oraz położenie osi poszczególnych ścieżek laserowych pokazano w przekroju A-A. Pokazano otrzymaną mikrostrukturę warstw stopowanych laserowo wyłącznie borem [94].



Rys. 45. Wpływ profilu natężenia promieniowania oraz innych parametrów obróbki laserowej na mikrostrukturę wytworzonych warstw [94];  $E$  – natężenie promieniowania;  $d$  – średnica wiązki laserowej ( $d = 2$  mm);  $v_f$  – prędkość posuwu;  $v_l$  – prędkość skanowania wiązka;  $v_t$  – prędkość obwodowa;  $n$  – prędkość obrotowa;  $f$  – odległość między sąsiednimi ścieżkami.

Dla wszystkich wariantów stopowania laserowego obliczono t.zw. stosunek rozcieńczenia  $DR$  (Dilution Ratio) na podstawie zależności podanej w pracy [83]:

$$DR=1- \frac{t_c}{d_{MZ}} \quad (9)$$

Gdzie:  $t_c$  - grubość powłoki z materiałem stopującym [ $\mu\text{m}$ ]  
 $d_{MZ}$  - średnia głębokość strefy przetopionej [ $\mu\text{m}$ ]

Wyniki obliczeń przedstawiono w tabelicy 12. W rezultacie stosowania różnej grubości powłok z materiałem stopującym oraz różnej mocy wiązki laserowej, otrzymane wartości stosunku rozcieńczenia  $DR$  wahały się w zakresie od 0,35 do 0,56, przy czym zadowalające efekty pod względem jakości otrzymanej mikrostruktury uzyskiwano przy wartościach co najmniej równych 0,37. W przypadku stosowania materiałów stopujących zawierających oprócz boru stop Stellite-6, nikiel lub mieszaninę niklu i chromu, obniżona średnia temperatura topnienia powłoki z materiałem stopującym skutkowałą zwiększonym stosunkiem rozcieńczenia i otrzymaniem warstw stopowanych bez wad przy mniejszych mocach wiązki laserowej (1,43 kW i 1,56 kW).

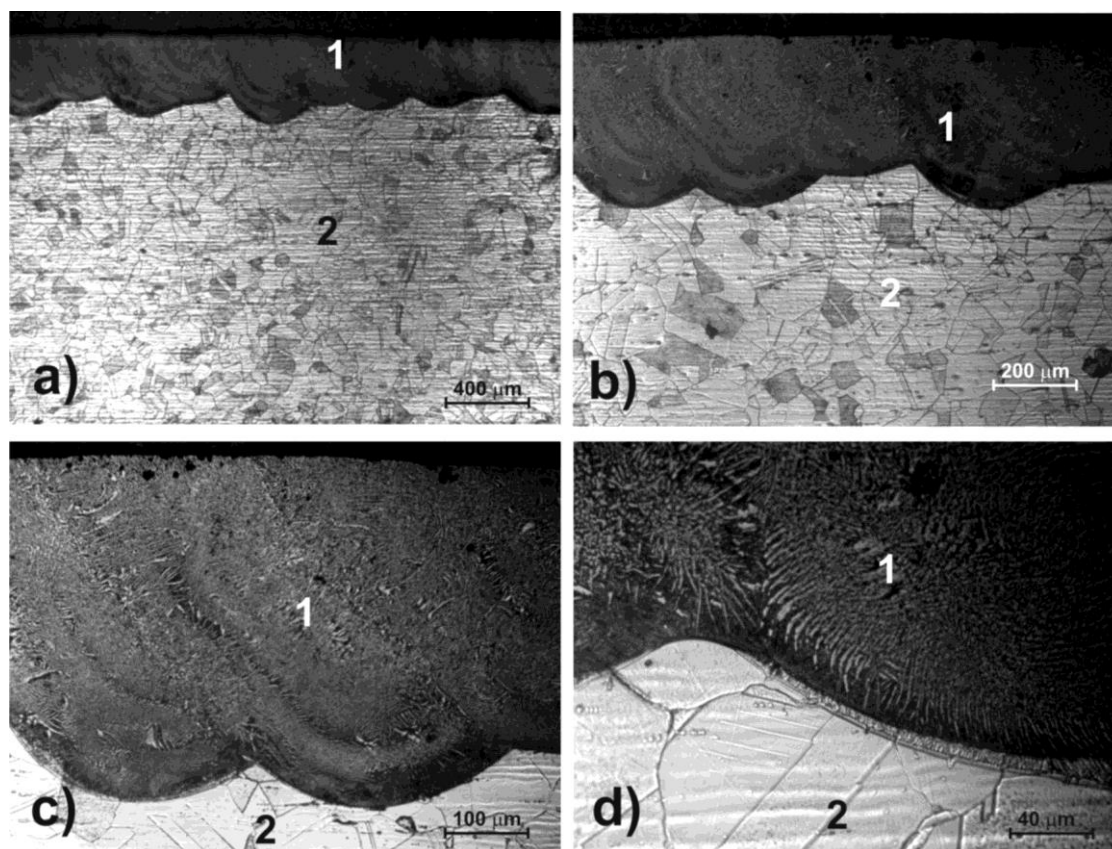
Tabela 12. Wpływ parametrów obróbki laserowej na głębokość strefy przetopionej ( $d_{MZ}$ ) i stosunek rozcieńczenia  $DR$ .

Prędkość skanowania $v_f$ [m/min]	Stopień zachodzenia ścieżek $O$ [%]	Materiał stopujący	Grubość powłoki z materiałem stopującym $t_c$ [ $\mu\text{m}$ ]	Moc wiązki laserowej $P$ [kW]	Średnia głębokość strefy przetopionej $d_{MZ}$ [ $\mu\text{m}$ ]	Stosunek rozcieńczenia $DR$
2,88	86	B + alkohol poliwinylowy	200	1,43	308	0,35
			215	1,56	336	0,36
			230	1,82	365	0,37
			200	1,82	432	0,54
		B + CaF <sub>2</sub> (9:1) + alkohol poliwinylowy	200	1,82	461	0,56
		B+Stellite-6 (1:1) + alkohol poliwinylowy	200	1,43	338	0,41
			200	1,56	384	0,48
		B+Ni (1:1)+ alkohol poliwinylowy	200	1,43	345	0,42
			200	1,56	383	0,48
		B+NiCr (1:1) (Ni:Cr=4:1) + alkohol poliwinylowy	200	1,43	352	0,43
			200	1,56	395	0,49

## 8.2 Mikrostruktura, skład chemiczny i fazowy warstw stopowanych laserowo utworzonych na stali austenitycznej 316L

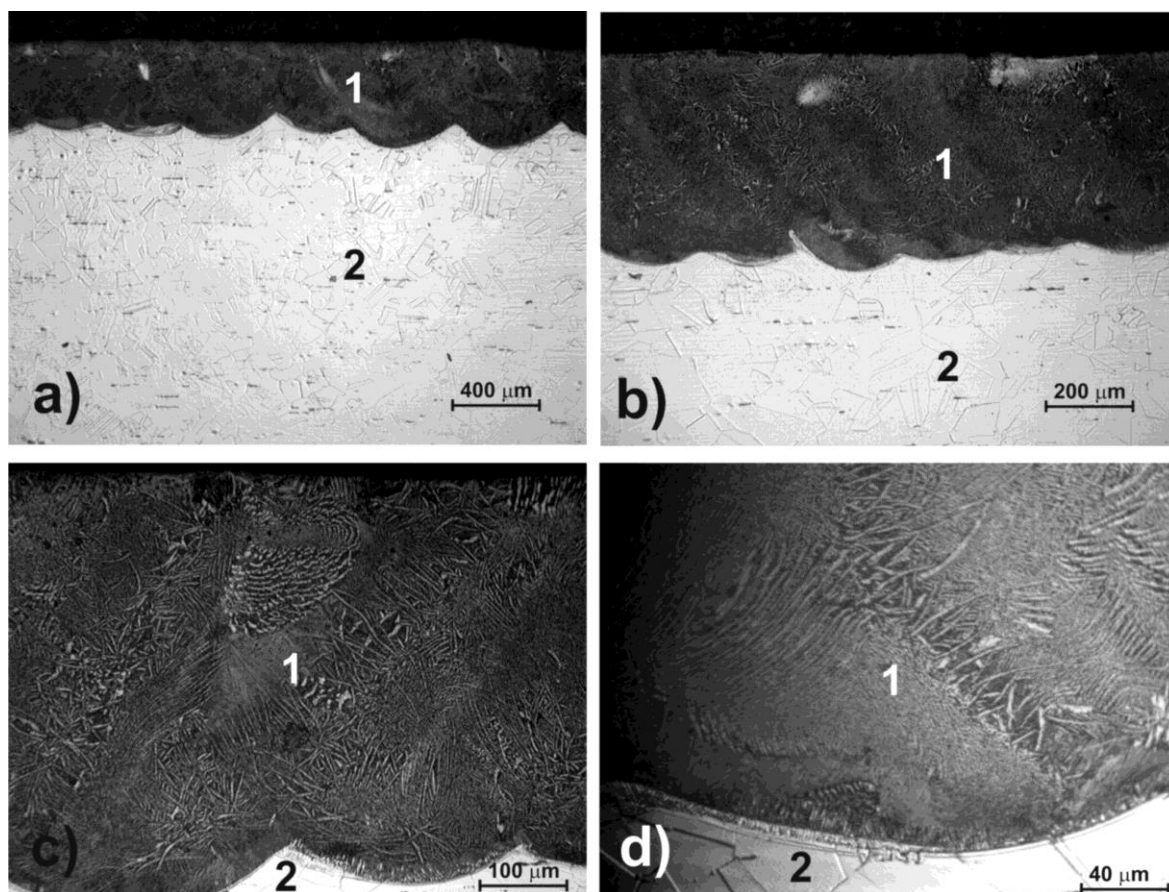
### 8.2.1 Warstwa stopowana laserowo borem

Mikrostrukturę warstw borowanych laserowo utworzonych na stali austenitycznej 316L otrzymaną po procesie obróbki wiązką lasera o mocy 1,82 kW przedstawiono na rysunkach 46 i 47 [94, 95]. Przy wytwarzaniu warstwy pokazanej na rysunku 46 zastosowano grubość powłoki z borem 230  $\mu\text{m}$ , natomiast warstwa zaprezentowana na rysunku 47 została utworzona w wyniku przetopienia powłoki z borem o grubości 200  $\mu\text{m}$ . W obu przypadkach mikrostruktura była wolna od wad (mikropęknięć, czy porów gazowych), które dyskredytowałyby ją w dalszych testach. W przypadku wytwarzania warstwy stopowanej borem na stali austenitycznej możliwe jest wyodrębnienie w mikrostrukturze jedynie dwóch stref: strefy przetopionej (1) oraz materiału podłoża (2). Nie stwierdzono bowiem istotnych różnic w mikrostrukturze strefy wpływu ciepła, która zapewne występuje pod strefą przetopioną, a materiałem podłoża. Szybkie nagrzewanie stali austenitycznej do temperatury niższej, niż temperatura jej topnienia oraz jej szybkie chłodzenie nie powodowało bowiem istotnych zmian w mikrostrukturze z powodu braku możliwości doprowadzenia do przemiany martenzytycznej. W związku z tym utworzona warstwa była tożsama ze strefą przetopioną.



Rys. 46. Mikrostruktura warstwy borowanej laserowo utworzonej na stali austenitycznej 316L o stosunku rozcieńczenia  $DR=0,37$  przy zastosowaniu mocy wiązki laserowej  $P=1,82$  kW; 1 – strefa przetopiona; 2 – podłoże [94]

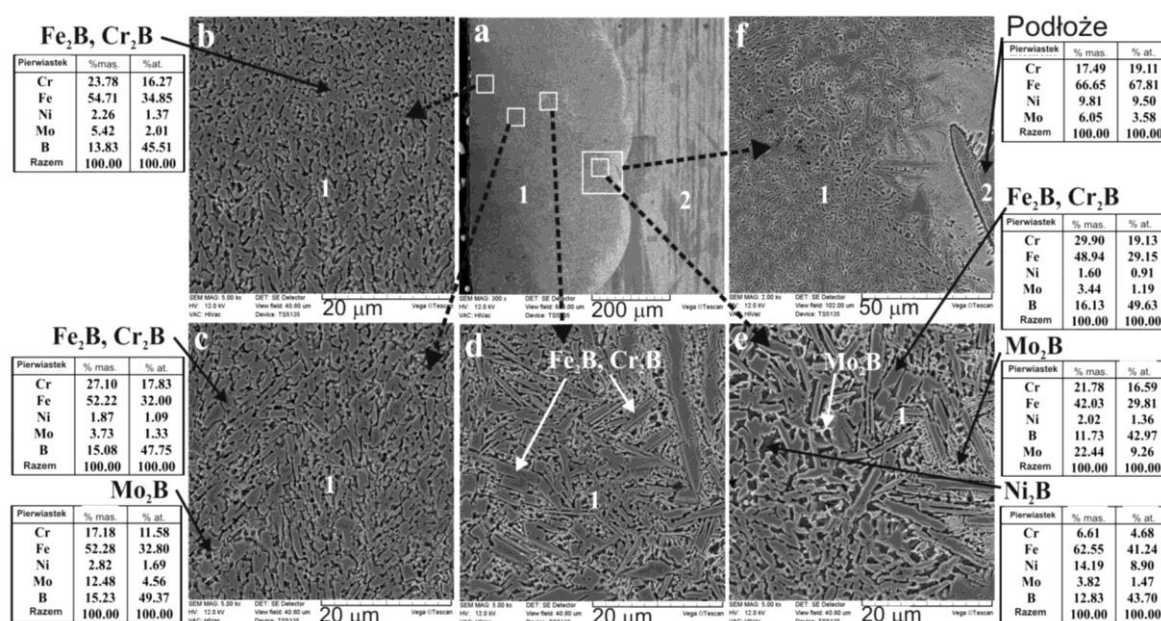
Mikrostruktura stref przetopionych wiązką laserową o mocy 1,82 kW wskazuje na bardzo dobrą jakość wytworzonych warstw. Grubość warstwy stopowanej laserowo borem, czyli w tym konkretnym przypadku strefy przetopionej, była równomierna. Rezultat taki uzyskano po zastosowaniu stosunkowo dużego stopnia zachodzenia na siebie sąsiadujących ścieżek laserowych ( $O=86\%$ ). Średnia głębokość strefy przetopionej wynosiła 365  $\mu\text{m}$  dla grubszej powłoki z borem (230  $\mu\text{m}$ ) [94] oraz 432  $\mu\text{m}$  w przypadku stosowania powłoki z materiałem stopującym o mniejszej grubości (200  $\mu\text{m}$ ) [95]. Stosunek rozcieńczenia  $DR$  (Dilution Ratio) wynosił odpowiednio 0,37 i 0,54 [94, 95]. Wytworzone warstwy miały charakter kompozytowy. Ze względu na dużą zawartość pierwiastków stopowych w stali austenitycznej spodziewano się, że mikrostruktura warstwy stopowanej laserowo borem będzie składała się z borków żelaza, chromu i niklu w osnowie austenitycznej.



Rys. 47. Mikrostruktura warstwy borowanej laserowo wytworzonej na stali austenitycznej 316L o stosunku rozcieńczenia  $DR=0,54$  przy zastosowaniu mocy wiązki laserowej  $P=1,82$  kW; 1 – strefa przetopiona; 2 – podłoże [95]

Szczegółową analizę powstałej mikrostruktury przeprowadzono na elektronowym mikroskopie skaningowym Tescan Vega 5135. Z przekroju poprzecznego warstwy stopowanej laserowo borem na stali austenitycznej (Rys. 48a) wyodrębniono kilka obszarów różniących się mikrostrukturą (Rys. 48 b-f), które pokazano przy większym powiększeniu i scharakteryzowano. Na rysunku 48a przedstawiono mikrostrukturę całej warstwy borowanej laserowo (strefy

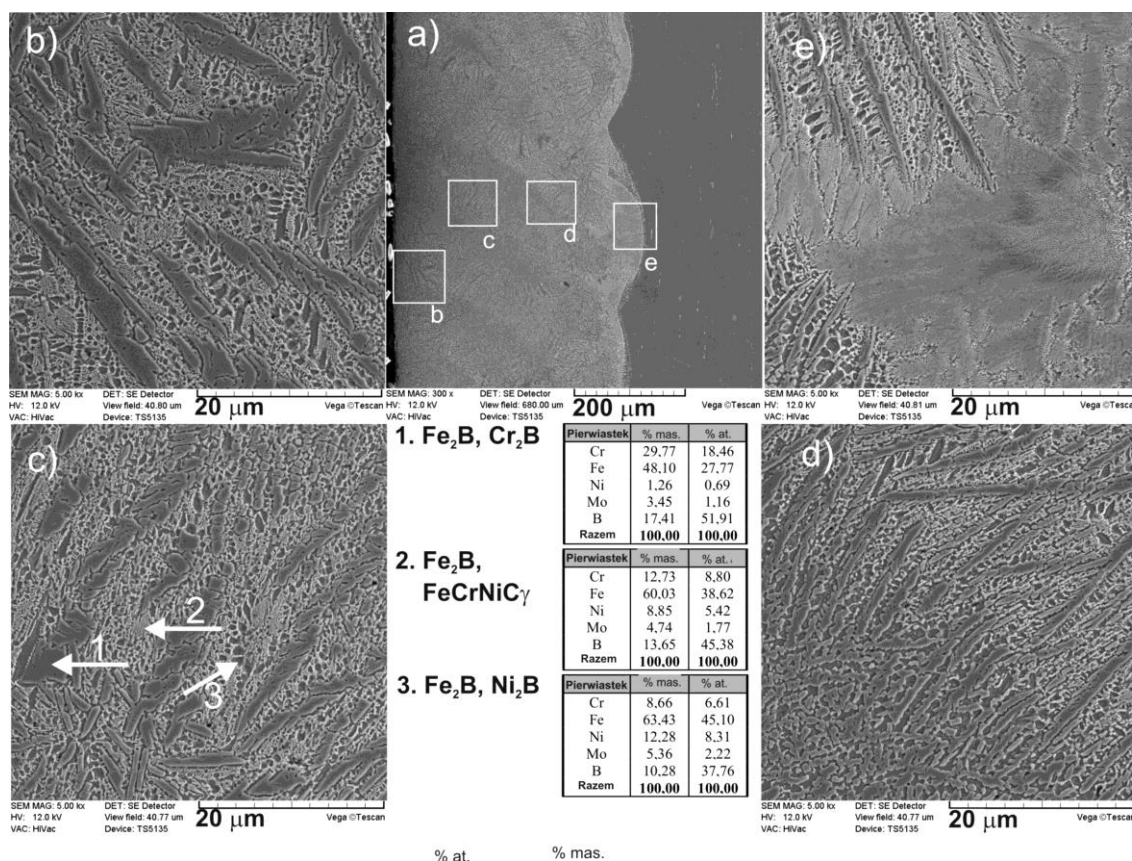
przetopionej) wytworzonej przy mocy wiązki 1,82 kW i stosunku rozcieńczenia 0,37. Obrazy SE wskazują na mikrostrukturę kompozytową, składającą się z twardych faz ceramicznych (borków) wmiękkiej osnowie austenicznej. W strefie przetopionej widoczne były obszary różniące się mikrostrukturą. Stosunkowo duży udział borków obserwowano w obszarach bliższych powierzchni (Rys. 48b,c). Punktowa mikroanaliza rentgenowska metodą EDS wykazała na prawdopodobne występowanie borków  $Fe_2B$  i  $Cr_2B$ . Jednocześnie, trudno było odróżnić borki od austenitu. Borki przyjmowały kształt wieloboków o ostrych narożach. Na większej głębokości (Rys. 48c-e) udział miękkiej osnowy austenicznej stopniowo się zwiększał. W tych obszarach można było zauważyć borki żelaza lub chromu ( $Fe_2B$  lub  $Cr_2B$ ) w postaci pałeczek, zwłaszcza na rysunkach 48d i 48e. Jednocześnie przypuszczano, że jako ciemniejsza faza (Rys. 48e) mogły pojawiać się borki niklu  $Ni_2B$ , a borki molibdenu  $Mo_2B$  mogły odpowiadać jasnym wydzieleniom o dużej dyspersji (Rys. 48c,e).



Rys. 48. Obrazy SE warstwy borowanej laserowo wytworzonej na stali austenicznej 316L z zastosowaniem mocy wiązki lasera  $P=1,82$  kW i i stosunku rozcieńczenia  $DR=0,37$ : (a) cała strefa przetopiona; (b) i (c) obszary o stosunkowo dużym udziale borków; (d) i (e) obszary z borkami w kształcie pałeczek; (f) granica pomiędzy strefą przetopioną a strefą wpływu ciepła [94]

Z kolei na rysunku 49 przedstawiono mikrostrukturę warstwy stopowanej laserowo przy tej samej mocy wiązki (1,82 kW), ale przy zastosowaniu powłoki z borem o grubości 200  $\mu m$ , co skutkowało większym stosunkiem rozcieńczenia równym 0,54. Również w tym przypadku z całej strefy przetopionej (Rys. 49a) wyodrębniono kilka obszarów, które obserwowano przy większym powiększeniu. W obszarach bliżej powierzchni (Rys. 49b,c) na podstawie mikroanalizy rentgenowskiej stwierdzono występowanie w osnowie austenicznej borków żelaza i chromu ( $Fe_2B$ ,  $Cr_2B$ ) w kształcie wieloboków lub iglastych pałeczek o mniejszym udziale w mikrostrukturze w porównaniu z poprzednim przypadkiem. Obserwowano także borki niklu  $Ni_2B$ . W większej odległości od powierzchni (Rys.

49d) borki żelaza i chromu przyjmowały już charakter wyraźnie iglasty, podobnie jak przy granicy z podłożem (Rys. 49e), gdzie zaobserwować można kierunek frontu krystalizacji zorientowany w stronę nieobrobionego materiału podłoża. Segregacja boru podczas krzepnięcia spowodowała występowanie różnic w mikrostrukturze strefy przetopionej, zarówno pod względem udziału objętościowego borków żelaza, chromu i niklu, jak i ich postaci.



Rys. 49 Obrazy SE warstwy borowanej laserowo wytworzonej na stali austenitycznej 316L z zastosowaniem mocy wiązki lasera  $P=1,82$  kW i i stosunku rozcieńczenia  $DR=0,54$ : (a) cała strefa przetopiona; (b) i (c) obszary bliżej powierzchni z borkami o kształcie wieloboków i iglastych pałeczek; (d) obszar iglastych borków; (e) granica pomiędzy strefą przetopioną a strefą wpływu ciepła

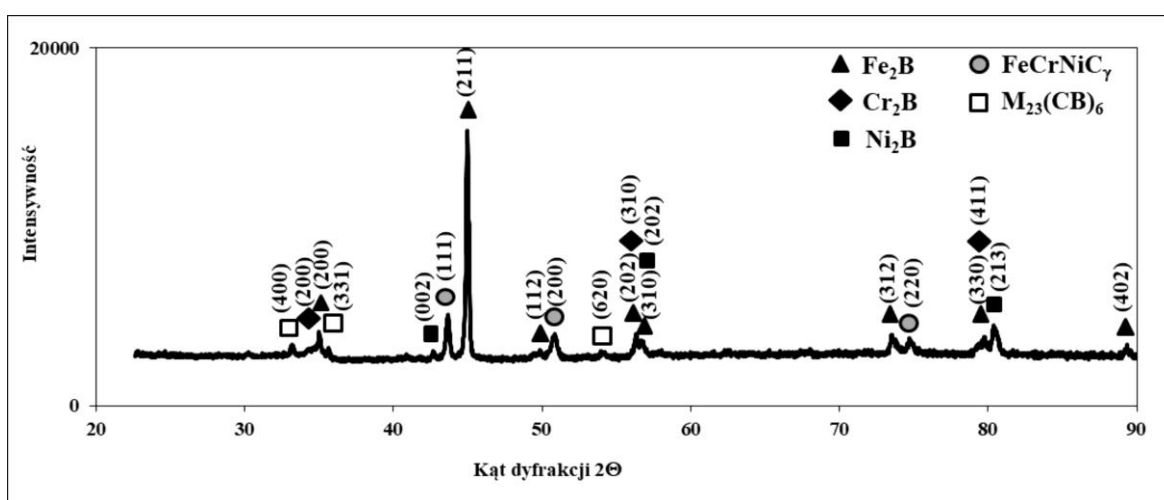
Dane literaturowe [62, 63, 64, 96] wskazywały na obecność borków FeB i Fe<sub>2</sub>B w stali austenitycznej po borowaniu dyfuzyjnym. Ponadto, borki chromu i niklu pojawiały się w warstwie borowanej dyfuzyjnie. Oczekiwano występowania tych samych faz po borowaniu laserowym. Jak stwierdzono powyżej, laserowe stopowanie borem powodowało wytworzenie warstwy kompozytowej, składającej się z twardych borków w miękkiej osnowie austenitycznej. Dodatkowo, w warstwie takiej mogły pojawiać się borowęgliki, jak to stwierdzono wcześniej dla stali 316L stopowanej laserowo materiałem stopującym Fe–Ni–Co–Cr–B [83]. Przetopienie laserowe mogło także powodować wytworzenie małych ilości ferrytu  $\delta$  w strefie przetopionej [79].

Bezpośrednio po laserowym stopowaniu borem stali austenitycznej przeprowadzono analizę fazową metodą dyfrakcji rentgenowskiej. Dyfraktogramy otrzymano stosując promieniowanie Cu  $K_{\alpha}$ . Dane literaturowe wskazywały na stosunkowo niewielką głębokość wnikania takiego promieniowania w materiały metaliczne [97-99]. Przypuszczalnie, ta głębokość wnikania nie przekraczała 20  $\mu\text{m}$  dla analizowanej warstwy powierzchniowej. Mikrostruktura strefy przetopionej składała się z borków w osnowie austenitycznej, tworząc warstwę kompozytową. Dyfraktogram otrzymany dla laserowo borowanej stali 316L przy mocy wiązki  $P=1,82$  kW i stosunku rozcieńczenia  $DR=0,37$  (Rys. 50) potwierdził obecność borków żelaza  $\text{Fe}_2\text{B}$ . Jednocześnie, austenit (zidentyfikowany jako faza  $\text{FeCrNiC}_{\gamma}$ ) oraz borowęgliki  $\text{M}_{23}(\text{C,B})_6$  występowały w strefie przetopionej. Jednak intensywność pików od borowęglików była stosunkowo mała, co wskazywało na mały udział tej fazy w mikrostrukturze. Na dyfraktogramie zaznaczono także piki od borków chromu ( $\text{Cr}_2\text{B}$ ) i niklu ( $\text{Ni}_2\text{B}$ ). Występowanie tych faz budziło jednak pewne wątpliwości z powodu częstego ich pokrywania się z pikami od fazy  $\text{Fe}_2\text{B}$ . To mogło sugerować obecność złożonych borków  $(\text{Fe,Cr})_2\text{B}$  i  $(\text{Fe,Ni})_2\text{B}$ . Nie zaobserwowano występowania ferrytu  $\delta$ , ani tlenków na analizowanej głębokości warstwy. Brak tlenków potwierdził skuteczność osłony argonu stosowanej podczas obróbki laserowej.

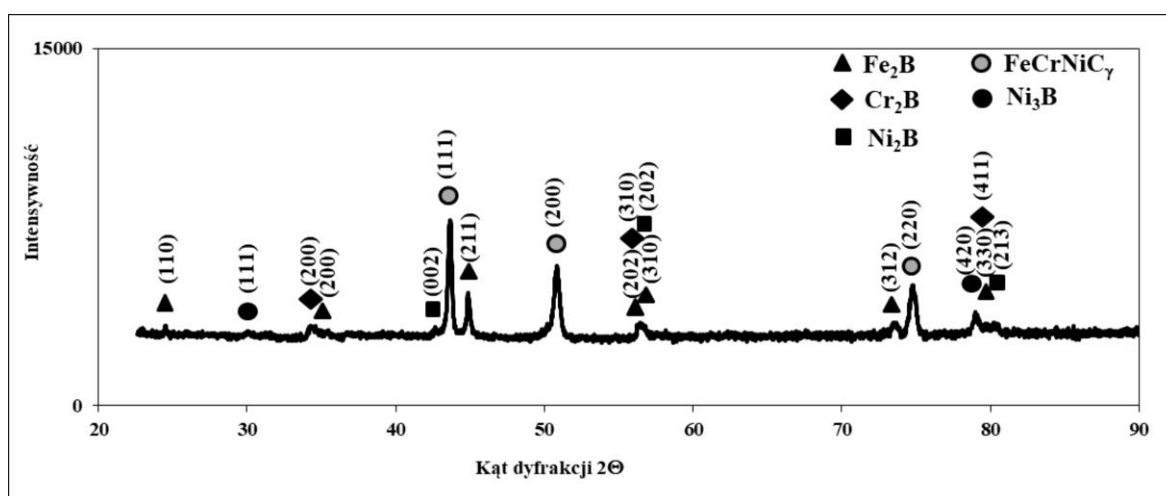
Brak ferrytu  $\delta$ , jak również obecność borowęglików wymagają szerszego wyjaśnienia. W pracy [79] opisano proces laserowego przetopienia stali 316L. Najpierw próbki poddano przesycaniu w temperaturze 1100°C (1373 K). Następnie przeprowadzono starzenie w temperaturze 600°C (873 K). Zgodnie z analizą fazową metodą dyfrakcji rentgenowskiej, mikrostruktura składała się z austenitu oraz węglików  $\text{M}_{23}\text{C}_6$  i  $\text{M}_7\text{C}_3$ . Podczas laserowego przetopienia powierzchni duże uczulone ziarna zostały rozdrobnione, a bogate w chrom węgliki ( $\text{M}_{23}\text{C}_6$  i  $\text{M}_7\text{C}_3$ ) całkowicie rozpuszczone. One nie mogły się wydzielić z powodu szybkiego chłodzenia w efekcie stosowanych parametrów obróbki laserowej ( $P=1$  kW,  $d=4$  mm,  $v_f=1,5$  m/min,  $O=50\%$ ). Jednak niewielka ilość ferrytu  $\delta$  pojawiała się obok austenitu. Zbyt duży udział ferrytu  $\delta$  powoduje zmniejszoną odporność na korozję międzokrystaliczną, jak to obserwowano w przypadku stali austenitycznej 304 [79]. Jakkolwiek w niniejszej pracy stosowano większą szybkość skanowania ( $v_f=2,88$  m/min) podczas laserowego stopowania borem, to jednak większość parametrów obróbki laserowej, t.zn. znacznie większa moc wiązki laserowej ( $P=1,82$  kW), mniejsza średnica wiązki ( $d=2$  mm) oraz większy stopień zachodzenia ścieżek laserowych ( $O=86\%$ ), sprzyjała uzyskiwaniu mniejszej szybkości chłodzenia, która wpływała na mikrostrukturę strefy przetopionej [94]. Ta mniejsza szybkość chłodzenia powodowała wydzielenie borowęglików i brak ferrytu  $\delta$  w mikrostrukturze, przynajmniej na analizowanej głębokości z zastosowaniem promieniowania Cu  $K_{\alpha}$ . Obecność borowęglików mogła powodować pogorszenie odporności korozyjnej wskutek związania przez tę fazę dużej ilości chromu.



W przypadku warstwy stopowanej laserowo borem, otrzymanej przy tej samej mocy wiązki ( $P=1,82$  kW) i większym stosunku rozcieńczenia ( $DR=0,54$ ), analiza fazowa (Rys. 51) wykazała obecność w strefie przetopionej borków żelaza  $Fe_2B$ , borków chromu  $Cr_2B$  oraz borków niklu  $Ni_2B$  i  $Ni_3B$  w osnowie austenitycznej ( $FeCrNiC_\gamma$ ). Pokrywanie się pików od borków chromu i niklu z fazą  $Fe_2B$  również mogła sugerować występowanie złożonych borków  $(Fe,Cr)_2B$  i  $(Fe,Ni)_2B$ . Intensywność pików pochodzących od twardych borków była zmniejszona w porównaniu do warstwy wytworzonej przy mniejszym stosunku rozcieńczenia ( $DR=0,37$ ). Natomiast zwiększyła się intensywność pików od austenitu. Świadczyło to o mniejszym udziale borków w mikrostrukturze strefy przetopionej, co było efektem spodziewanym przy większym stosunku rozcieńczenia. Nie stwierdzono natomiast występowania borowęglików  $M_{23}(C,B)_6$ , co należy uznać za korzystny skutek zastosowania większego stosunku rozcieńczenia.



Rys. 50. Dyfraktogram rentgenowski warstwy borowanej laserowo wytworzonej na stali austenitycznej 316L z zastosowaniem mocy wiązki lasera  $P=1,82$  kW przy stosunku rozcieńczenia  $DR=0,37$  [94]

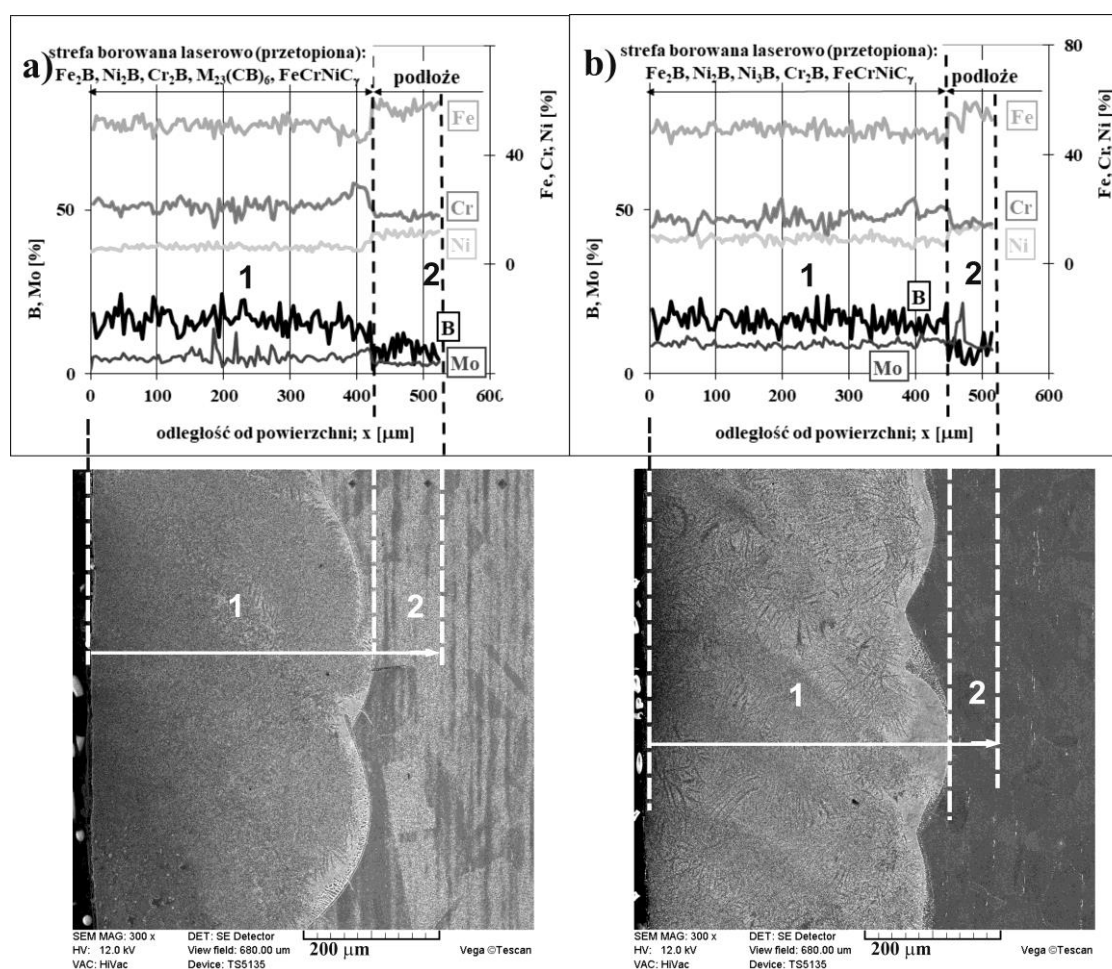


Rys. 51. Dyfraktogram rentgenowski warstwy borowanej laserowo wytworzonej na stali austenitycznej 316L z zastosowaniem mocy wiązki lasera  $P=1,82$  kW przy stosunku rozcieńczenia  $DR=0,54$

Pojawienie się w strefie przetopionej faz ceramicznych (borków i borowęglików) mogło wpływać na skład chemiczny osnowy austenitycznej. Dlatego też, analizowano profile zawartości głównych pierwiastków, stosując mikroanalizę rentgenowską metodą EDS. Przeprowadzono liniową mikroanalizę rentgenowską, biorąc pod uwagę stężenie boru, żelaza, chromu, niklu i molibdenu. Proces trawienia zglądu metalograficznego mógł wpływać na profile zawartości tych pierwiastków. Przeprowadzono zatem mikroanalizę zarówno przed, jak i po trawieniu zglądu. Otrzymano zbliżone wyniki. Zaprezentowano więc profile stężeń pierwiastków uzyskane dla próbek poddanych trawieniu w celu porównania ich z obserwowaną mikrostrukturą warstwy otrzymaną przy mocy wiązki  $P=1,82$  kW i dwóch stosunkach rozcieńczenia: 0,37 i 0,54.

Obraz SE mikrostruktury, linię pomiarową i profile stężeń pierwiastków pokazano dla wspomnianych stosunków rozcieńczenia odpowiednio na rysunkach 52a i 52b. Obszar pomiarowy każdego pojedynczego punktu był wybierany przypadkowo ze stałym krokiem biorąc pod uwagę odległość od powierzchni. Każdy punkt obejmował określoną objętość wielofazowej mikrostruktury. Objętość tę ograniczono stosując stosunkowo małe napięcie przyspieszające (12 kV). Jednakże, biorąc pod uwagę wyniki analizy fazowej metodą XRD, można było na podstawie profili zawartości pierwiastków wnioskować o prawdopodobnym udziale niektórych faz. Przy obu stosunkach rozcieńczenia stwierdzono zmniejszoną średnią zawartość żelaza i niklu w strefie przetopionej w porównaniu z podłożem. Zasadniczo, było to spowodowane zwiększeniem stężenia boru w tym obszarze. Żelazo i nikiel wiązały się z borem tworząc borki. Wskazywało to również na istotny udział borków żelaza i niklu ( $Fe_2B$  i  $Ni_2B$ ) w mikrostrukturze strefy przetopionej. Jednocześnie, większym zawartościom boru towarzyszyła zwykle zmniejszona zawartość żelaza i niklu. Prawdopodobnie, było to związane z występowaniem borków  $Fe_2B$  lub  $Ni_2B$ . Dobra korelacja między profilami stężenia żelaza i niklu mogła świadczyć o obecności złożonych borków  $(Fe,Ni)_2B$  w niektórych obszarach. Stosunkowo dobra korelacja występowała także między profilami stężenia żelaza i chromu. Występowanie fazy  $(Fe,Cr)_2B$  było więc także prawdopodobne. Na obecność takich złożonych borków wskazywała też analiza fazowa metodą XRD. Na dyfraktogramach (Rys. 50 i 51) niektóre piki pochodzące od faz  $Ni_2B$  i  $Fe_2B$ , a także  $Cr_2B$  i  $Fe_2B$ , pokrywały się. Jednakże, przeciwieństwo do zawartości żelaza i niklu, średnie stężenie chromu w strefie przetopionej było większe w porównaniu do podłoża. Wynikać to mogło z ograniczonego wiązania się chromu z borem, potwierdzając stosunkowo mały udział borków chromu w warstwie stopowanej laserowo. Mniejsze zawartości chromu, towarzyszące dużym stężeniom boru, wskazywały możliwe obszary występowania borków chromu. Znaczna część chromu pozostawała w osnowie austenitycznej. Odpowiadało to obszarom o dużej zawartości chromu. Zmniejszony udział osnowy (austenitu) w strefie przetopionej był przyczyną zwiększonego średniego stężenia chromu w tym obszarze.

W przypadku stosunku rozcieńczenia 0,37 (Rys. 52a) profil stężenia molibdenu wykazywał zwiększoną średnią zawartość tego pierwiastka w strefie przetopionej w porównaniu z podłożem, jak to wcześniej obserwowano w przypadku stężenia chromu. Wskazywało to na ograniczoną zdolność wiązania się molibdenu z borem. Większość molibdenu pozostawała zatem w osnowie austenicznej. Jednak w odległości powyżej 180  $\mu\text{m}$  od powierzchni obserwowano silne wahania zawartości molibdenu, co mogło sugerować pojawienie się w tym obszarze borków molibdenu. Dla stosunku rozcieńczenia 0,54 (Rys. 52b) profil molibdenu w strefie przetopionej i podłożu specjalnie się nie różnił. Zastanawiające było tylko miejscowe znaczne zwiększenie stężenia molibdenu tuż pod strefą przetopioną.

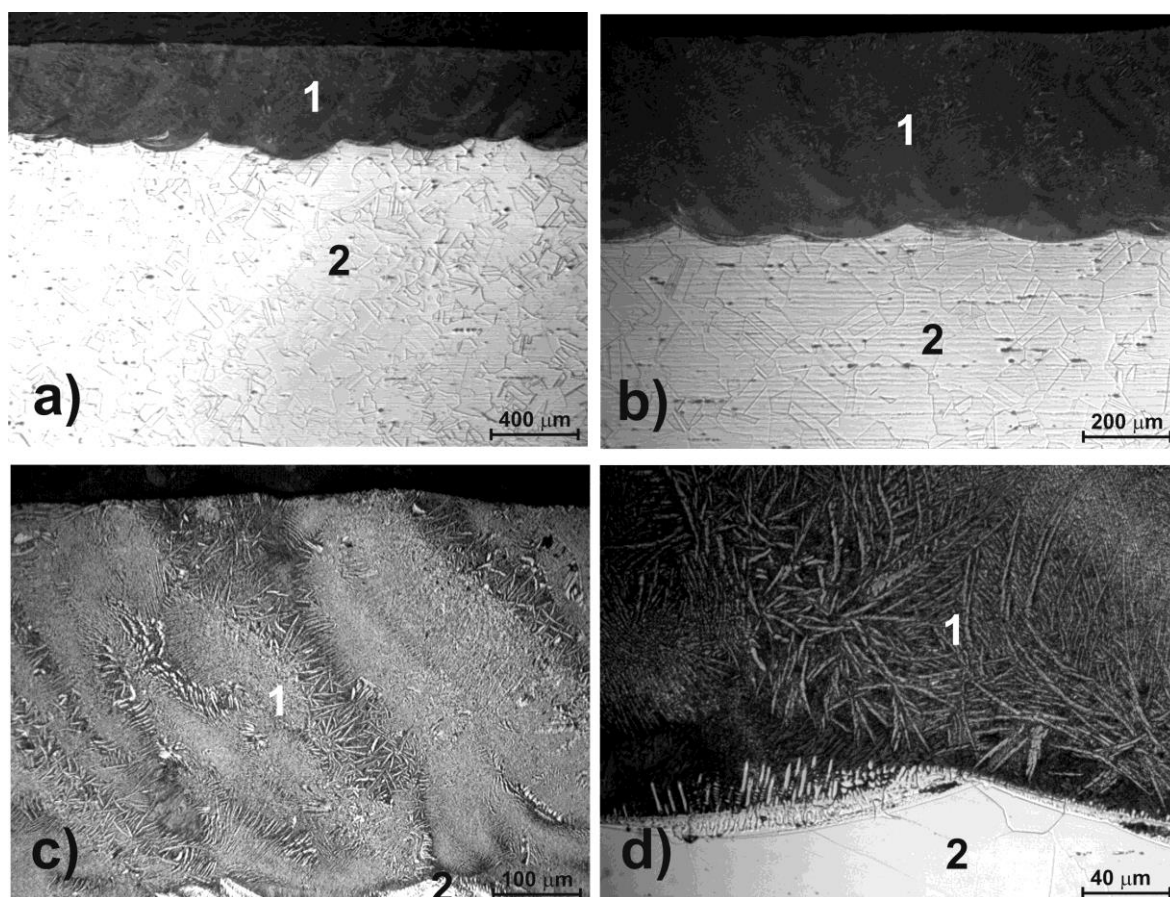


Rys. 52. Wyniki liniowej mikroanalizy rentgenowskiej EDS warstw borowanych laserowo wytworzonych na stali austenicznej 316L z zastosowaniem mocy wiązki lasera 1,82 kW przy stosunku rozcieńczenia 0,37 (a) [94] oraz 0,54 (b)

## 8.2.2 Warstwa stopowana laserowo borem i dodatkiem samosmarującym $\text{CaF}_2$

Mikrostrukturę warstwy stopowanej laserowo borem i fluorkiem wapnia ( $\text{CaF}_2$ ) jako dodatkiem samosmarującym przedstawiono na rysunku 53. Obróbkę laserową przeprowadzono przy mocy wiązki  $P=1,82$  kW i stosunku masy proszków B i  $\text{CaF}_2$  9:1 [100]. Prędkość skanowania wiązką laserową wynosiła  $v_f=2,88$  m/min, a

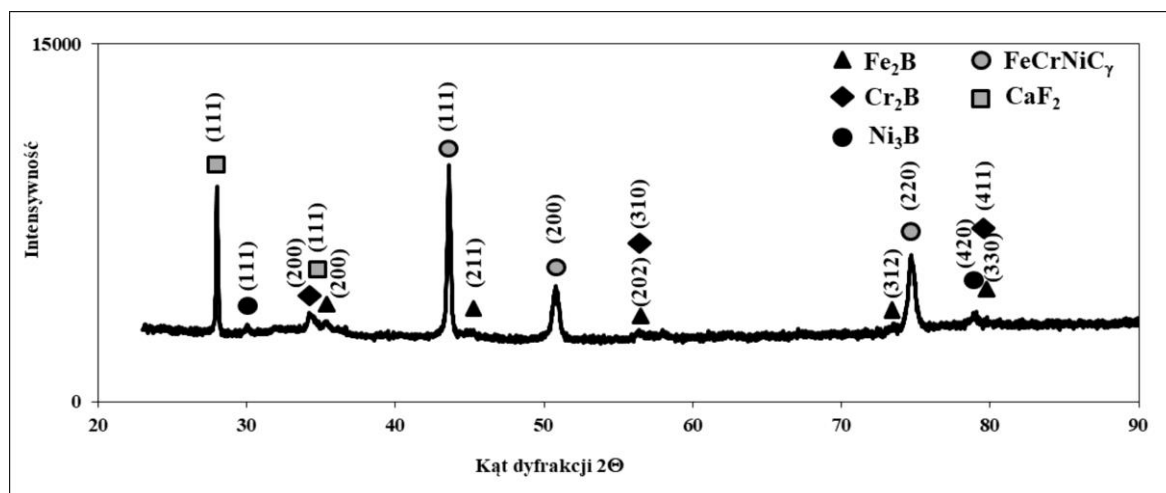
stopień nakładania się sąsiadujących ścieżek  $O=86\%$ . Grubość powłoki z materiałem stopującym wynosiła ok.  $200\ \mu\text{m}$ , średnia grubość strefy przetopionej była równa  $d_{MZ}=461\ \mu\text{m}$ , co dało stosunek rozcieńczenia  $DR=0,56$ . Fluorek wapnia  $\text{CaF}_2$  stosowany był już wcześniej jako lubrykant stały zwiększający odporność na zużycie przez tarcie warstw stopowanych laserowo wytwarzanych na stali łożyskowej [101-104]. Po procesie stopowania laserowego borem i fluorkiem wapnia w mikrostrukturze stali 316L występowała strefa przetopiona (1) oraz podłoże austenityczne (2) bez widocznych skutków obróbki w strefie wpływu ciepła (Rys. 53). Strefa przetopiona, stanowiąca warstwę stopowaną laserowo, cechowała się kompozytową budową (twarde borki żelaza, chromu i niklu w miękkiej osnowie austenitycznej), równomierną głębokością wskutek konsekwentnie stosowanego dużego stopnia zachodzenia ścieżek ( $86\%$ ) oraz była pozbawiona wad w postaci mikropęknięć, czy porów gazowych. Na rysunku 53c widoczne są drobne cząstki fluorku wapnia ( $\text{CaF}_2$ ) w strefie przetopionej.



Rys. 53. Mikrostruktura warstwy stopowanej laserowo borem i dodatkiem samosmarującym  $\text{CaF}_2$  wytworzonej na stali austenitycznej 316L przy zastosowaniu mocy wiązki laserowej  $P=1,82\ \text{kW}$  i stosunku rozcieńczenia  $DR=0,56$ ; 1 – strefa przetopiona; 2 – podłoże [100]

Analiza fazowa przeprowadzona metodą dyfrakcji rentgenowskiej (Rys. 54) wykazała występowanie w strefie przetopionej borków żelaza ( $\text{Fe}_2\text{B}$ ), chromu ( $\text{Cr}_2\text{B}$ ) i niklu ( $\text{Ni}_3\text{B}$ ) w osnowie austenitycznej ( $\text{FeCrNiC}_\gamma$ ). Na dyfraktogramie zidentyfikowano też wyraźnie widoczne piki pochodzące od fluorku wapnia ( $\text{CaF}_2$ ). Podczas laserowego stopowania, cząstki  $\text{CaF}_2$  były częściowo przetapiane i

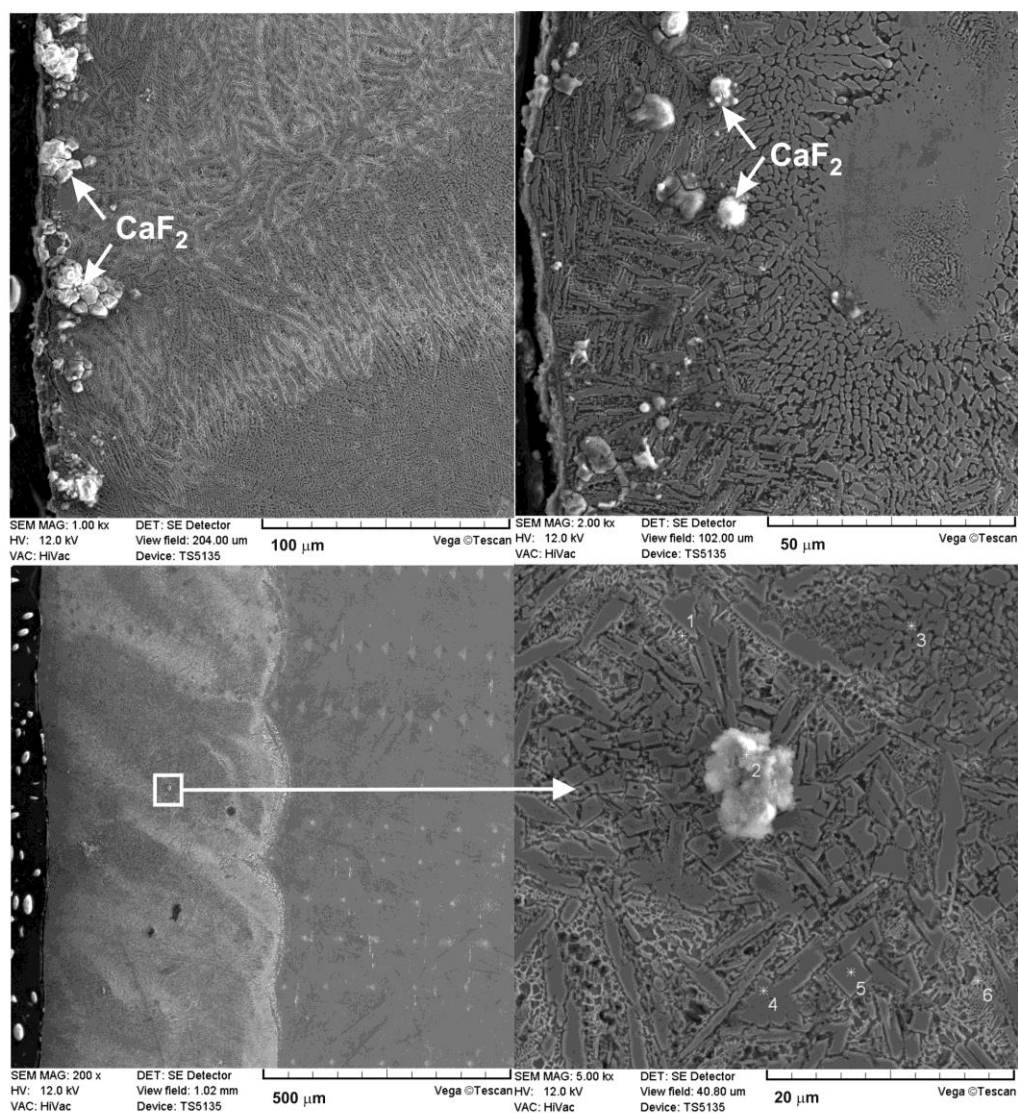
odparowywane, częściowo podlegały przetopieniu i ponownej krystalizacji, a niektóre z nich nie poddawały się tym przemianom pozostając w niezmienionym kształcie zbliżonym do sześcianu.



Rys. 54. Dyfraktogram rentgenowski warstwy stopowanej laserowo borem i lubrykantem stałym  $\text{CaF}_2$  wytworzonej na stali austenitycznej 316L z zastosowaniem mocy wiązki laserowej  $P=1,82$  kW przy stosunku rozcieńczenia  $DR=0,56$

Szczegółowa analiza mikrostruktury warstwy stopowanej laserowo borem i lubrykantem stałym  $\text{CaF}_2$  została przeprowadzona na skaningowym mikroskopie elektronowym (Rys. 55). Cząstki fluorku wapnia występowały głównie przy powierzchni strefy przetopionej, ale pewna niewielka ich ilość była widoczna także w większych odległościach od powierzchni. Fazy występujące w mikrostrukturze strefy przetopionej poddano punktowej mikroanalizie rentgenowskiej metodą EDS. Na podstawie otrzymanych wyników stwierdzono, że w punktach 3, 4 i 5 występowały głównie borki żelaza ( $\text{Fe}_2\text{B}$ ) i chromu ( $\text{Cr}_2\text{B}$ ), na co wskazywały dość duże stężenia boru, żelaza i chromu. W obszarach oznaczonych 1 i 6 charakterystyczna była dość duża zawartość niklu i boru przy znacząco zmniejszonym stężeniu chromu. Wskazywać to mogło na obecność borków niklu  $\text{Ni}_3\text{B}$  w osnowie austenitycznej  $\text{FeCrNiC}_\gamma$ . Z kolei w punkcie 2 wyraźnie zwiększone stężenie wapnia pozwoliło zidentyfikować cząstkę fluorku wapnia  $\text{CaF}_2$ . Zawyżone stężenie boru i tlenu świadczy tylko o możliwym występowaniu innego lekkiego pierwiastka – fluoru. Nie zarejestrowano istotnego zwiększenia zawartości tlenu w żadnym z analizowanych punktów pomiarowych.

Miejsce występowania cząstki lubrykanta stałego ( $\text{CaF}_2$ ) poddano także liniowej mikroanalizie rentgenowskiej (Rys. 56). Badania potwierdziły wyraźnie zwiększoną zawartość Ca oraz gwałtownie spadające stężenie żelaza, niklu, chromu i molibdenu w obszarze występowania cząstki fluorku wapnia. Podwyższone stężenie boru w tym obszarze (zaznaczone linią kropkowaną) świadczy tylko prawdopodobnie o występowaniu fluoru.



**1. Ni<sub>3</sub>B, FeCrNiC<sub>γ</sub>**

Pierwiastek	%mas.	%at.
Fe	60,65	40,50
Cr	9,36	6,72
Ni	11,64	7,39
Mo	5,75	2,23
B	12,33	42,52
Ca	0,00	0,00
O	0,27	0,63
<b>Razem</b>	<b>100,00</b>	<b>100,00</b>

**2. CaF<sub>2</sub>**

Pierwiastek	%mas.	%at.
Fe	1,51	0,51
Cr	0,59	0,21
Ni	0,02	0,01
Mo	0,73	0,14
B	25,88	44,74
Ca	41,15	19,20
O	30,13	35,20
<b>Razem</b>	<b>100,00</b>	<b>100,00</b>

**3. Fe<sub>2</sub>B, Cr<sub>2</sub>B**

Pierwiastek	%mas.	%at.
Fe	51,63	31,13
Cr	24,81	16,07
Ni	1,82	1,04
Mo	5,11	1,79
B	14,85	46,26
Ca	0,04	0,03
O	1,74	3,66
<b>Razem</b>	<b>100,00</b>	<b>100,00</b>

**4. Fe<sub>2</sub>B, Cr<sub>2</sub>B**

Pierwiastek	%mas.	%at.
Fe	51,53	31,57
Cr	26,02	17,13
Ni	2,38	1,39
Mo	4,32	1,54
B	14,46	45,78
Ca	0,13	0,11
O	1,16	2,49
<b>Razem</b>	<b>100,00</b>	<b>100,00</b>

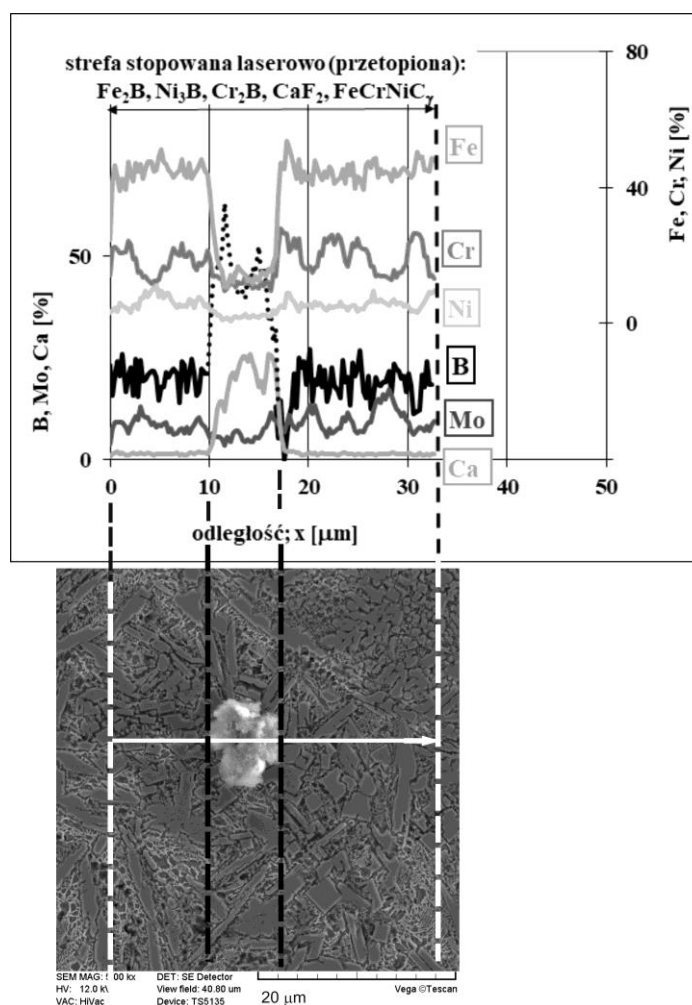
**5. Fe<sub>2</sub>B, Cr<sub>2</sub>B**

Pierwiastek	%mas.	%at.
Fe	50,73	30,82
Cr	28,01	18,28
Ni	2,07	1,20
Mo	3,39	1,20
B	14,76	46,34
Ca	0,04	0,04
O	1,00	2,12
<b>Razem</b>	<b>100,00</b>	<b>100,00</b>

**6. Ni<sub>3</sub>B, FeCrNiC<sub>γ</sub>**

Pierwiastek	%mas.	%at.
Fe	61,48	40,92
Cr	7,71	5,51
Ni	12,83	8,13
Mo	5,30	2,05
B	12,51	43,02
Ca	0,00	0,00
O	0,16	0,38
<b>Razem</b>	<b>100,00</b>	<b>100,00</b>

Rys. 55. Obrazy SE warstwy stopowanej laserowo borem i dodatkiem samosmarującym CaF<sub>2</sub> wytworzonej na stali austenicznej 316L z zastosowaniem mocy wiązki lasera  $P=1,82$  kW i stosunku rozcieńczenia  $DR=0,56$  i wyniki punktowej mikroanalizy rentgenowskiej metodą EDS



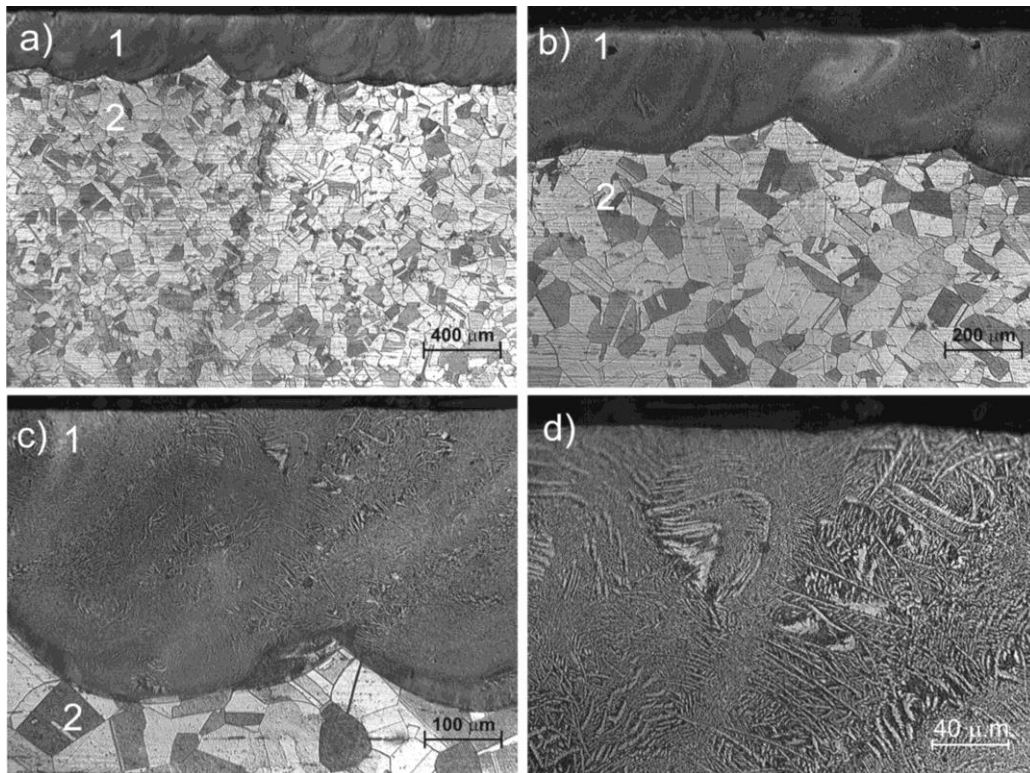
Rys. 56. Wyniki liniowej mikroanalizy rentgenowskiej EDS warstwy stopowanej laserowo borem i dodatkiem samosmarującym  $CaF_2$  wytworzonej na stali austenitycznej 316L przy mocy wiązki laserowej  $P=1,82$  kW i stosunku rozcieńczenia  $DR=0,56$  [96]

### 8.2.3 Warstwa stopowana laserowo borem i stopem Stellite-6

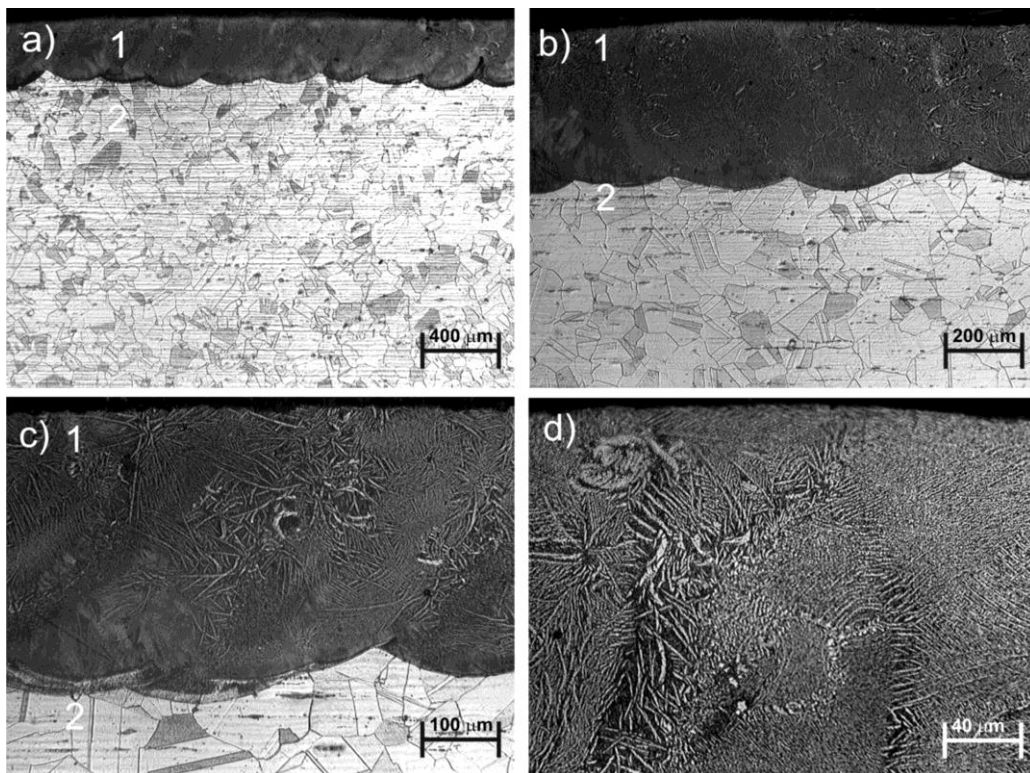
Stopowanie laserowe stali 316L mieszaniną proszków boru i stopu Stellite-6 w stosunku masowym 1:1 przeprowadzono przy zastosowaniu mocy wiązki laserowej 1,43 kW i 1,56 kW. Grubość nałożonej powłoki z materiałem stopującym w obydwu przypadkach wynosiła 200  $\mu m$ . Przy mniejszej mocy wiązki zmierzono średnią głębokość strefy przetopionej ( $d_{MZ}$ ) 338  $\mu m$ , a stosunek rozcieńczenia wynosił  $DR=0,41$ . W przypadku zastosowania mocy wiązki laserowej 1,56 kW otrzymano odpowiednio  $d_{MZ}=384$   $\mu m$  i  $DR=0,48$ . Inne parametry obróbki laserowej były takie same w obu przypadkach, t.j. szybkość skanowania wiązką  $v_f=2,88$  m/min, a stopień zachodzenia sąsiadujących ścieżek  $O=86\%$ .

Podobnie, jak w poprzednich przypadkach, po procesie laserowego przetopienia w mikrostrukturze stopowanej stali 316L (Rys. 57 i 58) stwierdzono występowanie dwóch stref: strefy przetopionej (1) stanowiącej warstwę stopowaną laserowo oraz austenitycznego podłoża (2).





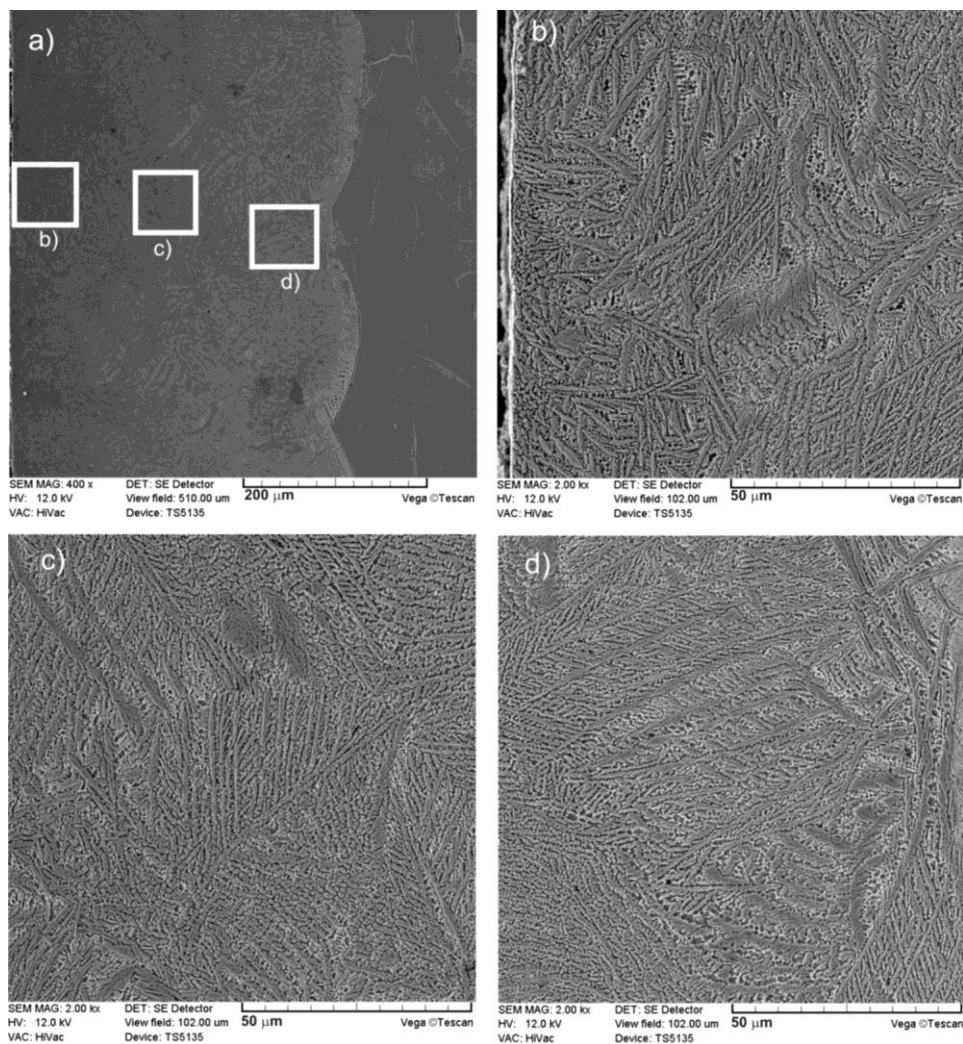
Rys. 57. Mikrostruktura warstwy stopowanej laserowo borem i stopem Stellite-6 wytworzonej na stali austenitycznej 316L przy zastosowaniu mocy wiązki laserowej  $P=1,43$  kW i stosunku rozcieńczenia  $DR=0,41$ ; 1 – strefa przetopiona; 2 – podłoże



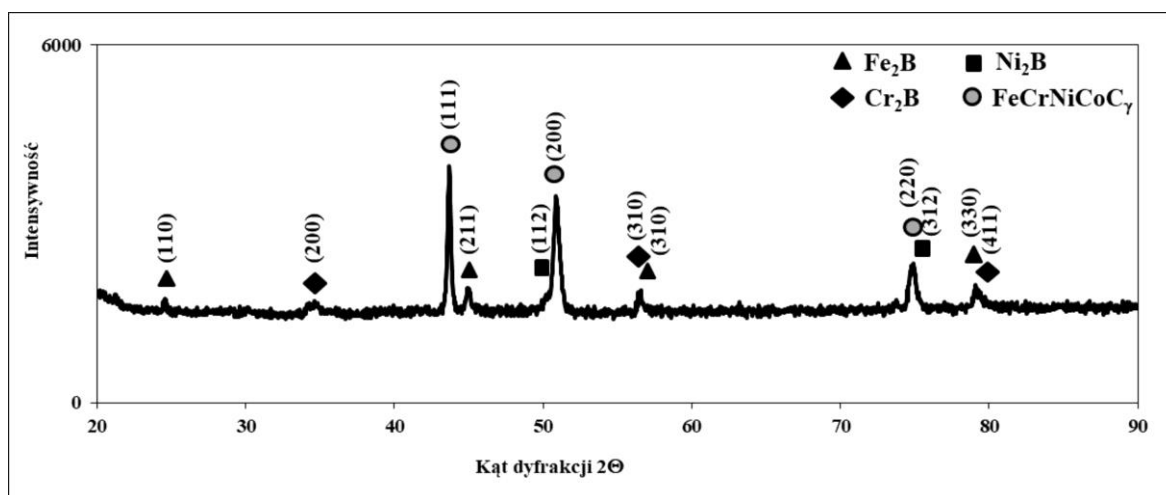
Rys. 58. Mikrostruktura warstwy stopowanej laserowo borem i stopem Stellite-6 wytworzonej na stali austenitycznej 316L przy zastosowaniu mocy wiązki laserowej  $P=1,56$  kW i stosunku rozcieńczenia  $DR=0,48$ ; 1 – strefa przetopiona; 2 – podłoże [105]

Strefa przetopiona cechowała się równomierną głębokością wskutek konsekwentnego stosowania dużego stopnia zachodzenia ścieżek laserowych. Wytworzona warstwa stopowana laserowo miała kompozytową budowę (twarde borki w miękkiej osnowie austenitycznej), charakteryzowała się dobrą jakością i zasadniczo była pozbawiona wad w postaci mikropęknięć, czy porów gazowych. Nie stwierdzono skutków obróbki w strefie wpływu ciepła.

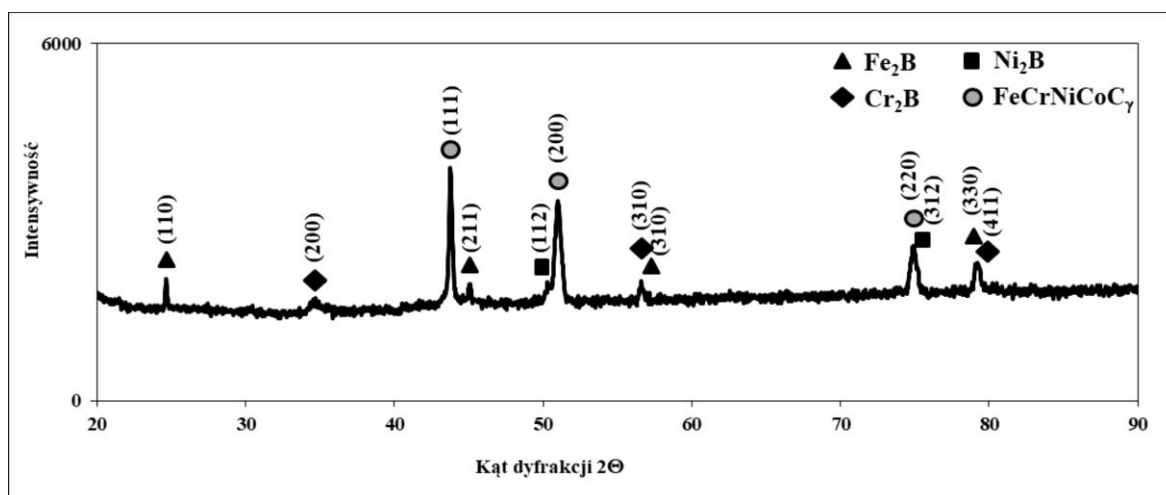
Kompozytowy charakter warstwy stopowanej laserowo borem i stopem Stellite-6 widoczny był wyraźnie na obrazach SE otrzymanych na skaningowym mikroskopie elektronowym (Rys. 59). Największy udział borków w strefie przetopionej obserwowano w obszarach tuż przy powierzchni (Rys. 59b), a najmniejszy – przy granicy z podłożem (Rys. 59d).



Rys. 59. Obrazy SE warstwy stopowanej laserowo borem i stopem Stellite-6 wytworzonej na stali austenitycznej 316L z zastosowaniem mocy wiązki lasera  $P=1,56$  kW i stosunku rozcieńczenia  $DR=0,48$ ; obraz całej strefy przetopionej (a); powiększenie obszaru przy powierzchni (b); powiększenie obszaru w środku strefy przetopionej (c); powiększenie obszaru strefy przetopionej przy granicy z podłożem (d)



Rys. 60. Dyfraktogram rentgenowski warstwy stopowanej laserowo borem i stopem Stellite-6 wytworzonej na stali austenicznej 316L z zastosowaniem mocy wiązki laserowej  $P=1,43$  kW przy stosunku rozcieńczenia  $DR=0,41$

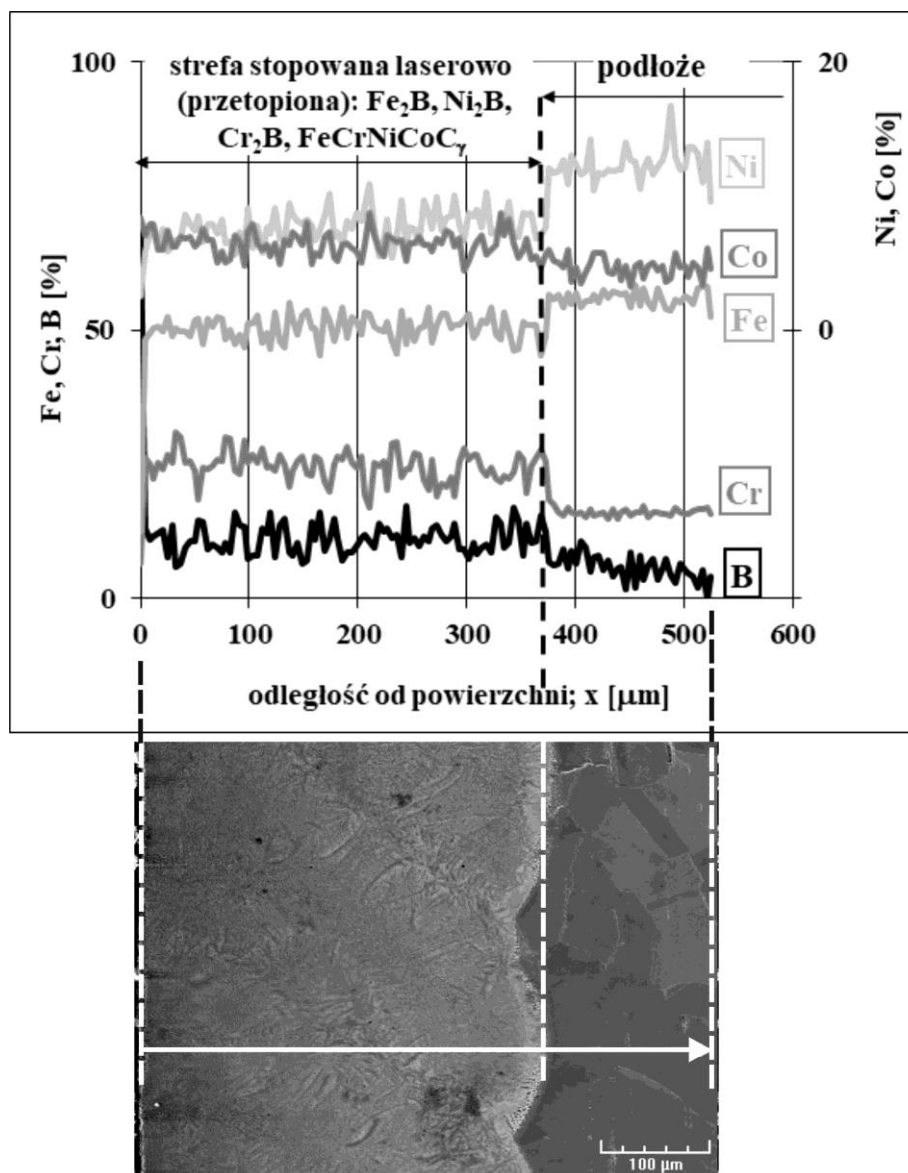


Rys. 61. Dyfraktogram rentgenowski warstwy stopowanej laserowo borem i stopem Stellite-6 wytworzonej na stali austenicznej 316L z zastosowaniem mocy wiązki laserowej  $P=1,56$  kW przy stosunku rozcieńczenia  $DR=0,48$  [105]

Po procesie laserowego stopowania przeprowadzono również analizę fazową metodą dyfrakcji rentgenowskiej. W strefie przetopionej (Rys. 60 i 61) stwierdzono występowanie twardych borków żelaza, chromu i niklu ( $Fe_2B$ ,  $Ni_2B$ ,  $Cr_2B$ ) w miękkiej osnowie austenitu stopowego  $FeCrNiCoC_\gamma$ . Na dyfraktogramach nie zidentyfikowano pików od borków kobaltu, który był głównym składnikiem proszku ze stopu Stellite-6. Prawdopodobnie cały kobalt lokował się w austenicie. Zauważono nieznacznie mniejszą intensywność pików pochodzących od borków (Rys. 61) w przypadku stosowania większej mocy wiązki laserowej (1,56 kW), czego przyczyną był niewątpliwie większy stosunek rozcieńczenia (0,48). Jednocześnie nieznacznie zwiększała się intensywność pików od austenitu.

Profile stężeń poszczególnych pierwiastków w warstwie stopowanej laserowo i w podłożu badano przy pomocy liniowej mikroanalizy rentgenowskiej metodą EDS. Obraz SE mikrostruktury wraz z zaznaczoną linią pomiarową oraz wynikami

mikroanalizy pokazano na rysunku 62 dla zastosowanej mocy wiązki  $P=1,56$  kW, co skutkowało stosunkiem rozcieńczenia  $DR=0,48$ . Analizie poddano najważniejsze pierwiastki występujące w stali 316L i materiale stopującym, a zatem: Fe, Cr, Ni, Co i B. Zrezygnowano tym razem z analizy profilu stężenia molibdenu z uwagi na fakt, że przy stosunku rozcieńczenia większym od 0,37 nie stwierdzono wcześniej powstawania borków molibdenu.



Rys. 62. Wyniki liniowej mikroanalizy rentgenowskiej EDS warstwy stopowanej laserowo borem i stopem Stellite-6 wytworzonej na stali austenitycznej 316L przy mocy wiązki laserowej  $P=1,56$  kW i stosunku rozcieńczenia  $DR=0,48$  [105]

Podobnie, jak w poprzednich przypadkach, stwierdzono zmniejszoną średnią zawartość żelaza i niklu w strefie przetopionej w porównaniu z podłożem, co było związane ze zwiększeniem stężenia boru w tym obszarze. Żelazo i nikiel wiązały się z borem tworząc borki  $\text{Fe}_2\text{B}$  i  $\text{Ni}_2\text{B}$  o dość dużym ich udziale w mikrostrukturze strefy przetopionej. Większym zawartościom boru towarzyszyła zwykle zmniejszona zawartość żelaza i niklu, co wskazywało na występowanie borków

żelaza lub niklu. W przeciwieństwie do zawartości żelaza i niklu, średnie stężenie chromu w strefie przetopionej było większe w porównaniu do podłoża. Wynikać to mogło z ograniczonego wiązania się chromu z borem, potwierdzając stosunkowo mały udział borków chromu w warstwie stopowanej laserowo. Mniejsze zawartości chromu, towarzyszące dużym stężeniom boru, wskazywały na obszary występowania borków chromu. Znaczna część chromu pozostawała jednak w osnowie austenitycznej. Odpowiadało to obszarom o dużej zawartości chromu. Zmniejszony udział osnowy (austenitu) w strefie przetopionej był przyczyną zwiększonego średniego stężenia chromu w tym obszarze. Profil stężenia kobaltu wskazywał na zwiększenie średniej zawartości kobaltu w strefie przetopionej w porównaniu z podłożem. Ponieważ jednak nie stwierdzono występowania borków kobaltu w tej strefie, cały kobalt lokował się w osnowie austenitycznej stając się składnikiem fazy  $FeCrNiCoC_{\gamma}$ .

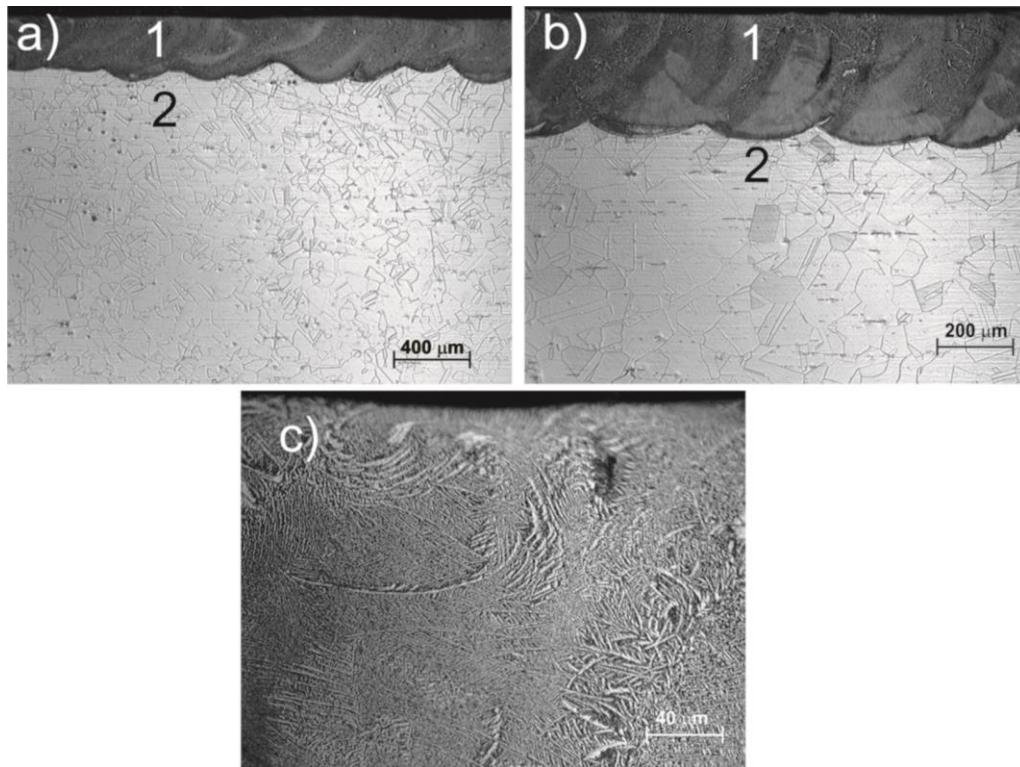
#### **8.2.4. Warstwa stopowana laserowo borem i niklem**

Mikrostrukturę warstw stopowanych laserowo mieszaniną boru i niklu (w stosunku masowym 1:1) wytworzonych na stali austenitycznej 316L przedstawiono na rysunkach 63 i 64. Strefa przetopiona, stanowiąca warstwę stopowaną laserowo, powstała przy zastosowaniu lasera o mocy wiązki 1,43 kW i 1,56 kW. Grubość powłoki z materiałem stopującym ( $t_c$ ) w obu przypadkach wynosiła 200  $\mu m$ . Zastosowanie mniejszej mocy wiązki lasera ( $P=1,43$  kW) skutkowało wytworzeniem warstwy o średniej grubości  $d_{MZ}$  równej 345  $\mu m$  przy stosunku rozcieńczenia  $DR=0,42$ . Większa moc lasera spowodowała zwiększenie średniej głębokości przetopienia do 383  $\mu m$  przy odpowiednio większym stosunku rozcieńczenia ( $DR=0,48$ ). Parametrami stałymi dla wszystkich próbek była prędkość skanowania wiązką laserową  $v_l$  wynosząca 2,88 m/min oraz stopień zachodzenia sąsiadujących ścieżek na poziomie  $O=86\%$ .

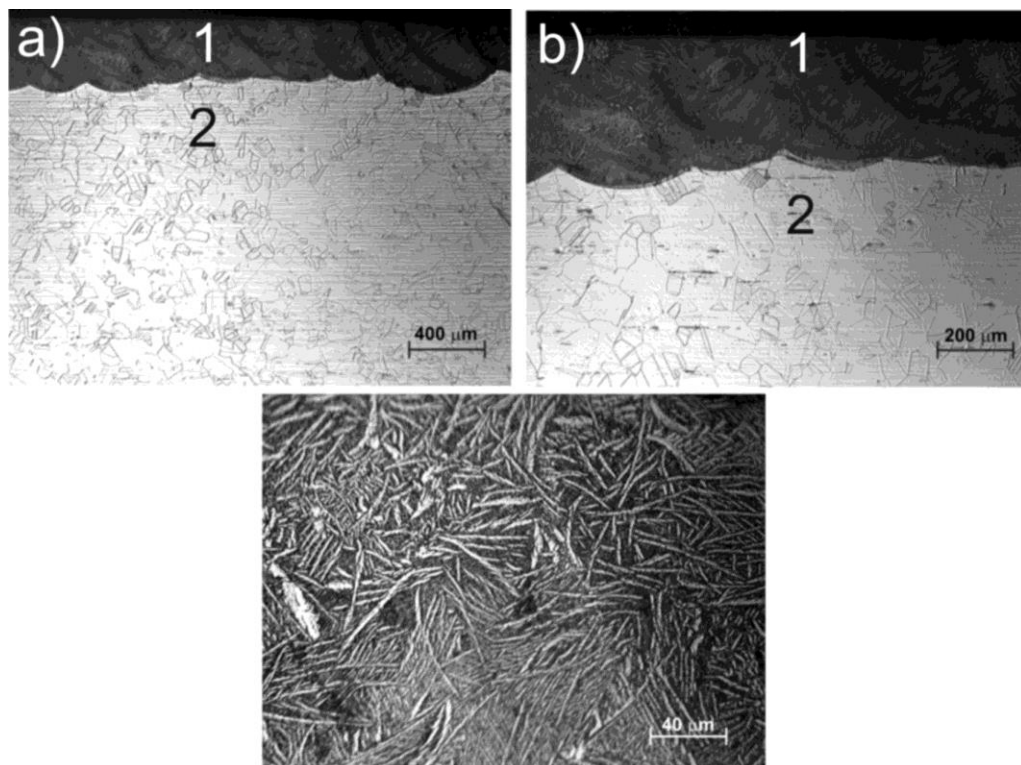
Analogicznie do poprzednich przypadków, po procesie laserowego stopowania zaobserwowano występowanie dwóch stref (Rys. 63 i 64): strefy przetopionej (1) oraz austenitycznego podłoża (2). Strefa przetopiona posiadała równomierną grubość w całym przekroju. Powstała warstwa cechowała się bardzo dobrą jakością, t.j. była pozbawiona mikropęknięć i porów gazowych (Rys. 63b i 64b). Również i w tym przypadku nie stwierdzono różnic w mikrostrukturze strefy wpływu ciepła i podłoża. Trudno było zatem określić zasięg strefy wpływu ciepła.

Obrazy SE (Rys. 65 i 66) otrzymane przy pomocy skaningowego mikroskopu elektronowego ujawniły kompozytowy charakter warstw wytworzonych przy mocy wiązki laserowej odpowiednio: 1,43 kW i 1,56 kW. Twarde borki występowały w miękkiej austenitycznej osnowie. Zaobserwowano zmniejszenie udziału borków w strefie przetopionej wraz ze zwiększaniem odległości od powierzchni.

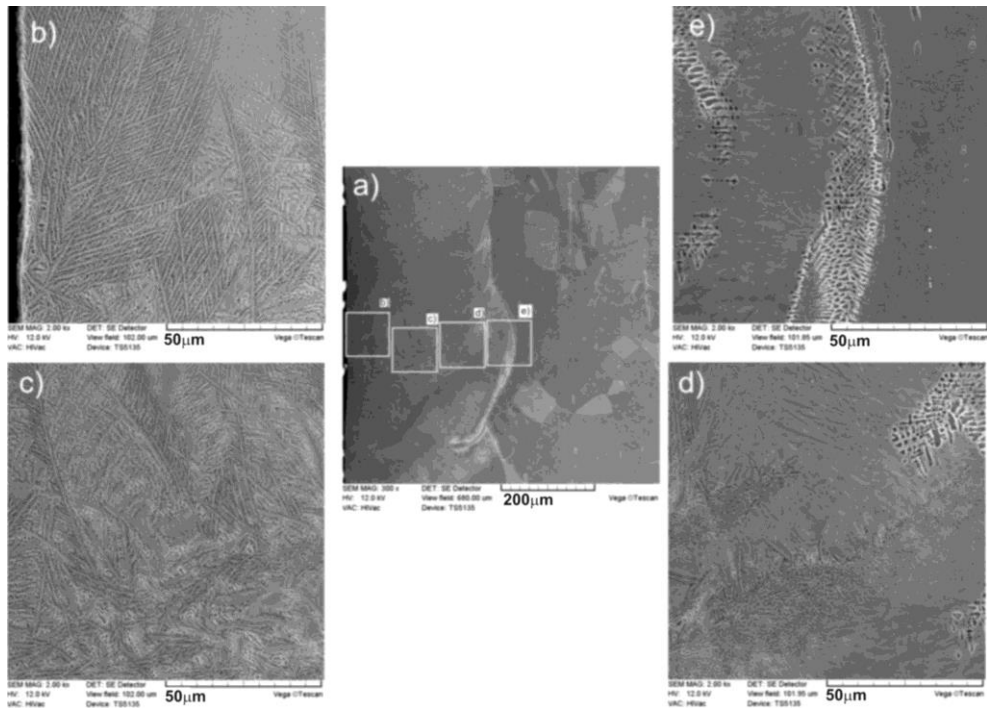




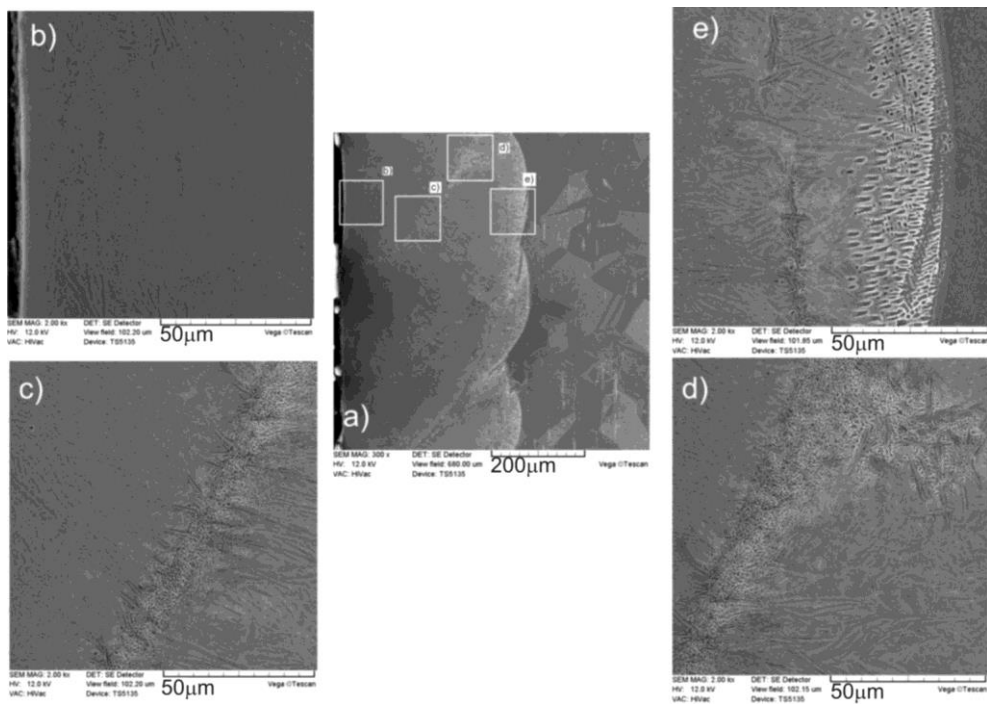
Rys. 63. Mikrostruktura warstwy stopowanej laserowo borem i niklem wytworzonej na stali austenicznej 316L przy zastosowaniu mocy wiązki laserowej  $P=1,43$  kW i stosunku rozcieńczenia  $DR=0,42$ ; 1 – strefa przetopiona; 2 – podłoże [106]



Rys. 64. Mikrostruktura warstwy stopowanej laserowo borem i niklem wytworzonej na stali austenicznej 316L przy zastosowaniu mocy wiązki laserowej  $P=1,56$  kW i stosunku rozcieńczenia  $DR=0,48$ ; 1 – strefa przetopiona; 2 – podłoże



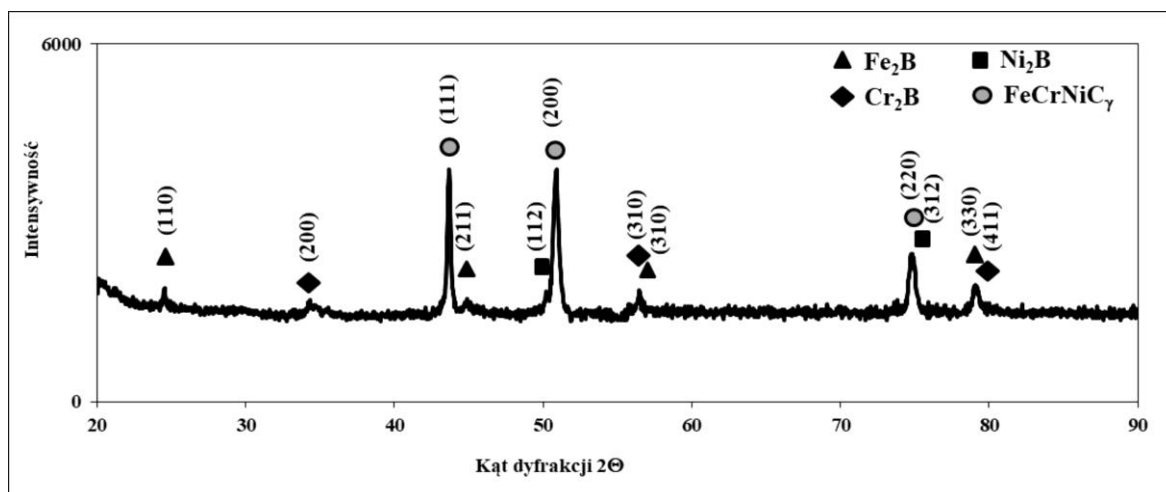
Rys. 65. Obrazy SE warstwy stopowanej laserowo borem i niklem wytworzonej na stali austenitycznej 316L z zastosowaniem mocy wiązki lasera  $P=1,43$  kW i stosunku rozcieńczenia  $DR=0,42$ : obraz całej strefy przetopionej (a); powiększenie obszaru przy powierzchni (b); powiększenie obszaru w środku strefy przetopionej (c, d); powiększenie obszaru na granicy strefy przetopionej z podłożem (e)



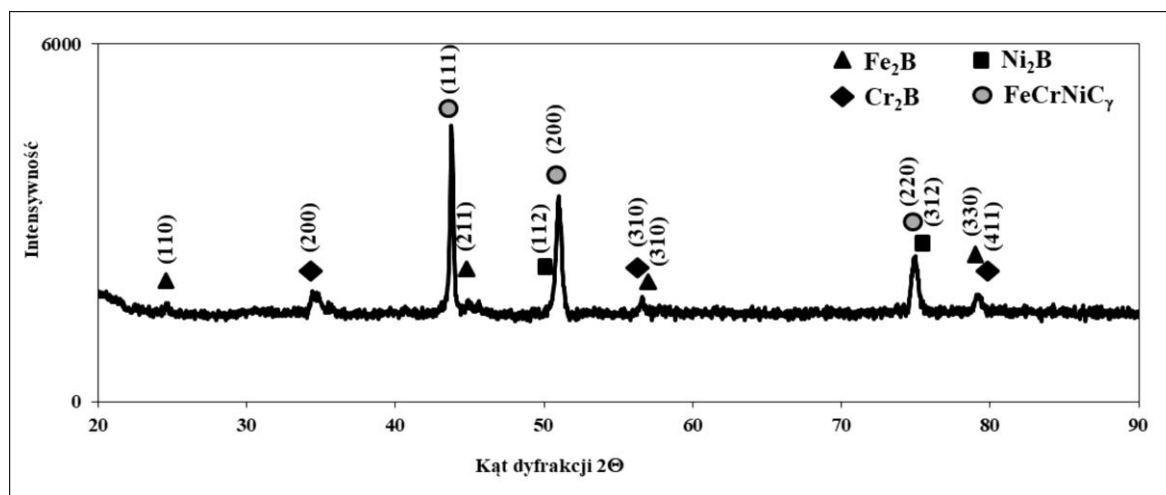
Rys. 66. Obrazy SE warstwy stopowanej laserowo borem i niklem wytworzonej na stali austenitycznej 316L z zastosowaniem mocy wiązki lasera  $P=1,56$  kW i stosunku rozcieńczenia  $DR=0,48$ : obraz całej strefy przetopionej (a); powiększenie obszaru przy powierzchni (b); powiększenie obszaru w środku strefy przetopionej (c, d); powiększenie obszaru na granicy strefy przetopionej z podłożem (e)



Po procesie stopowania laserowego przeprowadzono analizę fazową wytworzonych warstw metodą dyfrakcji rentgenowskiej. Zarówno w przypadku stosowania mocy wiązki 1,43 kW (Rys. 67), jak i 1,56 kW (Rys. 68), w strefie przetopionej stwierdzono występowanie pików pochodzących od borków żelaza, chromu i niklu ( $\text{Fe}_2\text{B}$ ,  $\text{Ni}_2\text{B}$ ,  $\text{Cr}_2\text{B}$ ) oraz austenitu stopowego  $\text{FeCrNiC}_\gamma$ . Warstwa stopowana laserowo przy większej mocy (1,56 kW) charakteryzowała się mniejszym udziałem borków i jednocześnie zwiększonym udziałem austenitu stopowego w mikrostrukturze, o czym świadczą intensywności pików pochodzących od tych faz.



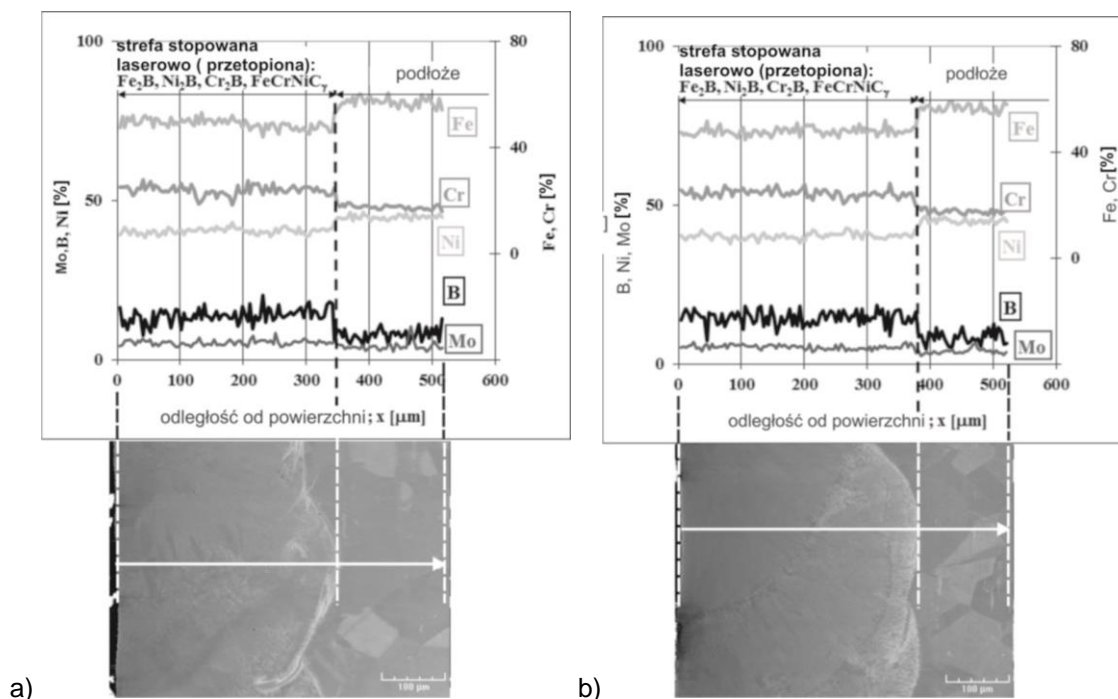
Rys. 67. Dyfraktogram rentgenowski warstwy stopowanej laserowo borem i niklem wytworzonej na stali austenitycznej 316L z zastosowaniem mocy wiązki laserowej  $P=1,43$  kW przy stosunku rozcieńczenia  $DR=0,41$  [106]



Rys. 68. Dyfraktogram rentgenowski warstwy stopowanej laserowo borem i niklem wytworzonej na stali austenitycznej 316L z zastosowaniem mocy wiązki laserowej  $P=1,56$  kW przy stosunku rozcieńczenia  $DR=0,48$ .

Przy pomocy liniowej mikroanalizy rentgenowskiej metodą EDS badano profile stężeń poszczególnych pierwiastków w warstwie stopowanej laserowo i w podłożu. Obraz SE mikrostruktury wraz z zaznaczoną linią pomiarową oraz wynikami mikroanalizy pokazano na rysunku 69 dla warstwy wytworzonej przy

pomocy wiązki o mocy  $P=1,43$  kW (Rys. 69a) oraz  $P=1,56$  kW (Rys. 69b). Analizie poddano najważniejsze pierwiastki występujące w stali 316L i materiale stopującym, a zatem: Fe, Cr, Ni, Mo i B.



Rys. 69. Wyniki liniowej mikroanalizy rentgenowskiej EDS warstw stopowanych laserowo borem i niklem wytworzonych na stali austenitycznej 316L z zastosowaniem mocy wiązki lasera  $P=1,43$  kW przy stosunku rozcieńczenia  $DR=0,41$  (a) oraz mocy wiązki  $P=1,56$  kW przy stosunku rozcieńczenia  $DR=0,48$  (b)

Otrzymane profile stężeń poszczególnych pierwiastków (Rys. 69) zbliżone są do tych otrzymanych w przypadku stopowania stali 316L wyłącznie borem (Rys. 52). Przy obu stosunkach rozcieńczenia (0,41 i 0,48) zaobserwowano zmniejszoną średnią zawartość żelaza i niklu w strefie przetopionej w porównaniu z podłożem. Prawdopodobnie spowodowane to było zwiększeniem stężenia boru w tym obszarze. Żelazo i nikiel wiązały się z borem tworząc borki  $Fe_2B$  i  $Ni_2B$  o dość dużym udziale w mikrostrukturze strefy przetopionej. Większym zawartościom boru towarzyszyła zwykle zmniejszona zawartość żelaza i niklu, co wskazywało na obecność odpowiednio borków żelaza, bądź niklu. Dobra korelacja między profilami stężenia żelaza i niklu mogła świadczyć o obecności złożonych borków  $(Fe,Ni)_2B$  w niektórych obszarach. Dość dobrą korelację stwierdzono też między profilami stężenia żelaza i chromu, a zatem występowanie fazy  $(Fe,Cr)_2B$  było także prawdopodobne. W przeciwieństwie do zawartości żelaza i niklu, średnie stężenie chromu w strefie przetopionej było większe w porównaniu z podłożem, co wynikało z ograniczonego wiązania się chromu z borem i skutkowało stosunkowo małym udziałem borków chromu w warstwie stopowanej laserowo. Mniejsze zawartości chromu, towarzyszące dużym stężeniom boru,

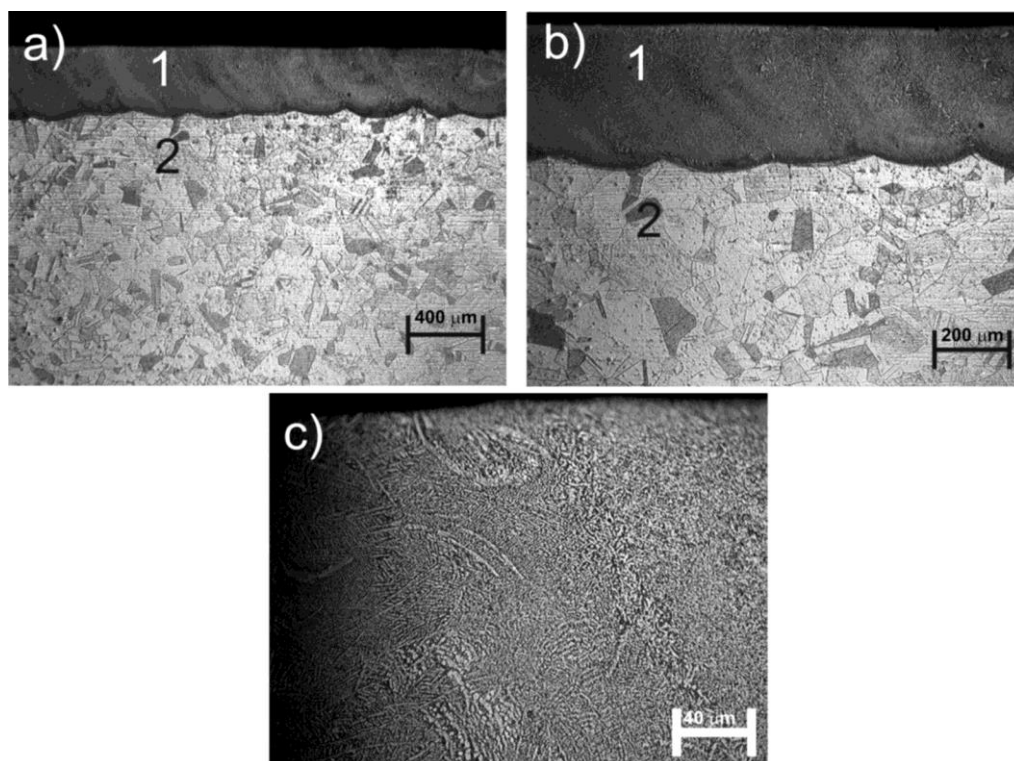
wskazywały możliwe obszary występowania borków chromu. Znaczna część chromu pozostawała jednak w osnowie austenitycznej. Zmniejszony udział austenitu stopowego w strefie przetopionej był przyczyną zwiększonego średniego stężenia chromu w tym obszarze. Profil stężenia molibdenu, podobnie jak chromu, wskazywał na zwiększoną średnią zawartość tego pierwiastka w strefie przetopionej w porównaniu z podłożem, co świadczyło o ograniczonej zdolności wiązania się molibdenu z borem. W związku z tym molibden raczej pozostawał w osnowie austenitycznej.

### 8.2.5 Warstwa stopowana laserowo borem, niklem i chromem

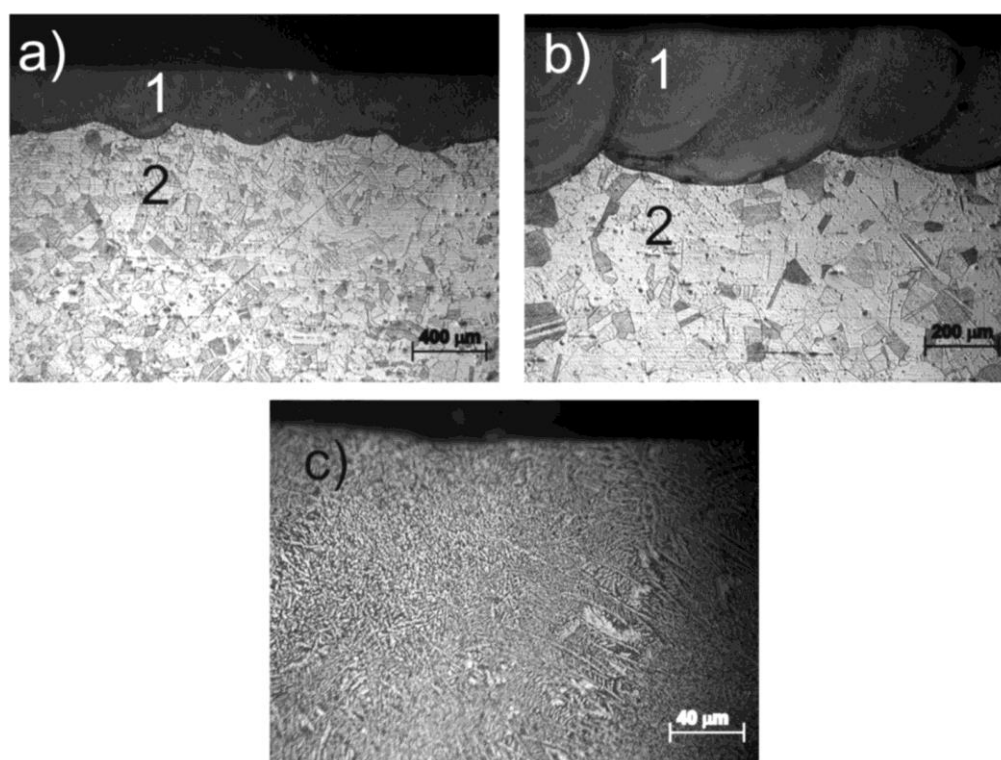
Mikrostrukturę warstw stopowanych laserowo borem, niklem i chromem wytworzonych na stali austenitycznej 316L przedstawiono na rysunkach 70 i 71. Jako materiał stopujący zastosowano bor amorficzny oraz mieszaninę proszków niklu i chromu (Ni-Cr). Proszek B + Ni-Cr przygotowano w stosunku masowym 1:1, przy czym stosunek masowy niklu do chromu w proszku Ni-Cr wynosił 4:1. Zastosowana moc wiązki laserowej była taka sama, jak w przypadku innych stosowanych materiałów stopujących (1,43 kW i 1,56 kW). Grubość powłoki z materiałem stopującym  $t_C$  w obu przypadkach wynosiła 200  $\mu\text{m}$ . W przypadku zastosowanej mocy wiązki 1,43 kW średnia grubość strefy przetopionej  $d_{MZ}$  wynosiła 352  $\mu\text{m}$ , a stosunek rozcieńczenia  $DR$  był równy 0,43. Natomiast w wyniku zastosowania wiązki laserowej o mocy 1,56 kW otrzymano średnią głębokość strefy przetopionej  $d_{MZ} = 395 \mu\text{m}$  i stosunek rozcieńczenia  $DR = 0,49$ . Parametrami stałymi była prędkość skanowania wiązką laserową  $v_l$  wynosząca 2,88 m/min oraz stopień zachodzenia sąsiadujących ścieżek na poziomie  $O = 86\%$ .

Podobnie, jak w poprzednich przypadkach zaobserwowano występowanie dwóch stref w laserowo stopowanej stali: strefy przetopionej (1) o dość równomiernej grubości oraz austenitycznego podłoża (2). Strefa przetopiona była pozbawiona mikropęknięć i porów gazowych (Rys. 70 i 71). W mikrostrukturze strefy wpływu ciepła i podłoża nie stwierdzono istotnych różnic. Można było zatem stwierdzić, że wytworzona warstwa powierzchniowa składała się wyłącznie ze strefy stopowanej laserowo (przetopionej).

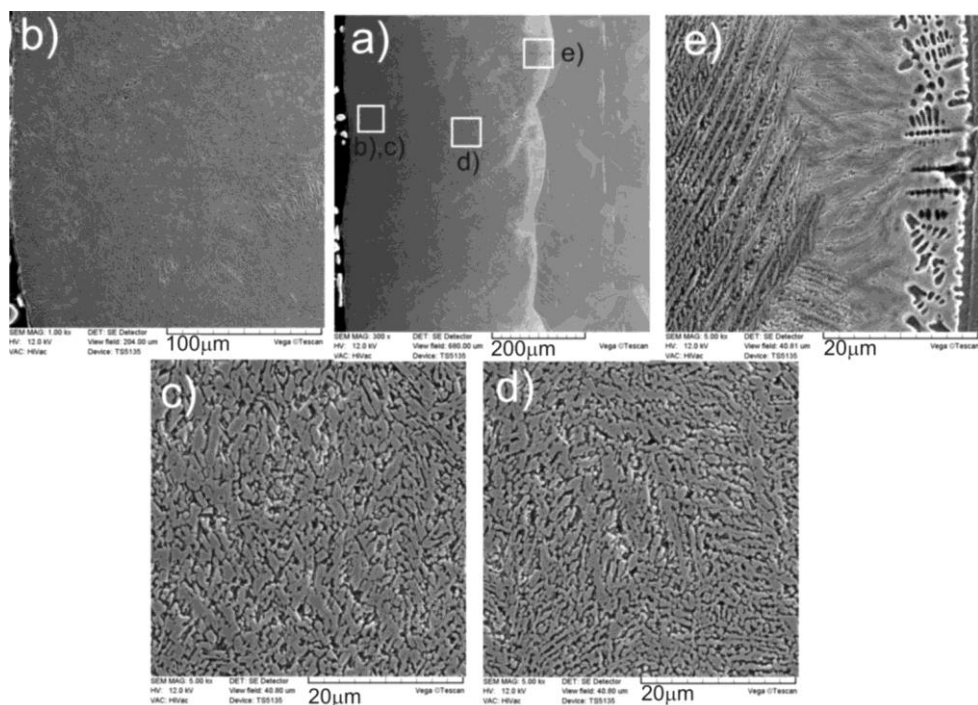
Również w przypadku zastosowania boru, niklu i chromu jako materiału stopującego obrazy SE (Rys. 72 i 73) otrzymane przy pomocy skaningowego mikroskopu elektronowego wskazują na kompozytowy charakter warstw stopowanych laserowo wytworzonych przy mocy wiązki laserowej odpowiednio: 1,43 kW i 1,56 kW. Zaobserwowano twarde borki metali występujące w miękkiej osnowie austenitycznej. Wyraźnie widoczne było zmniejszenie udziału borków w strefie przetopionej w miarę oddalania się od powierzchni. Przy końcu strefy przetopionej (Rys. 72e i 73e) udział austenitycznej osnowy w mikrostrukturze był największy.



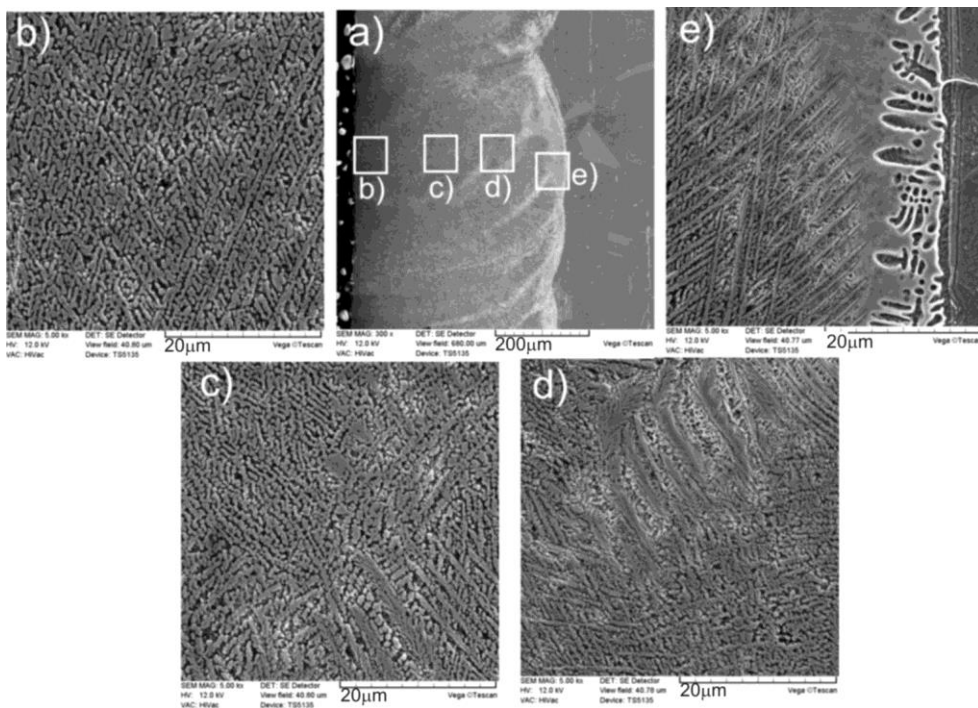
Rys. 70. Mikrostruktura warstwy stopowanej laserowo borem, niklem i chromem wytworzonej na stali austenitycznej 316L przy zastosowaniu mocy wiązki laserowej  $P=1,43$  kW i stosunku rozcieńczenia  $DR=0,43$ ; 1 – strefa przetopiona; 2 – podłoże



Rys. 71. Mikrostruktura warstwy stopowanej laserowo borem, niklem i chromem wytworzonej na stali austenitycznej 316L przy zastosowaniu mocy wiązki laserowej  $P=1,56$  kW i stosunku rozcieńczenia  $DR=0,49$ ; 1 – strefa przetopiona; 2 – podłoże

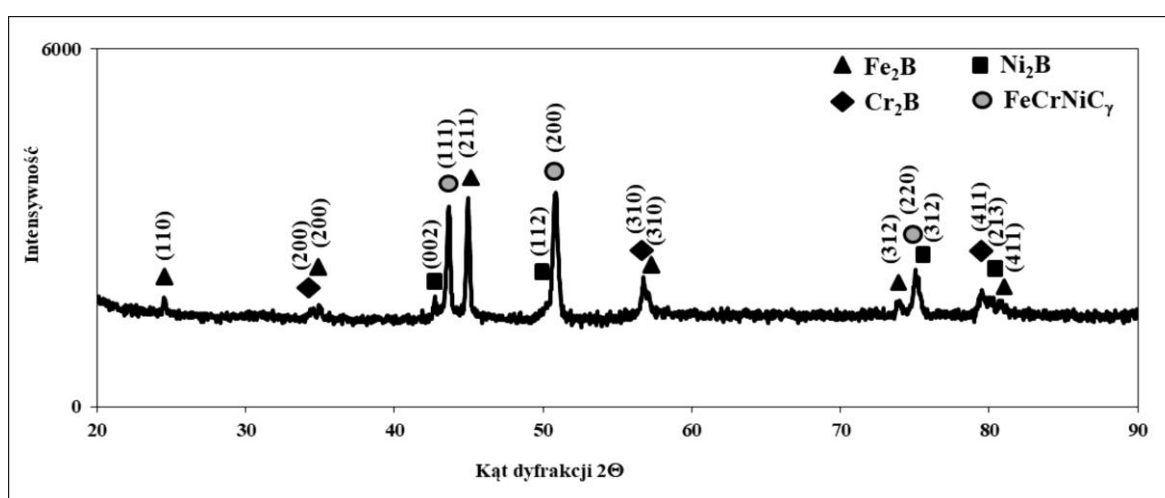


Rys. 72. Obrazy SE warstwy stopowanej laserowo borem, niklem i chromem wytworzonej na stali austenitycznej 316L z zastosowaniem mocy wiązki lasera  $P=1,43$  kW i stosunku rozcieńczenia  $DR=0,43$ : obraz całej strefy przetopionej (a); powiększenie obszaru przy powierzchni (b, c); powiększenie obszaru w środku strefy przetopionej (d); powiększenie obszaru na granicy strefy przetopionej z podłożem (e)

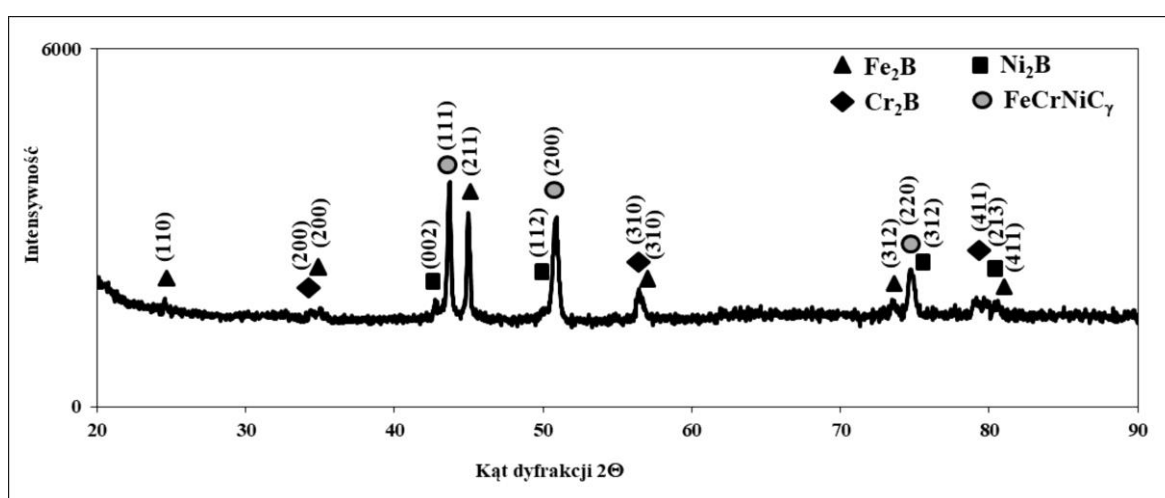


Rys. 73. Obrazy SE warstwy stopowanej laserowo borem, niklem i chromem wytworzonej na stali austenitycznej 316L z zastosowaniem mocy wiązki lasera  $P=1,56$  kW i stosunku rozcieńczenia  $DR=0,49$ : obraz całej strefy przetopionej (a); powiększenie obszaru przy powierzchni (b); powiększenie obszaru w środku strefy przetopionej (c, d); powiększenie obszaru na granicy strefy przetopionej z podłożem (e)

Przeprowadzona rentgenowska analiza fazowa potwierdziła wytworzenie struktury kompozytowej składającej się z twardych faz ceramicznych w postaci borków żelaza, niklu i chromu ( $\text{Fe}_2\text{B}$ ,  $\text{Ni}_2\text{B}$ ,  $\text{Cr}_2\text{B}$ ) w miękkiej osnowie austenitu stopowego  $\text{FeCrNiC}_\gamma$  zarówno w przypadku zastosowania mocy wiązki laserowej 1,43 kW, jak i większej mocy (1,56 kW). Dyfraktogramy potwierdzają również wpływ mocy wiązki lasera na intensywność pików pochodzących od austenitu stopowego i od borków metali. Większa moc wiązki (Rys. 75) skutkowała większą intensywnością pików od austenitu stopowego i mniejszą intensywnością pików od borków metali na co wpływ miał większy stosunek rozcieńczenia ( $DR=0,49$ ). Na tej podstawie można było wnioskować o mniejszym udziale twardych borków metali w strefie przetopionej przy pomocy wiązki o większej mocy.

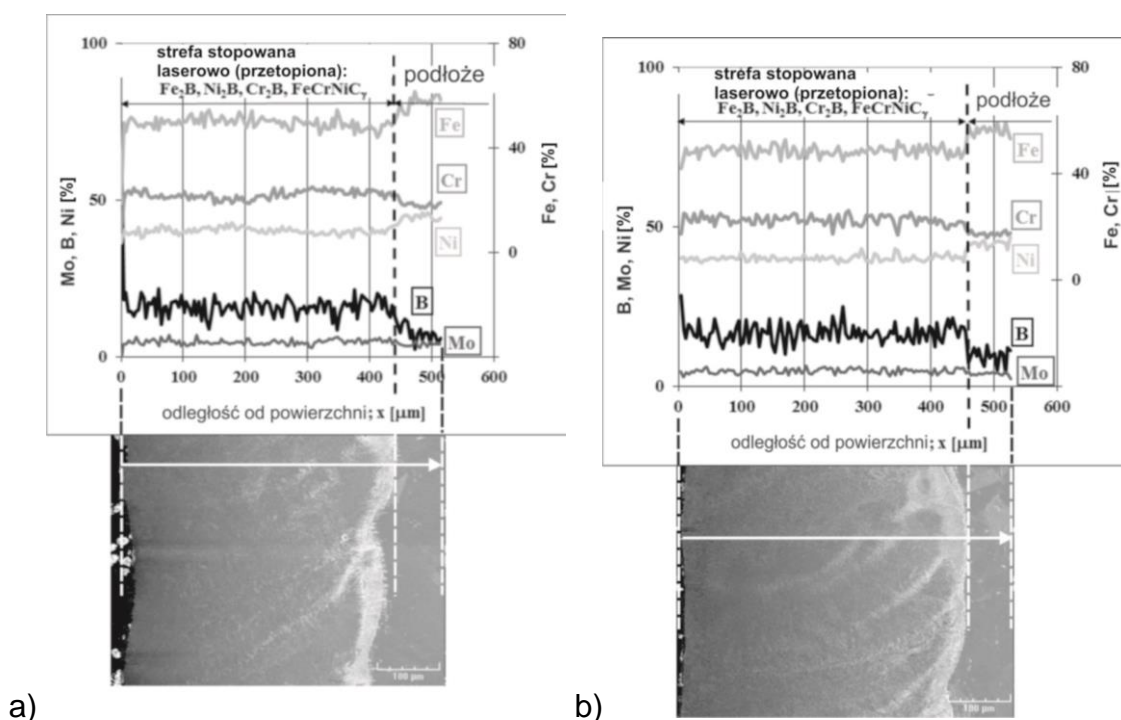


Rys. 74. Dyfraktogram rentgenowski warstwy stopowanej laserowo borem, niklem i chromem wytworzonej na stali austenicznej 316L z zastosowaniem mocy wiązki laserowej  $P=1,43$  kW przy stosunku rozcieńczenia  $DR= 0,43$



Rys. 75. Dyfraktogram rentgenowski warstwy stopowanej laserowo borem, niklem i chromem wytworzonej na stali austenicznej 316L z zastosowaniem mocy wiązki laserowej  $P=1,56$  kW przy stosunku rozcieńczenia  $DR= 0,49$





Rys. 76. Wyniki liniowej mikroanalizy rentgenowskiej EDS warstw stopowanych laserowo borem, niklem i chromem wytworzonych na stali austenitycznej 316L z zastosowaniem mocy wiązki lasera  $P=1,43$  kW przy stosunku rozcieńczenia  $DR=0,43$  (a) oraz mocy wiązki  $P=1,56$  kW przy stosunku rozcieńczenia  $DR=0,49$  (b)

Profile stężeń poszczególnych pierwiastków w warstwie stopowanej laserowo i w podłożu wyznaczono przy pomocy liniowej mikroanalizy rentgenowskiej metodą EDS. Obrazy SE mikrostruktury wraz z zaznaczoną linią pomiarową oraz wynikami mikroanalizy pokazano na rysunku 76a dla warstwy wytworzonej z zastosowaniem wiązki o mocy  $P=1,43$  kW, a na rysunku 76b dla warstwy otrzymanej przy pomocy wiązki o mocy  $P=1,56$  kW. Analizie poddano główne pierwiastki występujące w stali austenitycznej 316L i materiale stopującym, czyli: Fe, Cr, Ni, Mo i B.

Wyznaczone profile stężeń pierwiastków (Rys. 76) nie odbiegają od tych otrzymanych w przypadku stopowania stali 316L wyłącznie borem (Rys. 52), czy borem i niklem (Rys. 69). Przy obu stosowanych mocach wiązki (1,43 kW i 1,56 kW) stwierdzono zmniejszoną średnią zawartość żelaza i niklu w strefie przetopionej w porównaniu z podłożem. Mogło to wynikać z pojawienia się boru w tym obszarze. Żelazo i nikiel tworzyły z żelazem i niklem borki  $Fe_2B$  i  $Ni_2B$  o dość dużym udziale w mikrostrukturze strefy przetopionej. Większym zawartościom boru odpowiadała zazwyczaj zmniejszona zawartość żelaza i niklu, co wskazywało na obecność odpowiednio borków żelaza, bądź niklu. Dobra korelacja między profilami stężenia żelaza i niklu mogła wskazywać na występowanie złożonych borków  $(Fe,Ni)_2B$ . Dość dobrą korelację wykazywały także profile stężenia żelaza i chromu, co czyniło prawdopodobnym występowanie złożonej fazy  $(Fe,Cr)_2B$ . W odróżnieniu od profili żelaza i niklu, średnie stężenie chromu w strefie przetopionej było zwiększone w porównaniu z podłożem. Mogło to świadczyć o ograniczonym



wiązaniu się chromu z borem i stosunkowo małym udziałem borków chromu w warstwie stopowanej laserowo. Mniejszym stężeniom chromu towarzyszyły zwykle większe zawartości boru, co wskazywało na występowanie borków chromu. Znaczna część chromu pozostawała jednak w osnowie austenitycznej, a zmniejszony udział austenitu stopowego w strefie przetopionej powodował zwiększenie średniego stężenia chromu w tym obszarze. Profil stężenia molibdenu wskazywał również na zwiększoną średnią zawartość tego pierwiastka w strefie przetopionej w porównaniu z podłożem, co pozwalało wysnuć wniosek o ograniczonej zdolności wiązania się molibdenu z borem. W związku z powyższym molibden raczej pozostawał w osnowie austenitycznej.

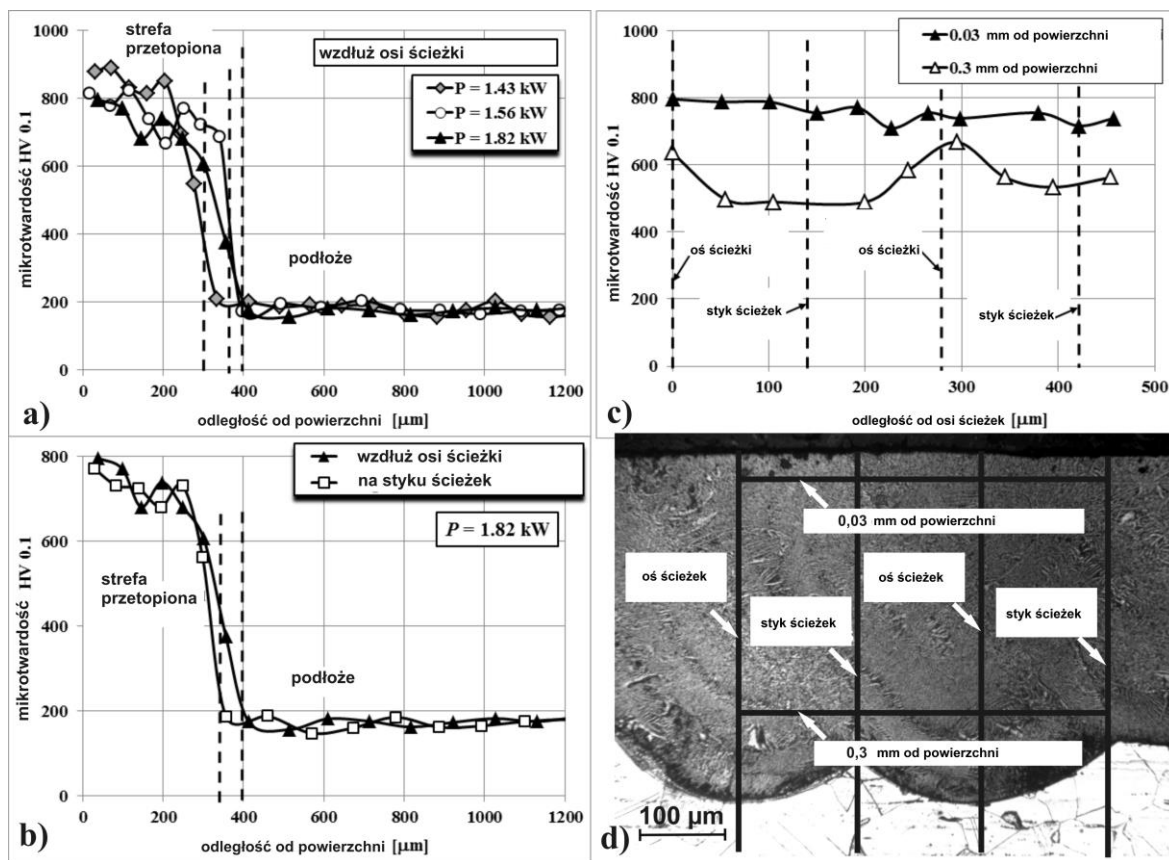
### **8.3 Profile mikrotwardości w warstwach stopowanych laserowo wytworzonych na stali austenitycznej 316L**

#### **8.3.1 Warstwa stopowana laserowo borem**

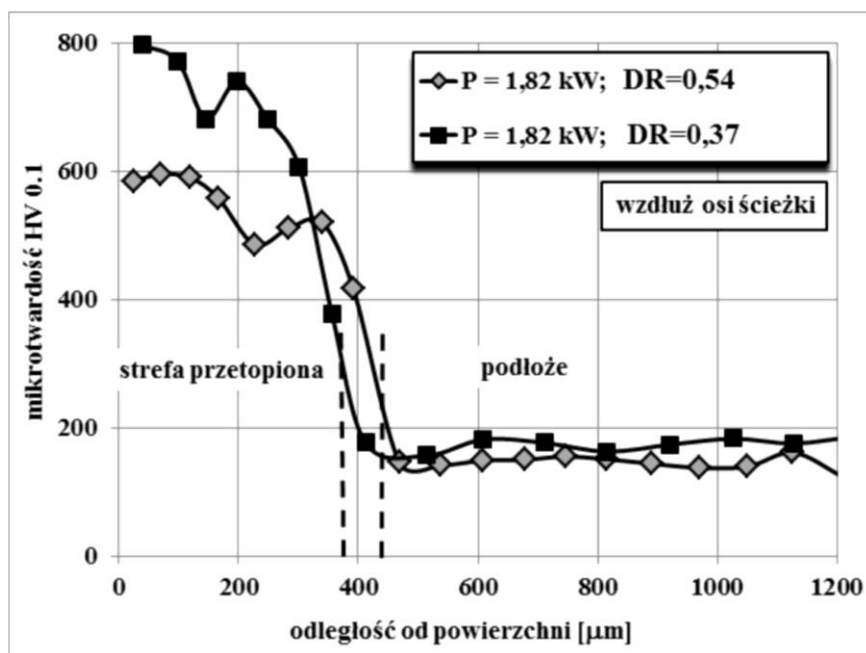
Profile mikrotwardości laserowo borowanych warstw kompozytowych wytworzonych przy różnych mocach wiązki laserowej (od 1,43 kW do 1,82 kW) pokazano na rysunku 77 [94] z uwzględnieniem linii pomiarowych (Rys. 77d). Otrzymany skład fazowy, a zwłaszcza obecność twardych faz ceramicznych (borków metali), był przyczyną zwiększenia mikrotwardości przy powierzchni oraz w całej strefie przetopionej. Mikrotwardość laserowo borowanej stali 316L mierzono wzdłuż osi ścieżek laserowych wytwarzanych przy różnych mocach wiązki (Rys. 77a). Zastosowana moc wiązki wpływała na wyniki pomiarów z powodu otrzymania różnych stosunków rozcieńczenia ( $DR$ ), co powodowało różnice w udziale twardych borków i miękkiego austenitu w warstwie kompozytowej. Największą mikrotwardość zaobserwowano tuż przy powierzchni (ok. 880-890 HV) strefy przetopionej mocą wiązki  $P = 1,43$  kW. Wynikało to z największego udziału borków w mikrostrukturze w tym przypadku. Stosowanie większej mocy wiązki laserowej (1,56 i 1,82 kW) powodowało zmniejszenie przypowierzchniowej twardości do ok. 800 HV. W miarę oddalania się od powierzchni mikrotwardość zmniejszała się wskutek zwiększającego się udziału miękkiej osnowy austenitycznej. Przy końcu strefy przetopionej twardość wynosiła ok. 400 HV. Pod strefą przetopioną otrzymano twardość 160-190 HV charakterystyczną dla materiału podłoża, czyli stali austenitycznej 316L. Pomiar mikrotwardości w strefie wpływu ciepła nie różniły się zatem od pomiarów w podłożu, co wskazywało na brak zmian mikrostruktury w tej strefie. Głębokość strefy przetopionej zależała od stosowanej mocy wiązki (a zatem i stosunku rozcieńczenia) i była największa dla największej mocy (1,82 kW).

Zbliżoną twardość zmierzono wzdłuż styku sąsiednich ścieżek wytworzonych przy mocy wiązki  $P = 1,82$  kW (Rys. 77b). Jedyne głębokość strefy przetopionej była nieznacznie mniejsza w tym przypadku. Pomiar przeprowadzone równoległe do powierzchni (Rys. 77c) wskazywały na prawie stałą twardość (710-800 HV) na głębokości 0,03 mm, jak również zmniejszoną twardość w odległości 0,3 mm od

powierzchni, co wynikało ze zmniejszonego udziału twardych borków w mikrostrukturze.



Rys. 77. Profile mikrotwardości laserowo borowanych warstw kompozytowych wytworzonych na stali austenicznej 316L: wzdłuż osi ścieżki przy różnej mocy wiązki laserowej (a); wzdłuż osi ścieżki i na styku ścieżek dla mocy wiązki 1,82 kW (b); równoległe do powierzchni na różnej głębokości przy mocy wiązki 1,82 kW (c); linie pomiarów mikrotwardości (d) [94]

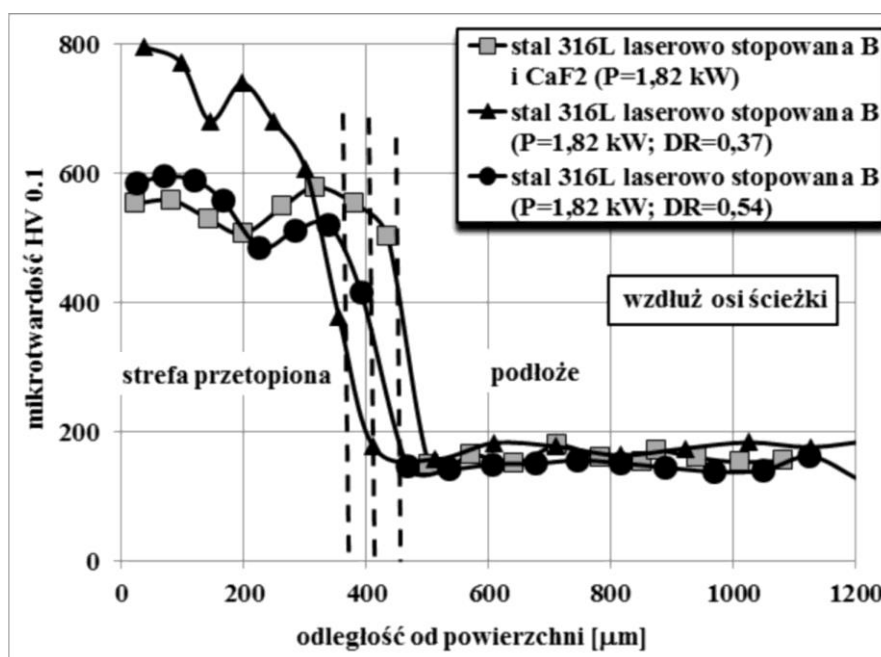


Rys. 78. Profile mikrotwardości mierzone wzdłuż osi ścieżki warstw borowanych laserowo wiązką o mocy 1,82 kW przy współczynniku rozcieńczenia  $DR=0,37$  [94] i  $DR= 0,54$  [107]

Porównano profile mikrotwardości warstw laserowo stopowanych borem przy mocy  $P = 1,82$  kW przy różnych stosunkach rozcieńczenia otrzymanych w wyniku stosowania różnej grubości powłoki z borem (Rys. 78). Stwierdzono dość znaczne różnice w twardości strefy przetopionej. Warstwa charakteryzująca się stosunkiem rozcieńczenia  $DR=0,37$  [94] osiągała przy powierzchni twardość 800 HV, podczas gdy w przypadku stosunku rozcieńczenia 0,54 [107] przypowierzchniowa, a zarazem maksymalna twardość wynosiła tylko 600 HV przy jednoczesnym zwiększeniu głębokości przetopienia.

### 8.3.2 Warstwa stopowana laserowo borem i dodatkiem samosmarującym $\text{CaF}_2$

Profile mikrotwardości powstałych podczas laserowego stopowania stali austenitycznej 316L borem z dodatkiem samosmarującym (lubrykantem stałym) w postaci proszku  $\text{CaF}_2$  przedstawiono na rysunku 79. Mikrotwardość mierzono wzdłuż osi ścieżki laserowej. Moc wiązki w procesie obróbki laserowej wynosiła  $P = 1,82$  kW. Zastosowanie dodatkowego materiału stopującego wpłynęło na zmniejszenie przypowierzchniowej mikrotwardości w strefie przetopienia laserowego do ok. 580 HV. Otrzymany profil mikrotwardości porównano z profilami po laserowym stopowaniu wyłącznie borem przy zastosowaniu takiej samej mocy wiązki laserowej ( $P = 1,82$  kW) i różnych stosunkach rozcieńczenia  $DR$  (0,37 i 0,54) wynikających z różnych grubości powłoki z materiałem stopującym.



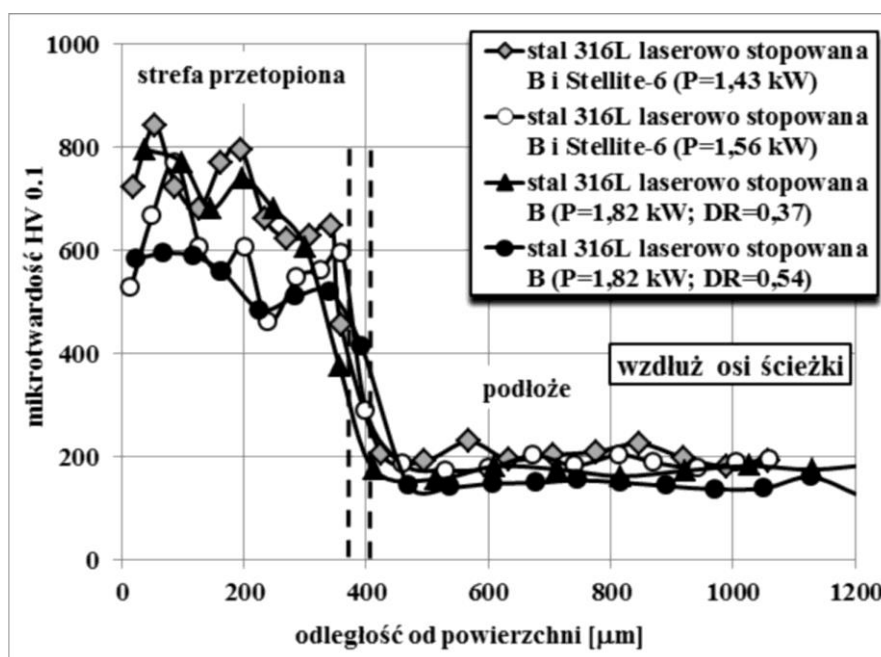
Rys. 79. Profil mikrotwardości mierzony wzdłuż osi ścieżki warstwy stopowanej laserowo borem i dodatkiem samosmarującym  $\text{CaF}_2$  [100] w porównaniu do profili po laserowym borowaniu [94, 107]

Dodatek lubrykantu stałego w postaci fluorku wapnia spowodował zwiększenie głębokości strefy przetopionej (do ok. 430 µm) wskutek obniżonej temperatury topnienia materiału stopującego, co powodowało zwiększenie stosunku rozcieńczenia do  $DR = 0,56$ . Sprzyjało to łagodniejszemu spadkowi twardości

między strefą przetopioną a rdzeniem, co wcześniej obserwowano też w przypadku podobnej obróbki stosowanej na stali łożyskowej [103, 104]. W podłożu mikrotwardość spadała do wartości charakterystycznych dla stali austemitycznej 316L (160-190 HV).

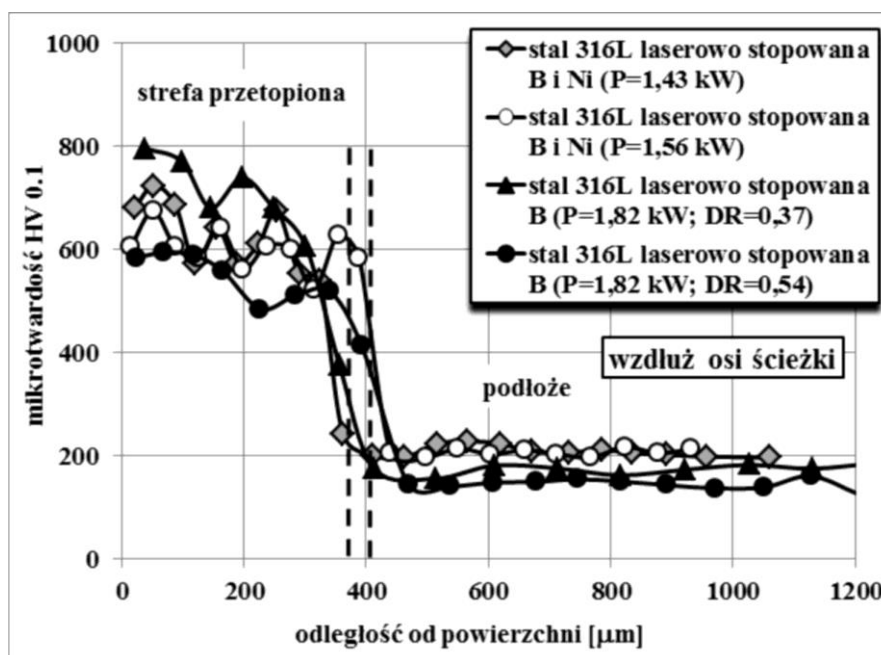
### 8.3.3 Warstwa stopowana laserowo borem i stopem Stellite-6

Na rysunku 80 pokazano profile mikrotwardości dla dwóch warstw stopowanych laserowo borem i stopem Stellite-6 wytworzonych przy zastosowaniu mocy wiązki laserowej 1,43 kW i 1,56 kW, co skutkowało stosunkiem rozcieńczenia odpowiednio: 0,41 i 0,48. Mikrotwardość mierzono wzdłuż osi ścieżek laserowych, a otrzymane profile porównano z profilami po laserowym stopowaniu wyłącznie borem przy stosunku rozcieńczenia 0,37 i 0,54. Twardość strefy przetopionej (stopowanej laserowo) zależy silnie od rodzaju materiału stopującego oraz parametrów obróbki laserowej, t.zn. stosowanej mocy wiązki skutkującej różnym stosunkiem rozcieńczenia, a w konsekwencji – różnym udziałem twardych borków żelaza w mikrostrukturze. Większą twardość przypowierzchniową (ok. 800 HV) warstwy stopowanej borem i stopem Stellite-6 zmierzono w przypadku stosowania mniejszej mocy wiązki ( $P = 1,43$  kW). Zasadniczo profil mikrotwardości w strefie przetopionej (stopowanej) jest w tym przypadku porównywalny z profilem otrzymanym po laserowym stopowaniu wyłącznie borem przy stosunku rozcieńczenia 0,37. Nieco większa jest głębokość przetopienia, co związane jest z większą wartością stosunku rozcieńczenia (0,41).



Rys. 80. Profile mikrotwardości mierzone wzdłuż osi ścieżki w warstwach stopowanych laserowo borem i stopem Stellite-6 przy mocy wiązki lasera 1,43 kW [105] i 1,56 kW w porównaniu do profili po laserowym borowaniu [94, 107]

Profil mikrotwardości otrzymany przy większej mocy wiązki ( $P = 1,56$  kW) jest z kolei podobny do profilu wyznaczonego dla laserowego borowania skutkującego stosunkiem rozcieńczenia 0,54, przy czym głębokość przetopienia jest nieco mniejsza z powodu mniejszej wartości  $DR$  (0,48), a twardość w strefie przetopionej nieznacznie większa. W podłożu mikrotwardość spadała do wartości charakterystycznych dla stali austenitycznej 316L (160-210 HV).



Rys. 81. Profile mikrotwardości mierzone wzdłuż osi ścieżki w warstwach stopowanych laserowo borem i niklem przy mocy wiązki lasera 1,43 kW [106] i 1,56 kW w porównaniu do profili po laserowym borowaniu [94, 107]

### 8.3.4 Warstwa stopowana laserowo borem i niklem

Rysunek 81 przedstawia profile mikrotwardości warstw stopowanych laserowo borem i niklem przy zastosowaniu mocy wiązki laserowej 1,43 kW i 1,56 kW, co skutkowało stosunkiem rozcieńczenia odpowiednio: 0,42 i 0,48. Wyniki pomiarów porównano z profilami mikrotwardości stali austenitycznej 316L stopowanej wyłącznie borem wiązką o mocy  $P = 1,82$  kW przy różnych stosunkach rozcieńczenia  $DR$  (0,37 i 0,54). Podobnie, jak w poprzednich przypadkach, twardość była mierzona wzdłuż osi ścieżek laserowych.

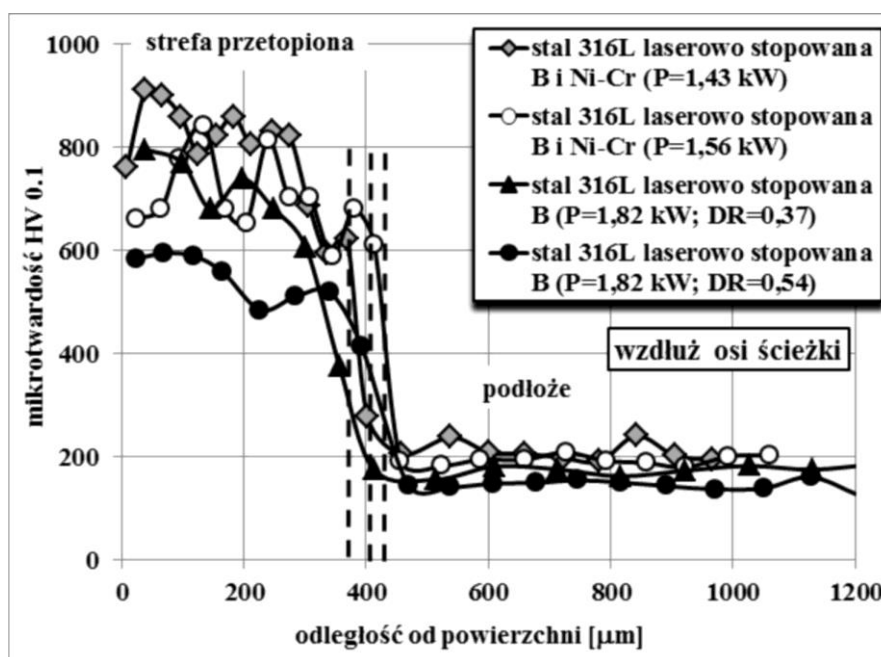
Większą twardością przy powierzchni (ok. 690-740 HV) charakteryzowała się warstwa stopowana borem i niklem wiązką o mniejszej mocy (1,43 kW). W przypadku obróbki wiązką laserową o większej mocy (1,56 kW) twardość przypowierzchniowa osiągała 600-680 HV, a głębokość strefy przetopionej (stopowanej laserowo) zwiększała się. Zasadniczo, twardość strefy przetopionej mieściła się w obu przypadkach pomiędzy wartościami otrzymanymi w warstwach stopowanych wyłącznie borem o stosunku rozcieńczenia 0,37 i 0,54 (Rys. 81). Różniły się nieco głębokości strefy przetopionej, wynikające z różnych stosunków

rozcieńczenia. Twardość podłoża pod strefą przetopioną osiągała 160-210 HV, czyli wartości charakterystyczne dla stali austenitycznej 316L.

### 8.3.5 Warstwa stopowana laserowo borem, niklem i chromem

Profile mikrotwardości warstw stopowanych laserowo borem, niklem i chromem przy zastosowaniu mocy wiązki laserowej  $P = 1,43$  kW i  $P = 1,56$  kW pokazano na rysunku 82. Profile te porównano z przedstawionymi wcześniej profilami mikrotwardości po borowaniu laserowym (laserowym stopowaniu borem) z różnymi współczynnikami rozcieńczenia  $DR = 0,37$  i  $DR = 0,54$ .

Największą mikrotwardość strefy przetopionej, sięgającą nawet 940 HV, otrzymano dla warstwy stopowanej borem, niklem i chromem wiązką o mocy 1,43 kW, co skutkowało stosunkiem rozcieńczenia 0,43. Prawdopodobnie spowodowane to było pojawieniem się w mikrostrukturze większego udziału bardzo twardych borków chromu. Nieco mniejszą twardością (670-850 HV) charakteryzowała się strefa stopowana borem, niklem i chromem wiązką o większej mocy ( $P = 1,56$  kW) i stosunku rozcieńczenia 0,49.. W tym przypadku otrzymana twardość strefy przetopionej była porównywalna z twardością warstwy stopowanej wyłącznie borem o stosunku rozcieńczenia  $DR = 0,37$ . Obie warstwy stopowane laserowo borem, niklem i chromem miały twardość większą od warstwy stopowanej wyłącznie borem przy stosunku rozcieńczenia 0,54. W podłożu stwierdzono twardość charakterystyczną dla stali austenitycznej 316L (160-210 HV).

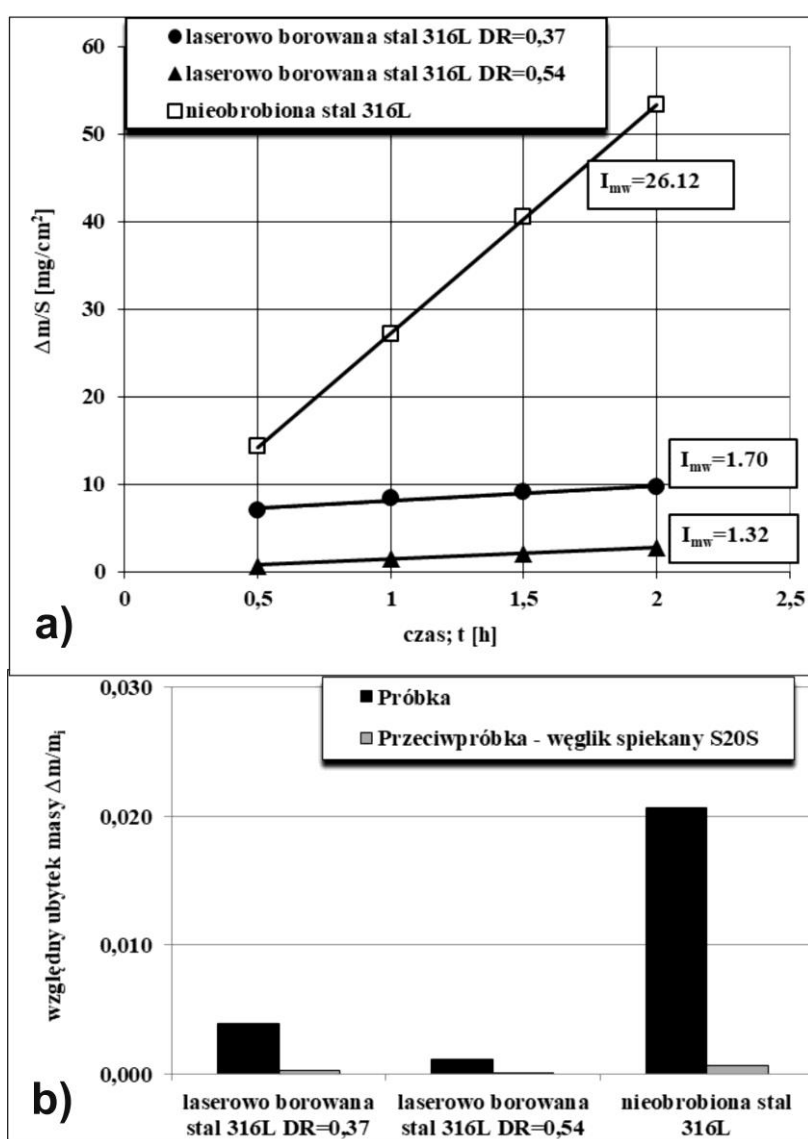


Rys. 82. Profile mikrotwardości mierzone wzdłuż osi ścieżki w warstwach stopowanych laserowo borem, niklem i chromem przy mocy wiązki lasera 1,43 kW i 1,56 kW w porównaniu do profili po laserowym borowaniu [94, 107]

## 8.4 Odporność na zużycie przez tarcie warstw stopowanych laserowo wytworzonych na stali austenitycznej 316L

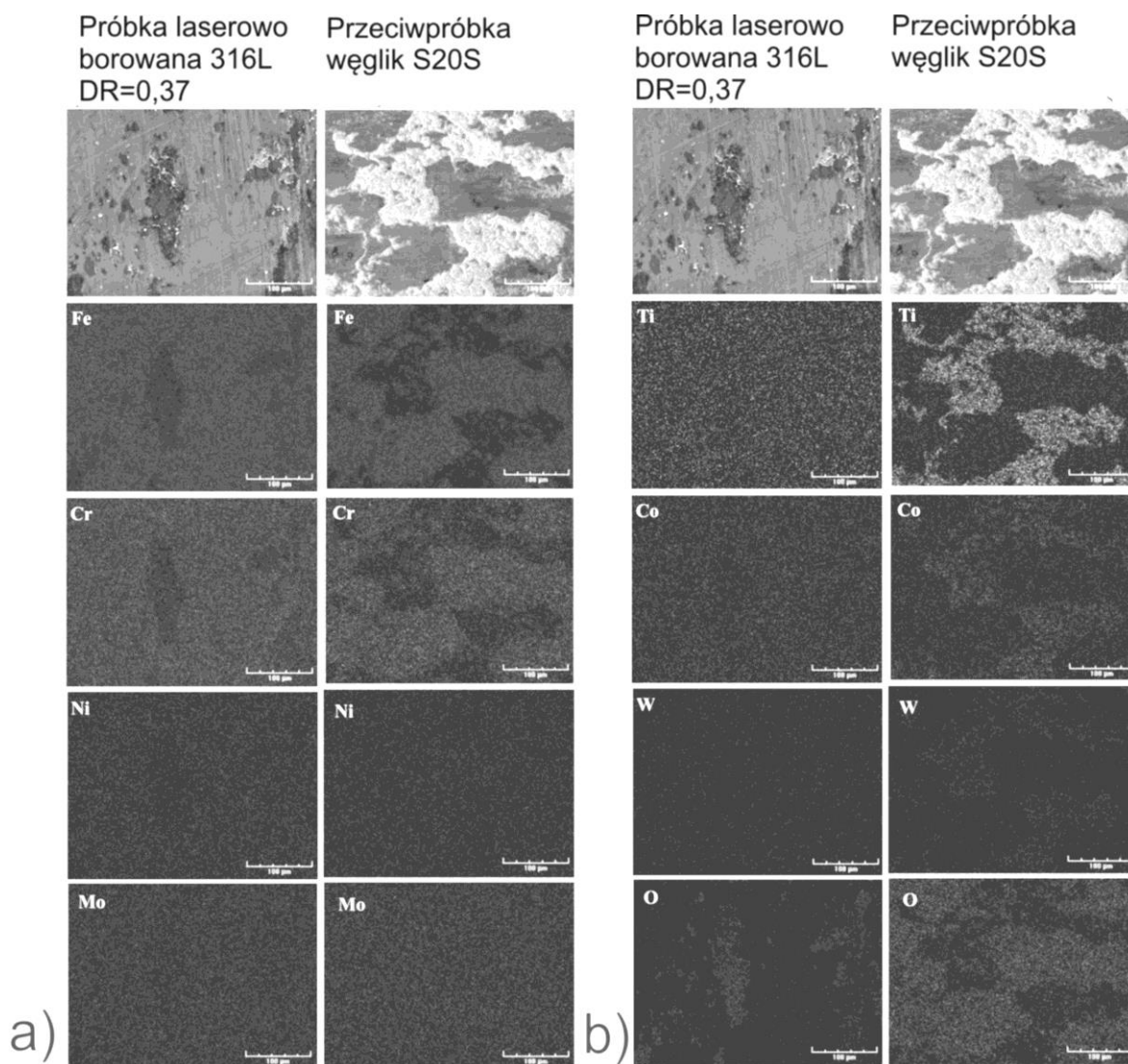
### 8.4.1 Warstwa stopowana laserowo borem

Testy odporności na zużycie przeprowadzono dla stali 316L laserowo borowanej i tej samej stali bez obróbki. Próbki były stopowane wiązką o mocy  $P = 1,82$  kW przy różnych stosunkach rozcieńczenia  $DR = 0,37$  i  $DR = 0,54$ . Najpierw badano odporność na zużycie przez tarcie w ciągu 2 godzin ze zmianą przeciwpróbki co 0,5 godziny. Wyniki przedstawiono na rysunkach 83a i 83b. Ocena przeprowadzona na podstawie wyznaczonych dla okresu zużycia ustalonego wskaźników intensywności zużycia masowego  $I_{mw}$  (Rys. 83a) wskazała na znaczny wzrost odporności na zużycie warstw borowanych laserowo w porównaniu ze stalą 316L bez obróbki.



Rys. 83. Wyniki badań odporności na zużycie przez tarcie warstw borowanych laserowo o stosunku rozcieńczenia 0,37 [94] i 0,54 w porównaniu do stali 316L bez obróbki [94]: wyznaczone wskaźniki intensywności zużycia masowego  $I_{mw}$ , (a); względny ubytek masy próbek i przeciwpróbek (b). Dwugodzinny test zużycia ze zmianą przeciwpróbki co 0,5 godziny





Rys. 84. Zużyte powierzchnie laserowo borowanej stali 316L o stosunku rozcieńczenia 0,37 i przeciwp próbki (S20S). Mapy rozkładu pierwiastków charakterystycznych dla próbki (a) i przeciwp próbki (b) badane metodą EDS. Dwugodzinny test zużycia ze zmianą przeciwp próbki co 0,5 godziny [94]

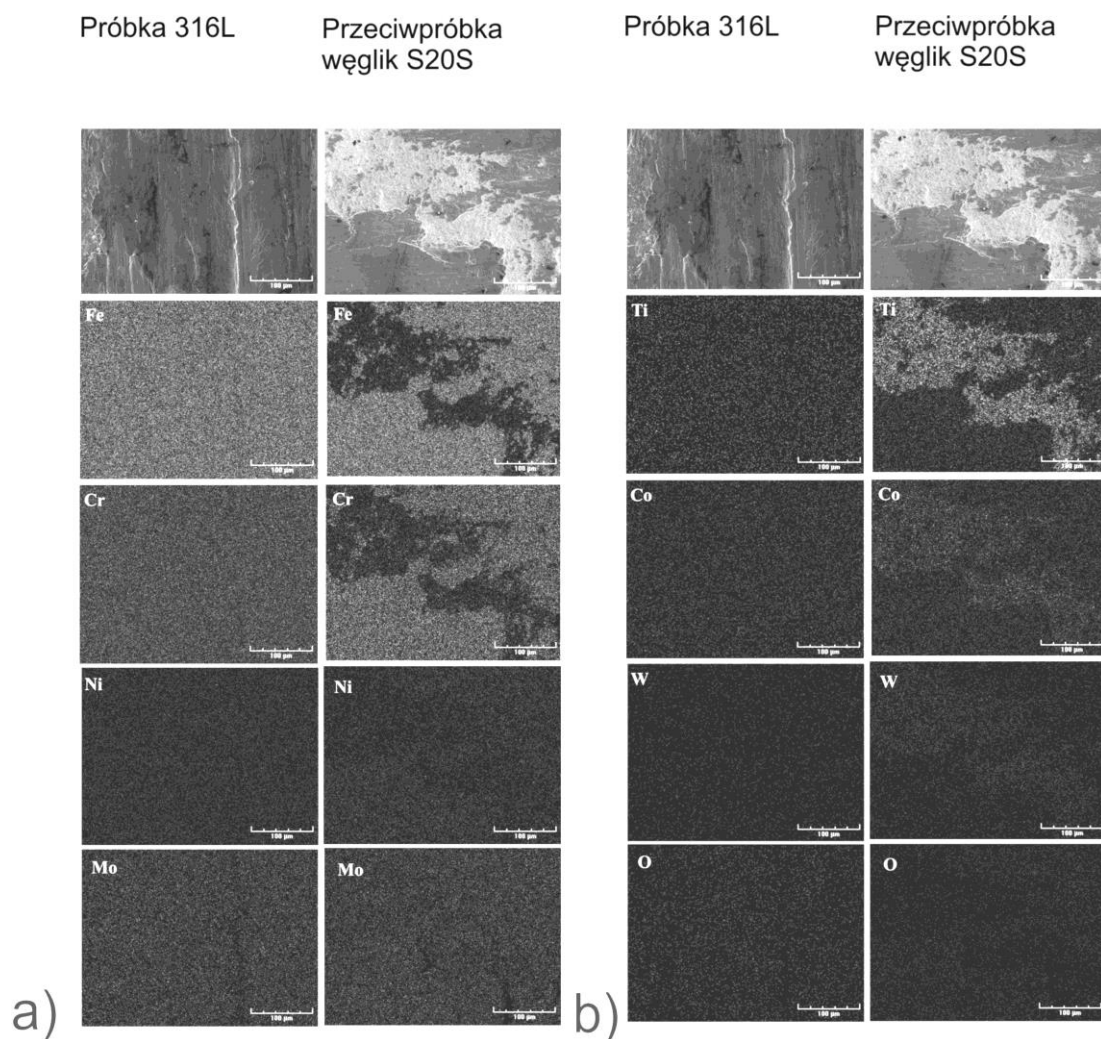
Badane warstwy stopowane laserowo borem charakteryzowały się znacznie mniejszym wskaźnikiem intensywności zużycia masowego w porównaniu ze stałą 316L bez obróbki ( $I_{mw} = 26,12 \text{ mg cm}^{-2} \text{ h}^{-1}$ ). W przypadku warstwy borowanej laserowo o stosunku rozcieńczenia 0,37 wskaźnik  $I_{mw}$  był około 15 razy mniejszy ( $1,70 \text{ mg cm}^{-2} \text{ h}^{-1}$ ), a dla warstwy o stosunku rozcieńczenia 0,54 nawet prawie 20 razy mniejszy ( $1,32 \text{ mg cm}^{-2} \text{ h}^{-1}$ ), pomimo mniejszej twardości tej warstwy. Wyniki pomiarów względnego ubytku masy dostarczyły dodatkowych informacji dotyczących odporności na zużycie badanych próbek i przeciwp próbek z węgla spiekane S20S (Rys. 83b). Ocena dokonana przy pomocy względnego ubytku masy próbek i przeciwp próbek  $\Delta m/m_i$  wskazała również na znaczny wzrost odporności na zużycie warstw borowanych laserowo w porównaniu z nieobrobioną stałą 316L. Wartość względnego ubytku masy próbki laserowo borowanej o

stosunku rozcieńczenia 0,37 (0,0039) była około 5 razy mniejsza w porównaniu z względnym ubytkiem masy stali 316L bez obróbki (0,0206). Jeszcze większy spadek względnego ubytku masy zaobserwowano dla próbki stopowanej laserowo borem o stosunku rozcieńczenia 0,54. W tym przypadku otrzymano wartość  $\Delta m/m_i = 0,0011$ , co oznaczało nieomal 19-krotne zmniejszenie względnego ubytku masy w porównaniu do stali 316L bez warstwy powierzchniowej. Jednocześnie zaobserwowano wyraźnie większe zużycie przeciwpróbki (węgielki spiekany S20S) współpracującej z nieobrobioną próbką ze stali 316L.

Zużyta powierzchnia warstwy borowanej laserowo o stosunku rozcieńczenia 0,37 (Rys. 84) wskazała przede wszystkim na intensywne zużycie ściernie, reprezentowane przez charakterystyczne płytkie rowki. Natomiast zużyta powierzchnia stali austenitycznej 316L bez obróbki (Rys.85) charakteryzowała się oczywistymi oznakami silnego odkształcenia plastycznego, jak również zużycia ściernego i adhezyjnego, na co wskazywały głębokie rowki i kratery adhezyjne.

W celu bardziej precyzyjnej identyfikacji mechanizmu zużycia, wyznaczono metodą EDS mapy rozkładu pierwiastków na zużytych powierzchniach biorąc pod uwagę najważniejsze pierwiastki (Fe, Cr, Ni, Mo) występujące w badanych próbkach (Rys. 84a i 85a), jak również wybrane pierwiastki przeciwpróbki (Ti, Co, W) wraz z tlenem (Rys. 84b i 85b).

Zużyta powierzchnia laserowo borowanej próbki ujawniła ciemniejsze obszary ze zmniejszoną zawartością żelaza i chromu (Rys. 84a). Jednocześnie, w obszarach tych obserwowano zwiększone stężenie tlenu (Rys. 84b). Mogło to wskazywać na zużycie przez utlenianie próbki stopowanej laserowo podczas testu zużycia. Zużyta powierzchnia współpracującej przeciwpróbki charakteryzowała się jasnymi obszarami, w których dominowało zużycie ściernie, jak również ciemniejszymi obszarami ze zmniejszonym stężeniem tytanu, kobaltu i wolframu (Rys. 84b). W tych samych obszarach stwierdzono występowanie żelaza i chromu (Rys. 84a) pochodzących od laserowo borowanej próbki, jak również zwiększone stężenie tlenu (Rys. 84b). Wskazywało to zarówno na ewidentne zużycie przez utlenianie próbki stopowanej laserowo borem, jak i skutki zużycia adhezyjnego na powierzchni przeciwpróbki (obecność tlenków żelaza i chromu). Skutki adhezji były także widoczne na zużytej powierzchni przeciwpróbki po teście zużycia nieobrobionej stali 316L. Mapy rozkładu pierwiastków metodą EDS pokazały istotne zwiększenie stężenia żelaza i chromu w ciemniejszych obszarach węglik spiekany S20S (Rys. 85a). Jednocześnie, obszary te charakteryzowała zmniejszona zawartość niektórych pierwiastków (Ti, Co, W) występujących w przeciwpróbce z węglik spiekany S20S (Rys. 85b). Nie obserwowano zwiększonego stężenia tlenu zarówno na zużytej powierzchni próbki z nieobrobionej stali austenitycznej 316L, jak i na powierzchni przeciwpróbki z węglik spiekany (Rys. 85b).

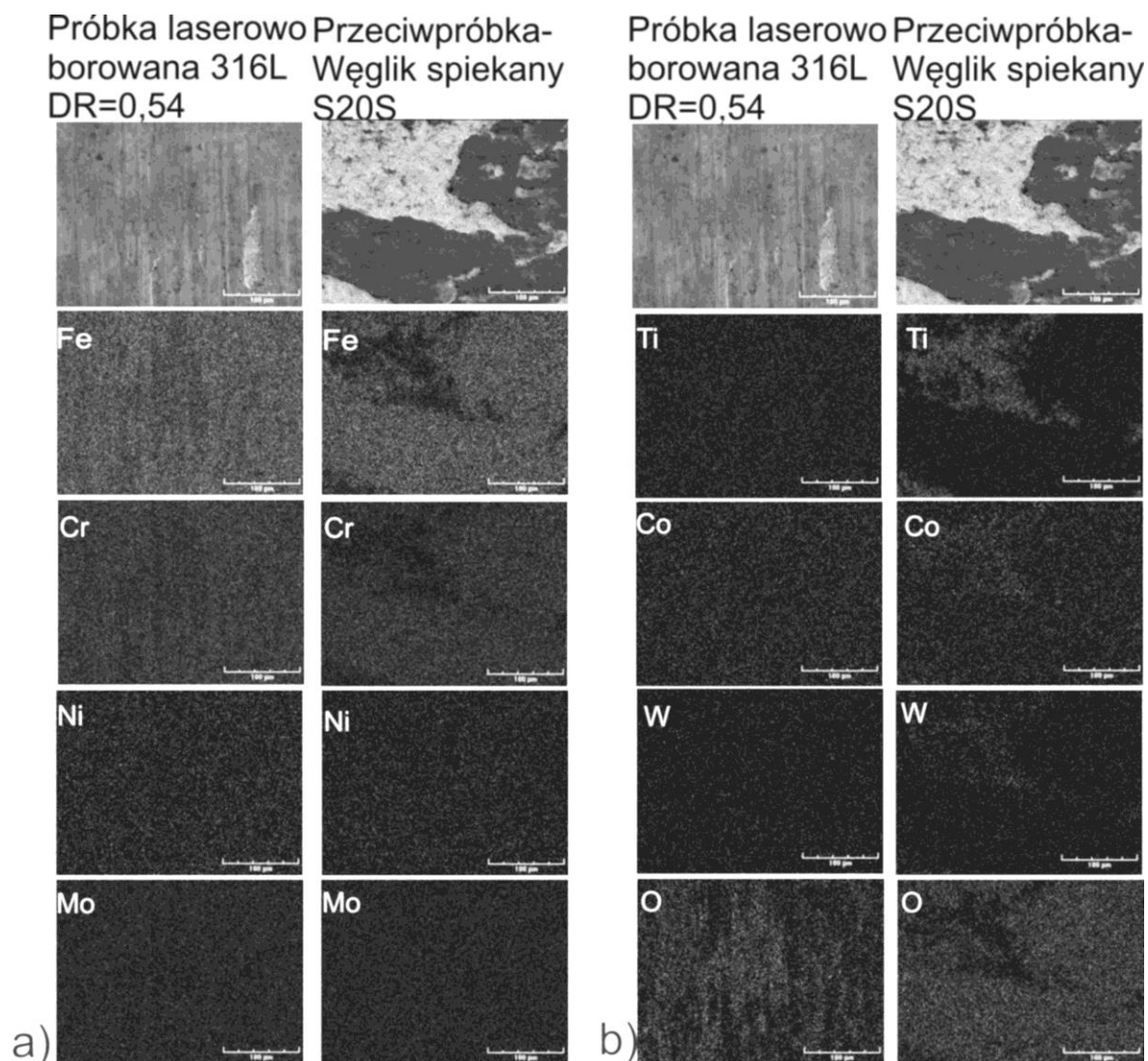


Rys. 85. Zużyte powierzchnie próbki z nieobrobionej stali 316L i przeciwpróbki (S20S). Mapy rozkładu pierwiastków charakterystycznych dla próbki (a) i przeciwpróbki (b) badane metodą EDS. Dwugodzinny test zużycia ze zmianą przeciwpróbki co 0,5 godziny [94]

Podobnie, jak powierzchnia warstwy o stosunku rozcieńczenia 0,37, zużyta powierzchnia warstwy borowanej laserowo o większym stosunku rozcieńczenia (0,54) ujawniła intensywne zużycie ściernie, na co wskazywały charakterystyczne płytkie rowki (Rys. 86). Również w tym przypadku obserwowano w niektórych obszarach próbki (o ciemniejszym odcieniu) zmniejszone stężenia żelaza i chromu (Rys. 86a), którym odpowiadała wyraźnie zwiększona zawartość tlenu (Rys. 86b). Mogło to wskazywać na zużycie przez utlenianie. Na powierzchni współpracującej próbki stwierdzono występowanie jasnych obszarów z dominującym zużyciem ściernym, jak również ciemnych obszarów ze zmniejszonym stężeniem tytanu, kobaltu i wolframu (Rys. 86b) oraz zwiększonym stężeniem żelaza i chromu (Rys. 86a), a także tlenu (Rys. 86b). Wskazywało to na możliwość występowania zużycia adhezyjnego oraz zużycia przez utlenianie.

Reasumując, po dwugodzinnym teście zużycia ze zmianą przeciwpróbki co pół godziny powierzchnia próbek laserowo borowanych przy obu stosunkach

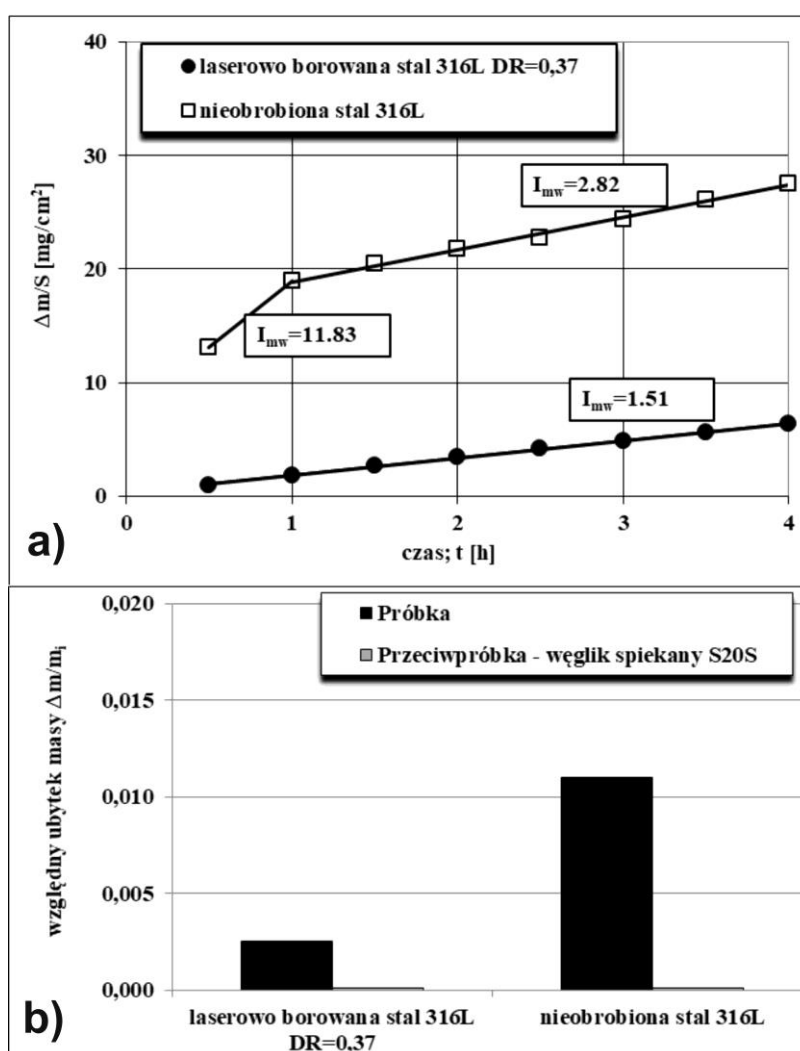
rozcieńczenia wykazywała przede wszystkim zużycie ścierne (płytkie rowki), a także zużycie adhezyjne (kratery) oraz zużycie przez utlenianie. W przypadku stali 316L bez obróbki jej zużyta powierzchnia wskazywała na mechanizm zużycia ściernego (głębokie rowki i bruzdy) z silnymi odkształceniami plastycznymi oraz na zużycie adhezyjne (kratery).



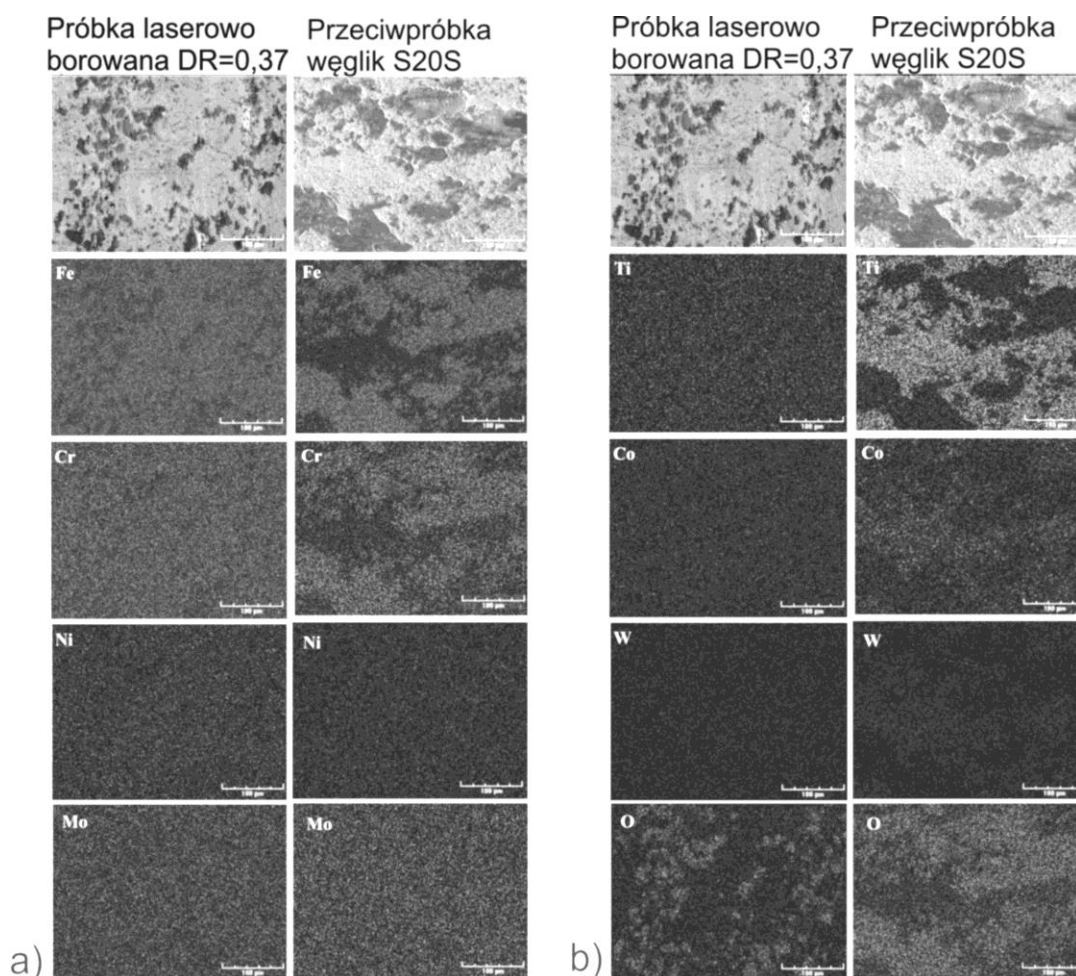
Rys. 86. Zużyte powierzchnie laserowo borowanej stali 316L o stosunku rozcieńczenia 0,54 i przeciwpróbki (S20S). Mapy rozkładu pierwiastków charakterystycznych dla próbki (a) i przeciwpróbki (b) badane metodą EDS. Dwugodzinny test zużycia ze zmianą przeciwpróbki co 0,5 godziny

Następnie odporność na zużycie przez tarcie badano przez 4 godziny bez zmiany przeciwpróbki. Test przeprowadzono na próbce ze stali 316L bez obróbki oraz na próbce laserowo stopowanej borem przy mocy wiązki 1,82 kW o stosunku rozcieńczenia  $DR=0,37$ . Wyznaczone wskaźniki intensywności zużycia masowego zaprezentowano na rysunku 87a. Zaobserwowano, że wartości  $I_{mw}$ , zarówno dla próbki laserowo borowanej, jak i nieobrobionej, były mniejsze od tych otrzymanych podczas wcześniejszych testów ze zmianą przeciwpróbki co pół godziny.

Wskaźnik intensywności zużycia masowego był nadal mniejszy ( $1,51 \text{ mg cm}^{-2} \text{ h}^{-1}$ ) dla próbki laserowo borowanej w porównaniu do wskaźnika dla stali bez obróbki. Jego wartość różniła się nieznacznie od wartości otrzymanej w teście dwugodzinnym ze zmianą przeciwpróbki ( $1,70 \text{ mg cm}^{-2} \text{ h}^{-1}$ ). Jednocześnie względny ubytek masy  $\Delta m/m_i$  był jeszcze mniejszy (Rys. 87b), niż ten zmierzony w poprzednim, dwa razy krótszym, teście. Można to stosunkowo łatwo wyjaśnić. Test czterogodzinny był przeprowadzony na tej samej laserowo borowanej próbce bezpośrednio po teście dwugodzinnym ze zmianą przeciwpróbki co pół godziny. W związku z tym nie obserwowano początkowego etapu zużycia, jakim jest zazwyczaj docieranie (Rys. 87a). W przypadku wcześniejszego testu dwugodzinnego, etap ten był wyraźnie widoczny i objawiał się stosunkowo dużym ubytkiem masy na jednostkę powierzchni ( $\Delta m/S$ ) dla pierwszego pomiaru przeprowadzonego po czasie 0,5 h (Rys. 87a). Stąd właśnie wynikał mniejszy względny ubytek masy podczas drugiego, dłuższego testu zużycia.



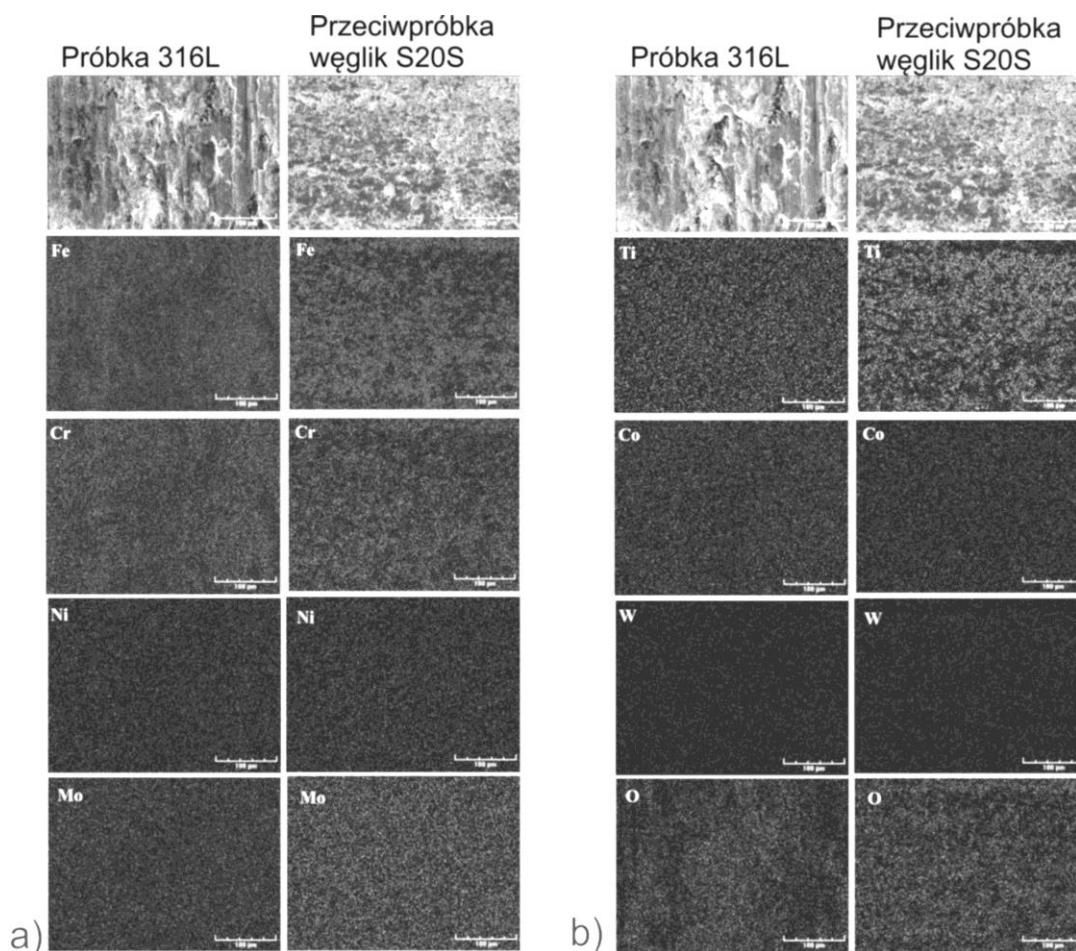
Rys. 87. Wyniki badań odporności na zużycie przez tarcie warstw borowanych laserowo o stosunku rozcieńczenia 0,37 [94] w porównaniu do stali 316L bez obróbki: wyznaczone wskaźniki intensywności zużycia masowego  $I_{mw}$ , (a); względny ubytek masy próbek i przeciwpróbek (b). Czterogodzinny test zużycia bez zmiany przeciwpróbki



Rys. 88. Zużyte powierzchnie laserowo borowanej stali 316L o stosunku rozcieńczenia 0,37 i przewidówki (S20S). Mapy rozkładu pierwiastków charakterystycznych dla próbki (a) i przewidówki (b) badane metodą EDS. Czterogodzinny test zużycia bez zmiany przewidówki [94]

Na zużytej powierzchni próbki laserowo borowanej, podobnie jak poprzednio, wyraźnie widoczne były płytkie rowki (Rys. 88) świadczące o zużyciu ściernym. Jednocześnie, na podstawie map rozkładu pierwiastków wykonanych metodą EDS stwierdzono w ciemniejszych obszarach zużytej próbki zmniejszoną zawartość żelaza i chromu (Rys. 88a), jak również zwiększone stężenie tlenu (Rys. 88b). Mogło to świadczyć o występowaniu tlenków na powierzchni zużytej próbki wskutek zużycia przez utlenianie. Na tejże powierzchni zaobserwowano także zwiększoną zawartość tytanu, kobaltu i wolframu (Rys. 88b), co mogło usprawiedliwić zmniejszoną wartość wskaźnika  $I_{mw}$  w porównaniu z wcześniejszym testem dwugodzinnym. Prawdopodobnie niektóre oddzielone cząstki przewidówki (twarde węgliki WC i TiC) mogły wnikać do miękkiej austenicznej osnowy w warstwi laserowo borowanej. Ponadto, w konsekwencji adhezji, kobalt mógł pojawiać się na zużytej powierzchni próbki. Obserwacja zużytej powierzchni przewidówki (S20S) i mapy rozkładu na niej pierwiastków również wskazywała na bardzo prawdopodobne zużycie ściernie, adhezyjne, czy przez utlenianie (Rys. 88).





Rys. 89. Zużyte powierzchnie próbki z nieobrobionej stali 316L i przeciwpróbki (S20S). Mapy rozkładu pierwiastków charakterystycznych dla próbki (a) i przeciwpróbki (b) badane metodą EDS. Czterogodzinny test zużycia bez zmiany przeciwpróbki [94]

Większą różnicę odnośnie wskaźnika intensywności zużycia masowego zaobserwowano dla nieobrobionej stali austenicznej poddanej czterogodzinnemu testowi zużycia bez zmiany przeciwpróbki. W porównaniu do poprzedniego testu (2 h ze zmianą przeciwpróbki co 0,5 h), wartości  $I_{mw}$  zmniejszyły się znacznie, mieszcząc się w zakresie od 2,82 do 11,83  $\text{mg cm}^{-2} \text{h}^{-1}$  (Rys. 87a). Mogło to wynikać z bardziej intensywnego zużycia adhezyjnego, potwierdzonego obserwacją zużytych powierzchni i map rozkładu poszczególnych pierwiastków (Rys. 89). Podobnie, jak w przypadku krótszego testu, zużyta powierzchnia stali 316L ujawniła oczywiste oznaki silnego odkształcenia plastycznego, jak również zużycia ściernego i adhezyjnego, o czym świadczyły głębokie rowki i kraterki adhezyjne. Jednakże degradacja powierzchni była wyraźnie większa, niż obserwowana poprzednio. Ponadto, zarówno na zużytej powierzchni stali austenicznej, jak i na powierzchni przeciwpróbki zaobserwowano skutki zużycia przez utlenianie (Rys. 89b). Bardziej intensywne zużycie adhezyjne i zużycie przez utlenianie były przyczyną mniejszego względnego ubytku masy stali 316L, zmierzonego podczas czterogodzinnego testu zużycia (Rys. 87b).



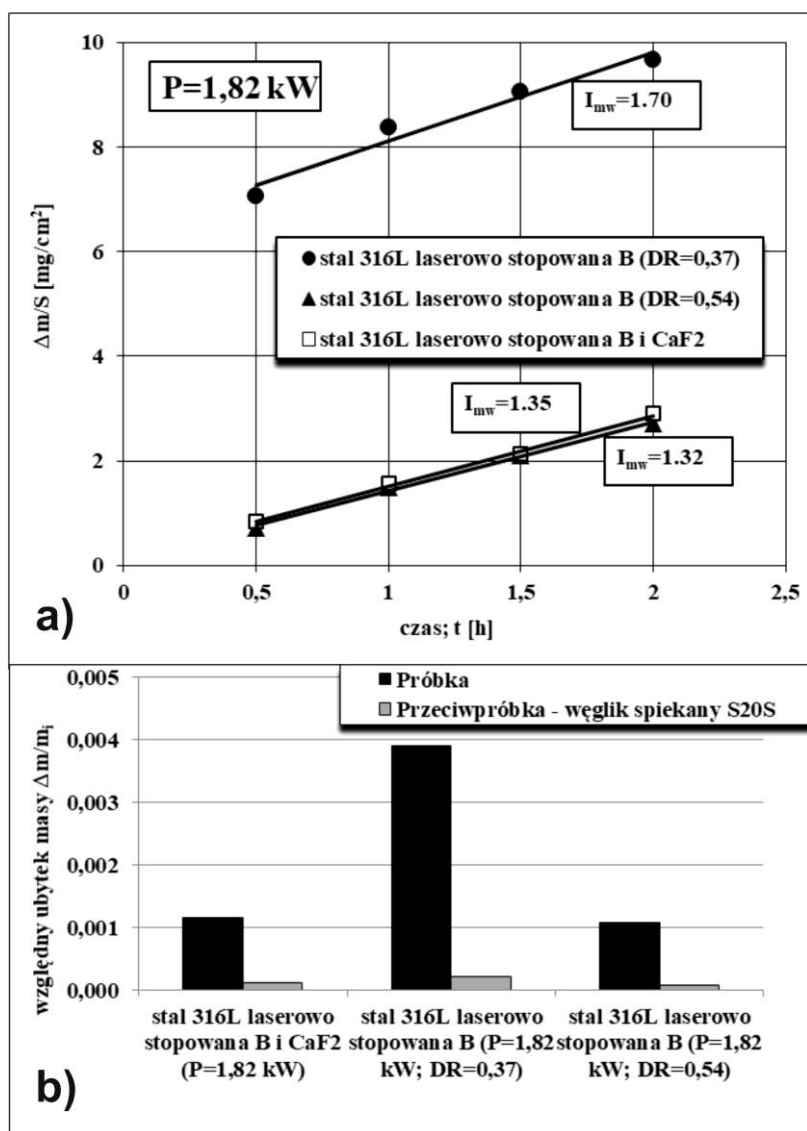
Podsumowując, na powierzchni laserowo borowanych warstw kompozytowych potwierdzono występowanie różnych mechanizmów zużycia. Dominującemu zużyciu ściernemu towarzyszyło zużycie adhezyjne i zużycie przez utlenianie zarówno podczas testu dwugodzinnego ze zmianą przeciwpróbki co pół godziny, jak i podczas testu czterogodzinnego bez zmiany przeciwpróbki. Podczas dłuższego testu, przeprowadzonego bezpośrednio po teście dwugodzinnym, nie obserwowano etapu docierania. Powodowało to zmniejszenie względnego ubytku masy. Jednocześnie więcej oddzielonych od przeciwpróbki cząstek węgla spiekane S20S wnikało w powierzchnię laserowo borowanej próbki. Taka sytuacja skutkowała zmniejszeniem wartości wskaźnika intensywności zużycia masowego. Po teście dwugodzinnym na zużytej powierzchni nieobrobionej stali 316L obserwowano oznaki silnego odkształcenia plastycznego oraz zużycia ściernego i adhezyjnego. Po dłuższym czterogodzinnym teście stwierdzono dodatkowo zużycie przez utlenianie, a zużycie adhezyjne było bardziej intensywne. To powodowało zmniejszenie wskaźnika intensywności zużycia masowego, jak również względnego ubytku masy.

Intensywne zużycie adhezyjne, jak również wnikanie cząstek przeciwpróbki w zużywającą się powierzchnię próbki stopowanej laserowo borem podczas testu czterogodzinnego bez zmiany przeciwpróbki były zjawiskami utrudniającymi interpretację wyników badań odporności na zużycie przez tarcie. W związku z tym dla pozostałych próbek stopowanych laserowo zdecydowano się opisać w niniejszej pracy jedynie wyniki testu dwugodzinnego ze zmianą przeciwpróbki co pół godziny, podczas którego zjawiska te zachodziły na mniejszą skalę.

#### **8.4.2 Warstwa stopowana laserowo borem i dodatkiem samosmarującym CaF<sub>2</sub>**

Próbkę stopowaną laserowo borem i lubrykantem stałym CaF<sub>2</sub> o stosunku rozcieńczenia 0,56 poddano testowi odporności na zużycie przez tarcie w czasie 2 h ze zmianą przeciwpróbki co 0,5 h. Na rysunku 90a przedstawiono wykres ubytku masy przypadającego na jednostkę powierzchni ( $\Delta m/S$ ) w funkcji czasu tarcia dla wytworzonej w ten sposób na stali 316L warstwy w porównaniu do próbek stopowanych laserowo wyłącznie borem o stosunku rozcieńczenia 0,37 i 0,54. We wszystkich przypadkach przy wytwarzaniu warstwy stosowano moc wiązki  $P=1,82$  kW, a stosunek rozcieńczenia wynikał głównie z różnej grubości powłok z materiałem stopującym oraz składu tych powłok. Próbka stopowana laserowo borem i CaF<sub>2</sub> charakteryzowała się w okresie zużycia ustalonym wskaźnikiem intensywności zużycia masowego  $I_{mw}=1,35$  mg cm<sup>-2</sup> h<sup>-1</sup>, osiągając wartość wyraźnie mniejszą w porównaniu do warstwy stopowanej borem o stosunku rozcieńczenia 0,37 (1,70 mg cm<sup>-2</sup> h<sup>-1</sup>) i porównywalną ze wskaźnikiem otrzymanym dla warstwy laserowo stopowanej wyłącznie borem o stosunku rozcieńczenia 0,54 (1,32 mg cm<sup>-2</sup> h<sup>-1</sup>).

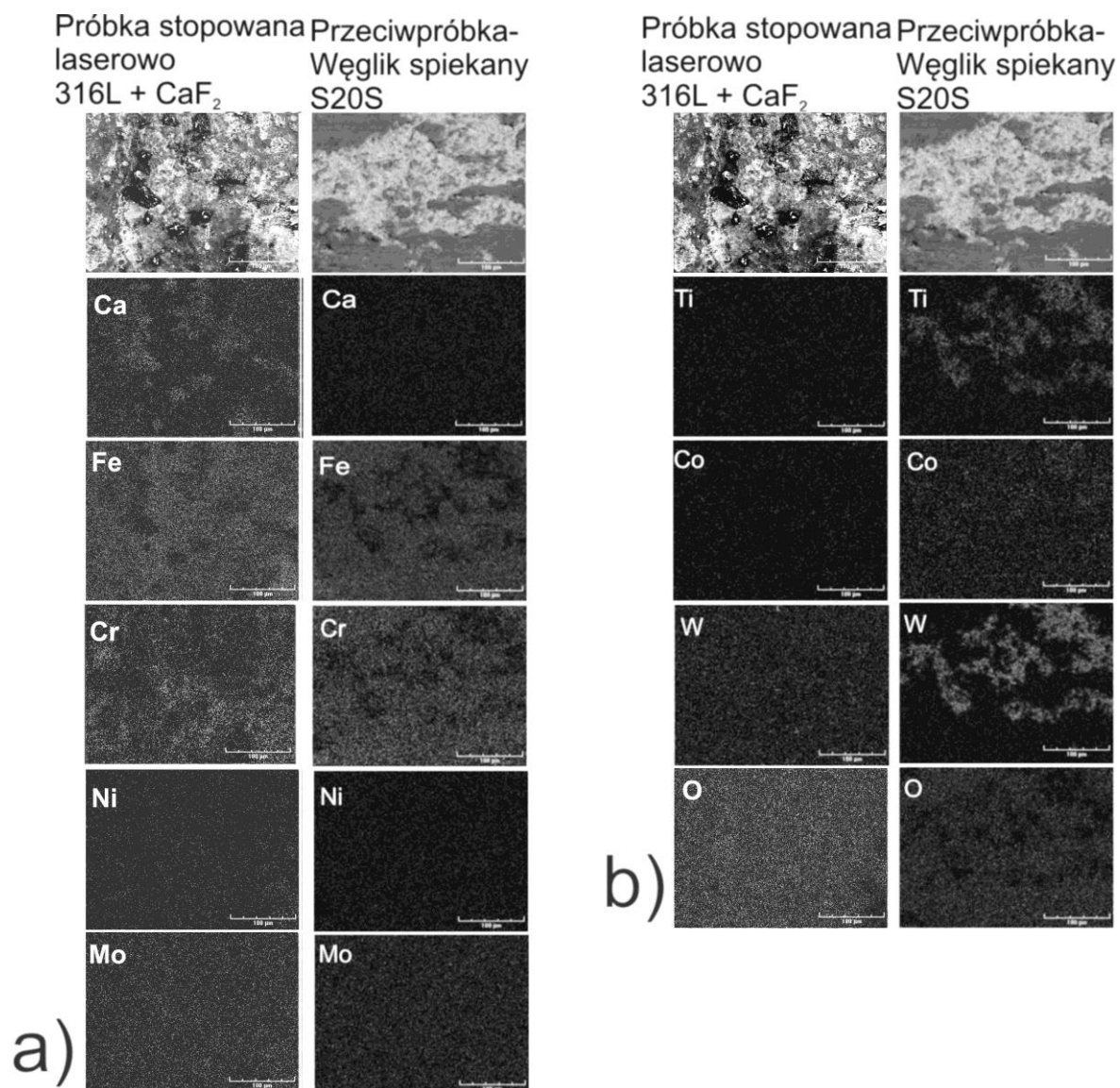
Na rysunku 95b przedstawiono względny ubytek masy próbek i przeciwpróbek. Otrzymane wartości dla próbki stopowanej borem i CaF<sub>2</sub> oraz współpracującej z nią przeciwpróbki były zbliżone do wyników uzyskanych dla stali laserowo stopowanej wyłącznie borem o stosunku rozcieńczenia 0,54, a znacznie mniejsze w porównaniu z testem przeprowadzonym dla drugiej laserowo borowanej próbki ( $DR=0,37$ ).



Rys. 90. Wyniki badań odporności na zużycie przez tarcie warstwy stopowanej laserowo borem i dodatkiem samosmarującym CaF<sub>2</sub> o stosunku rozcieńczenia 0,56 w porównaniu do stali stopowanej laserowo wyłącznie borem o stosunku rozcieńczenia 0,37 [94] i 0,54: wyznaczone wskaźniki intensywności zużycia masowego  $I_{mw}$ , (a); względny ubytek masy próbek i przeciwpróbek (b). Dwugodzinny test zużycia ze zmianą przeciwpróbki co 0,5 godziny

Zużyte powierzchnie laserowo stopowanej borem i dodatkiem samosmarującym CaF<sub>2</sub> stali 316L i współpracującej z nią przeciwpróbki (S20S) wraz z mapami rozkładu pierwiastków otrzymanymi metodą EDS pokazano na rysunku 91. Charakterystyczne płytkie rowki na powierzchni stopowanej próbki wskazywały na zużycie ściernic. Zwiększona zawartość tlenu w niektórych obszarach próbki i

przeciwpróbki (Rys. 91b) świadczyła o możliwym zużyciu przez utlenianie. Zwiększone stężenie żelaza i chromu na powierzchni przeciwpróbki mogło być skutkiem zużycia adhezyjnego, ale występowało głównie w obszarach o zwiększonej zawartości tlenu, co z kolei potwierdzałoby zużycie przez utlenianie. Jednocześnie w prawdopodobnych obszarach występowania tlenków na powierzchni przeciwpróbki zaobserwowano wyraźnie mniejsze stężenie wolframu i tytanu.



Rys. 91. Zużyte powierzchnie stali 316L laserowo stopowanej borem i dodatkiem samosmarującym CaF<sub>2</sub> o stosunku rozcieńczenia 0,56 i przeciwpróbki (S20S). Mapy rozkładu pierwiastków charakterystycznych dla próbki (a) i przeciwpróbki (b) badane metodą EDS. Dwugodzinny test zużycia ze zmianą przeciwpróbki co 0,5 godziny

Wśród pierwiastków charakterystycznych dla stopowanej próbki (Rys. 91a) uwzględniono dodatkowo wapń, jako pierwiastek wskazujący miejsca występowania fluorku wapnia. Stwierdzono, że CaF<sub>2</sub> występował w najciemniejszych obszarach zużytej powierzchni próbki. Nie wytworzył się na

powierzchni stopowanej próbki wyraźny tribofilm o większej powierzchni. To zapewne spowodowało, że nie zaobserwowano zwiększenia odporności na zużycie próbki stopowanej laserowo borem i fluorkiem wapnia w porównaniu do próbki stopowanej wyłącznie borem o podobnym stosunku rozcieńczenia ( $DR=0,54$ ).

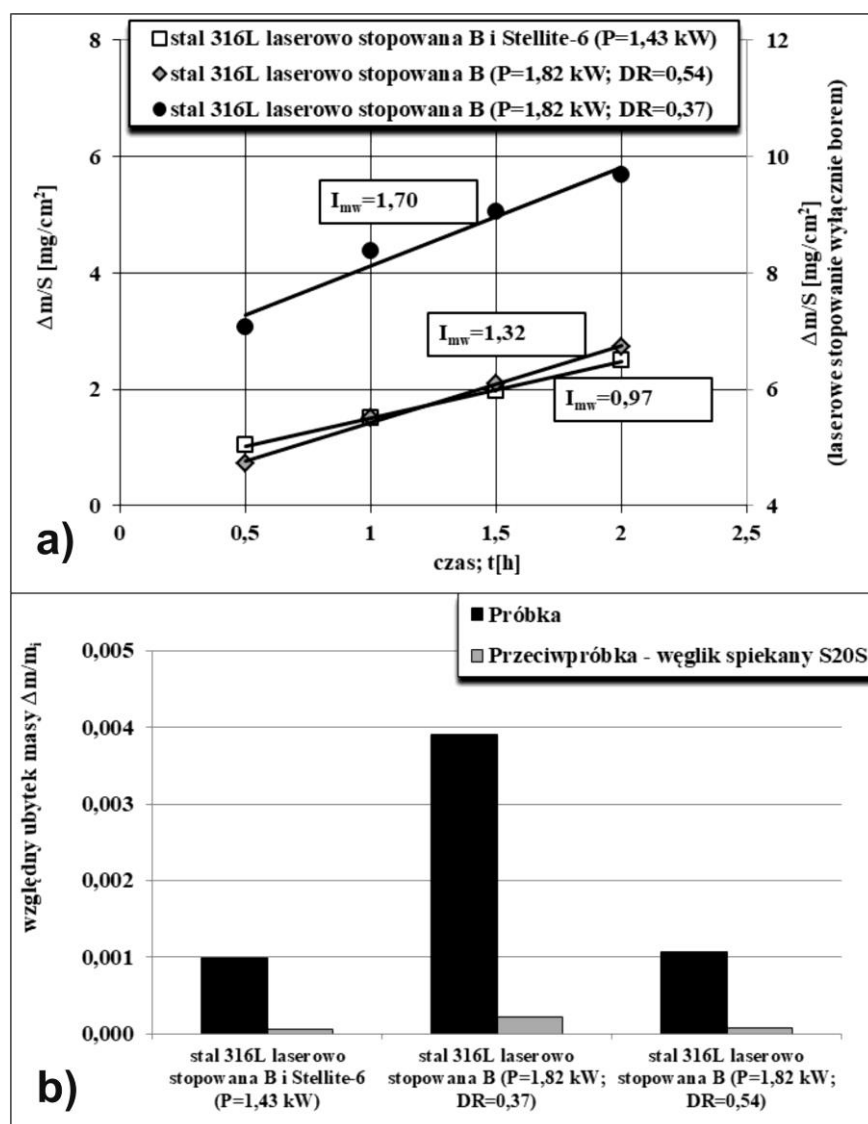
Przyczyny takiego stanu rzeczy należałoby szukać w parametrach procesu stopowania laserowego, a dokładniej w zbyt dużej mocy wiązki laserowej. Zastosowano moc wiązki  $P=1,82$  kW, ponieważ mniejsza moc wiązki przy stopowaniu wyłącznie borem nie sprzyjała wytworzeniu warstwy o odpowiedniej jakości (mikropęknięcia, pory gazowe). Moc ta była znacznie większa od mocy wiązki stosowanej przy procesach stopowania stali łożyskowej borem i fluorkiem wapnia [101-104]. W związku z tym prawdopodobnie większa ilość  $CaF_2$  ulegała całkowitemu przetopieniu i rozpuszczeniu w ciekłym stopie. Stąd też ilość cząstek  $CaF_2$  pozostała w warstwie stopowanej laserowo była niewystarczająca, żeby wytworzyć odpowiedni tribofilm podczas testów zużycia. Wobec niezadowolającej jakości warstw stopowanych borem przy mniejszej mocy wiązki być może rozwiązaniem byłoby na przykład stopowanie laserowe borem, niklem i fluorkiem wapnia, które mogłoby być przeprowadzone przy mocy wiązki mniejszej od 1,82 kW, na co wskazuje analiza mikrostruktury warstw stopowanych laserowo borem i niklem. Pozwoliłoby to otrzymać w wytworzonej warstwie większą ilość cząstek  $CaF_2$ , co sprzyjałoby powstawaniu tribofilmu podczas zużycia. Pozytywny pod tym względem efekt otrzymano w przypadku stopowania laserowego borem i fluorkiem wapnia jednego ze stopów niklu [108].

#### **8.4.3 Warstwa stopowana laserowo borem i stopem Stellite-6**

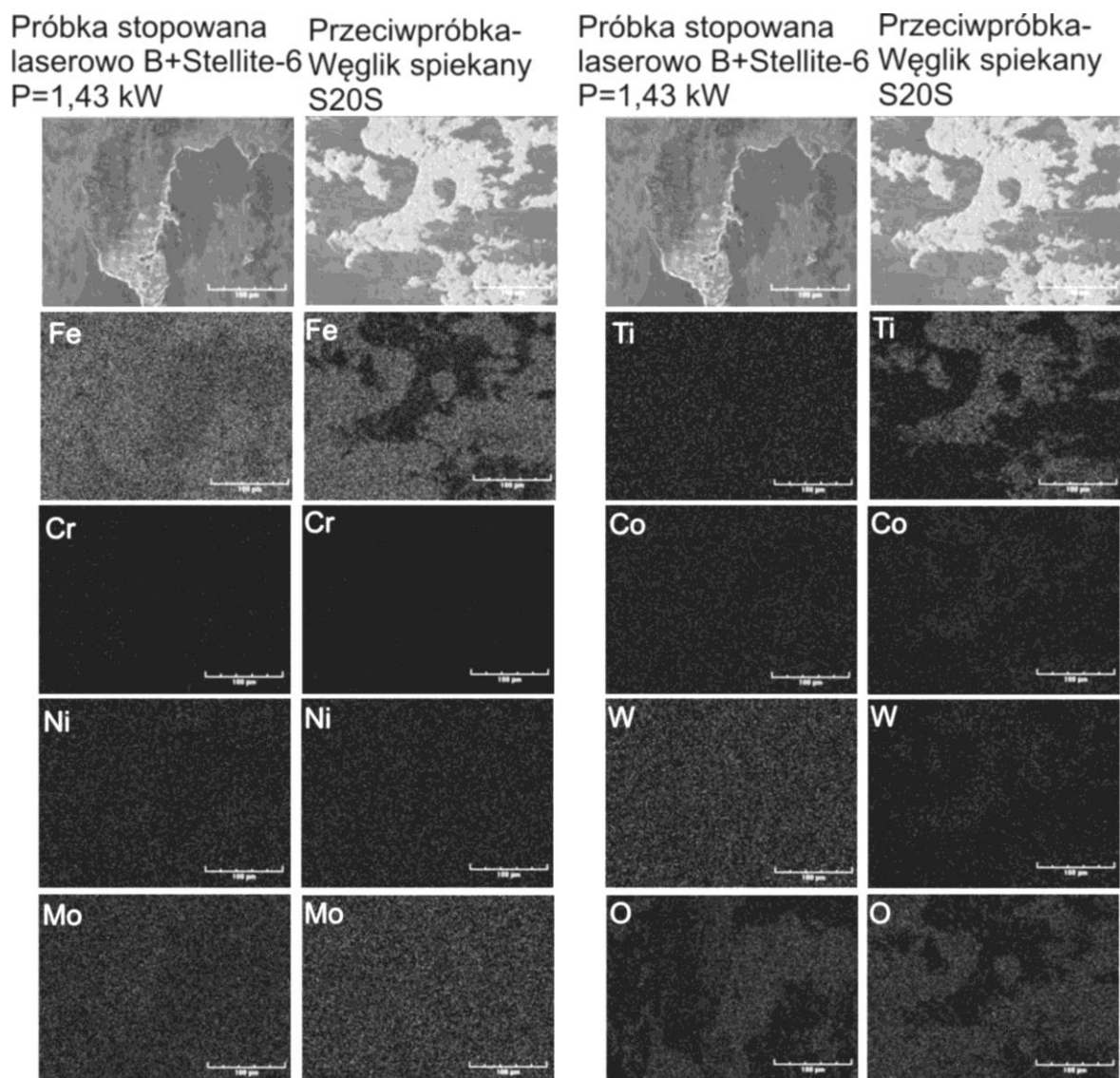
Warstwy laserowo stopowane borem i stopem Stellite-6 wytworzono na stali 316L przy zastosowaniu dwóch mocy wiązki laserowej:  $P=1,43$  kW i  $P=1,56$  kW. Okazało się, że zastosowanie materiału stopującego w postaci mieszaniny proszku amorficznego boru i proszku ze stopu Stellite-6 pozwoliło otrzymać warstwę bez wad w postaci mikropęknięć, czy porów gazowych przy mniejszej mocy wiązki laserowej. Mniejsza temperatura topnienia proszku Stellite-6 (1285 °C) w porównaniu do boru (2076 °C) powodowała, że łatwiej było przetopić z podłożem (stal 316L) materiał stopujący zawierający mieszaninę B + Stellite-6. Jednocześnie, przy masowym stosunku składników materiału stopującego 1:1 udział objętościowy boru był dominujący (ok. 78,3%) z uwagi na jego znacznie mniejszą gęstość (2,34 g/cm<sup>3</sup>) w porównaniu z proszkiem Stellite-6 (8,44 g/cm<sup>3</sup>).

Analizowano odporność na zużycie przez tarcie otrzymaną w teście dwugodzinnym ze zmianą przeciwpróbki co 0,5 h. Wyniki badań dla próbki stopowanej mocą wiązki  $P=1,43$  kW porównano do próbek stopowanych laserowo wyłącznie borem o stosunku rozcieńczenia 0,37 i 0,54 (Rys. 92). Próbka stopowana laserowo borem i stopem Stellite-6 charakteryzowała się w okresie

zużycia ustalonego wskaźnikiem intensywności zużycia masowego  $I_{mw}=0,97 \text{ mg cm}^{-2} \text{ h}^{-1}$  (Rys. 92a), osiągając wartość znacznie mniejszą w porównaniu do warstwy stopowanej borem o stosunku rozcieńczenia 0,37 ( $1,70 \text{ mg cm}^{-2} \text{ h}^{-1}$ ), jak również wyraźnie mniejszą od wskaźnika otrzymanego dla warstwy laserowo stopowanej wyłącznie borem o stosunku rozcieńczenia 0,54 ( $1,32 \text{ mg cm}^{-2} \text{ h}^{-1}$ ). Otrzymane wartości względnego ubytku masy dla próbki stopowanej borem i stopem Stellite-6 oraz współpracującej z nią przeciwpróbki (Rys. 92b) były nieco mniejsze od wyników uzyskanych dla stali laserowo stopowanej wyłącznie borem o stosunku rozcieńczenia 0,54, a znacznie mniejsze w porównaniu z testem przeprowadzonym dla drugiej laserowo borowanej próbki ( $DR=0,37$ ).



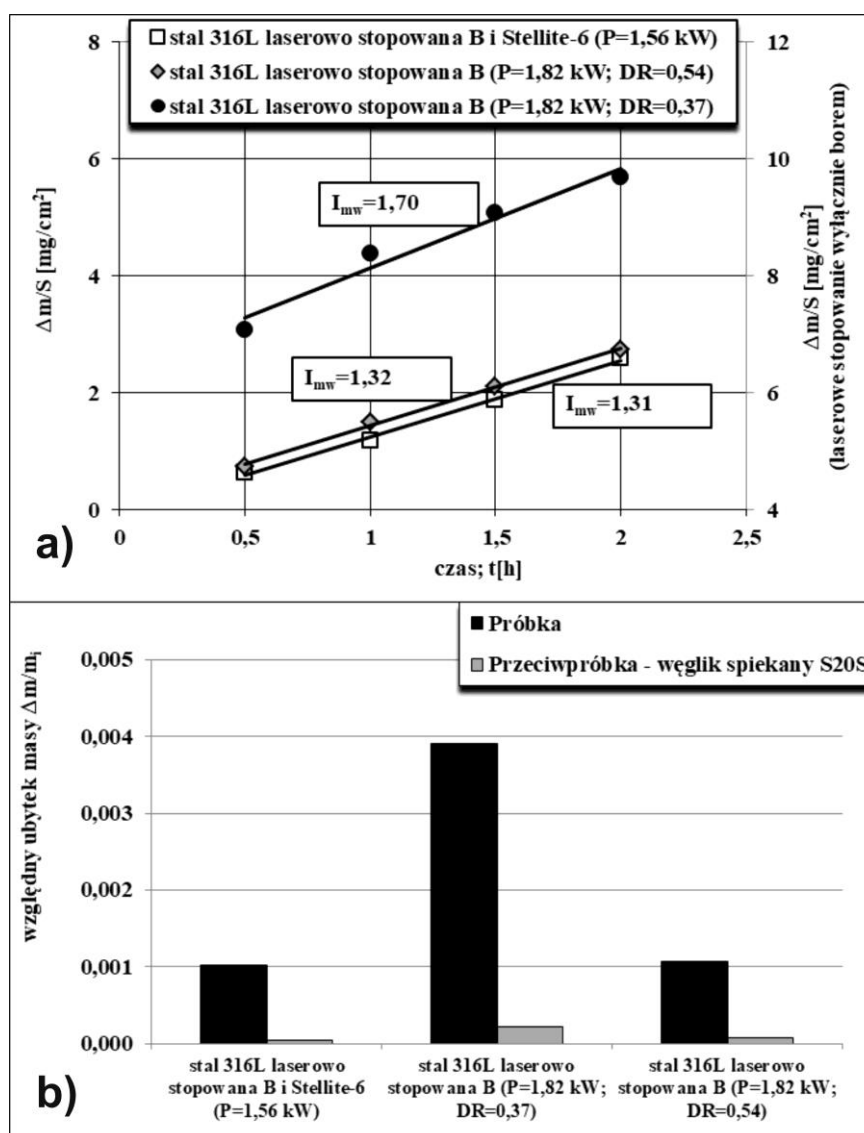
Rys. 92. Wyniki badań odporności na zużycie przez tarcie warstwy stopowanej laserowo borem i stopem Stellite-6 wiązką o mocy 1,43 kW (stosunek rozcieńczenia  $DR=0,41$ ) w porównaniu do stali stopowanej laserowo wyłącznie borem o stosunku rozcieńczenia 0,37 [94] i 0,54: wyznaczone wskaźniki intensywności zużycia masowego  $I_{mw}$ , (a); względny ubytek masy próbek i przeciwpróbek (b). Dwugodzinny test zużycia ze zmianą przeciwpróbki co 0,5 godziny



Rys. 93. Zużyte powierzchnie stali 316L stopowanej laserowo borem i stopem Stellite-6 ( $P=1,43$  kW) o stosunku rozcieńczenia 0,41 i przeciwpółki (S20S). Mapy rozkładu pierwiastków charakterystycznych dla próbki (a) i przeciwpółki (b) badane metodą EDS. Dwugodzinny test zużycia ze zmianą przeciwpółki co 0,5 godziny

Zużyte powierzchnie stali 316L laserowo stopowanej borem i stopem Stellite-6 oraz współpracującej z nią przeciwpółki (S20S) wraz z mapami rozkładu pierwiastków otrzymanymi metodą EDS pokazano na rysunku 93. Na powierzchni stopowanej próbki zaobserwowano płytkie rowki wskazujące na jej zużycie ścierne, a także niewielkie kraterki adhezyjne. Zwiększona zawartość tlenu w niektórych ciemniejszych obszarach próbki i przeciwpółki (Rys. 93b) świadczyła o możliwym zużyciu przez utlenianie. Zwiększone stężenie żelaza na powierzchni przeciwpółki wynikało z prawdopodobnego zużycia adhezyjnego, przy czym pojawiało się głównie w obszarach o zwiększonej zawartości tlenu, co z kolei potwierdzałoby zużycie przez utlenianie. W obszarach występowania tlenków na powierzchni przeciwpółki obserwowano również wyraźnie mniejsze stężenie wolframu i tytanu. Na powierzchni zużytej próbki obserwowano stosunkowo małe

stężenie chromu, którego również nie stwierdzono w większej ilości na przeciwpróbce. Mogło to świadczyć o jego zmniejszonym udziale w strefie przypowierzchniowej wytworzonej warstwy stopowanej.

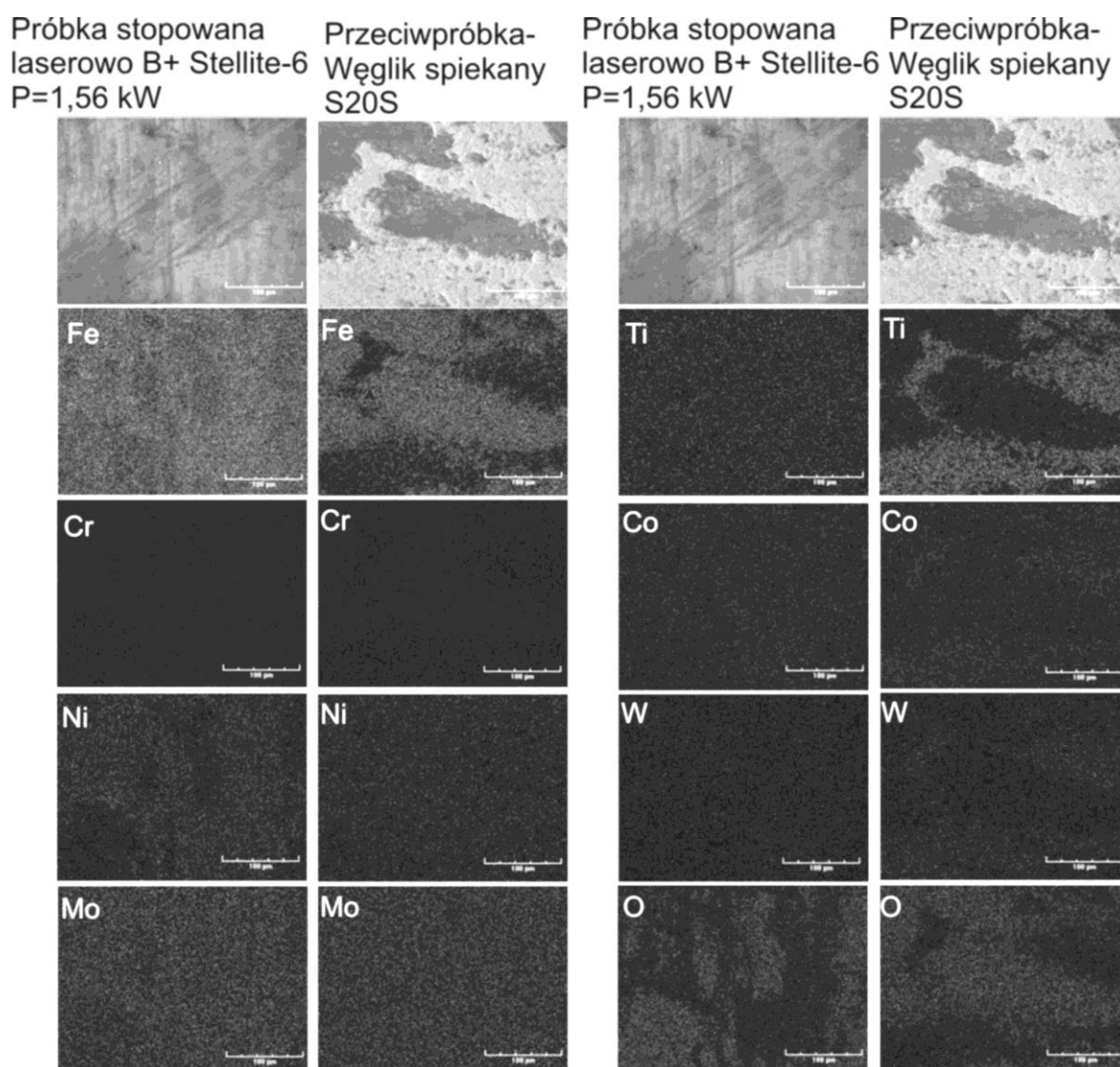


Rys. 94. Wyniki badań odporności na zużycie przez tarcie warstwy stopowanej laserowo borem i stopem Stellite-6 wiązką o mocy 1,56 kW (stosunek rozcieńczenia  $DR=0,48$ ) w porównaniu do stali stopowanej laserowo wyłącznie borem o stosunku rozcieńczenia 0,37 [94] i 0,54: wyznaczone wskaźniki intensywności zużycia masowego  $I_{mw}$ , (a); względny ubytek masy próbek i przeciwpróbek (b). Dwugodzinny test zużycia ze zmianą przeciwpróbki co 0,5 godziny

Wyniki badań odporności na zużycie przez tarcie próbki stopowanej mocą wiązki  $P=1,56$  kW pokazano na rysunku 94 w odniesieniu do próbek stopowanych laserowo wyłącznie borem o stosunku rozcieńczenia 0,37 i 0,54. Próbka stopowana laserowo borem i stopem Stellite-6 przy większej mocy wiązki charakteryzowała się w okresie zużycia ustalonym wskaźnikiem intensywności zużycia masowego  $I_{mw}=1,31$  mg cm<sup>-2</sup> h<sup>-1</sup> (Rys. 92a), znacznie mniejszym w porównaniu do warstwy stopowanej borem o stosunku rozcieńczenia 0,37 (1,70



mg cm<sup>-2</sup> h<sup>-1</sup>) oraz porównywalnym do wskaźnika otrzymanego dla warstwy laserowo stopowanej wyłącznie borem o stosunku rozcieńczenia 0,54 (1,32 mg cm<sup>-2</sup> h<sup>-1</sup>). Analogicznie, względne ubytki masy próbki stopowanej borem i stopem Stellite-6 oraz współpracującej z nią przeciwpróbki (Rys. 94b) były minimalnie mniejsze od wyników uzyskanych dla stali laserowo stopowanej wyłącznie borem o stosunku rozcieńczenia 0,54, a znacznie mniejsze w porównaniu z testem przeprowadzonym dla laserowo borowanej próbki o stosunku rozcieńczenia 0,37.



Rys. 95. Zużyte powierzchnie stali 316L stopowanej laserowo borem i stopem Stellite-6 ( $P=1,56$  kW) o stosunku rozcieńczenia 0,48 i przeciwpróbki (S20S). Mapy rozkładu pierwiastków charakterystycznych dla próbki (a) i przeciwpróbki (b) badane metodą EDS. Dwugodzinny test zużycia ze zmianą przeciwpróbki co 0,5 godziny

Obserwacja i mikroanaliza rentgenowska zużytych powierzchni stali 316L laserowo stopowanej borem i stopem Stellite-6 przy większej mocy wiązki (1,56 kW) oraz współpracującej z nią przeciwpróbki (S20S) prowadziła do podobnych wniosków, jak te sformułowane w przypadku stosowania mniejszej mocy wiązki

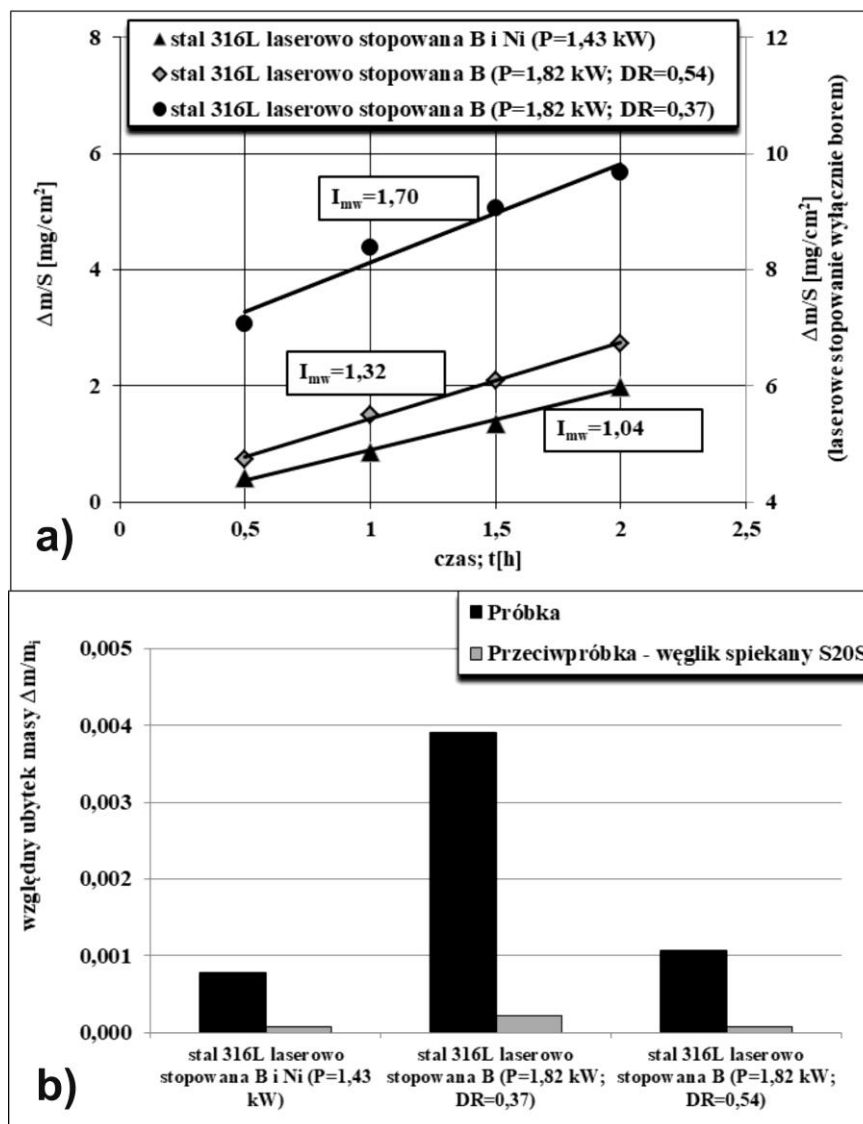
(1,43 kW). Zużyte powierzchnie próbki i przeciwpróbki wraz z mapami rozkładu pierwiastków otrzymanymi metodą EDS pokazano na rysunku 95. Płytkie rowki na powierzchni stopowanej próbki wskazywały na jej ewidentne zużycie ściernie. Widoczne też były niewielkie kratery adhezyjne. Stwierdzono też prawdopodobne zużycie przez utlenianie, o czym świadczyła zwiększona zawartość tlenu w niektórych ciemniejszych obszarach próbki i przeciwpróbki (Rys. 95b), a także zwiększone stężenie żelaza na powierzchni przeciwpróbki w tych obszarach, które jednocześnie mogło też wynikać z prawdopodobnego zużycia adhezyjnego. Podobnie, jak przy badaniach próbki stopowanej mniejszą mocą wiązki, w obszarach występowania tlenków na powierzchni przeciwpróbki obserwowano wyraźnie mniejsze stężenie wolframu i tytanu, a na powierzchni zużytej próbki obserwowano stosunkowo małe stężenie chromu, którego również nie stwierdzono w większej ilości na przeciwpróbce.

#### 8.4.4 Warstwa stopowana laserowo borem i niklem

Przy zastosowaniu tej samej mocy wiązki laserowej ( $P=1,43$  kW i  $P=1,56$  kW) wytworzono na stali 316L warstwy laserowo stopowane borem i niklem. Również w tym przypadku zastosowanie zmodyfikowanego materiału stopującego w postaci mieszaniny amorficznego boru i niklu umożliwiło otrzymanie warstwy pozbawionej wad (mikropęknięć i porów gazowych) przy mniejszej mocy wiązki laserowej. Mniejsza temperatura topnienia niklu ( $1455$  °C) w porównaniu do boru ( $2076$  °C) ułatwiała przetopienie materiału stopującego z podłożem (stal 316L). Stosunek masowy składników materiału stopującego na poziomie 1:1 powodował, że udział objętościowy boru był nadal dominujący (ok. 79,2%) z uwagi na jego znacznie mniejszą gęstość ( $2,34$  g/cm<sup>3</sup>) w porównaniu z proszkiem niklu ( $8,908$  g/cm<sup>3</sup>).

Przeprowadzono dwugodzinne testy zużycia stali 316L laserowo stopowanej borem i niklem ze zmianą przeciwpróbki co 0,5 h. Wyniki badań dla próbki stopowanej mocą wiązki  $P=1,43$  kW przedstawiono na rysunku 96 i porównano do próbek stopowanych laserowo wyłącznie borem o stosunku rozcieńczenia 0,37 i 0,54. Próbką stopowaną laserowo borem i niklem wykazała w okresie zużycia ustalonego wskaźnik intensywności zużycia masowego  $I_{mw}=1,04$  mg cm<sup>-2</sup> h<sup>-1</sup> (Rys. 96a). Wartość ta była znacznie mniejsza w porównaniu do warstwy stopowanej borem o stosunku rozcieńczenia 0,37 ( $1,70$  mg cm<sup>-2</sup> h<sup>-1</sup>), jak również wyraźnie mniejsza od wskaźnika otrzymanego dla warstwy laserowo stopowanej wyłącznie borem o stosunku rozcieńczenia 0,54 ( $1,32$  mg cm<sup>-2</sup> h<sup>-1</sup>). Względny ubytek masy próbki stopowanej borem i niklem był znacznie mniejszy w porównaniu do laserowo stopowanej próbki o stosunku rozcieńczenia 0,37 i również wyraźnie mniejszy od wartości zmierzonej dla próbki laserowo stopowanej wyłącznie borem o stosunku rozcieńczenia 0,54, na co pewien wpływ miał mniejszy ubytek masy podczas etapu docierania (Rys. 96b). Współpracująca ze stopowaną laserowo borem i niklem warstwą przeciwpróbka charakteryzowała się zbliżonym

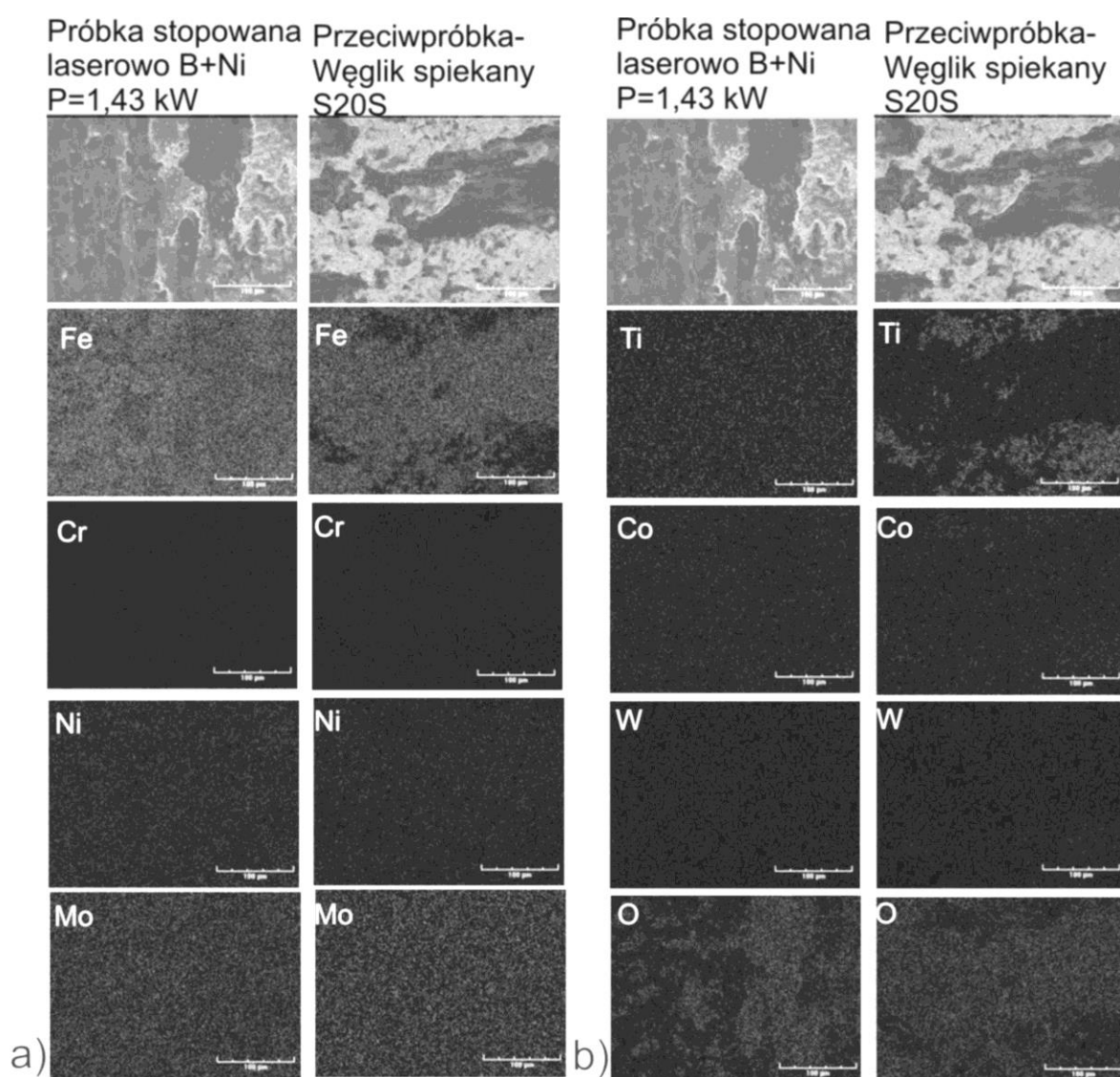
względnym ubytkiem masy do przeciwpróbki współpracującej z warstwą laserowo borowaną o stosunku rozcieńczenia 0,54.



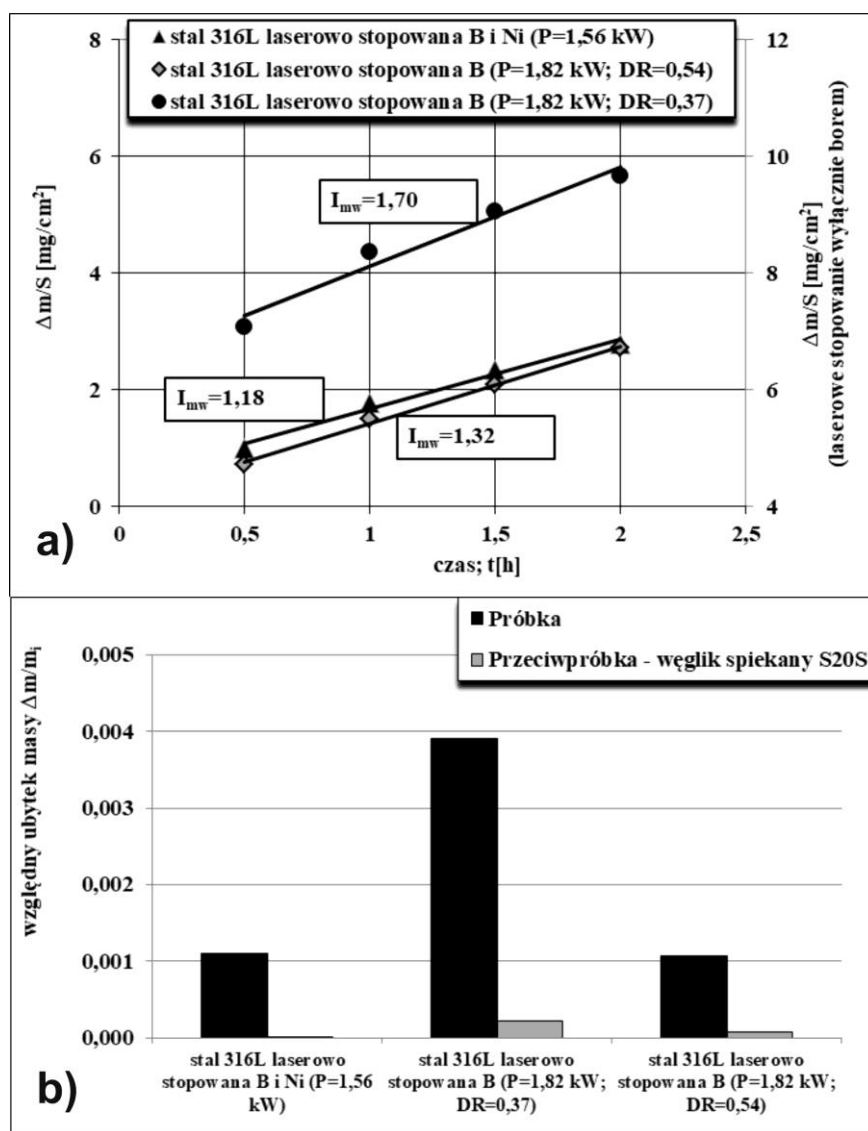
Rys. 96. Wyniki badań odporności na zużycie przez tarcie warstwy stopowanej laserowo borem i niklem wiązką o mocy 1,43 kW (stosunek rozcieńczenia  $DR=0,42$ ) w porównaniu do stali stopowanej laserowo wyłącznie borem o stosunku rozcieńczenia 0,37 [94] i 0,54: wyznaczone wskaźniki intensywności zużycia masowego  $I_{mw}$ , (a); względny ubytek masy próbek i przeciwpróbek (b). Dwugodzinny test zużycia ze zmianą przeciwpróbki co 0,5 godziny

Na rysunku 97 zaprezentowano powierzchnie stali 316L laserowo stopowanej borem i niklem wiązką o mocy 1,43 kW oraz współpracującej z nią przeciwpróbki (S20S) wraz z mapami rozkładu pierwiastków otrzymanymi metodą EDS. Zaobserwowano podobne mechanizmy zużycia, jak w przypadku próbek stopowanych wyłącznie borem, czy też borem i stopem Stellite-6. Płytkie rowki na powierzchni stopowanej próbki świadczyły o występowaniu zużycia ściernego, a niewielkie kraterki wskazywały na zużycie adhezyjne. W ciemniejszych obszarach próbki i przeciwpróbki (Rys. 97b) obserwowano zwiększoną zawartość tlenu, co

wraz ze zwiększonym stężeniem żelaza na powierzchni przeciwpróbki wskazywało na prawdopodobne zużycie przez utlenianie. To zwiększone stężenie żelaza na przeciwpróbce mogło częściowo wynikać też ze zużycia adhezyjnego. Z kolei obszary występowania tlenków na próbce wskazywały na mniejszą zawartość żelaza. W prawdopodobnych obszarach występowania tlenków na powierzchni przeciwpróbki widoczne było również wyraźnie mniejsze stężenie wolframu i tytanu. Podobnie, jak w przypadku stopowania borem i stopem Stellite-6, na powierzchni zużytej próbki występowało stosunkowo małe stężenie chromu, którego również nie obserwowano w większej ilości na przeciwpróbce. Mogło to wskazywać na jego zmniejszoną zawartość w strefie przypowierzchniowej wytworzonej warstwy stopowanej.



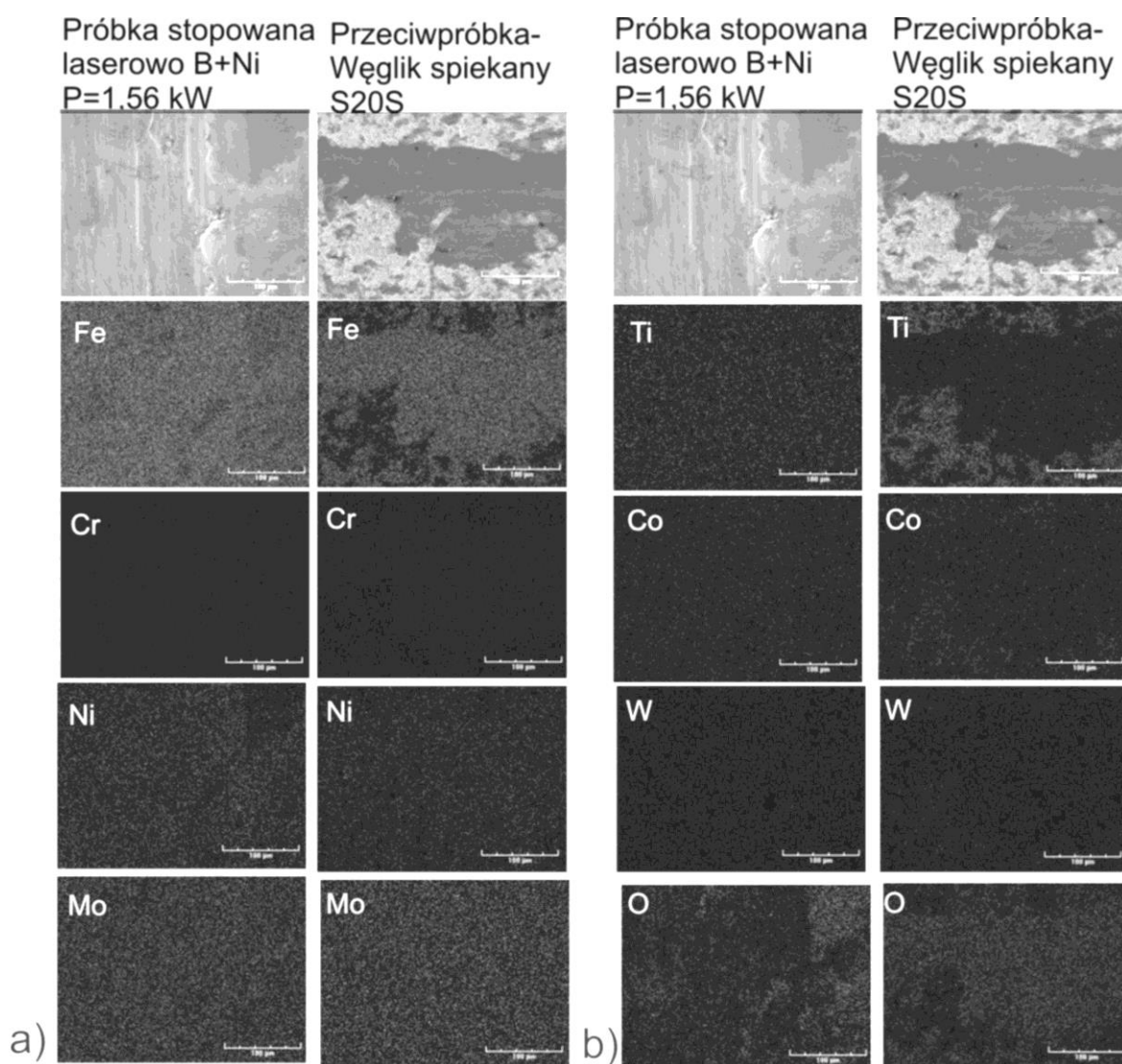
Rys. 97. Zużyte powierzchnie stali 316L stopowanej laserowo borem i niklem ( $P=1,43$  kW) o stosunku rozcieńczenia 0,42 i przeciwpróbki (S20S). Mapy rozkładu pierwiastków charakterystycznych dla próbki (a) i przeciwpróbki (b) badane metodą EDS. Dwugodzinny test zużycia ze zmianą przeciwpróbki co 0,5 godziny



Rys. 98. Wyniki badań odporności na zużycie przez tarcie warstwy stopowanej laserowo borem i niklem wiązką o mocy 1,56 kW (stosunek rozcieńczenia  $DR=0,48$ ) w porównaniu do stali stopowanej laserowo wyłącznie borem o stosunku rozcieńczenia 0,37 [94] i 0,54: wyznaczone wskaźniki intensywności zużycia masowego  $I_{mw}$ , (a); względny ubytek masy próbek i przeciwpróbek (b). Dwugodzinny test zużycia ze zmianą przeciwpróbki co 0,5 godziny

Wyniki badań odporności na zużycie dla próbki stopowanej mocą wiązki  $P=1,56$  kW przedstawiono na rysunku 98, porównując z wynikami otrzymanymi dla próbek stopowanych laserowo wyłącznie borem o stosunku rozcieńczenia 0,37 i 0,54. Wskaźnik intensywności zużycia masowego w okresie zużycia ustalonego próbki stopowanej borem i niklem wynosił w tym przypadku  $I_{mw}=1,18$  mg cm<sup>-2</sup> h<sup>-1</sup> (Rys. 98a). Był on zatem znowu znacznie mniejszy w porównaniu do warstwy stopowanej borem o stosunku rozcieńczenia 0,37 (1,70 mg cm<sup>-2</sup> h<sup>-1</sup>), ale tylko nieznacznie mniejszy od wskaźnika otrzymanego dla warstwy laserowo stopowanej wyłącznie borem o stosunku rozcieńczenia 0,54 (1,32 mg cm<sup>-2</sup> h<sup>-1</sup>). Przyczyną zwiększenia tego wskaźnika w porównaniu do warstwy stopowanej borem i niklem przy mocy wiązki 1,43 kW była zapewne mniejsza twardość strefy

przetopionej wskutek większego stosunku rozcieńczenia ( $DR=0,48$ ). Względny ubytek masy próbki stopowanej borem i niklem był znacznie mniejszy w porównaniu do laserowo borowanej próbki o stosunku rozcieńczenia 0,37 i porównywalny z wartością zmierzoną dla próbki laserowo stopowanej wyłącznie borem o stosunku rozcieńczenia 0,54, na co pewien wpływ miał większy ubytek masy podczas etapu docierania (Rys. 96b). Współpracująca ze stopowaną laserowo borem i niklem warstwą przeciwpróbka charakteryzowała się mniejszym względnym ubytkiem masy od przeciwpróbek współpracujących z warstwą laserowo borowaną o stosunku rozcieńczenia 0,37 i 0,54.



Rys. 99. Zużyte powierzchnie stali 316L stopowanej laserowo borem i niklem ( $P=1,56$  kW) o stosunku rozcieńczenia 0,48 i przeciwpróbki (S20S). Mapy rozkładu pierwiastków charakterystycznych dla próbki (a) i przeciwpróbki (b) badane metodą EDS. Dwugodzinny test zużycia ze zmianą przeciwpróbki co 0,5 godziny

Zużyte powierzchnie stali 316L laserowo stopowanej borem i niklem wiązką o mocy 1,56 kW oraz współpracującej z nią przeciwpróbki (S20S) pokazano na rysunku 99 wraz z mapami rozkładu pierwiastków otrzymanymi metodą EDS.

Zaobserwowano podobne mechanizmy zużycia, jak w poprzednich przypadkach. Płytkie rowki na powierzchni stopowanej próbki wskazywały na zużycie ściernie, a niewielkie kraterki świadczyły o występowaniu zużycia adhezyjnego. Najciemniejsze obszary zużytej próbki i przeciwpróbki charakteryzowały się zwiększoną zawartością tlenu (Rys. 99b), a na powierzchni przeciwpróbki widoczne było zwiększone stężenie żelaza (Rys. 99a). Wskazywało to na prawdopodobne zużycie przez utlenianie. Zwiększone stężenie żelaza na przeciwpróbce mogło częściowo być też efektem zużycia adhezyjnego. Równocześnie w obszarach występowania tlenków na próbce stwierdzono mniejszą zawartość żelaza. W obszarach występowania tlenków na powierzchni przeciwpróbki obserwowano również wyraźnie mniejsze stężenie tytanu. Na powierzchni zużytej próbki występowało stosunkowo małe stężenie chromu, którego również nie obserwowano w większej ilości na przeciwpróbce. Mogło to świadczyć o jego zmniejszonej zawartości w strefie przypowierzchniowej stopowanej warstwy.

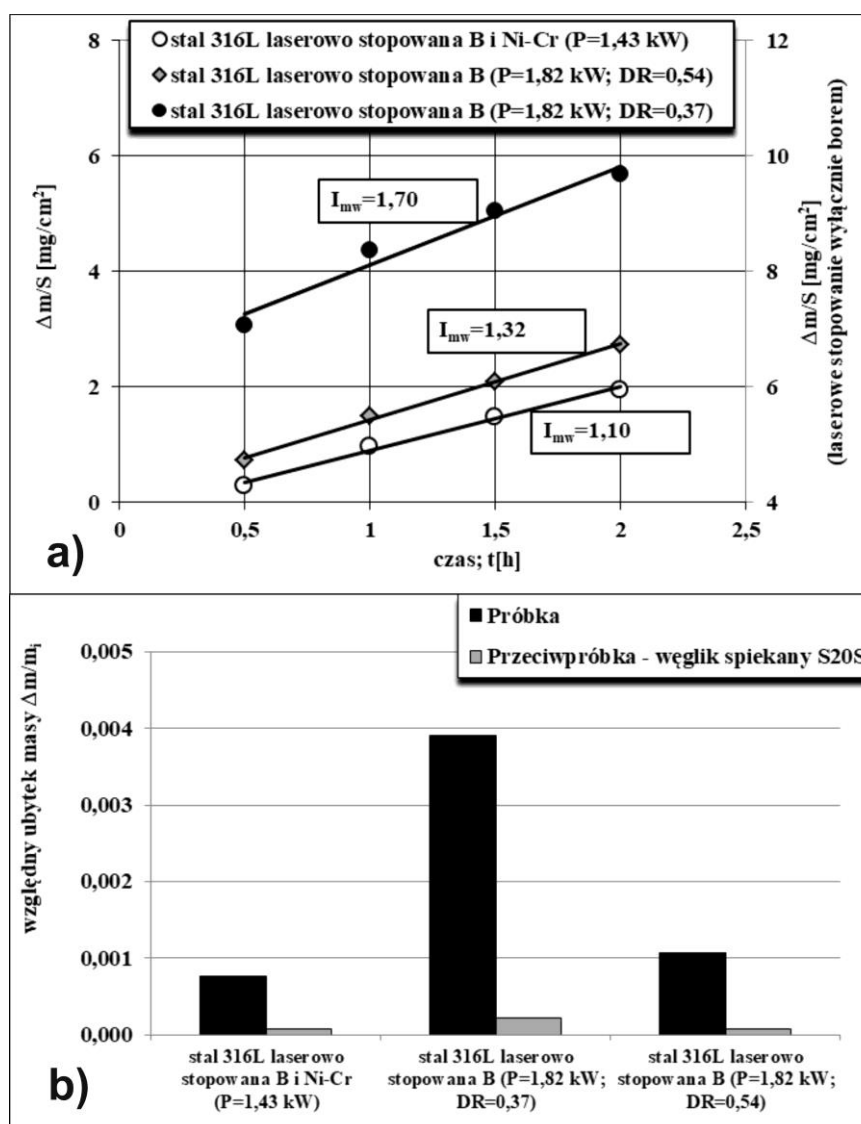
#### 8.4.5 Warstwa stopowana laserowo borem, niklem i chromem

Warstwy laserowo stopowane borem i proszkiem Ni-Cr wytworzono na stali 316L stosując również moc wiązki laserowej  $P=1,43$  kW i  $P=1,56$  kW. Podobnie, jak w poprzednich przypadkach, zmodyfikowany przez dodanie niklu i chromu materiał stopujący skutkowało otrzymaniem warstwy pozbawionej wad (mikropęknięć i porów gazowych) przy mniejszej mocy wiązki laserowej w porównaniu do warstw stopowanych wyłącznie borem. Mniejsza temperatura topnienia niklu ( $1455$  °C) i chromu ( $1857$  °C) w porównaniu do boru ( $2076$  °C) ułatwiała przetopienie materiału stopującego z podłożem (stal 316L). Zaznaczyć należy, że stosunek masowy niklu do chromu w proszku Ni-Cr był na poziomie 4:1, w związku z czym udział niklu był dominujący. Stosunek masowy składników materiału stopującego (boru do Ni-Cr) na poziomie 1:1 powodował, że udział objętościowy boru był nadal dominujący (ok. 78,5%) z uwagi na jego znacznie mniejszą gęstość ( $2,34$  g/cm<sup>3</sup>) w porównaniu z proszkiem niklu ( $8,908$  g/cm<sup>3</sup>), czy chromu ( $7,14$  g/cm<sup>3</sup>).

Testy zużycia stali 316L laserowo stopowanej borem, niklem i chromem prowadzono przez 2 h ze zmianą przeciwpróbki co 0,5 h. Na rysunku 100 pokazano wyniki badań dla próbki stopowanej mocą wiązki  $P=1,43$  kW. Porównano je z wynikami otrzymanymi dla próbek stopowanych laserowo wyłącznie borem o stosunku rozcieńczenia 0,37 i 0,54. Próbka stopowana laserowo borem, niklem i chromem charakteryzowała się w okresie zużycia ustalonego wskaźnikiem intensywności zużycia masowego  $I_{mw}=1,10$  mg cm<sup>-2</sup> h<sup>-1</sup> (Rys. 100a). Wartość ta była znacznie mniejsza w porównaniu do warstwy stopowanej borem o stosunku rozcieńczenia 0,37 ( $1,70$  mg cm<sup>-2</sup> h<sup>-1</sup>), jak również wyraźnie mniejsza od wskaźnika otrzymanego dla warstwy laserowo stopowanej wyłącznie borem o stosunku rozcieńczenia 0,54 ( $1,32$  mg cm<sup>-2</sup> h<sup>-1</sup>). Względny ubytek masy próbki stopowanej borem, niklem i chromem był znacznie mniejszy w



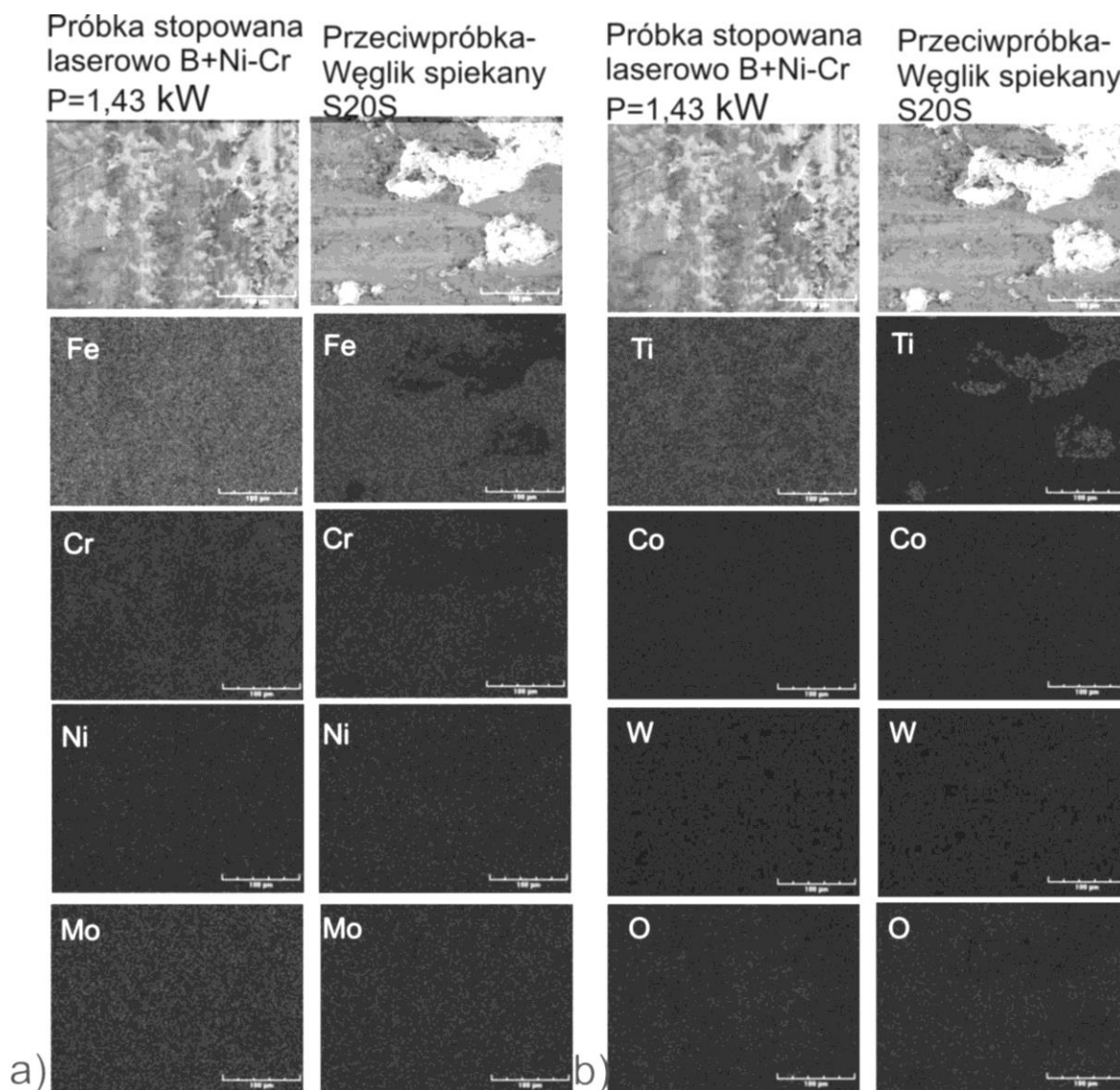
porównaniu do laserowo borowanej próbki o stosunku rozcieńczenia 0,37 i również wyraźnie mniejszy od wartości zmierzonej dla próbki laserowo stopowanej wyłącznie borem o stosunku rozcieńczenia 0,54, na co pewien wpływ miał mniejszy ubytek masy podczas etapu docierania (Rys. 100b). Współpracująca przeciwpróbka z warstwą stopowaną laserowo borem, niklem i chromem charakteryzowała się zbliżonym względnym ubytkiem masy do przeciwpróbki współpracującej z warstwą laserowo borowaną o stosunku rozcieńczenia 0,54.



Rys. 100. Wyniki badań odporności na zużycie przez tarcie warstwy stopowanej laserowo borem, niklem i chromem wiązką o mocy 1,43 kW (stosunek rozcieńczenia  $DR=0,43$ ) w porównaniu do stali stopowanej laserowo wyłącznie borem o stosunku rozcieńczenia 0,37 [94] i 0,54: wyznaczone wskaźniki intensywności zużycia masowego  $I_{mw}$ , (a); względny ubytek masy próbek i przeciwpróbek (b). Dwugodzinny test zużycia ze zmianą przeciwpróbki co 0,5 godziny

Zużyte powierzchnie stali 316L laserowo stopowanej borem, niklem i chromem wiązką o mocy 1,43 kW oraz współpracującej z nią przeciwpróbki (S20S) wraz z mapami rozkładu pierwiastków otrzymanymi metodą EDS pokazano na rysunku

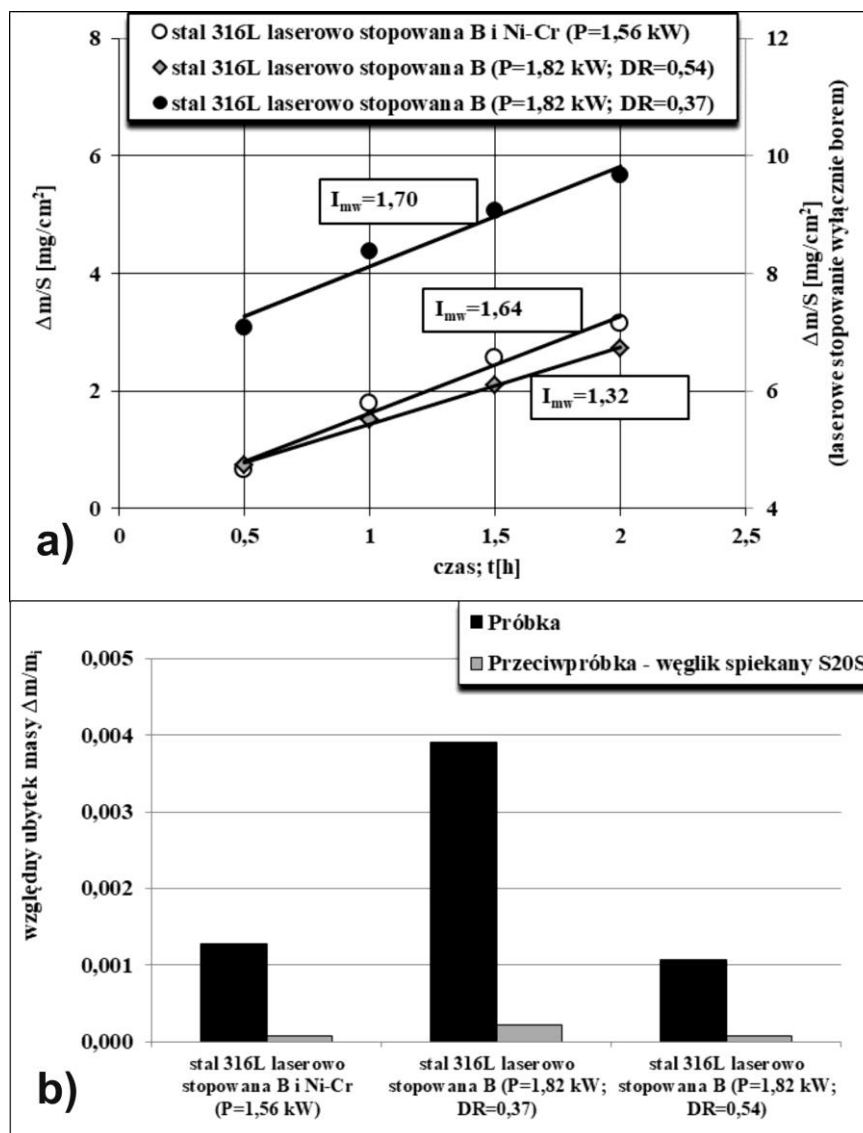
101. Stwierdzono występowanie podobnych mechanizmów zużycia, jak w przypadku próbek stopowanych wyłącznie borem, borem i stopem Stellite-6, czy też borem i niklem.



Rys. 101. Zużyte powierzchnie stali 316L stopowanej laserowo borem, niklem i chromem ( $P=1,43$  kW) o stosunku rozcieńczenia 0,43 i przeciwpróbki (S20S). Mapy rozkładu pierwiastków charakterystycznych dla próbki (a) i przeciwpróbki (b) badane metodą EDS. Dwugodzinny test zużycia ze zmianą przeciwpróbki co 0,5 godziny

Płytke rowki na powierzchni stopowanej próbki były oznaką zużycia ściernego, a niewielkie kratery - zużycia adhezyjnego. Ciemniejsze obszary zużytej próbki i przeciwpróbki (Rys. 101b) charakteryzowały się zwiększoną zawartością tlenu, a na powierzchni przeciwpróbki w obszarach tych odnotowano zwiększone stężenie żelaza. Wskazywało to na duże prawdopodobieństwo zużycia przez utlenianie. Jednocześnie zwiększone stężenie żelaza na przeciwpróbce mogło potwierdzać też zużycie adhezyjne. Z kolei w obszarach występowania tlenków na próbce stwierdzono mniejszą zawartość żelaza. W obszarach występowania tlenków na

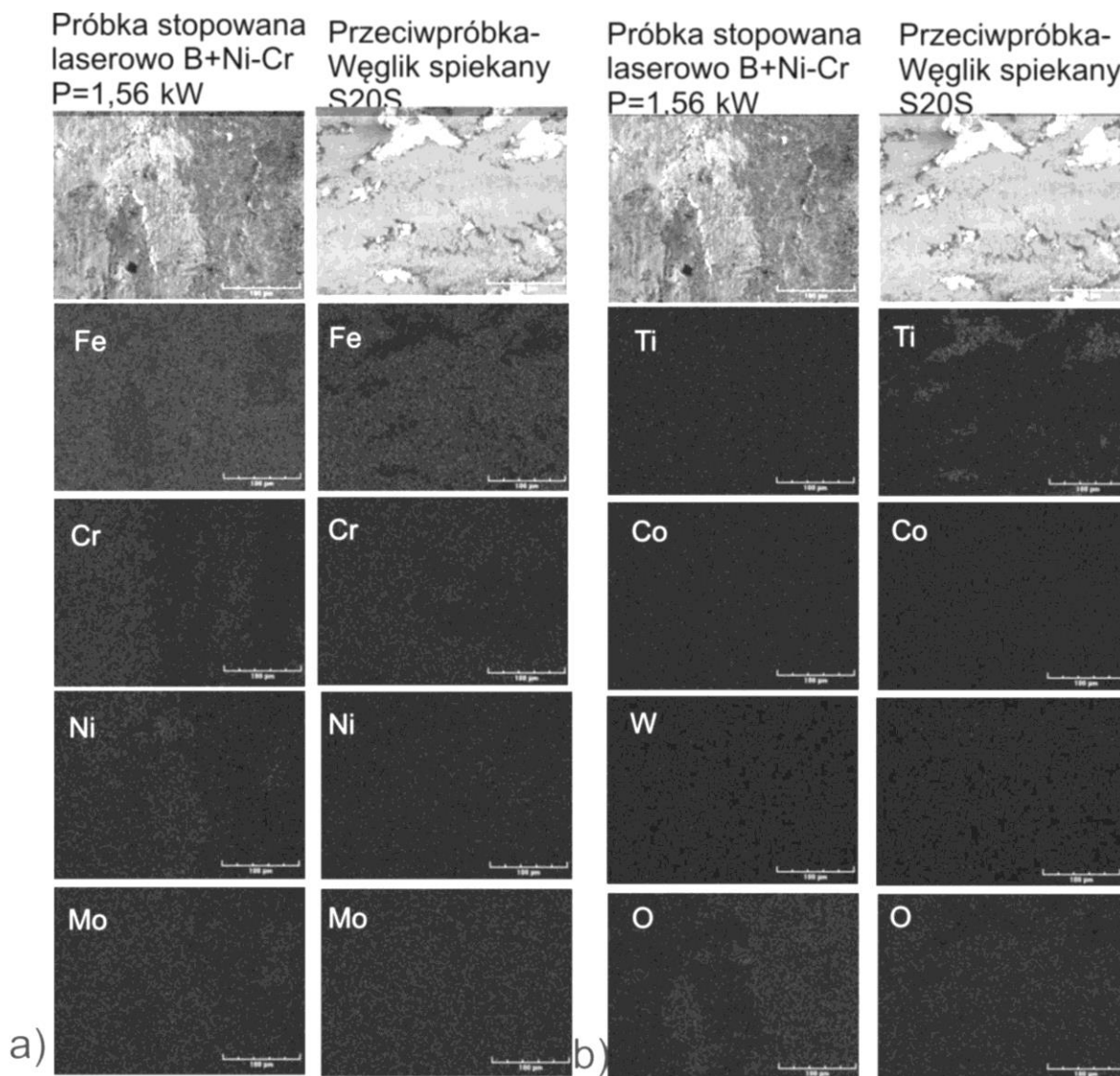
powierzchni przeciwpróbki stężenie wolframu i tytanu było wyraźnie mniejsze. Inaczej, niż w przypadkach stopowania poprzednimi rodzajami materiałów stopujących, na powierzchni zużytej próbki widać było wyraźnie stężenie chromu, który również obserwowano na przeciwpróbce, zapewne w wyniku zachodzącego zużycia przez utlenianie i zużycia adhezyjnego. Prawdopodobnie przyczyną takiego stanu rzeczy było to, że chrom wchodził w skład materiału stopującego.



Rys. 102. Wyniki badań odporności na zużycie przez tarcie warstwy stopowanej laserowo borem, niklem i chromem wiązką o mocy 1,56 kW (stosunek rozcieńczenia  $DR=0,49$ ) w porównaniu do stali stopowanej laserowo wyłącznie borem o stosunku rozcieńczenia 0,37 [94] i 0,54: wyznaczone wskaźniki intensywności zużycia masowego  $I_{mw}$ , (a); względny ubytek masy próbek i przeciwpróbek (b). Dwugodzinny test zużycia ze zmianą przeciwpróbki co 0,5 godziny

Wyniki badań odporności na zużycie w przypadku stopowania wiązką o mocy  $P=1,56$  kW zaprezentowano na rysunku 102. Również i tym razem otrzymane wartości wskaźnika intensywności zużycia masowego i względnego ubytku masy

odniesiono do wyników otrzymanych dla próbek stopowanych laserowo wyłącznie borem o stosunku rozcieńczenia 0,37 i 0,54.



Rys. 103. Zużyte powierzchnie stali 316L stopowanej laserowo borem, niklem i chromem ( $P=1,56$  kW) o stosunku rozcieńczenia 0,49 i przeciwpółki (S20S). Mapy rozkładu pierwiastków charakterystycznych dla próbki (a) i przeciwpółki (b) badane metodą EDS. Dwugodzinny test zużycia ze zmianą przeciwpółki co 0,5 godziny

Wskaźnik  $I_{mw}$  w okresie zużycia ustalonego próbki stopowanej borem, niklem i chromem wynosił w tym przypadku  $1,64 \text{ mg cm}^{-2} \text{ h}^{-1}$  (Rys. 102a). Był on zatem tylko niewiele mniejszy w porównaniu z wskaźnikiem wyznaczonym dla warstwy stopowanej borem o stosunku rozcieńczenia 0,37 ( $1,70 \text{ mg cm}^{-2} \text{ h}^{-1}$ ), za to wyraźnie większy od wszystkich innych wariantów stopowania laserowego materiałem stopującym zawierającym bor i pierwiastki metaliczne, ale tylko nieznacznie mniejszy od wskaźnika otrzymanego dla warstwy laserowo stopowanej wyłącznie borem o stosunku rozcieńczenia 0,54 ( $1,32 \text{ mg cm}^{-2} \text{ h}^{-1}$ ). Jedną z przyczyn zwiększenia tego wskaźnika w porównaniu do warstwy

stopowanej borem, niklem i chromem przy mocy wiązki 1,43 kW mogła być niewątpliwie mniejsza twardość strefy przetopionej wskutek większego stosunku rozcieńczenia ( $DR=0,49$ ). Nie mniej jednak twardość ta była i tak stosunkowo duża w porównaniu z innymi analizowanymi warstwami stopowanymi laserowo. Dokładna analiza przebiegu zużycia (Rys. 102a) pokazała, że prawdopodobnie dłuższy był okres docierania, niż w poprzednich przypadkach. Gdyby uwzględnić do obliczeń okres testu od 1 h do 2 h, wskaźnik  $I_{mw}$  wynosiłby  $1,36 \text{ mg cm}^{-2} \text{ h}^{-1}$  i byłby już bardziej zbliżony do wskaźników wyznaczonych dla pozostałych warstw stopowanych. Względny ubytek masy próbki stopowanej borem, niklem i chromem był znacznie mniejszy w porównaniu do laserowo borowanej próbki o stosunku rozcieńczenia 0,37 i nieco większy od wartości zmierzonej dla próbki laserowo stopowanej wyłącznie borem o stosunku rozcieńczenia 0,54. Niewątpliwie wpływ na to mógł mieć nieco wydłużony etap docierania (Rys. 102b). Współpracująca ze stopowaną laserowo warstwą przeciwpróbka charakteryzowała się względnym ubytkiem masy porównywalnym do przeciwpróbki współpracującej z warstwą laserowo stopowaną wyłącznie borem o stosunku rozcieńczenia 0,54.

Zużyte powierzchnie stali 316L laserowo stopowanej borem, niklem i chromem wiązką o mocy 1,56 kW oraz współpracującej z nią przeciwpróbki (S20S) zaprezentowano na rysunku 103 z uwzględnieniem map rozkładu pierwiastków otrzymanych metodą EDS. Stwierdzono występowanie podobnych mechanizmów zużycia, jak w poprzednich przypadkach., t.zn. zużycie ścierne, zużycie adhezyjne i zużycie przez utlenianie.

#### **8.4.6 Analiza porównawcza odporności na zużycie przez tarcie wytworzonych na stali austenitycznej 316L warstw stopowanych laserowo**

Wyniki badań odporności na zużycie wszystkich warstw stopowanych laserowo wytworzonych na stali austenitycznej 316L zestawiono w tablicy 13 dla testów dwugodzinnych ze zmianą przeciwpróbki co 0,5 h. Pokazano wpływ materiału stopującego, grubości powłoki z materiałem stopującym i mocy wiązki laserowej na wskaźniki intensywności zużycia masowego warstw stopowanych laserowo. Stwierdzono korzystny wpływ materiału stopującego składającego się oprócz boru amorficznego z proszków wybranych pierwiastków metalicznych na odporność na zużycie. Zastosowanie takiego materiału stopującego pozwoliło na istotne zmniejszenie mocy wiązki laserowej przy zachowaniu mikrostruktury warstwy bez wad w postaci pęknięć, czy porów gazowych. Jednocześnie, warstwy stopowane borem i pierwiastkami metalicznymi (stopem Stellite-6, Ni, czy Ni-Cr) charakteryzowały się zazwyczaj mniejszymi wskaźnikami intensywności zużycia masowego  $I_{mw}$  w porównaniu do warstw stopowanych wyłącznie borem.

W przypadku stopowania wyłącznie borem okazało się, że zastosowanie większego stosunku rozcieńczenia ( $DR=0,54$ ) skutkowało poprawą odporności na zużycie przez tarcie (zmniejszeniem wskaźnika  $I_{mw}$ ), pomimo mniejszej twardości strefy przetopionej w porównaniu do warstwy o stosunku rozcieńczenia 0,37.

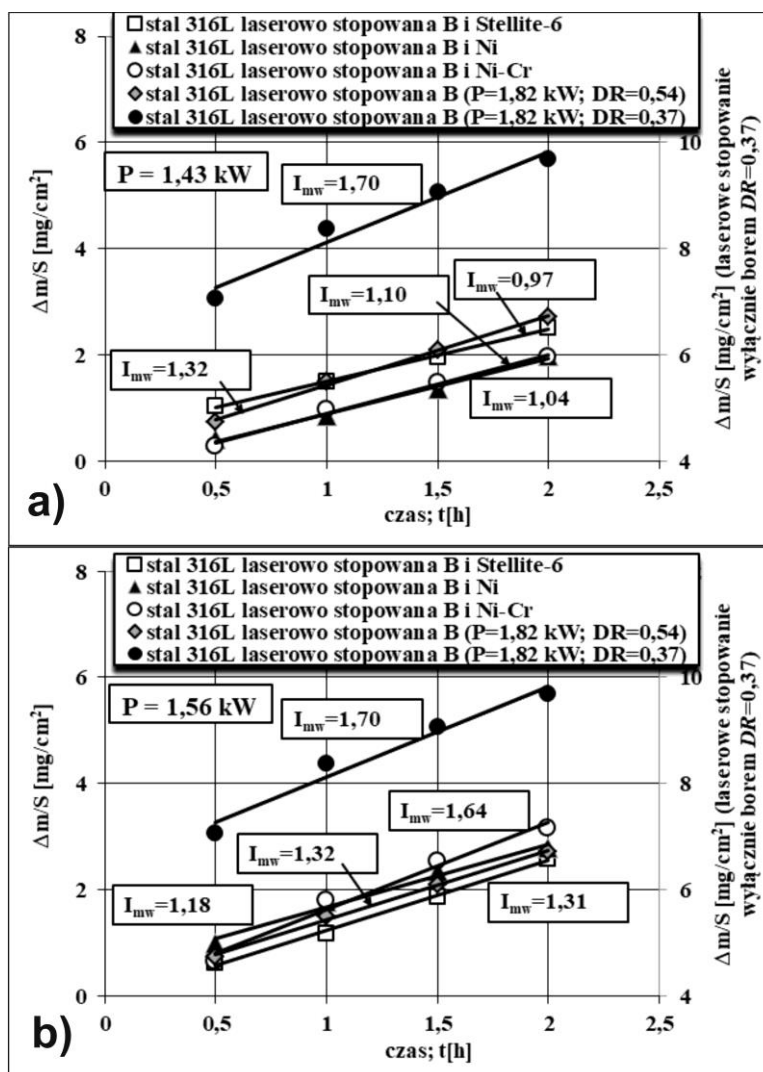
Przyczyną mógł być stan (topografia) powierzchni. Proces zużycia warstwy laserowo borowanej o mniejszym stosunku rozcieńczenia charakteryzował się intensywnym docieraniem, podczas którego nastąpił duży ubytek masy próbki. To mogło świadczyć o gorszej chropowatości powierzchni.

Tablica 13. Wpływ materiału stopującego, grubości powłoki z materiałem stopującym i mocy wiązki laserowej na wskaźniki intensywności zużycia masowego warstw stopowanych laserowo wytworzonych na stali 316L dla testu dwugodzinnego ze zmianą przeciwpróbki co 0,5 h

Materiał stopujący	Grubość powłoki z materiałem stopującym $t_c$ [ $\mu\text{m}$ ]	Moc wiązki laserowej $P$ [kW]	Średnia głębokość strefy przetopionej $d_{MZ}$ [ $\mu\text{m}$ ]	Stosunek rozcieńczenia DR	Wskaźnik intensywności zużycia masowego $I_{mw}$ [ $\text{mg}/(\text{cm}^2 \cdot \text{h})$ ]
B + alkohol poliwinylowy	230	1,82	365	0,37	1,70
	200	1,82	432	0,54	1,32
B + CaF <sub>2</sub> (9:1) + alkohol poliwinylowy	200	1,82	461	0,56	1,35
B+Stellite-6 (1:1) + alkohol poliwinylowy	200	1,43	338	0,41	0,97
	200	1,56	384	0,48	1,31
B+Ni (1:1) + alkohol poliwinylowy	200	1,43	345	0,42	1,04
	200	1,56	383	0,48	1,18
B+NiCr (1:1) (Ni:Cr=4:1) + alkohol poliwinylowy	200	1,43	352	0,43	1,10
	200	1,56	395	0,49	1,64

Zastosowanie oprócz boru dodatkowego materiału stopującego w postaci fluorku wapnia (CaF<sub>2</sub>) pozwoliło uzyskać wskaźnik intensywności zużycia wyraźnie mniejszy w porównaniu ze znacznie twardszą warstwą stopowaną wyłącznie

borem o stosunku rozcieńczenia 0,37 i porównywalny z warstwą borowaną laserowo o podobnym stosunku rozcieńczenia ( $DR=0,54$ ) i zbliżonej twardości. Choć rozsmarowane cząstki  $CaF_2$  obserwowano na powierzchni zużytej próbki, wytworzony tribofilm był jednak zbyt fragmentaryczny, żeby w istotny sposób poprawić odporność na zużycie. W przyszłości należałoby zastosować materiał stopujący składający się z boru, pierwiastka metalicznego (np. niklu) i  $CaF_2$ . Umożliwiłoby to zastosowanie do stopowania wiązki o mniejszej mocy, co mogłoby skutkować większą ilością cząstek fluorku wapnia w strefie przetopionej.



Rys. 104. Wyniki badań odporności na zużycie przez tarcie warstw stopowanych laserowo borem i wybranymi pierwiastkami metalicznymi o mocy 1,43 kW (a) i 1,56 kW (b) w porównaniu do stali stopowanej laserowo wyłącznie borem o stosunku rozcieńczenia 0,37 [94] i 0,54 wraz z wyznaczonymi wskaźnikami intensywności zużycia masowego  $I_{mw}$

Wyniki badań ubytku masy na jednostkę powierzchni w funkcji czasu testu zużycia dla wszystkich warstw stopowanych laserowo borem i wybranymi pierwiastkami metalicznymi porównano z wynikami dla warstw stopowanych wyłącznie borem na rysunku 104. Zdecydowanie korzystniej pod względem odporności na zużycie przez tarcie zaprezentowały się warstwy stopowane wiązką



o mniejszej mocy (1,43 kW), o czym świadczą wyraźnie mniejsze wskaźniki intensywności zużycia masowego (Rys. 104a). Największą odporność na zużycie miały w kolejności warstwy: stopowana borem i stopem Stellite-6 ( $I_{mw}= 0,97 \text{ mg cm}^{-2} \text{ h}^{-1}$ ), stopowana borem i niklem ( $I_{mw}=1,04 \text{ mg cm}^{-2} \text{ h}^{-1}$ ) oraz stopowana borem, niklem i chromem ( $I_{mw}=1,10 \text{ mg cm}^{-2} \text{ h}^{-1}$ ). Przy zastosowaniu większej mocy wiązki laserowej podczas stopowania (1,56 kW), najbardziej odporne na zużycie były warstwy w kolejności: stopowana borem i niklem ( $I_{mw}= 1,18 \text{ mg cm}^{-2} \text{ h}^{-1}$ ), stopowana borem i stopem Stellite-6 ( $I_{mw}=1,31 \text{ mg cm}^{-2} \text{ h}^{-1}$ ) oraz stopowana borem, niklem i chromem ( $I_{mw}=1,64 \text{ mg cm}^{-2} \text{ h}^{-1}$ ).

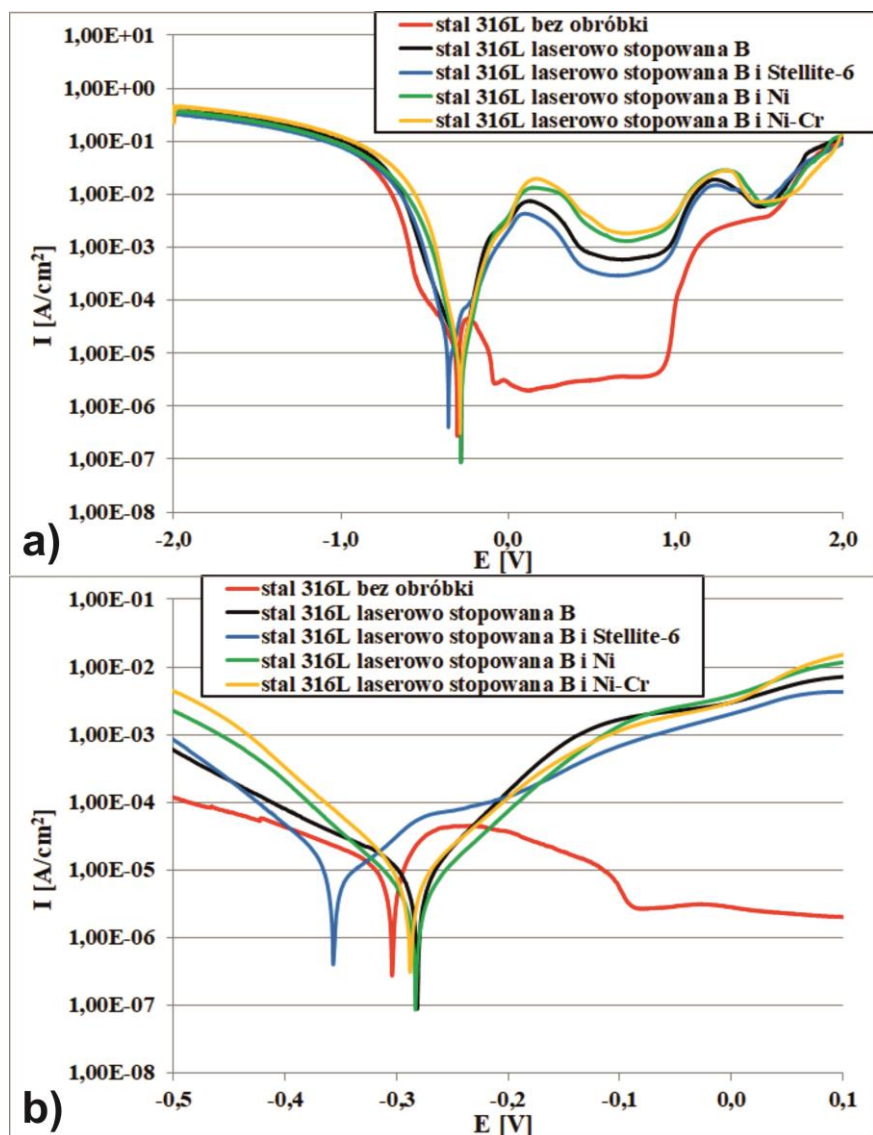
Biorąc pod uwagę otrzymane wyniki odporności warstw stopowanych na zużycie, do badań odporności korozyjnej przeznaczono warstwy stopowane borem i pierwiastkami metalicznymi wiązką o mniejszej mocy ( $P=1,43 \text{ kW}$ ), czyli te, które charakteryzowały się mniejszymi wskaźnikami intensywności zużycia. Spośród warstw stopowanych wyłącznie borem wybrano do tych badań warstwę otrzymaną przy większym stosunku rozcieńczenia ( $DR=0,54$ ).

### 8.5. Odporność na korozję warstw stopowanych laserowo wytworzonych na stali austenitycznej 316L

Badania odporności korozyjnej były przeprowadzone przy pomocy potencjostatu-galwanostatu ATLAS 0531 EU&IA firmy Atlas Solich na próbkach płaskich stopowanych laserowo wiązką o mocy 1,43 kW w przypadku stosowania materiałów stopujących zawierających bor i wybrane pierwiastki metaliczne (Stellite-6, Ni, Ni-Cr) oraz wiązką o mocy 1,82 kW w przypadku stosowania wyłącznie boru jako materiału stopującego. Wyniki badań dla warstw stopowanych porównano z wynikami otrzymanymi dla nieobrobionej stali 316L. Badania przeprowadzono w temperaturze 22 °C (295 K) w dwóch ośrodkach korozyjnych: 3,5% wodny roztwór NaCl i 1M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Zakres potencjałów wynosił od -2 do 2 V, z szybkością zmiany potencjału 0,5 mV/s.

Wyniki badań w ośrodku korozyjnym 1M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> przedstawiono na rysunku 105 i w tablicy 14. Spodziewano się, że jednofazowa struktura austenityczna stali 316L zdecyduje o jej największej odporności na korozję, natomiast kompozytowe warstwy borkowe wytworzone metodą stopowania laserowego będą miały nieznacznie gorszą odporność korozyjną z uwagi na ich wielofazową mikrostrukturę. Najmniejszą odpornością korozyjną charakteryzowała się bez wątpienia warstwa stopowana laserowo borem i stopem Stellite-6, ponieważ potencjał korozyjny dla tej próbki był najbardziej ujemny ( $E_{corr}=-356,88 \text{ mV}$ ), a jednocześnie gęstość prądu korozyjnego była największa ( $I_{corr}=15,6 \cdot 10^{-6} \text{ A/cm}^2$ ), który wskazywał, że dla tego materiału nastąpiło roztwarzanie największej ilości jonów materiału do elektrolitu. Okazało się, że pozostałe warstwy stopowane laserowo wykazały bardzo podobny potencjał korozyjny (w przedziale od -286,89 mV do -279,59 mV), co przy również niewielkiej różnicy w gęstości prądu korozyjnego (od  $4,5 \cdot 10^{-6}$  do  $9 \cdot 10^{-6} \text{ A/cm}^2$ ) świadczyło, że ich odporność korozyjna

była porównywalna. Stal 316L nie poddana żadnej obróbce charakteryzowała się nieco bardziej ujemnym potencjałem korozyjnym (-304,11 mV) i nieco większą gęstością prądu korozyjnego ( $10,1 \cdot 10^{-6}$  A/cm<sup>2</sup>) w porównaniu do warstw stopowanych laserowo borem, borem i niklem, czy borem, niklem i chromem.



Rys. 105. Krzywe polaryzacji otrzymane w ośrodku korozyjnym 1M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> metodą potencjodynamiczną dla warstw stopowanych laserowo borem i wybranymi pierwiastkami metalicznymi wytworzonych na stali 316L wiązką o mocy 1,43 kW w porównaniu do stali stopowanej laserowo wyłącznie borem o stosunku rozcieńczenia 0,54 i stali 316L bez obróbki. Zakres potencjałów od -2 do 2 V, szybkość zmiany potencjału 0,5 mV/s. Całe krzywe polaryzacji (a) oraz powiększenie obszaru, w którym wyznaczono potencjał korozyjny i gęstość prądu korozyjnego (b)

Widoczne były jednak istotne różnice w przebiegu krzywych polaryzacji. Dla stali 316L niepoddanej stopowaniu obszar aktywnego roztwarzania jest znacznie mniejszy w porównaniu do stopowanych laserowo próbek, co wskazuje na lepszą odporność korozyjną. Jednocześnie obszar pierwotnej pasywacji dla nieobrobionej stali 316L jest ok. dwukrotnie szerszy (w rozumieniu zakresu potencjałów) w porównaniu do wszystkich stopowanych laserowo próbek. Ważne jest również to,

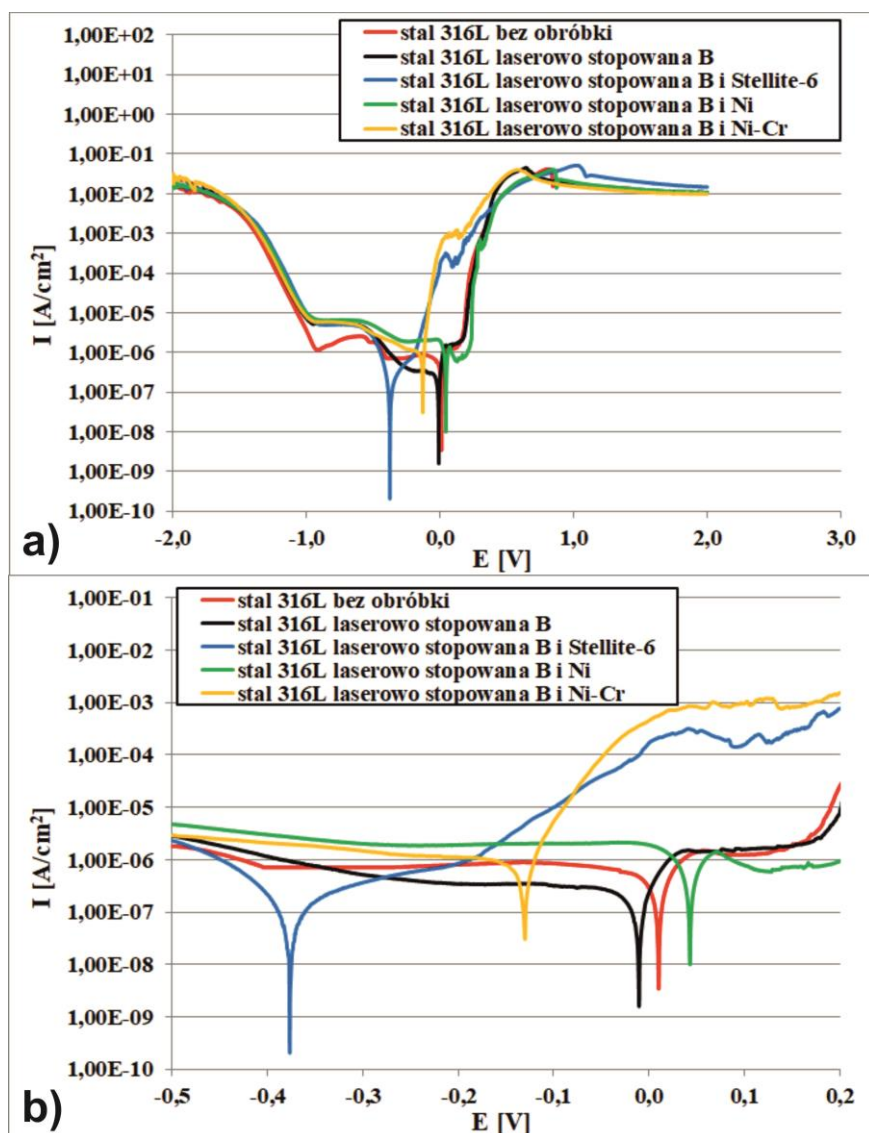
że dla nieobrobionego laserowo materiału obszar pasywacji występuje przy bardzo małej gęstości prądu ( $2,5 \cdot 10^{-6}$  A/cm<sup>2</sup>) w porównaniu do wszystkich stopowanych laserowo próbek (gęstość prądu od ok.  $3 \cdot 10^{-4}$  A/cm<sup>2</sup> dla warstwy stopowanej borem i stopem Stellite-6 aż do  $2 \cdot 10^{-3}$  A/cm<sup>2</sup> dla warstwy stopowanej borem, niklem i chromem). Potwierdza to bardzo dobrą odporność korozyjną stali 316L w środowisku 1-molowego kwasu siarkowego. Dla wszystkich wytworzonych warstw stopowanych laserowo można stwierdzić, że wąski obszar pasywacji jest związany z odpornością borków na utlenianie. Po analizie powierzchni próbek po testach korozyjnych można było stwierdzić, że dla wszystkich warstw stopowanych laserowo widoczne były wyraźne wżery, natomiast dla nieobrobionej stali 316L powierzchnia po teście korozyjnym bardziej wskazywała na korozję równomierną.

Podsumowując, w 1M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> najlepszą odpornością na korozję, zgodnie z przewidywaniami, charakteryzowała się stal austenityczna 316L bez obróbki, a niewiele gorszą odporność korozyjną posiadały warstwy stopowane laserowo borem, borem i niklem oraz borem, niklem i chromem. Zdecydowanie najgorszą odporność na korozję wykazała warstwa stopowana laserowo borem i stopem Stellite-6.

Tablica 14. Potencjał korozyjny  $E_{corr}$  i gęstość prądu korozyjnego  $I_{corr}$  warstw stopowanych laserowo wytworzonych na stali 316L w porównaniu do stali 316L bez obróbki na podstawie krzywych polaryzacji w ośrodku 1M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

Rodzaj obróbki	$E_{corr}$ [mV]	$I_{corr}$ [A/cm <sup>2</sup> ]
Stal 316L bez obróbki	-304,11	$10,1 \cdot 10^{-6}$
Stal 316L laserowo stopowana B ( $DR=0,54$ )	-279,59	$9 \cdot 10^{-6}$
Stal 316L laserowo stopowana B i Stellite-6	-356,88	$15 \cdot 10^{-6}$
Stal 316L laserowo stopowana B i Ni	-283,35	$4,5 \cdot 10^{-6}$
Stal 316L laserowo stopowana B i Ni-Cr	-286,89	$7,4 \cdot 10^{-6}$

Wyniki badań w 3,5% roztworze wodnym NaCl przedstawiono na rysunku 106 i w tablicy 15. Niewątpliwie najmniejszą odpornością korozyjną charakteryzowała się stal 316L stopowana laserowo borem i stopem Stellite-6. Jej potencjał korozyjny był najbardziej ujemny ( $E_{corr}=-371,19$  mV), a obszar aktywnego roztwarzania najszerszy, choć jednocześnie gęstość prądu korozyjnego była dość mała ( $I_{corr}=64,6 \cdot 10^{-8}$  A/cm<sup>2</sup>). Próbką po laserowym stopowaniu borem, niklem i chromem miała drugą co do wielkości wartość potencjału korozyjnego (-132,84 mV) i największą wartość gęstości prądu korozyjnego ( $22,5 \cdot 10^{-7}$  A/cm<sup>2</sup>), co wskazywało na roztwarzanie największej ilości jonów materiału do elektrolitu przy znacznie węższym obszarze aktywnego roztwarzania. Zdecydowanie największą odporność korozyjną w 3,5% NaCl wykazywały próbki laserowo stopowane wyłącznie borem, borem i niklem oraz nieobrobiona stal 316L.



Rys. 106. Krzywe polaryzacji otrzymane w 3,5% roztworze NaCl metodą potencjodynamiczną dla warstw stopowanych laserowo borem i wybranymi pierwiastkami metalicznymi wytworzonych na stali 316L wiązką o mocy 1,43 kW w porównaniu do stali stopowanej laserowo wyłącznie borem o stosunku rozcieńczenia 0,54 i stali 316L bez obróbki. Zakres potencjałów od -2 do 2 V, szybkość zmiany potencjału 0,5 mV/s. Całe krzywe polaryzacji (a) oraz powiększenie obszaru, w którym wyznaczono potencjał korozyjny i gęstość prądu korozyjnego (b)

Stal 316L stopowana borem i niklem wykazała najbardziej dodatni potencjał korozyjny ( $E_{corr}=43,32$  mV) i jednocześnie drugą w kolejności wartość gęstości prądu korozyjnego ( $I_{corr}=99,7 \cdot 10^{-8}$  A/cm<sup>2</sup>). Stal 316L bez obróbki miała również dodatni potencjał korozyjny ( $E_{corr}=9,87$  mV) i najmniejszą gęstość prądu korozyjnego ( $I_{corr}=52,2 \cdot 10^{-8}$  A/cm<sup>2</sup>). Próbkę ze stopowanej laserowo wyłącznie borem stali 316L charakteryzowała się co prawda ujemnym potencjałem korozyjnym ( $E_{corr}=-10,97$  mV), ale za to bardzo małą gęstością prądu korozyjnego ( $I_{corr}=63,8 \cdot 10^{-8}$  A/cm<sup>2</sup>). Dla tych trzech ostatnich przypadków stwierdzono porównywalny obszar aktywnego roztwarzania i podobną gęstość prądu w obszarze pierwotnej pasywacji. Po analizie powierzchni próbek po testach

korozyjnych można stwierdzić, że dla wszystkich warstw stopowanych laserowo widoczne są wyraźne wżery, w szczególności dla stopowanych borem i stopem Stellite-6 widoczna była brunatna barwa wżerów.

Podsumowując, w 3,5% roztworze wodnym NaCl najlepszą odpornością na korozję charakteryzowały się: stal austenityczna 316L bez obróbki oraz warstwy stopowane laserowo wyłącznie borem oraz borem i niklem. Zdecydowanie najgorszą odporność na korozję wykazała warstwa stopowana laserowo borem i stopem Stellite-6.

Biorąc pod uwagę potencjodynamiczne testy odporności korozyjnej w obu badanych ośrodkach (1M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> i 3,5% NaCl) największą odpornością na korozję charakteryzowały się: nieobrobiona stal austenityczna 316L (co było do przewidzenia), ale także warstwy stopowane laserowo borem i niklem oraz wyłącznie borem. Z punktu widzenia badań mikrostruktury, mikrotwardości, odporności na zużycie przez tarcie i odporności na korozję za najlepszą z warstw stopowanych laserowo należy uznać warstwę stopowaną borem i niklem.

Tablica 15. Potencjał korozyjny  $E_{corr}$  i gęstość prądu korozyjnego  $I_{corr}$  warstw stopowanych laserowo wytworzonych na stali 316L w porównaniu do stali 316L bez obróbki na podstawie krzywych polaryzacji w 3,5% roztworze NaCl

Rodzaj obróbki	$E_{corr}$ [mV]	$I_{corr}$ [A/cm <sup>2</sup> ]
Stal 316L bez obróbki	9,87	$52,2 \cdot 10^{-8}$
Stal 316L laserowo stopowana B ( $DR=0,54$ )	-10,97	$63,8 \cdot 10^{-8}$
Stal 316L laserowo stopowana B i Stellite-6	-371,19	$64,6 \cdot 10^{-8}$
Stal 316L laserowo stopowana B i Ni	43,32	$99,7 \cdot 10^{-8}$
Stal 316L laserowo stopowana B i Ni-Cr	-132,84	$22,5 \cdot 10^{-7}$

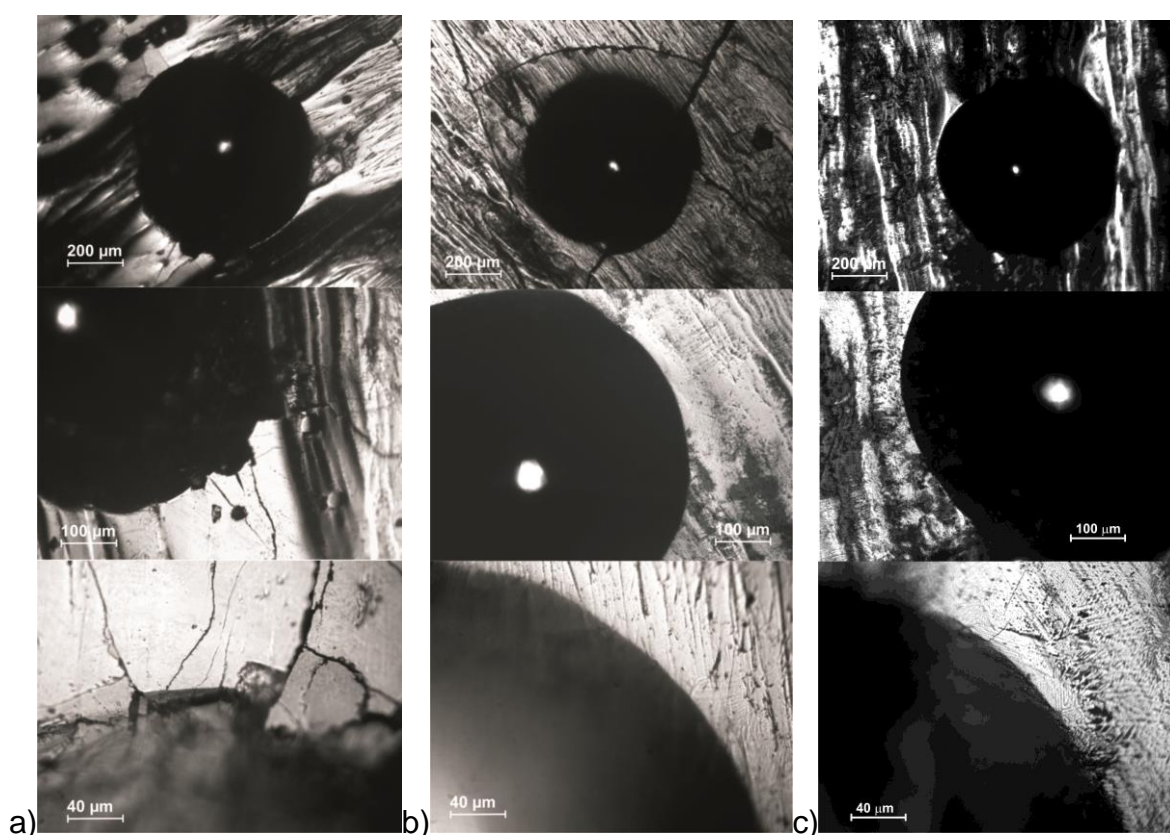
## 8.6 Kohezja warstw stopowanych laserowo wytworzonych na stali austenitycznej 316L

Ocenę kohezji wytworzonych na stali 316L warstw stopowanych laserowo wyłącznie borem oraz borem i wybranymi pierwiastkami metalicznymi zrealizowano przy pomocy badania twardości metodą Rockwella w skali C, a więc testu powszechnie stosowanego w badaniach adhezji powłok. Pomiar przeprowadzono na powierzchni warstw stopowanych obserwując na mikroskopie świetlnym otrzymane odciski i występujące wokół nich defekty.

Najpierw badaniu poddano próbki laserowo borowane (stopowane wyłącznie borem) wytworzone przy zastosowaniu mocy 1,43 kW ( $DR=0,35$ ), 1,56kW ( $DR=0,36$ ) i 1,82 kW ( $DR=0,37$ ). Otrzymane odciski zaprezentowano na rysunku 107 przy różnych powiększeniach. Zaobserwowano występowanie promieniowych pęknięć wokół odcisków otrzymanych na powierzchni warstwy stopowanej mocą wiązki 1,43 kW (Rys. 107a) oraz nieliczne odpryski warstwy przy krawędzi odcisku, co wskazywało na dopuszczalną kohezję zgodną ze wzorcem HF3. Na



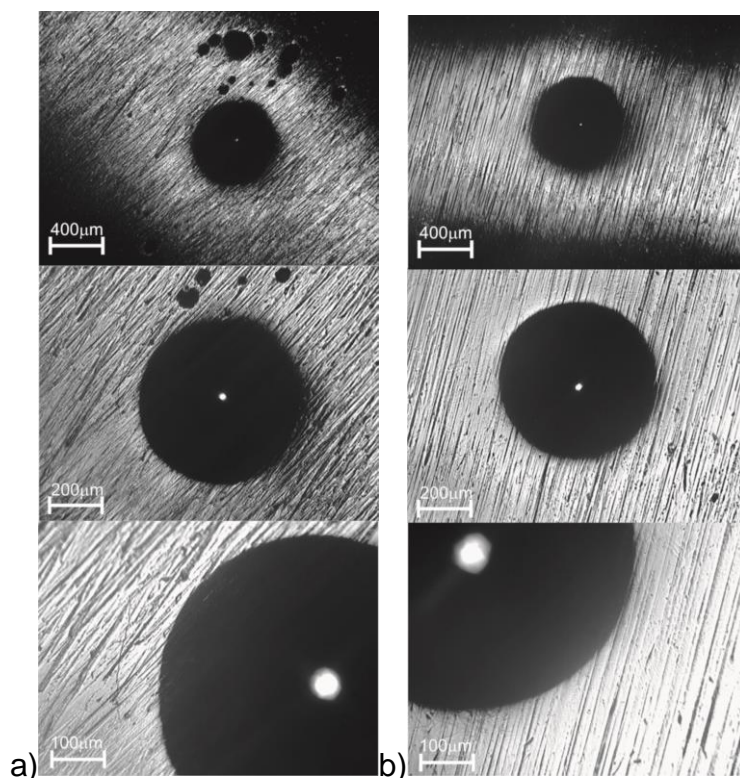
rysunku 107b pokazano odcisk na powierzchni warstwy stopowanej wiązką o mocy 1,56 kW, wokół którego również występowały nieliczne promieniowe pęknięcia, lecz nie stwierdzono odprysków, czy złuszczeń warstwy przy jego krawędzi. W niektórych przypadkach stwierdzono jednak występowanie pęknięć obwodowych wokół odcisku, co spowodowało, że kohezja warstwy odpowiadała również wzorcowi HF3. Próbka stopowana wiązką o największej mocy (1,82 kW) charakteryzowała się najlepszą kohezją (Rys. 107c). Zaobserwowano występowanie tylko nielicznych pęknięć promieniowych bez pęknięć obwodowych, czy odprysków warstwy na krawędzi odcisku [94]. Nieco gorsza, acz dopuszczalna kohezja warstw borowanych laserowo wiązką o mniejszej mocy (1,43 i 1,56 kW) mogła wynikać z wad obserwowanych w mikrostrukturze (pęknięcia i pory gazowe) przy stosunku rozcieńczenia mniejszym, niż 0,37.



Rys. 107. Obrazy powierzchni warstw borowanych laserowo z odciskami otrzymanymi metodą Rockwella w skali C: warstwa borowana laserowo wiązką o mocy 1,43 kW – wzorzec HF3 (a); warstwa borowana laserowo wiązką o mocy 1,56 kW – wzorzec HF3 (b); warstwa borowana laserowo wiązką o mocy 1,82 kW [94] – wzorzec HF1

Obrazy powierzchni warstw stopowanych laserowo borem i stopem Stellite-6 z odciskami otrzymanymi metodą Rockwella w skali C zaprezentowano na rysunku 108. Nie stwierdzono występowania pęknięć promieniowych, obwodowych, czy odprysków przy krawędzi otrzymanych odcisków zarówno na powierzchni warstwy stopowanej wiązką o mocy 1,43 kW (Rys. 108a), jak i w przypadku stosowania wiązki o mocy 1,56 kW (Rys. 108b). Ewidentnie można było przyporządkować zatem wzorzec kohezji HF1 dla obu wytworzonych warstw. Przyczyną bardzo

dobrej kohezji była bez wątpienia dobra jakość mikrostruktury obu warstw stopowanych (brak pęknięć i porów gazowych) o wyraźnie większym stosunku rozcieńczenia (odpowiednio: 0,41 i 0,48) w porównaniu do warstw stopowanych wyłącznie borem poddanych badaniom kohezji.

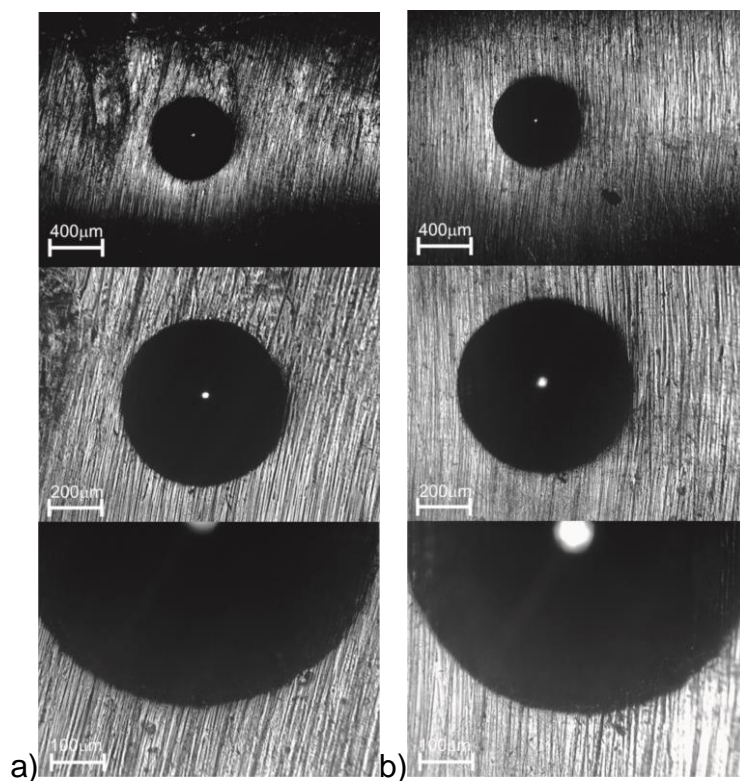


Rys. 108. Obrazy powierzchni warstw stopowanych laserowo borem i stopem Stellite-6 z odciskami otrzymanymi metodą Rockwella w skali C: warstwa stopowana laserowo wiązką o mocy 1,43 kW – wzorzec HF1 (a); warstwa stopowana laserowo wiązką o mocy 1,56 kW – wzorzec HF1 (b)

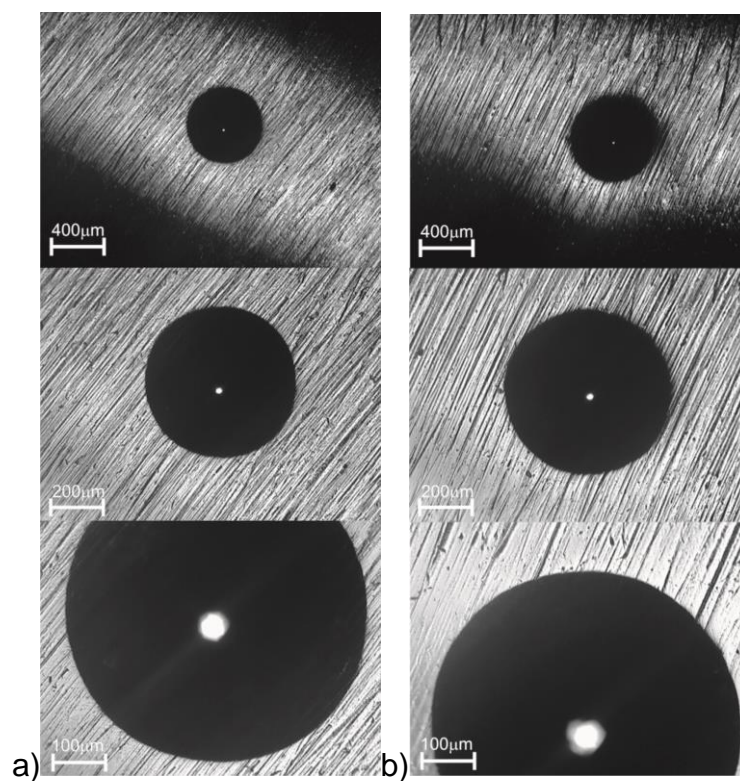
Dobra jakość pozbawionej wad mikrostruktury warstw stopowanych laserowo borem i niklem oraz borem i chromem, niezależnie od stosowanej mocy wiązki laserowej (1,43 lub 1,56 kW), była przyczyną otrzymania na powierzchniach tych warstw obrazów odcisków odpowiadających również wzorcowi HF1 (Rys. 109 i 110). Wokół odcisków nie odnotowano żadnych wad (pęknięć promieniowych, obwodowych, odprysków, złuszczeń, czy rozwarstwień). We wszystkich tych przypadkach stosunek rozcieńczenia był również dość duży (od 0,42 do 0,49) w porównaniu do warstw stopowanych wyłącznie borem poddanych badaniom kohezji.

Na podstawie przeprowadzonych testów stwierdzono, że wszystkie wytworzone na stali warstwy stopowane laserowo o stosunku rozcieńczenia równym co najmniej 0,37 charakteryzowały się idealną kohezją odpowiadającą wzorcowi HF1, przy czym w przypadku warstw stopowanych borem i wybranymi pierwiastkami metalicznymi osiągnęto to stosując wiązkę o mocy niewystarczającej do otrzymania warstw stopowanych tylko borem o dobrej jakości (1,43 i 1,56 kW).





Rys. 109. Obrazy powierzchni warstw stopowanych laserowo borem i niklem z odciskami otrzymanymi metodą Rockwella w skali C: warstwa stopowana laserowo wiązką o mocy 1,43 kW – wzorzec HF1 (a); warstwa stopowana laserowo wiązką o mocy 1,56 kW – wzorzec HF1 (b)



Rys. 110. Obrazy powierzchni warstw stopowanych laserowo borem, niklem i chromem z odciskami otrzymanymi metodą Rockwella w skali C: warstwa stopowana laserowo wiązką o mocy 1,43 kW – wzorzec HF1 (a); warstwa stopowana laserowo wiązką o mocy 1,56 kW – wzorzec HF1 (b)

## 9. PODSUMOWANIE I WNIOSKI

**Przeprowadzone badania potwierdziły tezy pracy.** W wyniku doboru odpowiednich parametrów procesów stopowania laserowego stali 316L ze znacznym udziałem boru w materiale stopującym otrzymano następujące efekty takiej obróbki:

- Warstwy powierzchniowe wytworzone w wyniku laserowego stopowania stali 316L zarówno wyłącznie borem, jak i borem i zastosowanymi pierwiastkami metalicznymi, charakteryzowały się mikrostrukturą o akceptowalnej jakości, t.j. pozbawioną defektów typowych dla obróbki laserowej (pęknięcia, pory gazowe),
- Wszystkie wytworzone warstwy stopowane laserowo znacznie zwiększyły odporność stali 316L na zużycie przez tarcie,
- Jednocześnie, pomimo struktury wielofazowej występującej w warstwach stopowanych laserowo (twarde fazy ceramiczne – borki żelaza, niklu i chromu – w osnowie austenitycznej), odporność na korozję nie odbiegała zbyt od odporności stali 316L bez obróbki.

**Wnioski szczegółowe są następujące:**

- Wytworzone warstwy miały charakter kompozytowy – w strefie przetopionej stwierdzono występowanie twardych faz ceramicznych ( $\text{Fe}_2\text{B}$ ,  $\text{Cr}_2\text{B}$ ,  $\text{Ni}_2\text{B}$ ) w osnowie austenitycznej,
- Stwierdzono brak widocznych efektów obróbki laserowej w strefie wpływu ciepła,
- Jakość otrzymanej mikrostruktury zależała od stosunku rozcieńczenia ( $DR$ ) – otrzymanie warstwy bez defektów (pęcherze gazowe, mikropęknięcia) wymagała stosowania stosunku rozcieńczenia co najmniej 0,37,
- Zastosowanie jako materiału stopującego mieszanin proszków boru i wybranych pierwiastków metalicznych umożliwiło zmniejszenie mocy wiązki laserowej potrzebnej do wytworzenia warstwy o akceptowalnej jakości,
- Otrzymano równomierną grubość warstw w efekcie zastosowania stopnia zachodzenia ścieżek laserowych na poziomie 86%,
- Grubość wytworzonych warstw mieściła się w zakresie od 308 do 432  $\mu\text{m}$ , zależnie od stosowanej mocy wiązki laserowej, grubości i rodzaju materiału stopującego. Grubość stopowanych warstw była znacznie większa, niż grubość warstw powierzchniowych otrzymywanych metodami dyfuzyjnymi,

- Otrzymano znaczne zwiększenie twardości w strefie przetopionej, twardość ta była kilkukrotnie większa od twardości stali 316 L bez obróbki,
- Wszystkie warstwy stopowane laserowo charakteryzowały się znacznie większą odpornością na zużycie przez tarcie w porównaniu do stali 316L bez obróbki, a ich odporność na korozję nie odbiegała zbytnio od odporności stali 316L,
- Nie zaobserwowano zwiększenia odporności na zużycie próbki stopowanej laserowo borem i fluorkiem wapnia w porównaniu do próbki stopowanej wyłącznie borem o podobnym stosunku rozcieńczenia. Prawdopodobnie duża ilość cząstek  $\text{CaF}_2$  ulegała całkowitemu przetopieniu i rozpuszczeniu w ciekłym stopie. Być może rozwiązaniem byłoby na stopowanie laserowe borem, niklem i fluorkiem wapnia, które mogłoby być przeprowadzone przy mocy wiązki mniejszej od 1,82 kW,
- Warstwy stopowane laserowo wykazały bardzo dobrą kohezję, zwłaszcza przy stosunku rozcieńczenia co najmniej równym 0,37,
- Z punktu widzenia użytecznego największe znaczenie przypisano warstwie stopowanej laserowo borem i niklem, która przy bardzo dużej odporności na zużycie przez tarcie charakteryzowała się najlepszą odpornością na korozję, przy odporności korozyjnej zbliżonej do stali 316L bez obróbki w obu analizowanych ośrodkach korozyjnych,
- Proces laserowego stopowania stali 316L jest procesem przyjaznym środowisku i energooszczędnym.

## LITERATURA

1. ALZ 316L, Published by: ASM International Materials Park, Ohio 44073-0002 December 2001
2. Li R., Liu J., Shi Y., Du M., Xie Z., 316L Stainless Steel with Gradient Porosity Fabricated by Selective Laser Melting, JMEPEG (2010) 19:666–671
3. Chromium, Van Nostrand's Encyclopedia of Chemistry, Copyright © 2005 John Wiley & Sons, Inc.
4. The International Molybdenum Association (IMOA), Practical guidelines for the fabrication of high performance austenitic stainless steels ,
5. Triwiyanto A., Husain P., Haruman E., Ismail M., Low Temperature Thermochemical Treatments of Austenitic Stainless Steel Without Impairing Its Corrosion Resistance, Corrosion Resistance, 2012

6. Medical Implant Materials,
7. Blicharski M., Wstęp do inżynierii materiałowej, WNT, Warszawa (2003)
8. Dobrzański L.A., Podstawy nauki o materiałach i metaloznawstwo, WNT, Warszawa, 2006
9. Wojtkun F., Porfiriewicz Sołncew J., Materiałoznawstwo tom II, Wydawnictwo Politechniki Radomskiej, Radom (1997)
10. Prowans S., Metaloznawstwo, PWN, Warszawa (1988)
11. Weiss B., Stickler R., Phase Instabilities During High Temperature Exposure of 316 Austenitic Stainless Steel, METALLURGICAL TRANSACTIONS, VOLUME 3, APRIL 1972-851
12. Burkert A., Lehmann J., Burkert A., Mietz J., Gümpel P., Technische und wirtschaftliche Alternativen zu den klassischen nichtrostenden, austenitischen Stählen, Ernst & Sohn Verlag für Architektur und technische Wissenschaften GmbH & Co. KG, Berlin · Stahlbau 81 (2012), Heft 11
13. Dobrzański L.A., Zasady doboru materiałów inżynierskich z kartami charakterystyk, WNT, Warszawa, 2000, 529
14. Przybyłowicz K., Teoria i praktyka borowania stali, Wyd. Politechniki Świętokrzyskiej, Kielce, 2000
15. Kastner B., Grygoruk I., Kastner P., Rajczyk H., Próby naborowania stali, Hutnik 13 (1973) 502-508
16. Konowrocka J., Tacikowski J., Przegląd metod borowania dyfuzyjnego, Metaloznawstwo i obróbka cieplna 1 (1973) 26-32
17. Pertek A., Kształtowanie struktury i właściwości warstw borków żelaza otrzymywanych w procesie borowania gazowego, Wydawnictwo Politechniki Poznańskiej, Seria Rozprawy, Nr 365, Poznań, 2001
18. Kulka M., The gradient boride layers formed by borocarburing and laser surface modification, Wydawnictwo Politechniki Poznańskiej, Seria Rozprawy, Nr 428, Poznań, 2009
19. Campos-Silva I., Ortiz-Domínguez M., Tapia-Quintero C., Rodríguez-Castro G., Jiménez-Reyes M. Y., Chávez-Gutiérrez E., Kinetics and boron diffusion in the FeB/Fe<sub>2</sub>B layers formed at the surface of borided high-alloy steel, Journal of Materials Engineering and Performance 21(8) (2012) 1714–1723
20. Bartkowska A., Pertek A., Laser production of B–Ni complex layers, Surface and Coatings Technology 248 (2014) 23–29
21. Campos-Silva I., Ortiz-Domínguez M., Lopez-Perrusquia N., Meneses-Amador A., Escobar-Galindo R., Martínez-Trinidad J., Characterization of AISI 4140 borided steels, Applied Surface Science 256 (2010) 2372–2379

22. Ortiz-Domínguez M., Campos-Silva I., Ares de Parga G., Martínez-Trinidad J., Jiménez-Reyes M. Y., Rodríguez-Castro G., Hernández-Sánchez E., The effective boron diffusion coefficient in Fe<sub>2</sub>B layers with the presence of chemical stresses, *Kovove Materialy* 50 (2012) 115–123
23. Kuznetsov S. A., Kuznetsova S. V., Rebrov E. V., Mies M. J. M., de Croon M. H. J. M., Schouten J. C., Synthesis of molybdenum borides and molybdenum silicides in molten salts and their oxidation behavior in an air–water mixture, *Surface and Coatings Technology*. 195 (2005) 182–188
24. Allaoui O, Bouaouadja N., Saindernan G., Characterization of boronized layers on a XC38 steel, *Surface and Coatings Technology* 201 (2006) 3475–3482
25. Kartal G., Kahvecioglu O., Timur S., Investigating the morphology and corrosion behavior of electrochemically borided steel, *Surface and Coatings Technology* 200 (2006) 3590-3593
26. Kartal Sireli G., Ozkalafat P., Timur S., Surface modification of chromium-silicon martensitic steel by forming hard borides, *Surface and Coatings Technology* 326 (2017) 18–27
27. Kulka M., Pertek A, The importance of carbon content beneath iron borides after boriding of chromium and nickel-based low-carbon steel, *Applied Surface Science* 214 (2003) 161–171
28. Kulka M., Makuch N., Pertek A., Piasecki A., An alternative method of gas boriding applied to the formation of borocarbured layer, *Materials Characterization* 72 (2012) 59-67
29. 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
30. Kowalski S., Łataś Z., Rogalski Z., Sobusiak T., Trojanowski J., *Obróbka cieplna metali. Technika obróbki cieplnej: technika atmosferyczna, fluidalna, próżniowa, jarzeniowa*, Instytut Mechaniki Precyzyjnej, Warszawa, 1987
31. Wierzchoń T., The role of glow discharge in the formation of a boride layer on steel in the plasma boriding process, *Advances in low-temperature plasma chemistry, technology, applications*, Technomic Publishing Co. INC. Lancaster-Basel, USA, vol. 2, 1988
32. Wierzchoń T., Michalski J., Karpiński T., Formation and properties of the diffusion borided layers obtained on steel by glow discharge, *Conference materials: 2nd International Congress on Heat Treatment of Materials of IFHT and 1st National Conference on Metallurgical Coatings of AIV*, 1982, Florence, Italy, Code 4105

33. Wierchoń T., Bieliński P., Sikorski K., Formation and properties of multicomponent and composite borided layers on steel, *Surface and Coatings Technology* 73 (1995) 121-124
34. Kusiński J., *Lasery i ich zastosowanie w inżynierii materiałowej*, Wydawnictwo Naukowe „Akapit”, Kraków, 2000
35. Kulka M., Makuch N., Pertek A., Microstructure and properties of laser-borided 41Cr4 steel, *Optics and Laser Technology* 45 (2013) 308–318
36. Kulka M., Dziarski P., Makuch N., Piasecki A., Miklaszewski A., Microstructure and properties of laser-borided Inconel 600-alloy, *Applied Surface Science* 284 (2013b) 757– 771
37. Kulka M., Makuch N., Dziarski P., Piasecki A., Miklaszewski A., Microstructure and properties of laser-borided composite layers formed on commercially pure titanium, *Optics and Laser Technology* 56 (2014a) 409-424
38. Sen U., Sen S., Koksai S., Yilmaz F., Fracture toughness of borides formed on boronized ductile iron, *Materials and Design* 26 (2005) 175–179
39. Taktak S., Some mechanical properties of borided AISI H13 and 304 steels, *Materials and Design* 28 (2007) 1836–1843
40. Ozbek I., Bindal C., Kinetics of borided AISI M2 high speed steel, *Vacuum* 86(4) (2011) 391-397
41. Muhammad W., Hussain K., Tauqir A., Ul Haq A., Khan A.Q., Evaluation of halide-activated pack boriding of INCONEL 722, *Metallurgical and Materials Transactions* 30 (1999) 670-675
42. Kulka M., Makuch N., Popławski M., Two-stage gas boriding of Nisil in N<sub>2</sub>–H<sub>2</sub>–BCl<sub>3</sub> atmosphere’, *Surface and Coatings Technology* 244 (2014b) 78–86
43. Makuch N., Kulka M., Microstructural characterization and some mechanical properties of gas-borided Inconel 600-alloy, *Applied Surface Science* 314 (2014) 1007–1018
44. Makuch N., Kulka M., Piasecki A., The effects of chemical composition of Nimonic 80A-alloy on the microstructure and properties of gas-borided layer, *Surface and Coatings Technology* 276 (2015) 440-455
45. Makuch N., Kulka M., Mikołajczak D., Corrosion behavior of hard boride layer produced on Nimonic 80A-Alloy by gas boriding, *Transactions of the Indian Institute of Metals* 70(10) (2017) 2509-2527
46. Yu L.G., Khor K.A., Sundararajan G., Boride layer growth kinetics during boriding of molybdenum by the spark plasma sintering (SPS) technology, *Surface and Coatings Technology* 201 (2006) 2849-2853

47. Dong M., Yang C., Shen B., Jiang H., Oxidation resistance of borided pure cobalt, *Journal of Alloys and Compounds* 479 (2009) 629-633
48. Campos-Silva I., Bravo-Bárceñas D., Cimenoglu H., Figueroa-López U., Flores-Jiménez M., Meydanoglu O., The boriding process in CoCrMo alloy: Fracture toughness in cobalt boride coatings, *Surface and Coatings Technology* 260 (2014) 362-368
49. Milési F., Coig M., Lerat J. F., Desrues T., Le Perchec J., Lanterne A., Lachal L. and Mazen F., Homojunction silicon solar cells doping by ion implantation', *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, 409 (2007) 53–59
50. Tarakci M., Gencer Y., Calik A., The pack-boronizing of pure vanadium under a controlled atmosphere, *Applied Surface Science* 256 (2010) 7612–7618
51. Miklaszewski A., Jurczyk M.U., Jurczyk, M., Surface modification of pure titanium by TiB precipitation, *Solid State Phenomena* 183 (2012) 131-136
52. Köksal S., The characterization of Wc-Co based materials boronized within molten salt bath, *Solid State Phenomena*, 144 (2009) 261-266
53. Duley W.W., Weeks R. eds.: conference proceedings: Laser Processing, Fundamentals, Applications and Systems Engineering, 668, Quebec City 1986
54. Burakowski T., Wierzchoń T., *Inżynieria powierzchni metali*, WNT Warszawa, 1995
55. Kusiński J., Kac S., Kopia A., Radziszewska A., Rozmus-Górniewska A., Major B. , Major L., Marczak J., Lisiecki A., Laser modification of the materials surface layer – a review paper, *Bulletin of the Polish Academy of Sciences: Technical Sciences* 60(4) (2012) 711-728
56. Anthony T.R., Cline H.E., Surface rippling induced by surface-tension gradients during laser surface melting and alloying, *Journal of Applied Physics* 48(9) (1977) 3888-3894
57. Steen W.M., Mazumder J., *Laser material processing*, Springer, London, 2010
58. Pantelenko F., Sieniawski J., Konstantinow W., Wytwarzanie techniką laserową powłok ochronnych z borem na tytanie i stali węglowej, *Materiały II Konferencji „Obróbka powierzchniowa”*, Kule, 1993, 173-177
59. Major B., Laserowa modyfikacja stali poprzez wprowadzanie węglików i borków, *Mat. Konf. III Konferencji „Obróbka powierzchniowa”*, Częstochowa-Kule, 1996, s. 263-268



60. Tanako I.A., Lewczenko A.A., Guiwa R.T. et al., Fizikochemiczeskaja Obrabotka Metałow 4 (1989) 72-77
61. Tayal M., Mukherjee K., Localized boriding of low-carbon steel using a Nd:YAG laser, Journal of Materials Science 29 (1994) 5699-5702
62. Ozbek I., Konduk B.A., Bindal C., Ucisik A.H., Characterization of borided AISI 316L stainless steel implant, Vacuum 65 (2002) 521–525
63. Ozdemir O., Omar M.A., Usta M., Zeytin S., Bindal C., Ucisik A.H., An investigation on boriding kinetics of AISI 316 stainless steel, Vacuum 83 (2009) 175–179
64. Kayali Y. , Büyüksa A., Yalçın Y., Corrosion and Wear Behaviors of Boronized AISI 316L Stainless Steel, Met. Mater. Int., Vol. 19, No. 5 (2013), 1053-1061
65. Collins S.R., Williams P.C., Marx S.V., Heuer A., Ernst F., Kahn H., Low-Temperature Carburization of Austenitic Stainless Steels, ASM Handbook, Volume 4D, Heat Treating of Irons and Steels, (2014) 451-459
66. Ceschini L., Chiavari C., Lanzoni E., Martini C., Low-temperature carburised AISI 316L austenitic stainless steel: Wear and corrosion behaviour, Materials and Design 38 (2012) 154–160
67. Skolek-Stefaniszyn E., Kaminski J., Sobczak J., Wierzchon T., Modifying the properties of AISI 316L steel by glow discharge assisted low-temperature nitriding and oxynitriding, Vacuum 85 (2010) 164-169
68. Skolek-Stefaniszyn E., Burdyska S., Mroz W., Wierzchon T., Structure and wear resistance of the composite layers produced by glow discharge nitriding and PLD method on AISI 316L austenitic stainless steel, Vacuum 83 (2009) 1442–1447
69. Öztürk O., Okur S., Riviere J.P., Structural and magnetic characterization of plasma ion nitride layer on 316L stainless steel alloy, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B 267 (2009) 1540–1545
70. Escalada L., Lutz J., Brühl S.P., Fazio M., Márquez A., Mändl S., Manova D., Simison S.N., Microstructure and corrosion behavior of AISI 316L duplex treated by means of ion nitriding and plasma based ion implantation and deposition, Surface & Coatings Technology 223 (2013) 41–46
71. Li Y., Wang Z., Wang L., Surface properties of nitrided layer on AISI 316L austenitic stainless steel produced by high temperature plasma nitriding in short time, Applied Surface Science 298 (2014) 243–250
72. Ogórek M., Skuza Z., Frączek T., The efficiency of ion nitriding of austenitic stainless steel 304 using the “active screen”, Metalurgija 54 (2015) 147-150

73. Ogórek M., Frączek T., Skuza Z., Application of active screen method for ion nitriding efficiency improvement, *Archives of Metallurgy and Materials* 60(2) (2015) 1075-1077
74. Li Y., Wang L., Xu J., Zhang D., Plasma nitriding of AISI 316L austenitic stainless steels at anodic potential, *Surface & Coatings Technology* 206 (2012) 2430–2437
75. Souza R.M., Ignat M., Pinedo C.E., Tschiptschin A.P., Structure and properties of low temperature plasma carburized austenitic stainless steels, *Surface & Coatings Technology* 204 (2009) 1102–1105
76. Sun Y., Li X., Bell T., Structural characteristics of low temperature plasma carburised austenitic stainless steel, *Materials Science and Technology* 1999 Vol. 15, 1171-1178
77. Pinedo C. E., Tschiptschin A. P., Low temperature plasma carburizing of AISI 316L austenitic stainless steel and AISI F51 duplex stainless steel, *Metallurgy and materials, INOX 2010*, R. Esc. Minas, Ouro Preto, 66(2), 209-214,
78. García Molleja J., Nosei L., Ferrón J., Bemporad E., Lesage J., Chicot D., Feugeas J., Characterization of expanded austenite developed on AISI 316L stainless steel by plasma carburization, *Surface & Coatings Technology* 204 (2010) 3750–3759
79. Kwok C.T., Lo K.H., Chan W.K., Cheng F.T., Man H.C., Effect of laser surface melting on intergranular corrosion behaviour of aged austenitic and duplex stainless steels, *Corrosion Science* 53 (2011) 1581–1591
80. Tassin C., Laroudie F., Pons M., Lelait L., Carbide-reinforced coatings on AISI 316 L stainless steel by laser surface alloying, *Surface and Coatings Technology* 76-77 (1995) 450-455
81. Khalfallah I.Y., Rahoma M.N., Abboud J.H., Benyounis K.Y., Microstructure and corrosion behaviour of austenitic stainless steel treated with laser, *Optics & Laser Technology* 43 (2011) 806–813
82. Sun G.F., Zhang Y.K., Zhang M.K., Zhou R., Wang K., Liu C.S., Luo K.Y., Microstructure and corrosion characteristics of 304 stainless steel laser-alloyed with Cr–CrB<sub>2</sub>, *Applied Surface Science* 295 (2014) 94– 107
83. Kwok C.T., Cheng F.T., Man H.C., Laser-fabricated Fe-Ni-Co-Cr-B austenitic alloy on steels. Part I. Microstructures and cavitation erosion behaviour, *Surface and Coatings Technology* 145 (2001) 194-205
84. Rieker C., Morris D. G., Steffen J., Formation of hard microcrystalline layers on stainless steel by laser alloying, *Materials Science and Technology* 5(6) (1989) 590-594

85. Tassin C., Laroudie F., Pons M., Lelait L., Improvement of the wear resistance of 316L stainless steel by laser surface alloying, *Surface and Coatings Technology* 80 (1996) 207-210
86. Zhang L., Yang H., Pang X., Gao K., Tran H. T., A. A. Volinsky, TiN-Coating Effects on Stainless Steel Tribological Behavior Under Dry and Lubricated Conditions, *Journal of Materials Engineering and Performance* Volume 23(4) April 2014—1263
87. Hsu C.H., Huang K.H., Lin M.R., Annealing effect on tribological property of arc-deposited TiN film on 316L austenitic stainless steel, *Surface & Coatings Technology* 259 (2014) 167–17
88. Adachi S., Ueda N., Formation of S-phase layer on plasma sprayed AISI 316L stainless steel coating by plasma nitriding at low temperature, *Thin Solid Films* 523 (2012) 11–14
89. 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
90. Kubashevsky O., *Iron—Binary Phase Diagrams*, Springer, Berlin/New York, 1982.
91. Verein Deutscher Ingenieure Normen, VDI 3198, VDI verlag, 1991
92. Vidakis N., Antoniadis A., Bilalis N., The VDI 3198 indentation test evaluation of a reliable qualitative control for layered compounds, *Journal of Materials Processing Technology* 143-144(2003) 481-485.
93. Kulka M., Pertek A., Microstructure and properties of borided 41Cr4 steel after laser surface modification with re-melting, *Applied Surface Science* 214 (2003) 278–288.
94. Kulka M., Mikołajczak D., Makuch N., Dziarski P., Miklaszewski A., Wear resistance improvement of austenitic 316L steel by laser alloying with boron, *Surface & Coatings Technology* 291 (2016) 292–313.
95. Kulka M., Mikołajczak D., Makuch N., Dziarski P., Laser alloying of 316L steel with boron, *Inżynieria Materiałowa* 6 (2014) 512- 515.
96. Balusamy T., Sankara Narayanan T.S.N., Ravichandran K., Park I.S., Lee M.H., Effect of surface mechanical attrition treatment (SMAT) on pack boronizing of AISI 304 stainless steel, *Surface and Coatings Technology* 232 (2013) 60–67
97. Hirsch T., Hoffmann F., Mayr P., Röntgenographische untersuchungen mikrostruktureller kenngößen von verbindungsschichten gasnitrierter stähle, *Haerteri Technische Mitteilungen* 51(6) (1996) 390–398

98. Hirsch T., Hoffmann F., Mayr P., Effect of different compound layer and base material microstructures on microstrain and domain size of nitrided steel, *Surface Engineering* 14(6) (1998) 481–488
99. Kraus I., Ganev N., Gosmanova G., Tietz H.D., Pfeiffer L., Böhm S., Residual stress measurement in alumina coatings, *Materials Science and Engineering A* 199 (1995) L15–L17
100. Mikołajczak D., Piasecki A., Kulka M., Makuch N., Laser alloying of 316L steel with boron using CaF<sub>2</sub> self-lubricating addition, *Inżynieria Materiałowa/Materials Engineering* 1(209) (2016) 4-8
101. 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 (2015) 459-463
102. 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
103. 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
104. Piasecki A., Kotkowiak M., Kulka M. Self-lubricating surface layers produced using laser alloying of bearing steel, *Wear* 376-377 part B (2017) 993-1008
105. Mikołajczak D., Kulka M., Makuch N., Dziarski P., Laser alloying of 316L steel with boron and Stellite-6, *Inżynieria Materiałowa/Materials Engineering* 6 (2017) 259-265
106. Mikołajczak D., Kulka M., Makuch N., Dziarski P., Laser alloying of 316L steel with boron and nickel, *Journal of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering* 84(1) (2017) 32-40
107. Mikołajczak D., Kulka M., Makuch N., Dziarski P., Laser borided composite layer produced on austenitic 316L steel, *Archives of Mechanical Technology and Materials* 36 (2016) 35-39
108. 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

## **Daria Mikołajczak “Laser alloying of austenitic 316L steel with boron and some metallic elements”**

### **Abstract**

Austenitic 316L steel is well-known for its good resistance to corrosion and heat resistance. Therefore, this material was often used wherever corrosive media or high temperatures were to be expected. However, a relatively low hardness (200 HV) is an important disadvantage of this steel. Under conditions of appreciable mechanical wear, this steel had to be characterized by suitable wear protection. In this study, the process of laser alloying with boron (laser boriding) or with boron and some metallic elements was used in order to improve the hardness and wear behavior of this material. If the alloying material consisted of boron and metallic elements, there was a possibility to use the lower laser beam power during laser alloying. The microstructure of the layers and such properties as hardness, wear resistance, corrosion resistance and cohesion were studied. The composite boride layers without defects (microcracks or gas pores) were produced as a re-melted zone. They consisted of hard ceramic phases (iron, nickel and chromium borides) and a soft austenitic matrix. An austenitic structure of 316L steel could not be hardened, irrespective of cooling rate obtained during laser heat treatment. Therefore, the heat-affected zone and the substrate didn't differ in microstructure from each other. The significant increase in wear resistance of laser-alloyed layers was observed in comparison with the untreated 316L steel. The predominant abrasive wear was accompanied by adhesive and oxidative wear evidenced by shallow grooves, adhesion craters and the presence of oxides on the worn surfaces. Simultaneously, in spite of the multiphase microstructure, the corrosion resistance of the alloyed layers was comparable to 316L without treatment. The most acceptable combination of wear behaviour and corrosion resistance was obtained for laser-alloyed layer with boron and nickel.