



RADA NAUKOWA DYSZYPLINY INŻYNIERII MECHANICZNEJ

ROZPRAWA DOKTORSKA

mgr inż. Piotr Dywel

***WPŁYW PARAMETRÓW MIKROOBRÓBKII LASEROWEJ NA
MIKROSTRUKTURĘ ORAZ WŁAŚCIWOŚCI UŻYTKOWE
WYBRANYCH GATUNKÓW STALI I STOPU ALUMINIUM***

***The effect of laser surface micromachining on the
microstructure and functional properties of selected grades
of stainless steel and aluminium alloy***

DZIEDZINA: Nauki inżynieryjno-techniczne
DYSZYPLINA: Inżynieria Mechaniczna

PROMOTOR

dr hab. inż. Łukasz Skowroński, prof. PBŚ
Politechnika Bydgoska

Bydgoszcz, 2023

Składam serdeczne podziękowania:

*Promotorowi, **Panu dr. hab. inż. Łukaszowi Skowrońskiemu, prof. PBS** za objęcie patronatem naukowym i nieustające wsparcie.*

Dziękuję również:

Panu dr. Robertowi Szczęsnemu za pomoc w przeprowadzeniu pomiarów XRD

Dziękuję także rodzinie i najbliższym za motywację, wsparcie i wyrozumiałość.

Spis treści

1	Wstęp	3
2	Oddziaływanie promieniowania laserowego z materia	6
2.1	Absorpcja promieniowania	6
2.2	Technologie laserowej modyfikacji powierzchni oraz ich zastosowania	16
2.3	Źródła promieniowania w obróbce laserowej	23
3	Ogólna charakterystyka badanych materiałów	27
3.1	Podział stali	27
3.2	Stale AISI 304, 316	28
3.3	Stal Duplex 1.4410	30
3.4	Aluminium	31
4	Metodyka badań	32
4.1	Techniki pomiarowe	32
4.1.1	Dyfrakcja promieniowania rentgenowskiego (XRD)	32
4.1.2	Laserowa mikroskopia konfokalna (CLSM)	34
4.1.3	Skaningowa mikroskopia elektronowa (SEM)	36
4.1.4	Nanoindentacja (CSM)	37
4.1.5	Spektrofotometria	39
4.1.5.1	Współczynnik odbicia światła dla znormalizowanego źródła D65	42
4.1.5.2	Analiza kolorometryczna w przestrzeni barw <i>CIE_{Lab}</i>	42
4.1.6	Spektroskopia Ramana	42
4.2	Zastosowana aparatura pomiarowa	45
4.2.1	Dyfraktometr rentgenowski	45
4.2.2	Laserowy mikroskop konfokalny	45
4.2.3	Skaningowy mikroskop elektronowy	46
4.2.4	Mikrotwardościomierz	46
4.2.5	Spektrofotometr	46
4.2.6	Spektroskop Ramana	47
5	Wytwarzanie próbek – laserowa modyfikacja warstwy wierzchniej	48
5.1	Stanowisko obróbki laserowej	48
6	Laserowa modyfikacja stali AISI 304 oraz 316	50
6.1	Mikrostruktura	51
6.2	Właściwości mikromechaniczne	64

7	Laserowa modyfikacja stali dwufazowej (duplex) 1.4410	74
7.1	Mikrostruktura	74
8	Laserowa modyfikacja aluminium (PA4)	82
8.1	Mikrostruktura	82
8.2	Właściwości optyczne	88
9	Podsumowanie	93
	Literatura	96
	Spis Tabel	114
	Spis Rysunków	115
	Streszczenie	119
	Abstract	120

1. Wstęp

Bezstykowość, precyzja oraz duża szybkość i kontrolowalność procesu modyfikacji materiału to tylko niektóre z wielu atutów laserowej obróbki powierzchni, która obecnie stała się jedną z najpopularniejszych technik modyfikacji powierzchniowych właściwości metali, materiałów ceramicznych i polimerów [1, 2]. Laserowa strukturyzacja powierzchni może przyczynić się znacząco do poprawy właściwości optycznych (kolorowe znakowanie) [3], mikromechanicznych [4, 5] tj. odporność na zużycie czy mikrotwardość oraz zwiększeniu odporności na niemalże wszystkie typy korozji powierzchni metalicznych [6, 7].

Obecnie metody laserowego mikroprzetwarzania powierzchni znajdują zastosowanie niemalże w każdej dziedzinie przemysłu, począwszy od ciężkiego przemysłu maszynowego [8] (przemysł stoczniowy, lotniczy, samochodowy) poprzez szeroko rozumianą branżę medyczną [9], skończywszy na ultra precyzyjnym modyfikowaniu cienkich układów scalonych wykorzystywanych w optoelektronice [10]. Pomimo iż, elementy poddawane mikroobróbce różnią się od siebie znacząco (rodzaj modyfikowanego materiału, kształt, rozmiar, zastosowanie, rodzaj zadawanego obciążenia czy środowiska pracy) to posiadają jedną wspólną cechę. Gdy dochodzi do awarii danego komponentu, uszkodzeniu w pierwszej kolejności ulega zazwyczaj jego powierzchnia. Wynika to bezpośrednio z faktu, iż ze względu na intensywność naprężeń przypowierzchniowych oraz podatność materiału na degradujące warunki środowiska pracy, warstwa wierzchnia jest narażona najbardziej na różnego rodzaju uszkodzenia (mechaniczne, korozyjne, utlenianie). Dlatego też, zagadnienia inżynierii mechanicznej obejmującej badania z zakresu modyfikacji powierzchni mające na celu ulepszenie parametrów użytkowych elementów pracujących są niezwykle istotnym, często niedocenianym obszarem badań, mający zasadniczy wpływ na postęp technologiczny w dziedzinie nauk inżynierijno-technicznych.

W dzisiejszych czasach, z naukowego punktu widzenia, jednym z większych wyzwania procesu mikroobróbki laserowej jest poznanie i zrozumienie natury interakcji promieniowania laserowego z powierzchnią obrabianego materiału oraz zbadanie wpływu parametrów procesu technologicznego na właściwości fizykochemiczne zmodyfikowanych warstw. Spośród wielu metod laserowej mikroobróbki powierzchni, techniki wykorzystujące pulsacyjne źródła promieniowania o czasie trwania impulsu od femtosekundy do mikrosekundy mogą prowadzić do modyfikacji powierzchni metalicznej poprzez generowane efekty termiczne oraz towarzyszące im odkształcenia mechaniczne, indukowane wysokociśnieniową falą uderzeniową. W konsekwencji, w wyniku szybkiego nagrzewania, topnienia i gwałtownego chłodzenia oraz krzepnięcia modyfikowanego materiału na powierzchni obserwuje się tworzenie różnych faz i mikrostruktur wpływających

bezpośrednio na właściwości użytkowe otrzymanych warstw [11, 12].

Badania zrealizowane w ramach niniejszej pracy doktorskiej miały na celu zbadanie wpływu parametrów laserowej modyfikacji powierzchni wybranych podłoży (tj. szybkość skanowania oraz częstotliwość pulsacji) na zmiany struktury fizykochemicznej w sferze bezpośredniego oddziaływania promieniowania oraz w sferze wpływu efektów termicznych uwzględniając określenie właściwości użytkowych wytworzonych warstw. W szczególności, prace badawcze obejmowały następujące zagadnienia:

- określenie mikrostruktury i właściwości mikromechanicznych warstwy wierzchniej powszechnie stosowanej stali AISI 304, 316 poddanej mikroobróbce laserowej,
- ocenę topografii powierzchni oraz składu fazowego warstwy wierzchniej stali dwufazowej - duplex (1.4410) poddanej laserowej strukturyzacji,
- ocenę mikrostruktury oraz właściwości optycznych stopu aluminium (PA4) poddanego laserowej mikroobróbce.

Laserowa modyfikacja wyżej wymienionych podłoży odbywała się z zastosowaniem pulsacyjnego źródła promieniowania laserowego różnicując parametry procesu modyfikacji powierzchni. Ponadto, w pracy przedstawiono możliwość wykorzystania poszczególnych strategii laserowej modyfikacji materiału pod kątem określonego zastosowania.

Z perspektywy potencjalnego zastosowania zmodyfikowanych podłoży w przemyśle narzędziowym (produkcja łożysk, narzędzi chirurgicznych), istotne jest aby kontrolowany proces laserowej mikroobróbki skutkował poprawą właściwości tribologicznych przetwarzanego obiektu jednocześnie zwiększając jego odporność na korozję [7, 13]. Takie cechy, dla określonych parametrów mikroobróbki laserowej, wykazują zmodyfikowane w pracy podłoża stalowe (AISI 304 i 316) dla których obserwuje się przypowierzchniowe utwardzenie materiału przy zachowaniu niskiej dyfuzji ciepła do otaczającej masy.

Badania przeprowadzone nad laserowo strukturyzowanym stopem aluminium (PA4) uwiaryściły możliwość jego zastosowania w branży energetycznej. W szczególności udowodniono, że laserowo zmodyfikowane próbki charakteryzują się nawet trzykrotnym wzrostem wartości odbicia dyfuzyjnego padającego promieniowania elektromagnetycznego z zakresu światła widzialnego, ultrafioletu oraz bliskiej podczerwieni (w porównaniu do niezmodyfikowanego aluminium), co wskazuje na ich potencjalne zastosowanie w produkcji tylnych odbłyśników w układach ogniw fotowoltaicznych.

Część otrzymanych wyników zaprezentowanych w rozdziałach 6, 7 i 8 tej pracy została opublikowana w czasopiśmie o zasięgu międzynarodowym (Materials, Optics and Laser Technology [14, 15]).

Wyniki uzyskane ze wstępnych prac badawczych oraz szczegółowa analiza doniesień literaturowych o tematyce badawczej związanej z wykorzystaniem metod laserowej modyfikacji powierzchni metalicznych pozwalają sformułować następu-

jąca tezę:

Wiele prac poświęconych jest wyłącznie analizie geometrii zmian towarzyszących modyfikacji różnorodnych materiałów nie uwzględniając zmian właściwości fizykochemicznych powierzchni zachodzących w strefie mającej bezpośredni kontakt z promieniowaniem laserowym. Zrozumienie natury lokalnych interakcji promieniowania laserowego z powierzchnią obrabianego materiału umożliwi optymalizację procesu technologicznego metod mikroobróbki laserowej wskazując jednoznacznie na jej aplikacje. Tym samym pozwoli wyeksponować zalety oraz wskazać na istotne ograniczenia w odniesieniu do danych technologii, co może przełożyć się na aspekt ekonomiczny stosowanych rozwiązań.

Zawartość niniejszej pracy rozpoczyna wstęp. Rozdział drugi traktuje o podstawach oddziaływania promieniowania laserowego z materiałem. W szczególności, skupiono się na przedstawieniu mechanizmu absorpcji promieniowania laserowego uwzględniając najistotniejsze czynniki wpływające na ilość zaabsorbowanego promieniowania. W dalszych podrozdziałach zaprezentowano podział technologii laserowej modyfikacji powierzchni oraz ich zastosowania. Ponadto, dokonano krótkiej klasyfikacji źródeł promieniowania laserowego wraz z ich sztanदारowymi aplikacjami. Kolejny rozdział, trzeci opisuje ogólną charakterystykę materiałów wykorzystanych w badaniach przeprowadzonych w niniejszej pracy. W rozdziale tym, począwszy od zaprezentowania podziału stali, omówiono właściwości fizykochemiczne oraz obszary potencjalnych zastosowań stali gatunku AISI 304, 316 oraz stali dwufazowej (1.4410) duplex. Ponadto, zawarto analogiczne informacje dotyczące aluminium. Rozdział czwarty prezentuje ogólną metodykę badań dotyczących wykorzystanych technik pomiarowych oraz precyzuje wykorzystaną w badaniach aparaturę pomiarową. W rozdziale piątym zawarto krótki opis stanowiska do mikroobróbki laserowej uwzględniając jego podstawowe parametry pracy oraz tryby modyfikacji materiałów. Określenie mikrostruktury oraz właściwości mikromechanicznych stali 304 oraz 316 poddanych mikroobróbce laserowej opisano w rozdziale szóstym. W następnym, siódmym rozdziale omówiono mikrostrukturę zmodyfikowanej laserowo stali dwufazowej 1.4410 (duplex) uwzględniając wpływ modyfikacji podłoży wiązką niezogniskowaną. W rozdziale ósmym skupiono się na scharakteryzowaniu mikrostruktury oraz właściwości optycznych laserowo zmodyfikowanego stopu aluminium (PA4). Rozdział dziewiąty będący ostatnim rozdziałem, zawiera podsumowanie przeprowadzonych badań prezentując kluczowe wnioski sformułowane na podstawie otrzymanych wyników. Pracę uzupełniają spis literatury oraz tabel i rysunków zawartych w pracy.

2. Oddziaływanie promieniowania laserowego z materią

2.1. Absorpcja promieniowania

Analityczny opis zjawiska absorpcji światła wynika bezpośrednio z równań Maxwella i ich rozwiązań dla zmiennych w czasie pól elektromagnetycznych. Rozchodzenie się fali elektromagnetycznej (EM) na granicy dwóch ośrodków może być opisane poprzez zespolony współczynnik załamania \tilde{n} będący funkcją stałych dielektrycznych ośrodka ε_1 i ε_2 , tak jak poniżej [16]:

$$\tilde{n}^2 = \mu_r \left(\varepsilon_r + i \frac{\sigma}{\omega \varepsilon_0} \right) = (n - i\kappa)^2 = n^2 - \kappa^2 + i2n\kappa = \varepsilon_1 + i\varepsilon_2. \quad (1)$$

W równaniu (1) n - współczynnik załamania, κ - współczynnik ekstynkcji, μ_r - względna przenikalność magnetyczna ośrodka, σ - przewodność elektryczna, ε_r - względna przenikalność elektryczna, a ε_0 - przenikalność elektryczna próżni.

Współczynnik ekstynkcji, inaczej część urojona \hat{n} , odpowiada za tłumienie (absorpcję) fali w ośrodku. Takie zachowanie ma miejsce, gdy wartość części urojonej jest większa od zera. Rozważając jednorodny, izotropowy ośrodek stratny, wykorzystując prawo Beera-Lamberta-Bougera, natężenie fali w funkcji przebytej odległości z można określić równaniem [16]:

$$I(z) = I_0 \exp\left(-\frac{4\pi\kappa}{\lambda}z\right) = I_0 e^{-az}, \quad a = 4\pi\kappa/\lambda, \quad (2)$$

w którym: I_0 - to natężenie monochromatycznej wiązki padającej na ośrodek absorbujący, a λ - długość fali. Graficzną interpretację eksponencjalnego tłumienia fali przedstawiono na rysunku 1(a).

Liniowy współczynnik absorpcji jednofotonowej a to parametr, którego odwrotność charakteryzuje grubość warstwy, po przejściu której wiązka promieniowania posiada e -krotnie mniejsze natężenie. Należy mieć na uwadze, że natężenie promieniowania wiązki przenikającej przez materię ulega zmniejszeniu nie tylko w wyniku absorpcji, ale również na skutek rozpraszania fali EM. Absorbancja A , opisująca zdolność pochłaniania promieniowania dla materiałów, może być zdefiniowana następująco:

$$A = -\log_{10} \frac{I_T}{I_0}, \quad (\text{również: } A = az \cdot \log_{10}(e)). \quad (3)$$

W równaniu (3) I_0 - natężenie światła padającego, I_T - natężenie światła po przejściu przez ośrodek pochłaniający, a z - odległość przebyta przez falę w ośrodku. Na rysunku 1(b) zaprezentowano zachowanie fali padającej na częściowo przezroczysty ośrodek o grubości d . Całkowita ilość energii zaabsorbowanej przy przejściu przez ośrodek (pomijając straty związane z emisyjnością materiału) zależy w

dużym stopniu od współczynnika odbicia oraz transmisji. Całkowita absorpcja fali dla ośrodka częściowo transparentnego o grubości d może zostać określona zależnością [17]:

$$A = 1 - R - T, \text{ przy czym: } T = \frac{(1 - R)^2 \exp(-ad)}{1 - R^2 \exp(-2ad)}, \quad (4)$$

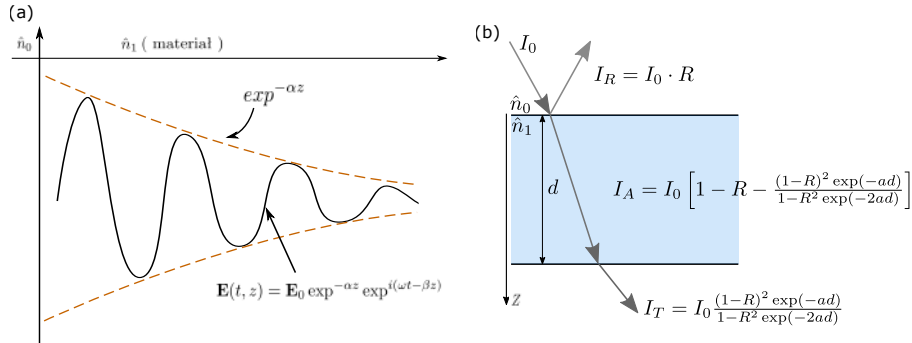
gdzie: A, R, T - to odpowiednio energetyczne współczynniki absorpcji, odbicia (reflektancja) i transmisji. Postać uproszczona zależności (4) znajduje zastosowanie w sytuacji, gdy głębokość penetracji promieniowania ($1/a$) jest znacząco mniejsza od grubości próbki (dla metali $ad \gg 1$) [18]:

$$A = 1 - R. \quad (5)$$

Uproszczenie to pozwala określić ilość zaabsorbowanego promieniowania wyłącznie na podstawie charakterystyki odbiciowej. Bazując na równaniu (4), współczynnik odbicia R może zostać wyrażony korzystając z zależności Fresnela. Dla normalnego kąta padania (prostopadle do powierzchni) przybiera ono postać:

$$R = \frac{(n - 1)^2 + \kappa^2}{(n + 1)^2 + \kappa^2}, \quad (6)$$

w której: n - współczynnik załamania ośrodka, κ - współczynnik ekstynkcji. Rysunki 1(a) oraz 1(b) przedstawia odpowiednio graficzną interpretację analitycznych zależności (2) oraz (4).



Rysunek 1: (a) Eksponencjalne tłumienie fali elektromagnetycznej w ośrodku stratnym, (b) zjawisko absorpcji, odbicia oraz transmisji wiązki przy przejściu przez ośrodek częściowo przezroczysty.

Procesy zachodzące pod wpływem interakcji promieniowania laserowego z powierzchnią materiału można podzielić na jonizujące i niejonizujące [19]. Rodzaj interakcji uzależniony jest głównie od właściwości materiału. Absorpcja w dielektrykach bazuje głównie na przejściach elektronowych z pasma walencyjnego do pasma przewodnictwa. Zgodnie z klasycznym modelem Lorentza, stałe dielektryczne dla materiałów niemetalicznych, w których w jednostce objętości wzбудzonych jest N_e związanych elektronów, charakteryzujących się taką samą częstotliwością rezonansową (ω_0), które można opisać zależnością [20]:

$$\hat{\varepsilon}_r = \varepsilon_1 + i\varepsilon_2 = 1 + \frac{N_e e^2}{m_e \varepsilon_0} f_{osc} \frac{\omega_0^2 - \omega^2 - i\Gamma\omega}{(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + \Gamma^2\omega^2}, \text{ dla: } \omega_0 = \Delta E_g / \hbar, \quad (7)$$

gdzie: m_e - masa elektronu, e - ładunek elektronu, ω - częstota promieniowania lasera, ΔE_g - przerwa energetyczna materiału, \hbar - stała Diraca, f_{osc} - siła oscylatora, Γ - współczynnik tłumienia drgań elektronów swobodnych.

Podstawowym mechanizmem absorpcji w metalach jest zjawisko odwrotnego hamowania (inverse Bremsstrahlung) [21], w wyniku którego fotony pochłaniają się głównie w sposób quasi-liniowy przez wolne elektrony skupione w warstwach przypowierzchniowych. Wysoka gęstość elektronów swobodnych jest wystarczająca by zainicjować kaskadowy proces przekazywania energii większym cząsteczkom w wyniku zderzeń bezpośrednich z jonami lub pośrednich z innymi elektronami. Fakt nieposiadania częstoty rezonansowej ($\omega_0 = 0$) przez elektrony swobodne ma istotny wpływ na właściwości optyczne materiałów dobrze przewodzących prąd elektryczny. Funkcja dielektryczna opisująca optyczną odpowiedź powierzchni metalicznej, wzbudzonej przez laser można przedstawić sprowadza-

jąc model Lorentza (7) do postaci modelu Drudego [22]:

$$\hat{\varepsilon}_r = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2} \cdot \frac{1 + i\Gamma/\omega}{\omega^2 + \Gamma^2}, \quad \text{dla: } \omega_p = \sqrt{\frac{N_e e^2}{m^* \varepsilon_0}}, \quad \Gamma = \frac{1}{\tau}, \quad (8)$$

gdzie: $\hat{\varepsilon}_r$ - zespolona funkcja dielektryczna, ω_p - częstość plazmowa zależna od koncentracji elektronów, m_e^* - optyczna masa elektronu, $\tau = m\sigma_0/N_e e^2$ - czas relaksacji (kolizji elektronów) uwarunkowany konduktywnością materiału.

Oddziaływanie promieniowania laserowego z materiałami charakteryzującymi się dużą przerwą energetyczną (dielektryki i półprzewodniki) realizowane jest głównie w procesie przejść międzypasmowych. Absorpcja promieniowania w zakresie światła widzialnego (Vis) oraz w bliskiej podczerwieni (NIR) jest możliwa, gdy w mechanizmie wielofotonowego procesu jonizacji całkowita energia fotonów przekroczy przerwę energetyczną materiału. W przeciwnym wypadku materiał staje się transparentny dla promieniowania z zakresu Vis - NIR. W skali mikroskopowej fala promieniowania laserowego generuje zmienne pole elektryczne mające tendencję do oddzielania ładunków dodatnich oraz ujemnych. Przyczynia się to do wyrównania oscylacji cząstek w materiale wywołując makroskopową polaryzację [23]. Wyznaczenie stałych dielektrycznych niemetali wykorzystując model Lorentza dla tłumionego oscylatora harmonicznego przebiega w oparciu o założenie, iż w jednostce objętości danego materiału, ilość N_e wzbudzonych elektronów związanych charakteryzuje się tą samą częstością rezonansową ω_0 [22].

W metalach przyjmuje się zazwyczaj, że współczynnik absorpcji jest wartością stałą zależną głównie od długości fali lasera dla danego materiału (pomińjąc procesy jonizacji), którą z kolei określa gęstość elektronów swobodnych. Obłok plazmy wytworzony ze swobodnych elektronów przewodnictwa posiada częstość rezonansową ω_p . Wartość ta jest częstością graniczną promieniowania elektromagnetycznego, poniżej której promieniowanie jest odbijane w wyniku ekranowania pola elektrycznego światła przez elektrony. Większość energii lasera jest pochłaniana w strefie sąsiadującej z warstwą plazmy o częstości krytycznej. Promieniowanie o częstości przekraczającej częstość graniczną zostaje przepuszczone. Skutkuje to drastycznym spadkiem współczynnika odbicia, jak i absorpcji materiału [24]. Absorpcja w metalach przebiega również w mechanizmie przejść międzypasmowych (tzw. absorpcja podstawowa) oraz ekscytonowych z pasma d do pustych stanów powyżej poziomu Fermiego [25]. W przypadku metali szlachetnych i półszlachetnych, tj. Ag, Au oraz Cu absorpcja międzypasmowa zachodzi w zakresie Vis natomiast dla metali przejściowych tj. Mo, Ti, W jest inicjowana już w bliskiej podczerwieni. Zdolność pochłaniania promieniowania zależy głównie od długości fali oraz temperatury materiału i w przypadku większości metali oscyluje w granicach kilkunastu procent [26]. Analityczny opis właściwości optycznych metali obejmujący oba mechanizmy absorpcji można przedstawić

korzystając z hybrydowego modelu Lorenza-Drudego [27]. Łącząc zależności (1) oraz (8) możliwe jest wyznaczenie zespolonego współczynnika załamania:

$$n = \sqrt{\frac{1}{2} \left(\sqrt{(1-Q)^2 + (Q/\omega\tau)^2} + (1-Q) \right)} \quad (9)$$

$$k = \sqrt{\frac{1}{2} \left(\sqrt{(1-Q)^2 + (Q/\omega\tau)^2} - (1-Q) \right)} \quad (10)$$

dla:

$$Q = \omega_p^2 (\omega^2 + \tau^{-2}), \quad \omega_p = \sqrt{\frac{N_e e^2}{m^* \epsilon_0}}, \quad \tau = m^* \sigma_0 / N_e e^2. \quad (11)$$

Analizując wartości częstości promieniowania EM, właściwości metali można określić w trzech istotnych zakresach. Stosując wzory (8), (9) i (10) do równań (5) oraz (6), otrzymujemy kolejno:

dla $\omega > \omega_p$ lub $\omega \approx \omega_p$ (UV):

$$n \approx \sqrt{1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2}}, \quad \kappa \approx 0, \quad A \approx 1, \quad a \approx 0 - \text{absorpcja przez elektrony swobodne,} \quad (12)$$

dla $\omega_p \gg \omega \gg 1/\tau$ (Vis-NIR) - wzór Motta-Zenera [28]:

$$n \approx \frac{\omega_p}{2\omega^2\tau}, \quad \kappa \approx \frac{\omega_p}{\omega}, \quad A \approx \frac{2\epsilon_0\omega_p}{\sigma_0}, \quad a \approx \frac{2\omega_p}{c} - \text{absorpcja międzypasmowa,} \quad (13)$$

dla $1/\tau \gg \omega$ (FIR, $\lambda \geq 10\mu\text{m}$) - relacja Hagen-Rubensa [29]:

$$n \approx \kappa \approx \sqrt{\frac{\sigma_0}{2\epsilon_0\omega}}, \quad A \approx \sqrt{\frac{8\epsilon_0\omega}{\sigma_0}}, \quad a \approx \sqrt{\frac{2\omega\sigma_0}{\epsilon_0c^2}} - \text{absorpcja nierelaksacyjna.} \quad (14)$$

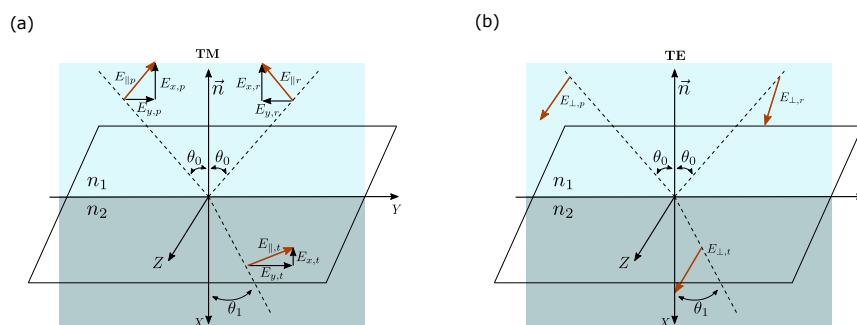
Absorpcja przy powierzchni materiału nie zależy wyłącznie od długości fali emitowanej przez laser, ale także od wielu innych czynników, wśród których można wymienić: kąt padania oraz polaryzację wiązki, chropowatość powierzchni, nieliniowość lub anizotropię materiału, czy też temperaturę podłoża. Przykładowo, laserowa modyfikacja powierzchni skutkująca zwiększeniem liniowego współczynnika chropowatości ($R_a > \lambda$) zwiększa znacząco pochłanianie w wyniku wielokrotnych odbić [15, 30, 31]. Ponadto, jest wiele innych czynników mających ogromny wpływ na modelowanie realnych procesów uwzględniających

interakcję promieniowania laserowego z materiałem, takich jak: dodatkowe pokrycia w postaci tlenków, zanieczyszczenia powierzchniowe czy efekt ekranowania plazmą [5, 32, 33].

Kąt padania oraz polaryzacja wiązki

Absorpcja promieniowania w dużym stopniu uzależniona jest od kąta zawartego między kierunkiem promienia padającego, a prostą prostopadłą (normalną) do powierzchni granicy ośrodków [34]. Istotny wpływ na proces obróbki laserowej, prócz globalnego kąta padania, którego wartość jest zazwyczaj bliska $0 \pm 15^\circ$ (co gwarantują układy ze skanerem galwanometrycznym), ma kąt zawarty pomiędzy padającą wiązką, a normalną do powierzchni ściany szczeliny krateru utworzonego podczas ablacji materiału. Kąt ten, w trakcie procesu obróbki laserowej, może dynamicznie przyjmować wartości z zakresu ($0^\circ - 90^\circ$), a jego wpływ na absorpcję warunkuje kierunek polaryzacji wiązki.

Wiązka promieniowania padająca na granicę dwóch ośrodków charakteryzujących się odmiennymi właściwościami optycznymi podlega częściowemu załamaniu i odbiciu (rysunek 2). Wartość amplitudowego współczynnika odbicia (r) i transmisji (t) opisuje odpowiednio stosunek amplitudy fali odbitej lub transmitowanej do amplitudy fali padającej, spolaryzowanej liniowo w płaszczyźnie padania (fala TM) bądź w płaszczyźnie prostopadłej do płaszczyzny padania (TE). Dla ośrodków stratnych, w poszczególnych stanach polaryzacji, wartość ta określona jest za pomocą wzorów Fresnela [35]:



Rysunek 2: Odbicie i załamanie fali elektromagnetycznej na granicy dwóch ośrodków o różnych współczynnikach załamania: (a) fala spolaryzowana w płaszczyźnie prostopadłej do płaszczyzny padania (p - składowa, TM - *Transverse Magnetic*), (b) fala spolaryzowana w płaszczyźnie padania (s - składowa, TE - *Transverse Electric*).

$$\hat{r}_p = \hat{r}_{\parallel} = \frac{\hat{n}_0 \cos \theta_1 - \hat{n}_1 \cos \theta_0}{\hat{n}_0 \cos \theta_1 + \hat{n}_1 \cos \theta_0}, \quad \hat{r}_s = \hat{r}_{\perp} = \frac{\hat{n}_0 \cos \theta_0 - \hat{n}_1 \cos \theta_1}{\hat{n}_0 \cos \theta_0 + \hat{n}_1 \cos \theta_1}, \quad (15)$$

$$\hat{t}_p = \hat{t}_{\parallel} = \frac{2\hat{n}_0 \cos \theta_0}{\hat{n}_0 \cos \theta_1 + \hat{n}_1 \cos \theta_0}, \quad \hat{t}_s = \hat{t}_{\perp} = \frac{2\hat{n}_0 \cos \theta_0}{\hat{n}_0 \cos \theta_0 + \hat{n}_1 \cos \theta_1}, \quad (16)$$

gdzie: $\hat{n}_0 = n_0 + i\kappa_0$ oraz $\hat{n}_1 = n_1 + i\kappa_1$ to zespolone współczynniki załamania ośrodków natomiast wielkości θ_0 i θ_1 określają kąt padania oraz załamania na ich granicy.

Stosunek natężenia promieniowania odbitego do natężenia promieniowania padającego opisuje energetyczny współczynnik odbicia, który można zapisać jako:

$$R = |\hat{r}|^2 = \hat{r}\hat{r}^*, \quad \text{gdzie: } R_{\perp} = |\hat{r}_{\perp}|^2 \quad \text{oraz} \quad R_{\parallel} = |\hat{r}_{\parallel}|^2. \quad (17)$$

Zakładając, że jednym z ośrodków jest powietrze ($\hat{n}_0 = n_0 = 1$) oraz wykorzystując stałe pomocnicze a i b zdefiniowane jako [16]:

$$2a^2 = \sqrt{(n_1^2 - \kappa_1^2 - \sin^2 \theta_0)^2 + 4n_1^2 \kappa_1^2} + (n_1^2 - \kappa_1^2 - \sin^2 \theta_0) \quad (18)$$

$$2b^2 = \sqrt{(n_1^2 - \kappa_1^2 - \sin^2 \theta_0)^2 + 4n_1^2 \kappa_1^2} - (n_1^2 - \kappa_1^2 - \sin^2 \theta_0), \quad (19)$$

energetyczny współczynnik odbicia fali dla obu kierunków polaryzacji wyraża się następująco [16]:

$$R_{\perp} = R_S = \frac{a^2 + b^2 - 2a \cdot \cos \theta_0 + \cos^2 \theta_0}{a^2 + b^2 + 2a \cdot \cos \theta_0 + \cos^2 \theta_0}, \quad (20)$$

$$R_{\parallel} = R_P = R_{\perp} \frac{a^2 + b^2 - 2a \cdot \sin \theta_0 \operatorname{tg} \theta_0 + \sin^2 \theta_0 \operatorname{tg}^2 \theta_0}{a^2 + b^2 - 2a \cdot \sin \theta_0 \operatorname{tg} \theta_0 + \sin^2 \theta_0 \operatorname{tg}^2 \theta_0}. \quad (21)$$

Dokonując podstawienia ($\theta_0 = 0$), zależności (18) i (19) upraszczają się do postaci $a^2 = (n_1)^2$ i $b^2 = (\kappa_1)^2$. Ostatecznie, wypadkowy współczynnik odbicia dla wiązki niespolaryzowanej lub spolaryzowanej kołowo jest średnią arytmetyczną składowych R_{\perp} i R_{\parallel} :

$$R_C = (R_{\parallel} + R_{\perp}) / 2. \quad (22)$$

Dodatkowe warstwy pokrywające

Jednym z wielu czynników wpływających istotnie na wartość absorpcji (nawet powyżej rzędu wielkości) są różnego rodzaju dodatkowe pokrycia, będące swoistymi depozytami utworzonymi z odmiennego materiału lub warstwy utlenionej macierzystego podłoża. W przypadku niemalże wszystkich metali obserwuje się formowanie natywnych tlenkowych warstw pasywujących. Warstwy te tworzą się również w wyniku korozji wysokotemperaturowej materiału i w zależności od stałych dielektrycznych pokrycia, razem z absorpcją własną warstwy oraz efektami interferencyjnymi (w wyniku wielokrotnych odbić) wpływają na całościową absorpcję materiału. Dla metalicznego podłoża, znając wartości zespolonego współczynnika załamania ($n + i\kappa$) oraz grubość pokrywającej go warstwy tlenkowej d , możliwe jest oszacowanie absorpcji danego materiału [36]:

$$A(d) \approx \frac{n_1^2 A_0 + 2\kappa_1 [d\beta - \sin(d\beta)]}{n_1^2 + (1 - n_1^2) \sin^2(d\beta/2)}, \quad \text{dla: } \kappa_1 \ll n_1 \quad (23)$$

gdzie: $\beta = 4\pi n_1 / \lambda$, natomiast λ to długość fali.

Dla promieniowania laserowego (monochromatycznego), kiedy grubość warstwy dodatkowej jest znacząco większa od głębokości penetracji lasera, obserwuje się zanik składowej absorpcji związanej z efektami interferencyjnymi [36]. W tym przypadku, wypadkową wartość absorpcji determinuje jedynie materiał, z którego utworzona jest warstwa wierzchnia. Należy mieć jednocześnie na uwadze, iż tworzenie się tlenków na powierzchni metali w wyniku napromieniowania laserowego stanowi znaczące utrudnienie w poprawnym określeniu rzeczywistej absorpcji modyfikowanego materiału [36].

Stan powierzchni

Zróżnicowanie powierzchni materiału wynikające bezpośrednio ze struktury geometrycznej warstwy wierzchniej, bądź będące następstwem zmian zachodzących w procesie (tj. formowanie się niejednorodnych struktur, mikropęknięcia, puste przestrzenie), wpływa bezpośrednio na refleksję powierzchni. Wielokrotne odbicie wiązki zachodzące pomiędzy nierównościami materiału skutkuje rozpraszaniem światła, tym samym zwiększeniem długości ścieżki optycznej, co z kolei prowadzi do zwiększenia absorpcji promieniowania. Ocena wpływu chropowatości powierzchni nie jest kwestią jednoznaczną i niezależnie od użytych norm (DIN 4768 ¹) lub alternatywnie stosowanych parametrów (liniowych [R_a , R_q]² lub

¹DIN 4768 (May 1990) - Determination of values of surface roughness parameters R_a , R_z , R_{max} using electrical contact (stylus) instruments Concepts and measuring conditions

² R_a - Average roughness, R_q - Root mean square roughness

trójwymiarowych $[S_a, S_q]^3$) nie daje całościowego opisu morfologii powierzchni. W znaczeniu oceny zmian absorpcji materiału samo pojęcie chropowatości pozostaje jedynie próbą wstępnego przybliżenia złożonego, wieloczynnikowego zagadnienia. Ze względu na liniowy rozmiar nierówności l , możliwe jest wyodrębnienie trzech zasadniczych obszarów, dla których zastosowanie znajdują trzy odmienne modele. W pierwszym z nich, chropowatość powierzchni osiąga wymiary znacznie mniejsze niż długość fali ($R_q \ll \lambda$), natomiast spadek reflektancji spowodowany jest efektem tak zwanego oka ćmy (*moth-eye effect*). Następnym tego efektu jest formowanie się na powierzchni charakterystycznych, submikrometrowych stożków tworzących powierzchnię antyrefleksyjną wynikającą z faktu braku ostrej granicy ośrodków. Możliwe jest to jedynie wskutek gradientowego charakteru przejścia właściwości optycznych materiału oraz sąsiadującego ośrodka. W przypadku, gdy wysokość chropowatości powierzchni podlega rozkładowi Gaussa, zależną od chropowatości reflektancję można zapisać następująco [37]:

$$R(R_q) = R_0 \exp \left[- \left(\frac{4\pi R_q \cos \theta_0}{\lambda} \right)^2 \right], \text{ dla: } R_q/\lambda \ll 1, \quad (24)$$

gdzie: R_q - chropowatość średniokwadratowa (RMS), R - reflektancja powierzchni materiału, θ_0 - kąt padania wiązki.

W kolejnym przypadku, gdy nierówności powierzchni są porównywalne z długością fali ($l \approx \lambda$), za zwiększenie absorpcji odpowiada głównie światło rozproszone w materiale, zwiększające efektywną drogę optyczną wiązki. W omawianym zakresie istnieje wiele modeli teoretycznych opisujących zmiany absorpcji w zależności od topografii powierzchni [38].

W trzecim przypadku, gdy wymiar nierówności przekracza znacząco długość fali ($l \gg \lambda$), zmiany absorpcji wywołane są przez pułapkowanie światła wynikające z wielokrotnych odbić (rysunek 3). Analityczny opis efektywnej absorpcji, będącej następstwem wielokrotnych odbić można estymować na podstawie poniższej zależności [16]:

$$A_{eff} = \sum_{n=1}^N A_0 (1 - A_0)^{n-1}, \quad (25)$$

gdzie: N - to liczba odbić, natomiast A_0 - początkowa absorpcja.

³ S_a - Average surface roughness, S_q - Root mean square roughness of a surface

absorpcji w funkcji zmian konduktywności można oszacować w oparciu o model Drudego [43]:

$$\frac{A(T)}{A(T_0)} \Big|_{\text{Drude}} = \begin{cases} \sigma_0(T_0)/\sigma_0(T) & , \text{ dla: } \omega \gg 1/\tau \\ \sqrt{\sigma_0(T_0)/\sigma_0(T)} & , \text{ dla: } \omega \ll 1/\tau. \end{cases} \quad (26)$$

Znajomość profili temperaturowych metali, określających zależność przewodnictwa termicznego od temperatury $K(T)$, pozwala na wyznaczenie zmiany przewodności elektrycznej, tym samym absorpcji promieniowania w funkcji temperatury podłoża (prawo Wiedemanna-Franza) [44]:

$$\sigma_0(T) = K(T)/LT, \quad (27)$$

gdzie L to stała Lorentza.

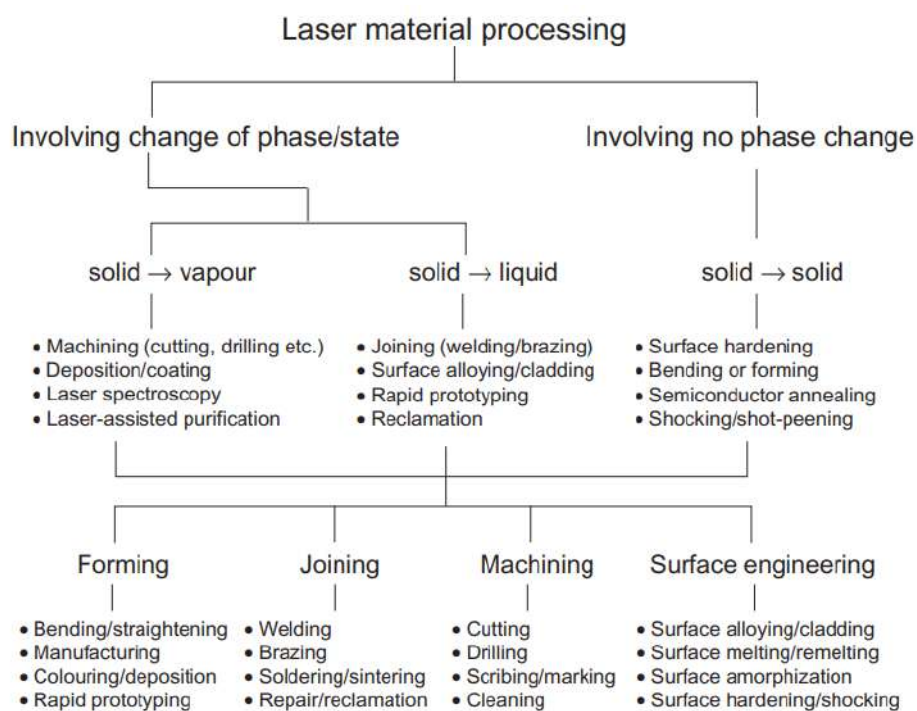
Pozostałe czynniki wpływające na absorpcję

Obok wyżej przytoczonych czynników, które mają znaczący wpływ na poziom absorpcji materiału, gdy gęstość energii promieniowania jest stosunkowo duża ($10^7 \div 10^{10} \text{ W/cm}^2$) należy również uwzględnić bezpośrednie oddziaływanie plazmy [45]. W obłoku plazmowym propagacja wiązki laserowej uzależniona jest od stosunku częstości promieniowania do częstości oscylacji plazmy. W przypadku, gdy gorące pary podlegają częściowej jonizacji, mają one zdolność pochłaniania znaczącej części promieniowania. Co więcej, w zakresie podczerwieni promieniowanie termiczne obłoku plazmy w bezpośrednim sąsiedztwie materiału może być pochłaniane przezeń intensywniej, niż promieniowanie wiązki lasera [46], co wpływa korzystnie na bilans energetyczny procesu. Dla laserów o dużej gęstości mocy, zjawisko jonizacji można zaobserwować również w obecności zimnego gazu otaczającego napromieniowany materiał, w efekcie czego dochodzi do całkowitego odcięcia wiązki lasera [32]. Ograniczenie tego zjawiska jest możliwe poprzez dostosowanie odpowiednich parametrów procesu, tj. prędkość wyrzutu obojętnego gazu osłonowego, zdmuchiwanie obłoku plazmy lub stosowanie gazów o wysokim potencjale jonizacji (hel 24,6 eV, argon 15,8 eV i ich mieszanki [16]).

2.2. Technologie laserowej modyfikacji powierzchni oraz ich zastosowania

Ciągły wzrost zainteresowania aplikacjami laserów zarówno w obszarze badań naukowych, jak i wielu zastosowań przemysłowych wynika bezpośrednio z licznych zalet oferowanych przez technologie laserowe. W porównaniu z tradycyjnymi metodami obróbki, technologie laserowe modyfikacji warstw wierzchnich oferują

dużą szybkość i wysoką wydajność procesu, niskie koszty, wysoką kontrolowalność procesu, minimalizację efektów termicznych oraz niemalże nieograniczone możliwości automatyzacji. Kluczową zaletą stosowania lasera w procesie obróbki materiału jest możliwość precyzyjnego kontrolowania obszaru modyfikacji oraz szybkości dostarczania energii. Wynika to m. in. z unikatowych właściwości promieniowania laserowego pozwalającego na selektywne wzbudzenie materii w ściśle określonych, wąskich zakresach spektralnych. Realizowane jest to za pośrednictwem optymalnego doboru parametrów procesu technologicznego i ostatecznie wpływa na całokształt właściwości fizykochemicznych modyfikowanego materiału. Okazuje się, że podział technologii laserowych nie jest jednoznaczny i częściej w literaturze stosuje się klasyfikację metodologii podyktowaną procesem technologicznym, niż zmianom struktury fizykochemicznej. Rysunek 4 przedstawia zaproponowany przez J. Dutta Majumdar [47] generalny podział technik obróbki materiału wykorzystujący promieniowanie laserowe.



Rysunek 4: Schemat reprezentujący klasyfikację technologii obróbki laserowej [47] 4.

Najogólniej technologie te można podzielić na dwie grupy: metody wykorzystujące źródła promieniowania charakteryzujące się gęstościami energii znacznie poniżej progu ablacji, nie powodujące przejść fazowych oraz obróbki, które

rym towarzyszą przemiany fazowe skutkujące stałymi zmianami fizykochemii powierzchni. W przypadku, gdy w ramach procesu obróbki pierwszorzędym celem jest precyzyjna modyfikacja geometrii powierzchni, wskazane jest całkowite wyeliminowanie efektów termicznych. Dla tej grupy średnia moc i sprawność lasera o krótkich/ultrakrótkich czasach trwania impulsu nie jest aż taka istotna. Niestety zademonstrowana klasyfikacja ogranicza się wyłącznie do oceny możliwych zmian fazowych lub ich braku. Takie podejście okazuje się zbyt akademickie i mało praktyczne w zastosowaniach przemysłowych.

Zakres zastosowań laserów jest niemalże nieograniczony. Począwszy od mikroskopijnych laserów diodowych do zastosowań domowych, skończywszy na ogromnych (wielkości boiska piłkarskiego) neodymowych laserach wykorzystywanych w procesie syntezy jądrowej [48]. Wychodząc naprzeciw rzeczywistym zastosowaniom, laserowa obróbka materiałów może być podzielona na cztery główne kategorie. Pierwsza z nich obejmuje kontrolowane, wspomagane laserowo obróbki ubytkowe (cięcie, znakowanie, drażnienie oraz czyszczenie), którym towarzyszy szybkie odparowywanie materiału. Czyszczenie laserowe wykorzystuje intensywne promieniowanie laserowe do selektywnego usuwania zanieczyszczeń nagromadzonych na powierzchni, pozostawiając obrabiane podłoże w dużej mierze nienaruszone (nieuszkodzone). Jest to możliwe dzięki odmiennym właściwościom optycznym i termicznym podłoża i warstwy zanieczyszczeń oraz możliwości precyzyjnego kontrolowania głębokości nagrzewania materiału. Technologie laserowego skrawania stosowane są do obszernej gamy materiałów począwszy od bardzo miękkich polimerów, poprzez (charakteryzujące się wysoką twardością) materiały ceramiczne, skończywszy na ultra cienkich układach scalonych oraz materiałach radioaktywnych [1, 2]. Laserowe obróbki ubytkowe znalazły szerokie zastosowanie w przemyśle i produkcji. Zaliczają się do nich laserowe cięcie blach (motoryzacja, przemysł stoczniowy, sprzęt ogólnego przeznaczenia), cięcie tytanu (przemysł lotniczy), cięcie materiałów tekstylnych (branża odzieżowa), znakowanie narzędzi chirurgicznych (medycyna). Kolejna kategoria, w której fotoaktywowany proces topnienia odgrywa kluczową rolę, obejmuje technologie laserowego łączenia (spawanie, lutowanie, spiekanie oraz stapianie). Proces komercyjnego łączenia elementów wymaga zastosowania laserów o dużej mocy o ciągłym lub impulsowym charakterze pracy. Najczęściej stosuje się lasery na ciele stałym Nd:YAG (rzadziej rubinowe) bądź gazowe CO_2 . Jednym z prekursorskich, szeroko praktykowanych zastosowań technik laserowej obróbki łączenia jest (wykorzystywane w przemyśle motoryzacyjnym oraz lotniczym) czyste i bezkontaktowe łączenie blach za pomocą ciągłego źródła promieniowania laserowego [8]. Okazuje się, że jedno z innowacyjnych zastosowań technologii laserowych pozwala na skuteczne

⁴Terminy widniejące na powyższym schemacie nie zawsze posiadają jednoznaczne odpowiedniki w języku polskim, stąd w niniejszej pracy pozostawiono ich zapis w języku angielskim.

spajanie materiałów organicznych (tkanek zwierzęcych i ludzkich) wykorzystując tak zwane luty białkowe. Mimo obaw dotyczących uszkodzeń termicznych tkanek McNally i in. [49] udowadniają, że laserowo indukowane połączenia z lutem białkowym charakteryzuje się większą wytrzymałością na rozciąganie w porównaniu z konwencjonalnym spajaniem materiałów organicznych. Niewątpliwie największym wyzwaniem kolejnych lat w tym zakresie będzie opracowanie technologii umożliwiających łączenie materiałów o odmiennych właściwościach fizycznych (gęstość, dyfuzyjność, temperatura topnienia) i mechanicznych (twardość, wytrzymałość) oraz próby utworzenia modeli matematycznych pozwalających przewidzieć zmiany w mikrostrukturze otrzymanych połączeń.

Kolejna grupa niekonwencjonalnych technologii wytwarzania to techniki laserowego formowania/kształtowania. Zaliczają się do nich m. in. laserowo wspomaganie zginanie/prostowanie, osadzanie/kolorowanie, prototypowanie (Rapid Prototyping) i naprawa/regeneracja laserowa. Metody te oferują wyjątkową możliwość wytwarzania gotowych wyrobów bezpośrednio z surowców pomijając często złożone oraz wieloetapowe operacje pośrednie [50]. Jednoetapowa produkcja mimo jej wielu wad (ograniczony typ materiału i rodzaj operacji) posiada wiele zalet, tj. oszczędność czasowa, minimalizacja niezbędnej siły roboczej, niskokosztowość bezdotykowego procesu. Obecnie intensywny rozwój technologii Rapid Prototyping oferuje całkowicie odmienne, od dotychczas dobrze znanych, podejście do zagadnienia formowania materiału. W przeciwieństwie do konwencjonalnych obróbek ubytkowych, pożądany kształt otrzymuje się poprzez dodawanie materiału, nadbudowywanie obiektu w liniach lub warstwach, jedna po drugiej, zgodnie z opracowanym, trójwymiarowym modelem komputerowym. Niezwykłą popularność na przestrzeni ostatnich lat zyskało znakowanie laserowe. Cienkie warstwy tlenkowe formowane pod wpływem kontrolowanego napromieniowania laserowego powierzchni materiału mogą posiadać określoną barwę [3]. Ogromną zaletą omawianej technologii jest możliwość znakowania (barwienia) dowolnego przedmiotu bądź kształtu bezdotykowo, bez konieczności stosowania dodatkowych klisz, matryc lub sit. Natomiast wielkim wyzwaniem pozostaje aspekt zachowania powtarzalności procesu. Do najważniejszych zastosowań laserowego znakowania można zaliczyć: fotoanody do ogniw fotowoltaicznych DSSC (ang. Dye-sensitized Solar Cell) [51], selektywne fotokatalizatory syntezujące związki chemiczne [52] czy biokompatybilne pokrycia tytanowych implantów medycznych [9].

Ostatnia kategoria, oferująca najszersze spektrum możliwości badawczych, to kategoria laserowej inżynierii powierzchni. Częste uszkodzenia elementów eksploatacyjnych będące następstwem utleniania, korozji, tarcia czy zmęczenia materiału, wynikające z podatności materiału na degradujące warunki środowiska mają swój początek najczęściej w strefie przypowierzchniowej [47]. Rozwiązania inżynierskie wykorzystujące laserowe źródło promieniowania mają na celu zminimalizowanie lub kompletne wyeliminowanie tych czynników poprzez za-

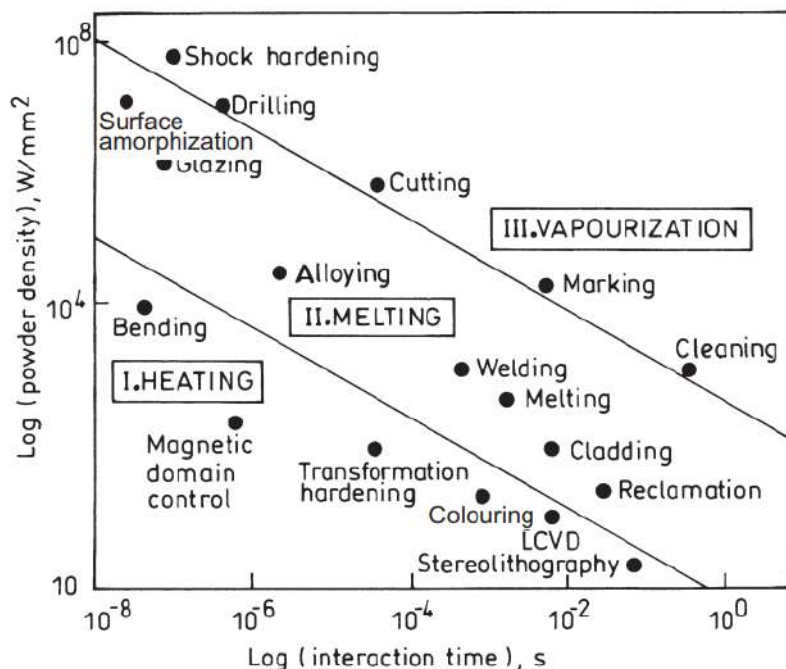
planowane dostosowanie mikrostruktury czy składu chemicznego powierzchni narażonej na bezpośredni kontakt z czynnikiem degradującym. Technologie z tej dziedziny dotyczą ściśle procesów wytwarzania i modyfikacji warstwy wierzchniej oraz powłok, a zaliczają się do nich m. in.: topnienie, stopowanie, amorfizacja, hartowanie.

Laserowa strukturyzacja powierzchni jest procesem technologicznym stosowanym przede wszystkim do poprawy właściwości tribologicznych materiałów. W większości przypadków zastosowanie lasera do wytwarzania powtarzalnych mikrostruktur na powierzchni materiałów trudnoobrabialnych prowadzi do zwiększenia trwałości obrabianego elementu poprzez zmniejszenie współczynnika tarcia oraz minimalizację wpływu zewnętrznych czynników degradujących. Przykładem zastosowań laserowej strukturyzacji mogą być, stosowanie powszechnie w produkcji i przetwarzaniu stali (głównie w przemyśle samochodowym), modyfikowane rolki w celu zwiększenia przyczepności transportowanych arkuszy blach [53]. Bardziej nowatorskie aplikacje obejmują wytwarzanie powierzchni superhydrofobowych znajdujących zastosowanie jako powierzchnie samoczyszczące czy rusztowania biologiczne [54, 55]. Ponadto, laserowe teksturowanie powierzchni implantów, zwiększające ich poziom chropowatości, ma korzystny wpływ na poprawę ich wybranych właściwości w środowisku organizmu (tj. adhezyjność oraz wzrost liczebności komórek na powierzchni implantu) [53]. Wiele nowoczesnych i ważnych, ze względu na charakter pracy, zastosowań laserowej strukturyzacji powierzchni opiera się na półprzewodnikach, mających zdolność przekształcania padającej wiązki na odpowiedź elektryczną. Struktury te wykorzystywane są chociażby w procesie produkcji ogniw fotowoltaicznych, fotodiod czy cyfrowych czujników optycznych które zastąpiły standardowe klisze fotograficzne [56, 57]. Efektywność elementów optoelektronicznych zależy bezpośrednio od ilości pochłoniętego promieniowania i może zostać znacząco zwiększona poprzez teksturowanie istniejącej powierzchni półprzewodnika. W przeciwieństwie do alternatywnie stosowanych powłok antyrefleksyjnych [58] czy cienkich folii wielowarstwowych GRIN (ang. Gradient-index) laserowa strukturyzacja nie wymaga żadnego dodatkowego materiału co zapewnia większą stabilność modyfikowanego podłoża oraz eliminację problemów wynikających z braku kompatybilności materiałowej (słaba przyczepność, różnice w rozszerzalności cieplnej i dyfuzyjnej) [56]. Zwiększenie absorpcji jest następstwem tworzenia się na powierzchni modyfikowanego materiału struktur (pęknięcia, zgorzeliny, puste przestrzenie) o wymiarach rzędu długości fali, w których światło może zostać skutecznie uwięzione. Dzieje się tak wskutek mechanizmu wielokrotnych odbić, gdzie wielokrotnie odbite i załamane światło na powierzchni tych struktur powoduje zwiększenie długości drogi optycznej wpływając na całkowitą absorpcję materiału. Zwiększenie absorpcji materiału poprzez laserową modyfikację geometrii powierzchni realizowane jest technologicznie na dwa sposoby. Pierwszy z nich, wykorzystujący jako źródło pro-

mieniowania dużej mocy lasery femtosekundowe (fs) i pikosekundowe (ps), opiera się na spontanicznym tworzeniu się kwazi-okresowych mikrostruktur w wyniku wielokrotnego impulsowego naświetlania powierzchni. Powstawanie tych charakterystycznych struktur (ang. Laser - Induced Periodic Surface Structures - LIPSS) [59, 60] bazuje na efektach plazmonowych - wzbudzeniu plazmonów polarytonów powierzchniowych (ang. Laser Surface Plasmon-Polariton - LSPP). W obszarze ablowanym, w zależności od dawki napromieniowania, można uzyskać dużą różnorodność topografii powierzchni (zarówno w nano jak i mikroskali) z określoną chropowatością w zakresie od kilku nanometrów do kilkudziesięciu mikrometrów [59]. Powierzchnie strukturyzowane w ten sposób wykazują stosunkowo niewielką strefę wpływu ciepła (ang. Heat affected zone - HAZ) oraz jeden z najwyższych wzrostów absorpcji w szerszym paśmie spektralnym niż powierzchnie modyfikowane innymi technikami [10, 61]. W porównaniu do metod wykorzystujących lasery nanosekundowe, zastosowanie laserów fs i ps umożliwia lepszą kontrolę procesu polegającą na możliwości precyzyjnego dawkowania ilości dostarczanej energii. W drugiej metodzie, wykorzystującej jako źródło promieniowania lasery nanosekundowe, skupiona wiązka (w celu zdefiniowania zadanej struktury) przemieszcza się po powierzchni materiału według ściśle zaprogramowanych ścieżek. Jest to możliwe dzięki zastosowaniu przesuwanych stolików, a proces nie wymaga zastosowania dodatkowego gazu osłonowego i prowadzi najczęściej do selektywnej ablacji materiału. Niestety duża elastyczność strukturyzacji powierzchni jest ograniczona niewielkimi rozmiarami plamki laserowej [62].

Laserowa obróbka wykorzystywana do zmian właściwości warstwy wierzchniej może zachodzić bez ingerencji w skład chemiczny napromieniowanego materiału. Dotyczy to takich technik jak: hartowanie powierzchniowe, przetapianie warstwy wierzchniej czy szkliwienie (amorfizacja). Szybkość nagrzewania wraz z głębokością hartowania warstwy wierzchniej oraz wynikające z procesu lokalne właściwości powierzchni można precyzyjnie kontrolować poprzez dostosowywanie parametrów pracy lasera, takich jak fluencja, czas impulsu oraz prędkość skanowania [63, 3, 64]. Technologie laserowe wykorzystujące procesy topnienia, skutkujące zmianami zachodzącymi w składzie chemicznym warstwy, charakteryzują się niezwykle szybkim tempem grzania i chłodzenia (ok. 100 - 1000 K/s), wysokim gradientem termicznym (106 - 108 K/m) oraz wyjątkowo wysoką prędkością krystalizacji (1 - 30 m/s) [47]. Zalicza się do nich m. in. stopowanie, platerowanie oraz wtapianie.

Rysunek 5 prezentuje usystematyzowany schemat technologii laserowych, będący funkcją dostarczonej gęstości mocy lasera i czasu interakcji z podłożem. Procesy zawarte na schemacie obejmują trzy główne obszary. Pierwszy z nich (I) uwzględnia wyłącznie efekty związane z ogrzewaniem powierzchni, nie wliczając topnienia oraz odparowywania. Kolejny (II) obszar opisuje technologie, którym towarzyszy również topnienie. Trzeci (III), i zarazem ostatni, uwzględnia wpływ



Rysunek 5: Zależność gęstości dostarczonej mocy lasera w funkcji czasu oddziaływania wiązki z obrabianym podłożem metalicznym [47]⁵.

ogrzewania oraz topnienia, a przede wszystkim odparowywania materiału z modyfikowanego podłoża. Należy mieć na uwadze, iż technologie z obszaru II i III, związane z przetopieniem i odparowywaniem materiału, wymagają dostarczenia zasadniczo wysokiej gęstości mocy rzędu $10^6 - 10^{10} \text{ W/cm}^2$, przypadającej na bardzo krótki czas interakcji.

⁵Terminy widniejące na powyższym schemacie nie zawsze posiadają jednoznaczne odpowiedniki w języku polskim, stąd w niniejszej pracy pozostawiono ich zapis w języku angielskim.

2.3. Źródła promieniowania w obróbce laserowej

W mikroobróbce laserowej szczegóły odpowiedzi materiału są w dużej mierze uzależnione od doboru odpowiedniego lasera. Wybór ten najczęściej podyktowany jest konkretną aplikacją, a zatem możliwością uzyskania określonych właściwości fizykochemicznych, jakimi powinien charakteryzować się zmodyfikowany materiał. W procesach wymagających szczególnej precyzji mikroobróbki geometrii powierzchni wykorzystuje się przede wszystkim źródła promieniowania o krótkim pikosekundowym bądź ultra krótkim, femtosekundowym czasie trwania impulsu. Ablacja ps i fs ma kilka zalet w porównaniu z laserami generującymi impulsy o dłuższym czasie trwania. Zaliczyć do nich można w szczególności możliwość uzyskania wyższej temperatury oraz ciśnienia przy danej fluencji (ablacja z pominięciem fazy ciekłej) oraz brak wtórnych oddziaływań pomiędzy wiązką lasera, a materiałem obrabianym [65]. Niektóre z omawianych technologii laserowej modyfikacji wymagają, aby laser pełnił wyłącznie rolę czynnika aktywującego proces fotochemiczny, pomijając całkowicie zjawisko ablacji materiału [66, 67].

Oczekiwania dotyczące kolejnej grupy laserów podyktowane są koniecznością efektywnego podgrzewania podłoża. Pulsacyjne źródła promieniowania wykorzystywane w procesach selektywnego laserowego przetapiania (ang. Selective Laser Melting - SLM) oraz spiekania (ang. Selective Laser Sintering - SLS) charakteryzują się znacznie dłuższym czasem trwania impulsu ($\mu s \div ms$), przy czym nie wyklucza się również zastosowania laserów o charakterze pracy ciągłej. Najistotniejsze grupy laserów wykorzystywane w mikroobróbce laserowej to: lasery ekscymerowe, lasery na ciele stałym z generacją wyższych harmonicznych oraz lasery gazowe CO_2 będące przykładem wysokoenergetycznych źródeł promieniowania w paśmie średniej podczerwieni.

Lasery ekscymerowe

Lasery ekscymerowe charakteryzują się wysoką energią impulsu z zakresu UV od 126 nm (laser Ar) do 351 nm (XeF). Ze względu na dużą energię pojedynczego fotonu ($3,5 \div 7,9\text{ eV}$) zbliżoną do energii wiązań cząsteczkowych, lasery ekscymerowe okazały się wyjątkowo użyteczne w procesach fotoablacji oraz fotodegradacji polimerów, szkieł oraz materiałów ceramicznych [68, 69]. Istotnie, lasery te posiadają ograniczenia będące następstwem małej częstotliwości repetycji ($< 2\text{ kHz}$) oraz długiego czasu trwania impulsu, sięgającego kilkudziesięciu ns. Okazuje się, że obróbka w trybie projekcji maski, gdy apertura wiązki wynosi od kilku mm^2 do kilkudziesięciu cm^2 , może skutecznie rekompensować przytoczone wady. W ośrodku czynnym (w wyniku wzbudzeń) dochodzi do wzrostu populacji dwucząstkowych układów ekscymerów oraz silnie polarnych ekscypleksów istniejących wyłącznie w stanie wzbudzonym o nanosekundowym czasie zaniku emisji spontanicznej. Czynnikiem wzbudzającym w przypadku laserów ekscymerowych

jest najczęściej wiązka elektronowa, mikrofałe bądź wysokoprądowe wyładowanie jarzeniowe, które z perspektywy zastosowań przemysłowych jest najpopularniejszym rozwiązaniem. Stanowi ono pewien kompromis pomiędzy wartością energii impulsu (pojedyncze J), a częstotliwością repetycji osiągającą wartości z zakresu kHz [70]. Jednym z najbardziej rozpowszechnionych zastosowań laserów ekscymerowych w przemyśle mikroelektronicznym (produkcja chipów) jest fotolitografia w ekstremalnym ultrafiolecie [71]. Biorąc pod uwagę świetne właściwości absorpcyjne tkanek ludzkich, decydujące o głębokości penetracji wiązki, lasery ekscymerowe są stosowane powszechnie również w sektorze medycznym [72]. Lasery te z powodzeniem wykorzystuje się w leczeniu schorzeń dermatologicznych oraz w delikatnych i precyzyjnych operacjach, takich jak zabiegi chirurgiczne oka [73].

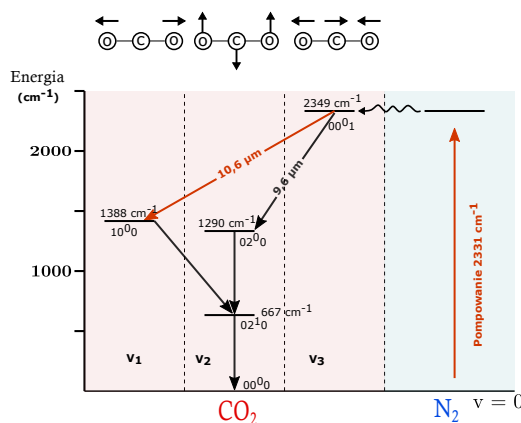
Lasery na ciele stałym

W grupie laserów na ciele stałym, z punktu widzenia konstrukcyjnego, ośrodek czynny stanowi ciało krystaliczne lub szklany pręt domieszkowany jonami. Lasery na ciele stałym są zazwyczaj pompowane optyczne za pośrednictwem lamp błyskowych lub lasera pomocniczego (najczęściej półprzewodnikowego) o długości fali krótszej niż średnia długość fali lasera głównego. W zależności od konstrukcji lasera (objętościowe, światłowodowe, dyskowe) oraz metody generowania impulsów (modulacja dobroci, synchronizacja modów) osiągają moce z zakresu mW do kW przy czasach trwania impulsu od ns poprzez ps do fs [74]. Historycznie, najprostsze w budowie lasery na ciele stałym wykorzystywały jako ośrodek aktywny pręt rubinowy lub tytanowo-szafirowy [75]. Obecnie, neodym (Nd) jest najczęściej stosowaną domieszką do kryształów laserowych na ciele stałym, natomiast jako matrycę najczęściej wykorzystuje się granat itrowo-aluminiowy (YAG), ortowanadan itru (YVO₄) oraz fluorek litowo-itrowy (YFL). W przypadku lasera Nd:YAG, ośrodek umożliwia uzyskanie emisji dla trzech długości fali: 946 nm , 1064 nm oraz 1319 nm , przy czym laser generuje największą moc w widmie światła podczerwonego (dla długości fali 1064 nm). Lasery oparte na domieszkowaniu Nd charakteryzują się zdolnością do pracy ciągłej oraz impulsowej, kontrolowanej przez modulację dobroci ośrodka (Q-switch). Lasery na ciele stałym (w szczególności Nd:YAG) są powszechnie stosowane do cięcia oraz spawania metali [76, 77]. Wykorzystywane są one również w spektroskopii, kosmetyce (usuwanie tatuaży) oraz do pompowania laserów barwnikowych [78, 79, 80]. Istotnym ograniczeniem laserów na ciele stałym jest wysoka temperatura, jaką osiąga medium laserowe, zmniejszając wydajność kwantową pompowania [81].

Lasery gazowe

W przypadku laserów gazowych ośrodek czynny, tzw. medium laserowe stanowi najczęściej mieszanina gazów (czasami medium stanowi wyłącznie jeden gaz), które wchodzi w stan wzbudzony bezpośrednio (zderzenia między elektronami) lub pośrednio (poprzez zderzenia z innymi, elektrycznie wzbudzonymi gazami). Lasery gazowe, ze względu na rodzaj przejść prowadzących do wyładowania, można podzielić na atomowe oraz molekularne [82]. Wszystkie lasery gazowe, niezależnie od mechanizmu wzbudzenia, są pompowane elektrycznie. Lasery gazowe emitują stosunkowo wąskie linie widmowe obejmując cały zakres widma emisyjnego od ultrafioletu po daleką podczerwień. Główną zaletą laserów gazowych jest to, że są tańsze niż inne rodzaje laserów. Najbardziej rozpowszechnionym laserem gazowym jest utworzony z kombinacji helu i neonu laser helowo-neonowy (He-Ne). W laserze He-Ne przejściem generującym promieniowanie wyjściowe jest przejście atomowe pomiędzy stanami $3s_2$ i $2p_4$, które odpowiada zakresowi widzialnemu (linia czerwona o długości fali $632,8 \text{ nm}$).

Lasery molekularne CO_2 jako jedno z niewielu efektywnych źródeł promieniowania w zakresie średniej podczerwieni (MIR) są obecnie najpowszechniej stosowanymi laserami w mikrobróbce ubytkowej. Pompowanie lasera odbywa się w mieszaninie gazów utworzonej z cząstek dwutlenku węgla CO_2 , azotu N_2 oraz helu He , natomiast emitowane promieniowanie powstaje wskutek przejść między poziomami wibracyjno-rotacyjnymi cząstek. Hel, w przeciwieństwie do azotu, nie bierze bezpośredniego udziału w mechanizmie wzbudzania cząstek CO_2 natomiast jest odpowiedzialny za wielokrotnienie termicznej przewodności mieszaniny gazów (dyssypacji energii), tym samym polepszenia wewnętrznego chłodzenia lasera [83].



Rysunek 6: Schemat poziomów energetycznych lasera CO_2 .

Rysunek 6 przedstawia diagram poziomów energetycznych lasera CO_2 , wyrażony przez poziomy wibracyjny ($\nu_1 \div \nu_2$). Symbole (00^00) , (01^10) itd. opisują zespół oscylacyjnych liczb kwantowych występujących w równaniu na energię oscylatora harmonicznego:

$$E = h\nu(\nu + 1/2), \quad (28)$$

w którym: ν - to kwantowa liczba oscylacji przyjmująca wartości $\nu = 0, 1, 2, \dots, \nu$ - jest częstością drgań oscylatora, natomiast h - to stała Plancka.

Główne przejścia laserowe w CO_2 zachodzą pomiędzy wzbudzonymi poziomami wibracyjnymi $\nu_3 00^01$ (drgania niesymetryczne) i $\nu_1 (10^00)$ (symetryczne drganie rozciągające) generując promieniowanie o długości fali $\lambda = 10,6 \mu m$ oraz poziomu $\nu_2 (01^10)$ (drgania zanikającego) o długości fali $\lambda = 9,6 \mu m$. Duża popularność zastosowań molekularnych laserów CO_2 w przemyśle wynika bezpośrednio z ich stosunkowo wysokiej sprawności (ok. 15 - 20%) w porównaniu z innymi laserami gazowymi. Lasery CO_2 o ciągłym charakterze pracy i mocy oscylującej w granicach 60 W wykorzystywane są do cięcia tworzywa sztucznego, gumy oraz ceramiki [84]. Z kolei lasery o większej mocy, pomimo swych niekompaktowych gabarytów oraz wymogu intensywnego chłodzenia wodą, sprawują się świetnie w cięciu metali, w szczególności tytanu (silna absorpcja promieniowania fali o długości ok. $10 \mu m$) [85]. Innym obszarem zastosowań laserów CO_2 jest przemysł zbrojeniowy, gdzie wiązka lasera o niedużej intensywności wykorzystywana jest w precyzyjnych systemach celowników dalmierzowych dla broni dalekiego zasięgu. Ponadto lasery CO_2 są stosowane jako tak zwane lidary - radary laserowe [86].

3. Ogólna charakterystyka badanych materiałów

3.1. Podział stali

Mnogość gatunków stali nierdzewnych oraz ich liczne zastosowania wynikają bezpośrednio z różnic w ich składzie chemicznym. Pojęcie stali nierdzewnej lub stali kwasoodpornej charakteryzuje grupę stali odznaczającą się wysoką odpornością na korozję oraz niesprzyjające warunki termiczne [87]. Właściwości te wpływają na polepszenie parametrów użytkowych elementów eksploatacyjnych, szczególnie tych pracujących w agresywnym i degradującym środowisku. Dowolna stal charakteryzuje się określoną w danym środowisku odpornością korozyjną, którą z kolei determinuje głównie zawartość chromu [88]. Pierwiastek ten zaraz po żelazie jest głównym składnikiem stopowym stali nierdzewnych i przy odpowiednio dużej zawartości procentowej (powyżej 10%) tworzy stale ferrytyczne i martenzytyczne [89, 90]. Dalszą poprawę właściwości antykorozyjnych, przede wszystkim zwiększenie odporności na korozję wżerową i degradujące oddziaływanie środowiska chlorkowego, zapewnia domieszkowanie molibdenem [91, 92]. Stale austenityczne charakteryzują się stosunkowo wysoką zawartością niklu (około 8%), który przyczynia się do zwiększenia ich wytrzymałości oraz twardości przy zachowaniu wysokiego poziomu udarności. Kluczowym czynnikiem decydującym o właściwościach mechanicznych stali jest procentowa zawartość węgla. Generalnie, wraz ze wzrostem zawartości węgla, obserwuje się wzrost twardości oraz wytrzymałości stali na rozciąganie przy równoczesnym zmniejszeniu jej plastyczności [93]. Tendencja ta utrzymuje się osiągając maksimum dla wartości granicznej zawartości węgla (ok. 1%) i po jej przekroczeniu trend ten ulega odwróceniu [94]. W przypadku stali kwasoodpornych zawartość węgla zwiększa ich podatność na korozję [95, 96].

Stale nierdzewne (ze względu na skład fazowy) można podzielić na trzy elementarne rodzaje. Najpopularniejsze z nich, stale austenityczne (chromowo-niklowe) stanowią znaczącą większość stali produkowanej na świecie. Zawartość chromu oraz niklu w zależności procentowej 18/10 sprzyja tworzeniu się stabilnej struktury jednofazowej - austenitu, odpornej na czynniki temperaturowe. Stale austenityczne charakteryzuje wysoka ciągliwość oraz niska plastyczność. Stal austenityczna wykorzystywana jest na szeroką skalę głównie w budownictwie i architekturze. Obszar zastosowań obejmuje również przemysł lotniczy, konstrukcje okrętowe i kolejowe oraz produkcję przedmiotów wyposażenia gospodarstwa domowego - naczynia kuchenne, zlewozmywaki czy elementy urządzeń AGD.

Kolejną grupą są stale ferrytyczne, które ze względu na stosunkowo niewielką zawartość chromu, charakteryzują się mniejszą (w porównaniu do stali austenitycznej) odpornością na korozję. Stale ferrytyczne ze względu na małą zawartość węgla (< 0.1%) nie wykazują utwardzenia pod wpływem obróbki termicznej,

natomiast w wyniku wyżarzania wysokotemperaturowego ich własności mechaniczne (udarność, wydłużenie) ulegają pogorszeniu [97]. Istotną zaletą stali ferrytycznej, w porównaniu do stali austenitycznej, jest wyższa odporność na korozję naprężeniową indukowaną chlorkami [98, 99]. Ograniczenie ryzyka powstawania korozji międzykrystalicznej osiągnąć jest poprzez domieszkowanie pierwiastkami stabilizującymi: tytanem, niobem oraz cyrkonem [100, 101]. Stale o strukturze całkowicie ferrytycznej wpisują się do grupy materiałów magnetycznie miękkich - ferromagnetycznych. Stal ferrytyczna znalazła zastosowanie jako materiał do produkowania układów wydechowych w przemyśle motoryzacyjnym. W budownictwie, stal ferrytyczną wykorzystuje się do budowy mostów, pokryć dachowych czy elementów elewacji. Ponadto, stale ferrytyczne stosuje się powszechnie w produkcji wymienników ciepła, rurociągów oraz elementów urządzeń użytku codziennego, tj. obudowy lodówek, kuchenek gazowych oraz okapów.

Ostatnia grupa stali - stale martenzytyczne powstają w procesie hartowania i odpuszczania stali austenitycznej. Stale martenzytyczne charakteryzują się wyjątkową odpornością na ścieranie oraz znacznie większą twardością niż stal ferrytyczna i austenityczna, jednocześnie wykazując najmniejszą odporność korozyjną ze wszystkich stali nierdzewnych [90, 102]. Stal martenzytyczna, ze względu na swe wyjątkowe na tle innych stali nierdzewnych właściwości mechaniczne, wykorzystywana jest do produkcji pomp, sworzni, wałów oraz elementów łącznikowych. Nadają się również do konstrukcji maszyn krakingowych oraz elementów mających bezpośredni kontakt z wodą oraz środowiskiem morskim potęgującym zjawisko korozji.

3.2. Stale AISI 304, 316

Stale z serii 300 (304 oraz 316) o oznaczeniu AISI (ang. American Iron and Steel Institute) zaliczane są do stali austenitycznych. Obie wykazują bardzo zbliżone właściwości fizyczne oraz chemiczne. Tabela 1 przedstawia zestawienie składów chemicznych stali 304 oraz 316.

Tabela 1: Skład chemiczny stali AISI 304 oraz 316 (%wag) [87]

Gatunki	%C	%Mn	%Si	%P	%S	%Cr	%Ni	%N	%Mo
AISI 304	0.08	2.0	0.75	0.045	0.03	20	10.5	0.1	-
AISI 316	0.08	2.0	1.0	0.045	0.03	18	14	0.1	3.0

Zawartość poszczególnych pierwiastków przytoczonych stali jest bardzo zbliżona, a znikome różnice w procentowym stężeniu obserwuje się głównie dla chromu i niklu. Stal 304 zawiera najwięcej (ok. 20%) chromu, podczas gdy pozostałe stale tej serii posiadają go nieznacznie mniej. Najwyższą zawartość niklu w porównywanych materiałach posiada stal 316 (ok. 14%). Stal 304 choć sprawdza się znakomicie w środowisku naturalnym to nie nadaje się do stosowania w środowisku zasolonym. Wszystkie stale, z uwagi na małą zawartość węgla (ok. 0,03%), wykazują wysoką odporność na tworzenie się degradujących węglików chromu, które przyczyniają się do powstawania korozji międzykrystalicznej. Stal AISI 316 zawiera dodatkowo molibden (ok. 3%), który polepsza odporność korozyjną i wytrzymałość na wysokie temperatury oraz znacząco zwiększa hartowność stali. Ponadto materiał ten może być polerowany przez co nadaje się świetnie do produkcji elementów dekoracyjnych.

Ze względu na swoje właściwości gatunki stali z serii 300 znajdują zastosowanie m. in.:

- w produkcji części lotniczych (wały, zawory, tuleje),
- w przemyśle motoryzacyjnym (elementy układów wydechowych),
- jako zbiorniki kriogeniczne,
- jako elementy konstrukcji spawanych i części eksploatacyjnych poddawanych silnie degradującym środkom chemicznym,
- jako elementy pokryć dachowych, okucia, stolarka okienna i drzwiowa, meble kuchenne i laboratoryjne.

3.3. Stal Duplex 1.4410

Stal dwufazowa (duplex) zalicza się do wysokostopowej, kwasoodpornej stali o strukturze austenityczno-ferrytycznej [103]. Ze względu na swoje wyjątkowe właściwości mechaniczne stanowi świetną alternatywę dla klasycznych stali austenitycznych i ferrytycznych. Stale te wykazują dużą odporność na korozję międzykrystaliczną, naprężeniową oraz wżerową [103, 104, 105]. Stale tego typu charakteryzują się znacznie wyższą wytrzymałością na rozciąganie oraz zdecydowanie mniejszą skłonnością do rozrostu ziaren w porównaniu z klasycznymi stalami jednofazowymi [103, 106, 107]. Co istotne, w zależności od domieszkowania, granica plastyczności dla stali dwufazowej może być nawet dwukrotnie wyższa niż w przypadku stali austenitycznej. Ponadto stal typu duplex posiada stosunkowo niski współczynnik rozszerzalności cieplnej oraz wykazuje zwiększoną odporność na ścieranie i erozję [108, 103]. Tabela 2 przedstawia skład chemiczny stali dwufazowej 1.4410.

Tabela 2: Skład chemiczny stali dwufazowej (duplex) 1.4410. [103]

Wag (%)	C	Mn	Si	P	S	Cr	Ni	N	Mo
Min.	-	-	-	-	-	24.0	6.0	0.24	3.0
Max	0.03	1.2	0.8	0.035	0.02	26.0	8.0	0.32	5.0

Kolejną, istotną zaletą stali dwufazowych jest ich stosunkowo niski koszt wytwarzania, co wynika z niskiej zawartości kosztownego niklu. Mimo wielu przytoczonych zalet, zasadniczą wadą stali dwufazowych jest ich podatność na formowanie się kruchych faz, zwłaszcza w podwyższonych temperaturach [109, 110].

Zastosowanie wysokostopowych stali austenityczno-ferrytycznych obejmuje:

- przemysł chemiczny - grodzie, dna wewnętrzne, kontenery oraz zbiorniki narażone na bezpośredni kontakt z agresywnymi substancjami chemicznymi,
- branże naftową i gazową - przewody rurowe, rurociągi gazu i ropy, rurociągi głębinowe,
- przemysł stoczniowy - budowa statków transportujących substancje degradujące,
- branże spożywczą - mieszałki i pojemniki.

Jednym z niszowych i innowacyjnych zastosowań stali typu duplex jest jej wykorzystanie w produkcji przewodów chłodzących przeznaczonych do chłodzenia rdzenia reaktora w ciśnieniowych reaktorach wodnych (ang. Pressurized Water Reactor - PRW) [111, 112].

3.4. Aluminium

Aluminium (Al, łac. aluminium) - glin o czystości technicznej (powyżej 99%) jest stosunkowo miękkim i bardzo plastycznym metalem barwy srebrzysto-białej. Głównym źródłem pozyskiwania aluminium są rudy boksytu. Czyste aluminium uzyskuje się na dużą skalę najczęściej w wyniku rafinacji elektrolitycznej (99,950 - 99,955% Al) lub chemicznego oczyszczania (proces Bayera) [113]. Glin w stanie czystym jest podatny na utlenianie w powietrzu wytwarzając w procesie pasywacji cienką warstwę (grubości kilku *nm*) tlenku glinu (Al_2O_3). Glin należy do borowców - pierwiastków tworzących grupę III A (13) układu okresowego. W środowisku naturalnym występuje wyłącznie glin-27. Pozostałe izotopy są otrzymywane laboratoryjnie i zaliczają się do izotopów promieniotwórczych. Gęstość aluminium wynosi $2,7 \text{ g/cm}^3$, temperatura topnienia ok. 660°C a temperatura wrzenia ok. 2570°C . Aluminium jest diamagnetykiem i przewodzi świetnie prąd elektryczny (opór właściwy w temperaturze 20°C - $2,44 \mu\Omega\text{cm}$) oraz ciepło (współczynnik przewodnictwa cieplnego $\lambda = 200 \text{ W/mK}$). Glin cechuje się niską wytrzymałością oraz odpornością na rozciąganie. W celu poprawy tychże właściwości wprowadza się liczne dodatki stopowe takie jak krzem, magnez czy miedź [114, 115, 116]. Aluminium nosi miano materiału permanentnego. Wynika to z nieograniczonych możliwości jego odzyskiwania i ponownego przetwarzania bez utraty jakości [117].

Lekkie, odporne na korozję a zarazem wytrzymałe stopy aluminium są szeroko stosowane w przemyśle samochodowym i lotniczym w procesie produkcji ramy kadłuba oraz innych elementów konstrukcyjnych [118, 119]. Aluminium, ze względu na swą niską gęstość i niesamowitą plastyczność, nadaje się znakomicie do formowania przewodów elektrycznych, które w późniejszym etapie stosowane są jako dalekosiężne linie energetyczne. Stopy aluminium są stosowane na olbrzymią skalę w branży spożywczej (jako pojemniki/puszki na napoje i żywność) oraz budowlanej (profile aluminiowe oraz ramy i elementy stolarki okiennej). Jednym z nowatorskich zastosowań aluminium są elementy układów optoelektronicznych (lustra, odbłyśniki) ogniw słonecznych [15, 120, 121, 122] zwiększające znacznie ich efektywność. Ponadto stopy aluminium stanowią elementarny budulec wielu jakościowych rozwiązań w sektorze medycznym (implanty i narzędzia stomatologiczne, aparatura rentgenowska) [123, 124, 125].

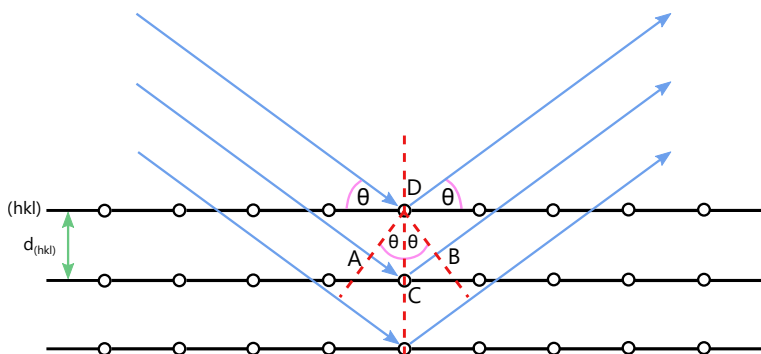
4. Metodyka badań

4.1. Techniki pomiarowe

4.1.1. Dyfrakcja promieniowania rentgenowskiego (XRD)

Dyfrakcja rentgenowska (ang. X-Ray Diffraction - XRD) to metoda wykorzystywana do wykonywania analiz fazowych oraz badań struktury krystalicznej ciał stałych oraz proszków. W krystalografii metoda ta pozwala pozyskać informacje dotyczące m. in. wymiarów i geometrii komórki elementarnej czy orientacji płaszczyzn krystalograficznych. Fizyczną podstawą otrzymywania obrazów dyfrakcyjnych jest zjawisko elastycznego rozpraszania fotonów rentgenowskich subtelnie oddziałujących z chmurami elektronowymi atomów tworzących sieć krystaliczną analizowanego materiału. Promieniowanie rentgenowskie charakteryzujące się niewielkimi długościami fali rzędu $10^{-12} m$ do $10^{-8} m$ (odpowiada odległości międzyatomowej w sieci krystalicznej), które trafiając na elektrony atomów w sieci pobudzają je do drgań, w wyniku których emitowane jest spójne promieniowanie o energii odpowiadającej energii padającego fotonu [126, 127, 128].

Analityczny opis dyfrakcji promieniowania rentgenowskiego na płaszczyznach krystalograficznych traktowanych jako półprzepuszczalne lustra mające zdolność odbijania promieniowania padającego został po raz pierwszy sformułowany przez braci Bragg w 1913 r. [129]. Rysunek 7 obrazuje interferencyjne odbicie promieniowania monochromatycznego od rodziny płaszczyzn sieciowych badanego kryształu.



Rysunek 7: Schemat interferencyjnego odbicia równoległych wiązek promieniowania rentgenowskiego od płaszczyzn sieciowych kryształu.

Należy zwrócić uwagę, iż do wzmocnienia (interferencji konstruktywnej) promieniowania dochodzi tylko wtedy, gdy różnica dróg sąsiadujących wiązek (ΔS)

jest równa całkowitej wielokrotności długości fali promieniowania padającego (λ):

$$\Delta S = n\lambda, \quad (29)$$

gdzie n jest liczbą całkowitą. Geometryczna różnica dróg optycznych promieni odbitych od dwóch kolejnych płaszczyzn sieciowych wynosi:

$$\Delta S = AC + CB. \quad (30)$$

Opierając się na zależnościach:

$$AC = CB = CD \sin \theta \quad (31)$$

oraz

$$CD = d_{(hkl)}, \quad (32)$$

otrzymujemy analityczną postać warunku dyfrakcji Braggów:

$$\Delta S = n\lambda = 2 d_{(hkl)} \sin \theta \quad (33)$$

i finalnie, fundamentalne równanie rentgenografii strukturalnej, które można zapisać w postaci [130, 131]:

$$n\lambda = 2d_{(hkl)} \sin \theta. \quad (34)$$

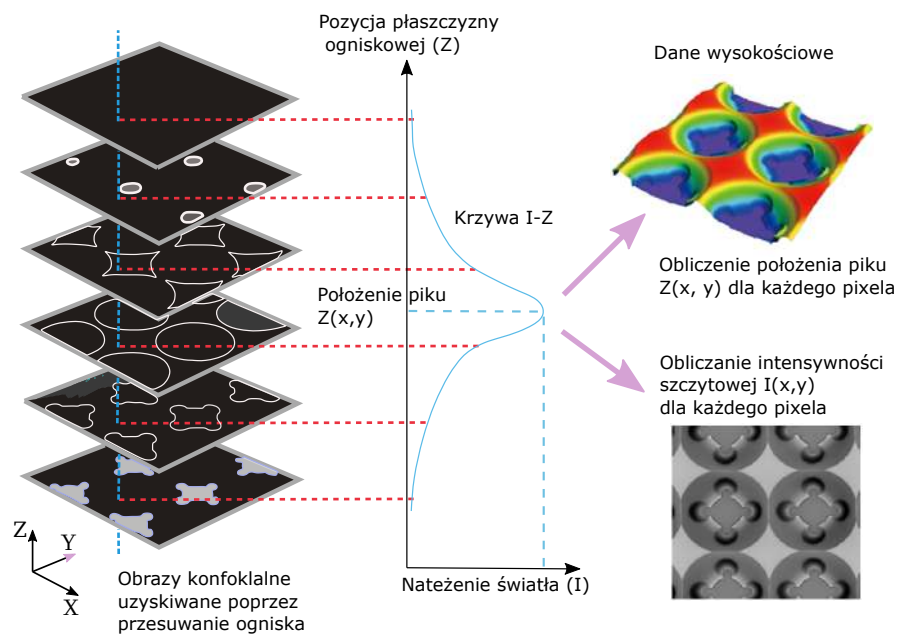
Aby nastąpiła konstruktywna interferencja (wzmocnienie), promienie padające o zadanej długości fali λ muszą padać pod ściśle określonym kątem θ . Wielkość $d_{(hkl)}$ (tzw. odległość międzypłaszczyznowa) - oznacza odległość pomiędzy sąsiadującymi płaszczyznami sieciowymi. Zważywszy na fakt, iż $n \geq 1$ oraz $\sin \theta$ przybiera wartości zawsze mniejsze niż 1, odbicie dyfrakcyjne zachodzi, gdy długość fali jest mniejsza lub co najwyżej równa dwukrotności odległości międzypłaszczyznowej $d_{(hkl)}$:

$$\lambda < 2d_{(hkl)}. \quad (35)$$

4.1.2. Laserowa mikroskopia konfokalna (CLSM)

Opracowanie podstaw mikroskopii konfokalnej, będącej odmianą mikroskopii świetlnej przypisuje się Marvin'owi Minsky'emu, który w roku 1961 opatentował pierwszy model mikroskopu konfokalnego [132]. W odróżnieniu od konwencjonalnej mikroskopii szerokokątowej, gdzie cała próbka jest równomiernie oświetlona, mikroskopia konfokalna wykorzystuje oświetlenie punktowe skupiające się na niewielkim obszarze badanej próbki. Odbite światło wędrując do obiektywu przechodzi przez szczelinę i zostaje ponownie skupione, tym samym przestrzennie odfiltrowując rozogniskowane światło docierające z warstw położonych wyżej lub niżej względem płaszczyzny fokalnej. W przypadku mikroskopów metalograficznych, ze względu na to że zarejestrowane jest wyłącznie promieniowanie odbite od fragmentów próbki zlokalizowanych blisko płaszczyzny ogniskowej (brak składowych pochodzących z płaszczyzn innych niż ogniskowa), rozdzielczość oraz kontrast otrzymanego obrazu są znacznie lepsze niż w przypadku mikroskopów szerokokątnych. Co istotne, ścieżki oświetlenia oraz detekcji są sprzężone w płaszczyźnie odwzorowania obiektu (focal plane). Podstawową wadą układów konfokalnych, wynikającą z zastosowania przesłon skupiających, jest ograniczenie pola obrazowania. Rozwiązaniem tego problemu jest zastosowanie nowoczesnych zautomatyzowanych mikroskopów zaopatrzonych w galwanometryczne systemy skanowania rastrowego, dzięki którym obrazowanie odbywa się sekwencyjnie, punkt po punkcie bezpośrednio pod wiązką skierowanego lasera.

Nowoczesne laserowe mikroskopy konfokalne CLSM (ang. Confocal Laser Scanning Microscopy) są niewątpliwie jednym z najważniejszych osiągnięć ostatnich dziesięcioleci w dziedzinie wysokorozdzielczego obrazowania. Jako źródło oświetlenia wykorzystują monochromatyczną wiązkę lasera, która w zaawansowanych układach optycznych jest skupiona na płaszczyźnie obrazowania, a następnie odbita trafia do fotopowielacza. Powracające fotony uderzają w punktowy detektor (najczęściej fotodioda lawinowa), który za pośrednictwem przetworników analogowo-cyfrowych przekształca wykryty sygnał na postać cyfrową. Tak przechwytywane na różnych głębokościach, dwuwymiarowe obrazy umożliwiają trójwymiarową rekonstrukcję topografii badanej próbki. Zrekonstruowany, trójwymiarowy obraz pozwala określić profil wysokościowy próbki. Rysunek 8 prezentuje schematycznie zasadę pomiaru wysokości w systemach laserowej mikroskopii konfokalnej.



Rysunek 8: Zasada pomiaru wysokości i rekonstrukcji obrazu przestrzennego w laserowym mikroskopie konfokalnym.

4.1.3. Skaningowa mikroskopia elektronowa (SEM)

W ciągu ostatniego stulecia, za sprawą gwałtownego rozwoju technik obrazowania struktur w skali mikro i subnanometrycznej, mikroskopia elektronowa stała się fundamentalnym narzędziem umożliwiającym obserwowanie obiektów na poziomie atomowym. Zbudowanie pierwszego mikroskopu elektronowego w 1931 r. przypisuje się Ernestowi Ruska i Maxowi Knoll [133]. W mikroskopach elektronowych uzyskany obraz powstaje w wyniku skierowania skolimowanej wiązki elektronów (emitowanej z katody) w kierunku badanej próbki. Elektrony docierające do badanego obiektu są przyspieszane w polu elektrycznym, a następnie ogniskowane przez układ soczewek elektromagnetycznych. Generowanie wiązki elektronów odbywa się najczęściej poprzez indukowaną silnym polem elektrycznym emisję polową lub w wyniku dostarczenia energii cieplnej pozwalającej pokonać próg pracy wyjścia elektronu z pasma przewodnictwa - tzw. termoemisja. W porównaniu do tradycyjnej mikroskopii świetlnej, rozpędzone w próżni elektrony charakteryzują się znacznie mniejszą długością fali, co skutkuje otrzymywaniem obrazów o dużo większej rozdzielczości. Konieczność stosowania próżni (co najmniej 10^{-4} Pa) jest uwarunkowane znacznie silniejszym oddziaływaniem elektronów z materią niż fotonów oraz potrzebą wyeliminowania cząstek "zaburzających" mogących zakłócać ruch elektronów. Mikroskopy elektronowe najogólniej dzieli się na skaningowe i transmisyjne.

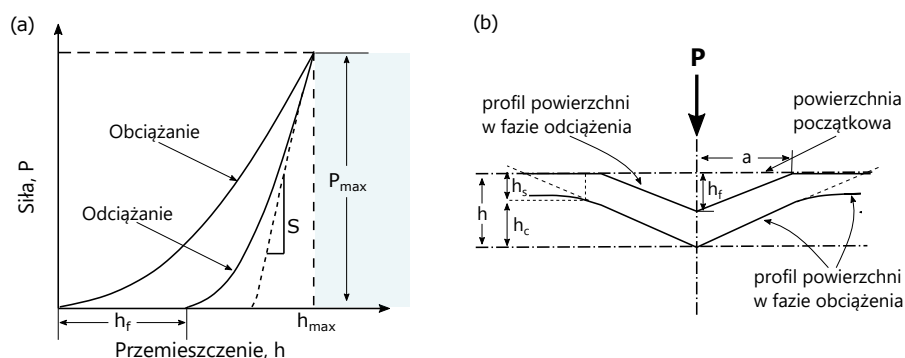
W skaningowej mikroskopii elektronowej (ang. Scanning Electron Microscopy - SEM) wiązka elektronów omiata badany obszar linia po linii. Zmiana położenia (odchylenie) wiązki na powierzchni próbki realizowana jest dzięki cewkom odchylającym [134]. Zastosowanie najnowocześniejszych układów w skaningowej mikroskopii elektronowej pozwala na pominięcie specjalnego przygotowania próbek - czyli pokrywania powierzchni nieprzewodzącą warstwą złota. Elektrony padające na próbkę wnikają w głąb i oddziaływując z atomami próbki ulegają rozproszeniu sprężystemu i niesprężystemu, w wyniku czego emitowane są elektrony wtórne, elektrony odbite, elektrony Augera oraz charakterystyczne promieniowanie rentgenowskie i fluoroscencyjne [135, 136]. Te swoiste sygnały, docierające z różnych głębokości badanej próbki są wyłapywane przez detektory, gdzie za pośrednictwem scyntylatorów energia elektronów przekształcana jest w impulsy świetlne, które następnie są wzmocnione przez fotopowielacz. Tak przetworzone sygnały stanowią zróżnicowane źródło informacji wykorzystywanych w dalszych etapach do analizy składu chemicznego próbki czy określenia topografii powierzchni obiektu.

4.1.4. Nanoindentacja (CSM)

Wraz z rozwojem nanomateriałów oraz technologii wytwarzania cienkich warstw funkcjonalnych zaistniała potrzeba opracowania nowatorskich metod badawczych, umożliwiających badanie materiałów w skali nanoskopowej. Nanoindentacja jest obecnie powszechnie stosowaną techniką badawczą umożliwiającą ocenę lokalnych właściwości mikromechanicznych próbki, które mogą odbiegać znacząco od jej cech makroskopowych. Co istotne, technika ta zazwyczaj nie wymaga żadnego wstępnego przygotowania próbki, a pomiary mogą być przeprowadzone na próbce o praktycznie dowolnym rozmiarze i kształcie. Metody nanoindentacji ze względu na szybki czas pomiaru i dużą różnorodność stosowanych materiałów (od twardych stopów metalicznych do miękkich biomateriałów) [137, 138, 139, 140] stanowią świetną alternatywę dla klasycznych badań wgłębnikowych opierających się na analizie śladu pozostawionego na materiale podczas wgłębienia.

Znaczącym usprawnieniem technik nanoindentacyjnych było opracowanie metody ciągłego pomiaru sztywności (ang. Continuous Stiffness Measurements - CSM). Metoda ta oferuje ciągły, dynamiczny pomiar przemieszczenia wgłębnika w funkcji przyłożonego obciążenia. Siły aplikowane w czasie dynamicznych badań nanoindentacyjnych osiągają wartości nawet pojedynczych nN i są dużo mniejsze niż w przypadku konwencjonalnych, wgłębnikowych badań mikrotwardości. Ciągły pomiar sztywności jest szczególnie zasadny do badania właściwości materiałów niejednorodnych, warstwowych, w których wraz z głębokością penetracji wgłębnika obserwuje się zróżnicowanie właściwości mikromechanicznych wynikające najczęściej z lokalnych zmian mikrostruktury badanego materiału. W instrumentalnych badaniach właściwości mikro/nano - mechanicznych wykorzystuje się najczęściej precyzyjne diamentowe wgłębniki o geometrii trójściennego stożka (wgłębnik zaproponowany przez Berkovich'a [141]). Na podstawie otrzymanej charakterystyki $F(h)$ możliwe jest wyznaczenie tak zwanej sztywności kontaktowej S (ang. contact stiffness), która w dalszym etapie stanowi bazę do wyznaczenia właściwości mechanicznych, takich jak instrumentalny moduł sprężystości (EIT) oraz instrumentalna twardość (HIT). Określenie tych wielkości jest możliwe dzięki podejściu zaproponowanemu w 1992 r. przez Olivera i Pharra [142, 143], zgodnie z którym własności te można wyznaczyć na podstawie analizy krzywej zależności przyłożonej siły (P) w funkcji przemieszczenia (h), zarejestrowanej podczas jednego cyklu mechanicznego obciążania i odciążania. Rysunek 9 przedstawia charakterystyczną dla metod nanoindentacyjnych krzywą obciążenie - przemieszczenie oraz geometrię odkształcenia sprężysto-plastycznego zobrażowaną podczas próby wgłębienia.

Na rysunku 9 punkt o współrzędnych (h_{max}, P_{max}) reprezentuje maksymalne przemieszczenie w punkcie obciążenia szczytowego, zaś sztywność kontaktowa S



Rysunek 9: (a) Graficzna reprezentacja danych obciążenie-przemieszczenie zarejestrowana dla próby nanoindentacyjnej oraz (b) geometria procesu plastyczno-sprężystej deformacji próbki w fazie obciążenia i odciążenia.

jest pierwszą pochodną zadanej siły po przemieszczeniu $S = dP/dh$ [142].

Rysunek 9(b) przedstawia schematycznie proces plastyczno-sprężystej deformacji próbki w trakcie zagłębienia uwzględniając parametry charakteryzujące geometrię styku. Ilustracja opiera się na założeniu, że zachowanie wgłębnika (Berkovich'a) można modelować wgłębnikiem o geometrii stożka, którego peryferie styku zagłębiają się podobnie jak w mechanizmie wciskania doskonale sztywnego wgłębnika w płaską, sprężystą półprzestrzeń [142]. Niestety, założenie to nie uwzględnia pojawiających się na brzegach kontaktu spiętrzeń materiału występujących w niektórych materiałach sprężysto-plastycznych, tym samym ograniczając stosowalność omawianej metody.

Zgodnie z założeniami podejścia Olivera-Pharra, pomijając sytuację, w której penetrujący wgłębnik powoduje spiętrzenie się materiału na peryferiach kontaktu, uwzględniając sprężysto-plastyczny charakter odkształceń, instrumentalna twardość (HIT) może być określona następująco:

$$HIT = \frac{P_{max}}{A}, \quad (36)$$

gdzie A (tzw. powierzchnia kontaktu) jest zdefiniowana jako powierzchnia styku pomiędzy wgłębnikiem, a powierzchnią materiału, zarejestrowaną dla maksymalnej głębokości wgłębnika. Należy mieć również na uwadze fakt, iż wyznaczenie twardości nanoindentacyjnej bazuje głównie na polu powierzchni kontaktu i może różnić się znacząco od twardości określanej metodami klasycznymi (Vickersa, Rockwella), zwłaszcza dla materiałów o małych wartościach stosunku E/H . Ze względu na niedoskonałości wgłębnika (wynikające z jego rzeczywistego kształtu) pole powierzchni rzutu geometrii wgłębnika na płaszczyznę powierzchni próbki, dla danej głębokości wgłębnika h_c , można oszacować za pomocą prostej funkcji

wielomianowej [144]:

$$A = C_0 h_c^2 + C_1 h_c + C_2 h_c^{\frac{1}{2}} + \dots + C_8 h_c^{\frac{1}{28}}, \quad (37)$$

w której C_x to parametry dopasowania. Pierwsze przybliżenie pola powierzchni kontaktu dla idealnie "ostrego" wgłębnika można uprościć do wyrażenia [144]:

$$A = C_0 h_c^2, \quad (38)$$

gdzie C_0 dla wgłębnika Berkovich'a wynosi 24,5 [144, 143].

W celu wyznaczenia instrumentalnego modułu Younga (EIT), należy uwzględnić zredukowany moduł sprężystości (E_r), który pozwala określić efekt odkształcenia sprężystego pomiędzy badaną próbką, a wgłębnikiem. Stąd obliczenie EIT na podstawie E_r przebiega zgodnie z relacją [145]:

$$\frac{1}{E_r} = \frac{1 - \nu_i^2}{E_i} + \frac{1 - \nu^2 EIT}{}, \quad (39)$$

w której ν - reprezentuje współczynnik Poissona badanej próbki, natomiast ν_i oraz E_i oznaczają odpowiednio współczynnik Poissona oraz moduł sprężystości wgłębnika. Wartości te dla wgłębnika wykonanego z diamentu wynoszą $\nu_i = 0,07$, $E_i = 1140 \text{ GPa}$ [146].

Znając uzależnioną od geometrii wgłębnika powierzchnię kontaktu A oraz wyznaczając zredukowany moduł sprężystości E_r z relacji (38) sztywność kontaktu można wyrazić w następujący sposób [145]:

$$E_r = \frac{\sqrt{\pi}}{2\beta} \frac{S}{\sqrt{A}}, \quad (40)$$

gdzie β jest stałą związaną z geometrią wgłębnika i dla końcówki Berkovich'a wynosi $\beta = 1,034$ [146].

Podsumowując, sztywność kontaktowa S będąca kluczowym parametrem w procesie wyznaczania właściwości mikromechanicznych materiału jest określana w punkcie maksymalnego obciążenia w oparciu o istniejące metody analityczne. Poznanie bardziej globalnych, przypowierzchniowych właściwości mechanicznych próbki wiąże się z przeprowadzeniem wielu prób w zróżnicowanych miejscach powierzchni uwzględniając również występowanie swoistych niejednorodności we właściwościach mikromechanicznych badanego materiału.

4.1.5. Spektrofotometria

Spektrofotometria jest metodą instrumentalną bazującą na oddziaływaniu promieniowania elektromagnetycznego z materią. Promieniowanie wykorzystywane

w badaniach spektrofotometrycznych pochodzi najczęściej z zakresu: światła widzialnego Vis (380 - 780 nm), bliskiego ultrafioletu UV (200 - 380 nm) oraz podczerwieni IR (powyżej 780 nm). Oddziaływania te są następstwem absorpcji promieniowania elektromagnetycznego przez materię, w wyniku której może dojść do przejścia elektronu ze stanu podstawowego na wyższe poziomy energetyczne (UV-Vis) lub zmian parametrów ruchu oscylacyjnego i rotacyjnego elektronów (IR). Wartości energii rotacyjnych oraz oscylacyjnych są wielokrotnie niższe od poziomów energii elektronowych i wyrażają się odpowiednio stosunkiem 1:10:1000. Energia rotacji, oscylacji oraz elektronowa może przyjmować wyłącznie wartości określone warunkami kwantowymi, stąd pojawienie się absorpcji uwarunkowane jest dostarczeniem energii dopasowanej do różnicy energii poziomów, pomiędzy którymi występuje przeskok elektronu. Zgodnie ze wzorem Plancka zależność pomiędzy pochłoniętą energią a częstotliwością/długością fali wyraża się następująco:

$$E = h \cdot \nu = h \cdot \frac{c}{\lambda}, \quad (41)$$

gdzie: E - energia fotonu, h - stała Plancka równa $6,626 \cdot 10^{-34}$ Js, ν - częstotliwość, c - prędkość światła w próżni oraz λ - długość fali.

Zgodnie z I prawem Lamberta, monochromatyczna wiązka przechodząca przez jednorodny ośrodek absorbujący o grubości z ulega osłabieniu zgodnie z relacją (2). Porównanie intensywności wiązki padającej na próbkę (I_0) z intensywnością wiązki po przejściu przez ośrodek absorbujący (I_T), będące istotą pomiaru spektrofotometrycznego, pozwala określić stosunek I/I_0 , który wyrażony w procentach nazywany jest transmitancją (T):

$$T = \frac{I_T}{I_0} \cdot 100\%. \quad (42)$$

Uwzględniając fakt, iż promieniowanie EM przechodzące przez próbkę może ulec absorpcji, odbiciu i rozproszeniu, natężenie wiązki padającej jest wyrażone wzorem:

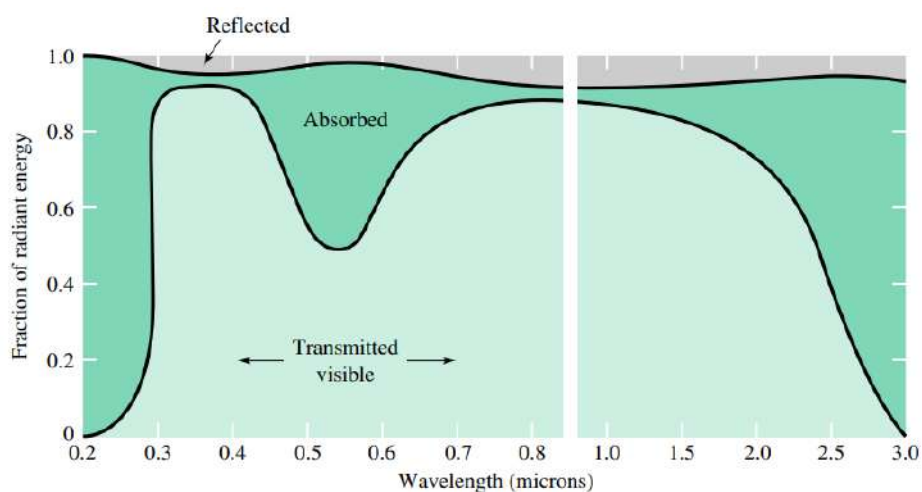
$$I_0 = I_T + I_A + I_R, \quad (43)$$

w którym: I_T - natężenie promieniowania przechodzącego przez materiał, I_A - natężenie promieniowania zaabsorbowanego przez materiał oraz I_R - natężenie promieniowania odbitego i rozproszonego. Dzieląc wyrażenie (43) przez I_0 , otrzymujemy relację:

$$1 = \frac{I_T}{I_0} + \frac{I_A}{I_0} + \frac{I_R}{I_0} \Rightarrow 1 = T + A + R, \quad (44)$$

zgodnie z którą suma promieniowania zaabsorbowanego (A), transmitowanego

(T) oraz odbitego (R) jest równa 1 (lub 100%). Rysunek 10 przedstawia przykładową absorpcję transmisję i odbicie promieniowania w szkłe o barwie kobaltowo-niebieskiej będącej wynikiem absorpcji promieniowania o długości fal z zakresu $0,3 - 3,0 \mu m$ [147]. Metoda spektrofotometryczna ze względu na ogólną dostępność i niskokosztowość znalazła szerokie zastosowanie zarówno w analizie związków nieorganicznych (głównie spektroskopia UV i Vis) jak i organicznych [148, 149].



Rysunek 10: Absorpcja, transmisja i odbicie w kobaltowo-niebieskim szkłe krzemionkowym [147].

4.1.5.1. Współczynnik odbicia światła dla znormalizowanego źródła D65

Współczynnik odbicia ρ_v wynika bezpośrednio z pomiarów spektrofotometrycznych i jest wielkością wykorzystywaną najczęściej w zastosowaniach inżynierskich. Wielkość ta została zdefiniowana w normie PN-EN 410:2011 zatytułowanej "Szkło w budownictwie - określanie świetlnych i słonecznych właściwości oszklenia" [150]. Zgodnie z normą, współczynnik odbicia dla znormalizowanego źródła promieniowania D65 określa się wzorem:

$$\rho_v = \frac{\sum_{\lambda=380 \text{ nm}}^{780 \text{ nm}} D_\lambda R(\lambda) V(\lambda) \Delta\lambda}{\sum_{\lambda=380 \text{ nm}}^{780 \text{ nm}} D_\lambda V(\lambda) \Delta\lambda}, \quad (45)$$

gdzie:

D_λ - względny widmowy rozkład źródła światła D65,

$V(\lambda)$ - widmowa skuteczność świetlna w warunkach widzenia fotopowego,

$R(\lambda)$ - współczynnik odbicia,

$\Delta\lambda$ - przedział długości fali.

4.1.5.2. Analiza kolorometryczna w przestrzeni barw CIE Lab

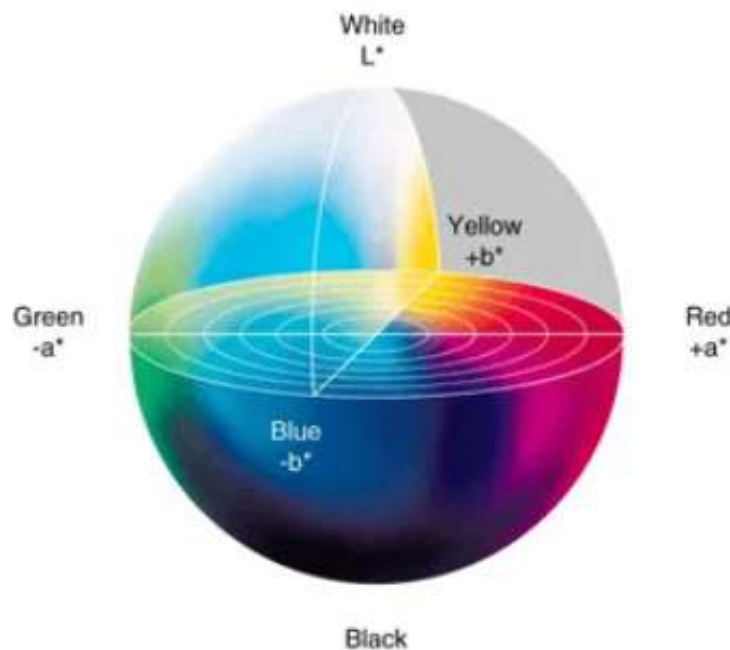
Jednym z najpopularniejszych, szeroko stosowanych sposobów definiowania barw jest znormalizowany przez Commission Internationale de l'Eclairage (CIE) w 1976 r., oparty na teorii kolorów przeciwstawnych, opis barw w układzie $L^*a^*b^*$. W systemie CIE Lab barwa opisana jest za pośrednictwem trzech koordynat: L^* - składowa achromatyczna, określająca luminancję próbki oraz składowych chromatycznych a^* i b^* . Składowa achromatyczna L^* może przyjmować wartości z zakresu (0 - 100). Współrzędne a^* i b^* w przeciwieństwie do L^* mogą przyjmować również wartości ujemne. Dodatnie wartości koordynaty a^* definiują udział barwy czerwonej, a ujemne - zielonej. W przypadku współrzędnej b^* , dodatnie wartości opisują udział barwy żółtej, ujemne z kolei - niebieskiej. Rysunek 11 ilustruje schematycznie kolorymetryczny model przestrzeni barw $L^*a^*b^*$.

Bazując na składowych chromatycznych (a^* i b^*) możliwe jest wyznaczenie tzw. chromatyczności barwy (c), która opisuje nasycenie koloru:

$$c = \sqrt{a^{*2} + b^{*2}}. \quad (46)$$

4.1.6. Spektroskopia Ramana

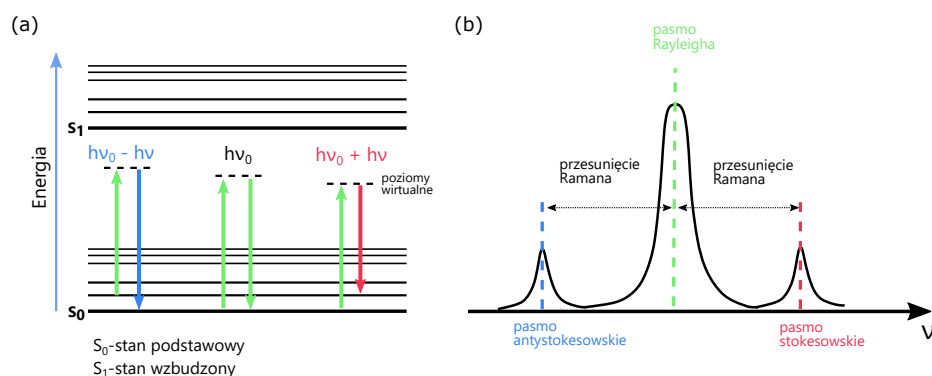
Spektroskopia Ramana należąca do kategorii spektroskopii wibracyjnych polega głównie na rejestracji promieniowania rozproszonego (tj. zjawisko Ramana). W spektroskopii Ramana podczas naświetlania próbki przez monochromatyczne źródło światła (najczęściej z zakresu światła widzialnego bądź nadfioletu) dochodzi



Rysunek 11: Kolorometryczny model przestrzeni barw CIE $L^*a^*b^*$. [151]

do rozpraszania padających fotonów. Zdecydowana większość fotonów rozproszonych charakteryzuje się długością fali odpowiadającą długości fali promieniowania padającego (pasmo Rayleigha) natomiast część z nich (ok. 1 na 10^7) w wyniku nieelastycznego rozpraszania zostaje wyemitowana w postaci promieniowania o innej długości fali. W ujęciu kwantowym, padający foton oddaje dyskretną porcję energii molekułom sieci krystalicznej, będącym na zerowym poziomie oscylacyjnym, tym samym wprowadzając je do stanu wirtualnego (wzbudzonego). Następnie w procesie relaksacji (powrotu do stanu początkowego), w zależności czy wyemitowany foton posiada energię mniejszą (przejście stokesowskie) lub większą (przejście antystokesowskie) niż promieniowanie padające, molekuły powracają do stanu pierwotnego (rozproszenie Rayleigha) bądź na jeden z wyższych energetycznie poziomów wibracyjnych (rozproszenie Ramana) (rysunek 12). Statystycznie, więcej molekuł obsadza najniższe poziomy energetyczne, w wyniku czego pasmo antystokesowskie ma zazwyczaj niższą intensywność niż pasmo stokesowskie, które jest najczęściej wykorzystywane w analizie widm Ramana. Poniższy rysunek przedstawia składowe promieniowania rozproszonego w widmie Ramana, które

można podzielić na trzy składowe: Rayleigh'a, stokesowska i antystokesowska.



Rysunek 12: (a) Schemat przejść między poziomami oscylacyjnymi w paśmie Rayleigh'a, paśmie stokesowym oraz paśmie antystokesowym. (b) Schemat ilustrujący rotacyjne i oscylacyjne widma Ramana.

Spektroskopia Ramana znajduje szerokie zastosowanie w przemyśle farmaceutycznym, gdzie jest stosowana z powodzeniem do identyfikacji substancji czynnych występujących w lekach [152, 153, 154]. Gwałtowny postęp technologiczny umożliwił także zastosowanie metod spektroskopii Ramana w kryminalistyce. Jest to możliwe dzięki przenośnym spektrometrom, które umożliwiają analizę materiałów dowodowych bezpośrednio na miejscu zdarzenia [155, 156, 157].

4.2. Zastosowana aparatura pomiarowa

4.2.1. Dyfraktometr rentgenowski

Badania dyfrakcyjne przeprowadzono za pomocą dyfraktometru rentgenowskiego PANalytical X-Pert PRO (Malvern Panalytical Ltd, Malvern, United Kingdom) wyposażonego lampę Cu K_α ($\lambda = 1,5418$) i nikłowy filtr K_β . Rejestrację dyfraktogramów dokonano dla kąta 2θ w zakresie od 20° do 90° dla stali AISI 304 i 316 oraz w zakresie od 30° do 100° dla zmodyfikowanego aluminium oraz dwufazowej stali duplex 1.4410.

4.2.2. Laserowy mikroskop konfokalny

Topografię powierzchni próbek scharakteryzowano z zastosowaniem laserowego mikroskopu konfokalnego LEXT OLS4000 firmy Olympus (Olympus Corporation, Tokio, Japonia). Pomiary wykonano dla dwóch obiektywów o 20 i 50-krotnym powiększeniu. W ramach badań topografii wyznaczono liniowe parametry chropowatości: R_a - średnie arytmetyczne odchylenie profilu chropowatości (ang. the average roughness) oraz R_q - średnie kwadratowe odchylenie profilu chropowatości (ang. the root meansquare roughness) zgodnie ze wzorami [158]:

$$R_a = \frac{1}{N} \sum_{j=1}^N |Z_j| \quad (47)$$

oraz

$$R_q = \sqrt{\frac{\sum_{j=1}^N |Z_j|^2}{N}}, \quad (48)$$

gdzie Z_j to wartość wysokości powierzchni w danym punkcie pomiarowym, natomiast N to liczba punktów pomiarowych.

Liniowe parametry chropowatości wyznaczono w oparciu o pomiary uzyskane w kierunku prostopadłym do kierunku skanowania lasera. Dodatkowo, ze względu na wysoki poziom anizotropii morfologii większości próbek, w celu dokładniejszego opisanego struktury zmodyfikowanych powierzchni zdecydowano się wyznaczyć również przestrzenne parametry chropowatości 3D: S_a - chropowatość średnią (ang. average surface roughness) oraz S_q - chropowatość średniokwadratową (ang. Root mean square roughness of a surface) zgodnie ze wzorami [158]:

$$S_a = \frac{1}{A} \iint_A |z(x, y)| dx dy \quad (49)$$

oraz

$$S_q = \sqrt{\frac{1}{A} \iint_A z^2(x, y) dx dy}, \quad (50)$$

gdzie $z(x, y)$ jest funkcją reprezentującą wysokość powierzchni względem najlepiej dopasowanej płaszczyzny średniej opisanej przez pole A .

4.2.3. Skaningowy mikroskop elektronowy

Obserwacje wytworzonych mikrostruktur na podłożu Al przeprowadzono za pomocą wysokorozdzielczego skaningowego mikroskopu elektronowego Quanta 3D FEG firmy FEI (Hillsboro, OR, USA), (EHT⁶ = 30 kV).

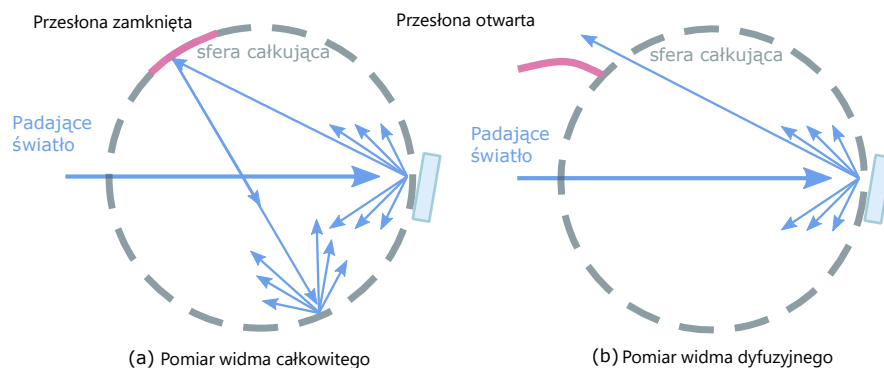
4.2.4. Mikrotwardościomierz

Instrumentalne badanie twardości (próba nanoindentacyjna) zostało zrealizowane za pośrednictwem kompaktowej platformy CSM wyposażonej w nanoindentacyjny moduł (ang. Nanoindentation Tester - NHT). Nanotwardościomierz CSEM-Instruments (Peseux, Szwajcaria) został wyposażony w węgłbnik Berkovich'a o kształcie trójściennej piramidy, który w pierwszym etapie badań został skalibrowany na próbce referencyjnej wykonanej ze stopionej krzemionki zgodnie z procedurą opisaną w [159]. W trakcie pomiarów obciążenie zostało zadawane w sposób ciągły osiągając trzy maksymalne progi 250, 500 oraz 1000 mN.

4.2.5. Spektrofotometr

Pomiary całkowitych i dyfuzyjnych widm odbiciowych zmodyfikowanych próbek Al wykonano za pomocą wyposażonego w sferę całkującą spektrofotometru UV-Vis-NIR Carry 5000 firmy Agilent (Australia), w zakresie spektralnym od 380 nm do 780 nm. Zastosowanie sfery całkującej w połączeniu z regulowaną szczeliną umożliwia pomiar widma całkowitego odbicia oraz zezwoliło na widmową analizę warstw silnie rozpraszających eliminując wpływ odbicia zwierciadlanego (pozostaje odbicie dyfuzyjne). Rysunek 13 prezentuje geometrię pomiaru widma całkowitego oraz rozproszonego w sferze całkującej z przesłoną.

⁶Electron High Tension voltage



Rysunek 13: Geometria pomiaru (a) całkowitego widma odbicia oraz (b) dyfuzyjnego widma odbicia w sferze całkującej.

4.2.6. Spektroskop Ramana

Pomiary widm Ramana dla wybranych próbek zmodyfikowanych laserowo stali AISI 304 i 316 zrealizowano za pomocą spektrometru Senterra firmy Bruker Optik GmbH (Ettlingen, Germany). Rejestracje widm przeprowadzono w zakresie spektralnym $50 - 1500 \text{ cm}^{-1}$ dla długości fali lasera wzbudzającego $\lambda = 532 \text{ nm}$ i mocy źródła promieniowania 10 W .

5. Wytwarzanie próbek – laserowa modyfikacja warstwy wierzchniej

5.1. Stanowisko obróbki laserowej

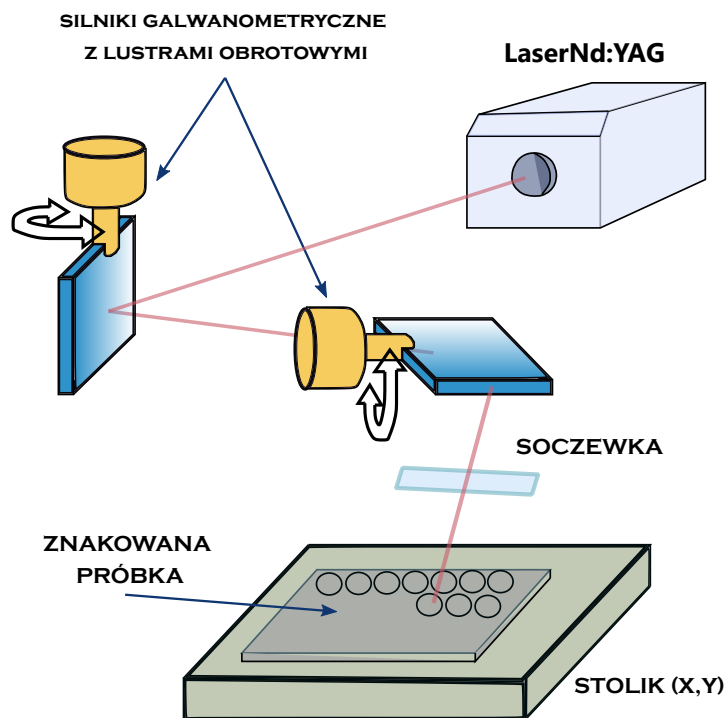
W celu wytworzenia próbek podłoża stalowe i aluminiowe zostały poddane mikroobróbce laserowej w powietrzu z zastosowaniem lasera Nd:YAG ($\lambda = 1064\text{nm}$) pracującego w trybie pulsacyjnym. Do laserowego teksturowania powierzchni badanych podłoży metalicznych użyto stacji znakującej TruMark 3020 firmy TRUMPF (Grüsch, Szwajcaria) wyposażonej w źródło laserowe o czasie trwania impulsu 20 ns . Współczynnik jakości wiązki laserowej wynosił $M^2 \leq 1,5$ [160]. Średnia moc lasera w punkcie pracy wynosiła $5,5\text{ W}$, natomiast przybliżone wartości szczytowej mocy impulsu, uzależnione od zadanej częstotliwości pulsowania zestawiono w tabeli 3.

Tabela 3: Szczytowa moc impulsu lasera Nd:YAG (1064 nm) [160].

Częstotliwość pulsowania	Szczytowa moc impulsu TruMark 3020 (1064)
3 kHz	80 kW
5 kHz	50 kW
7 kHz	44 kW
10 kHz	28 kW
15 kHz	16 kW
20 kHz	10 kW
60 kHz	1,2 kW

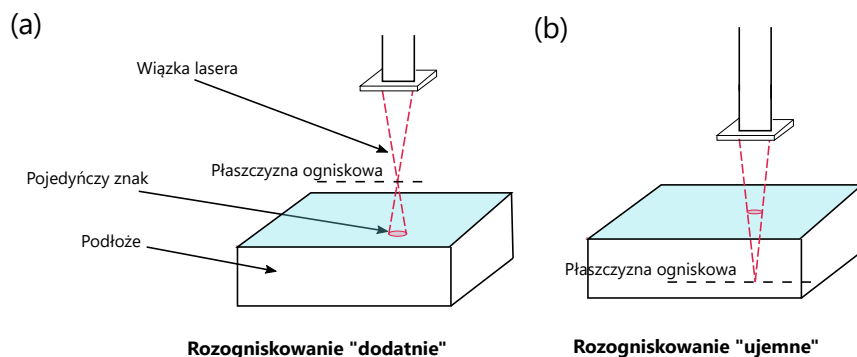
Każda z modyfikowanych próbek została umieszczona na regulowanym stoliku poruszającym się w osiach X, Y, umożliwiającym rejestrację przemieszczenia próbki względem głowicy lasera z dokładnością do $0,01\text{ mm}$. Na rysunku 14 przedstawiono schemat stanowiska znakującego.

Modyfikacja poszczególnych podłoży odbywała się różnicując podstawowe parametry pracy lasera, tj. prędkość skanowania (v) oraz częstotliwość repetycji impulsów (f). Wartości tych parametrów zestawiono w tabelach umieszczonych w poszczególnych podrozdziałach pracy, odpowiednio obok przyjętych oznaczeń zmodyfikowanych próbek. Większość wytworzonych próbek zostało poddanych laserowej modyfikacji w ognisku. Jako, że pozycja soczewki w regulowanym układzie poszerzania wiązki może ulec zmianie, zdecydowano się również na przebadanie części próbek (stal 304, 316 oraz 1.4410 - typu duplex) w trybie rozogniskowanym. Rozogniskowanie wiązki polega na przesunięciu płaszczyzny ogniskowej względem powierzchni próbki w dodatnim lub ujemnym kierunku rozogniskowania. Rysunek 15 przedstawia ideę laserowego znakowania wiązką niezogniskowaną. Rozogniskowaniem dodatnim oznaczono sytuację, w której



Rysunek 14: Schemat stanowiska do mikroobróbki laserowej.

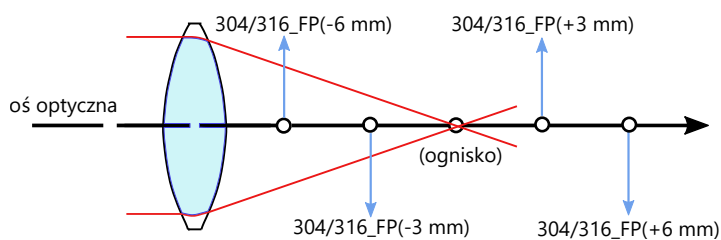
płaszczyzna ogniskowa znajduje się nad próbką (rysunek 15(a)), natomiast rozogniskowaniem ujemnym z kolei sytuację, w której ognisko wiązki znajduje się pod powierzchnią próbki (rysunek 15(b)). W dalszej części pracy, wartość liczbową widniejącą na oznaczeniu próbek wytworzonych wiązką rozogniskowaną wyraża przesunięcie ogniska o podaną liczbę *mm*.



Rysunek 15: Laserowa modyfikacja wiązką niezogniskowaną (a) w dodatnim i (b) ujemnym kierunku rozogniskowania.

6. Laserowa modyfikacja stali AISI 304 oraz 316

W tej części pracy scharakteryzowano mikrostrukturę oraz właściwości mikromechaniczne dwóch powszechnie stosowanych gatunków stali 304 oraz 316, które zostały poddane mikroobróbce laserowej różnicując parametry modyfikacji, tj. prędkość skanowania (v) oraz częstotliwość powtarzania impulsów (f). Ocenie mikrostruktury poddano również laserowo zmodyfikowane próbki stali otrzymane dla rozogniskowanego źródła promieniowania przy parametrach pracy lasera ($v = 100 \text{ mm/s}$, $f = 20 \text{ kHz}$). Zestawienie przygotowanych próbek umieszczono w tabeli 4. Schematyczna reprezentacja warunków modyfikacji próbek otrzymanych poza ogniskiem widnieje na rysunku 16.



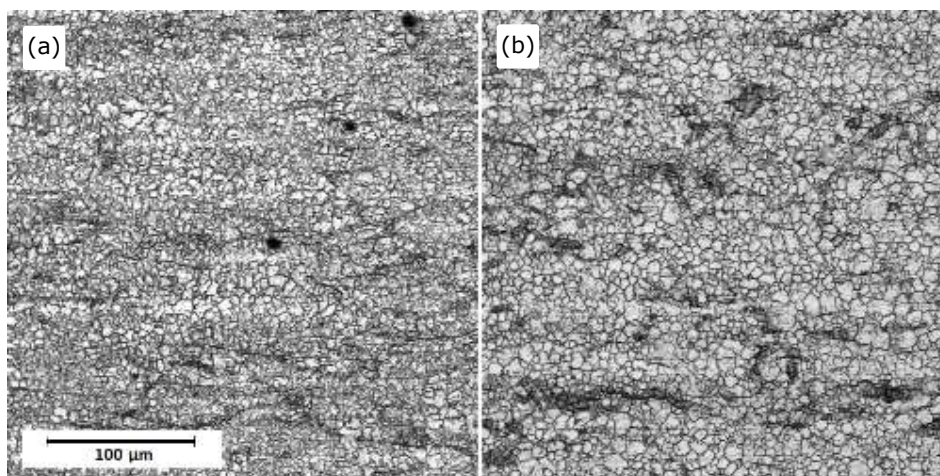
Rysunek 16: Schematyczna reprezentacja usytuowania lasera względem modyfikowanych próbek dla stałych parametrów pracy lasera ($v = 100 \text{ mm/s}$, $f = 20 \text{ kHz}$).

Tabela 4: Zestawienie zmodyfikowanych laserowo próbek stali oraz ich parametry modyfikacji: częstotliwość powtarzania impulsów (f) oraz prędkość skanowania (v).

Próbka	f (kHz)	v (mm/s)
304/316_20_10	20	10
304/316_50_10	50	10
304/316_80_10	80	10
304/316_20_100	20	100
304/316_50_100	50	100
304/316_80_100	80	100
304/316_20_1000	20	1000
304/316_50_1000	50	1000
304/316_80_1000	80	1000

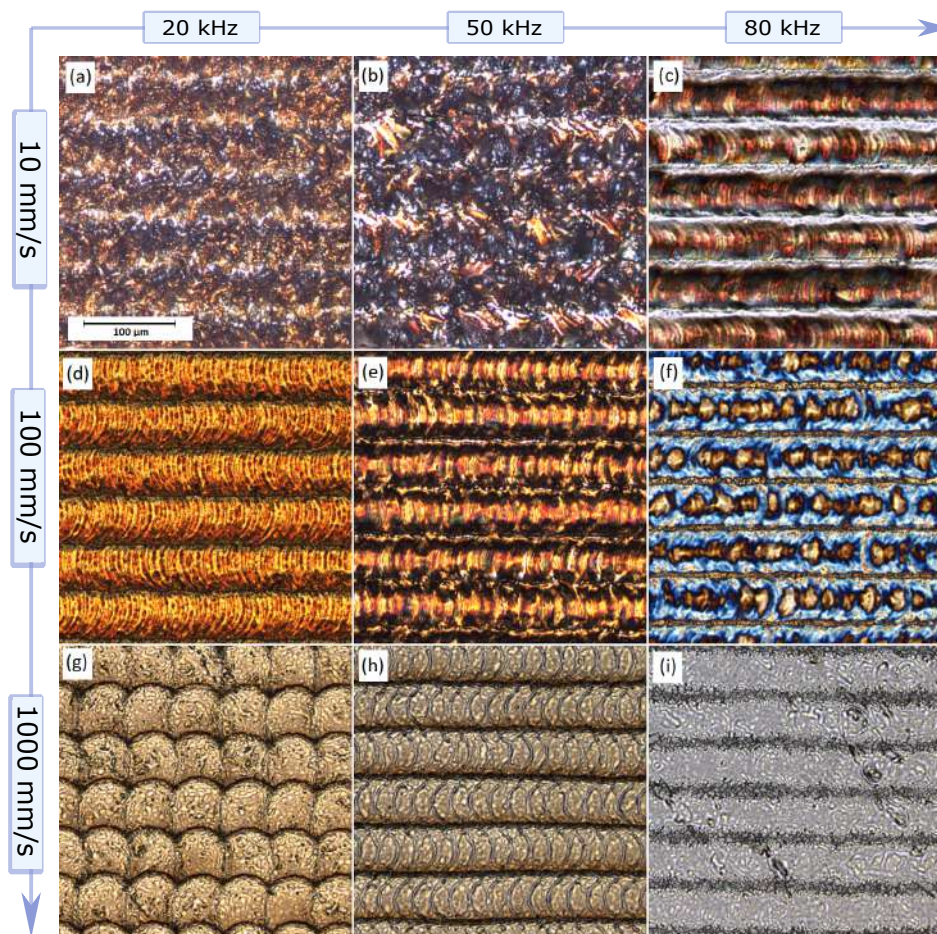
6.1. Mikrostruktura

Rysunek 17 przedstawia mikrostrukturę niezmodyfikowanych stali AISI 304 oraz 316, zobrazowaną w technologii skaningowej laserowej mikroskopii konfokalnej (CLSM).

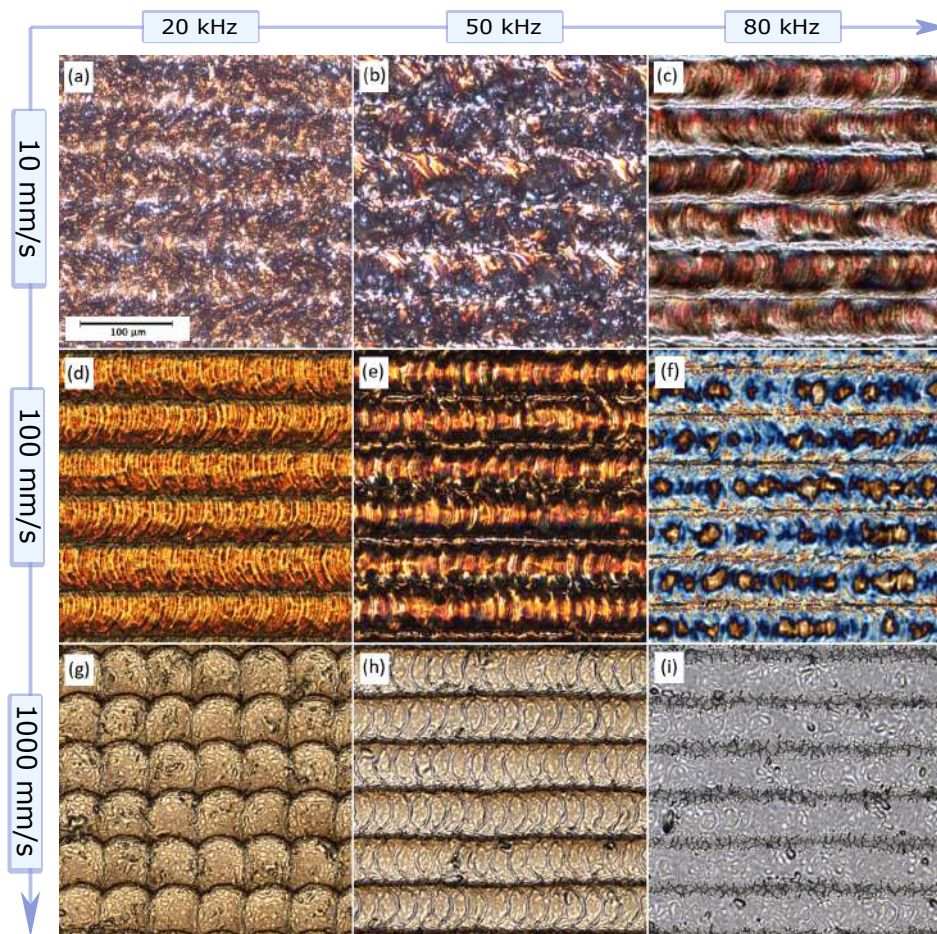


Rysunek 17: Obrazy CLSM otrzymane dla niezmodyfikowanej stali (a) 304 i (b) 316 przy 20-krotnym powiększeniu.

Obrazy CLSM powierzchni stali 304 i 316 poddanej impulsowej obróbce laserowej przedstawiono odpowiednio na rysunkach 18(a) oraz 18(b). Poszczególne obrazy zostały zarejestrowane dla wybranych parametrów pracy lasera, tj. częstotliwość repetycji impulsów (f) oraz szybkość skanowania (v).



Rysunek 18: Obrazy CLSM laserowo zmodyfikowanych powierzchni stali 304, zarejestrowane przy 20-krotnym powiększeniu dla próbek: (a) 304_20_10, (b) 304_50_10, (c) 304_80_10, (d) 304_20_100, (e) 304_50_100, (f) 304_80_100, (g) 304_20_1000, (h) 304_50_1000, (i) 304_80_1000.



Rysunek 19: Obrazy CLSM laserowo zmodyfikowanych powierzchni stali 316, zarejestrowane przy 20-krotnym powiększeniu dla próbek: (a) 316_20_10, (b) 316_50_10, (c) 316_80_10, (d) 316_20_100, (e) 316_50_100, (f) 316_80_100, (g) 316_20_1000, (h) 316_50_1000, (i) 316_80_1000.

Rozmiar plamki lasera w ognisku, a tym samym średnia szerokość ścieżki wynosi ok. $50 \mu\text{m}$. W większości zarejestrowanych obrazów można zaobserwować wyraźnie równoległe ścieżki utworzone poprzez nakładające się na siebie, pojedyncze, formujące się na powierzchni próbki znaki lasera. Na powierzchni modyfikowanych stali pojawiają się regularnie ułożone znaki tworząc laserowo indukowaną mikrostrukturę, która wpływa na chropowatość oraz właściwości mikromechaniczne badanego podłoża. Dla skrajnych wartości parametrów mikroobróbki laserowej, tj. $v = 1000 \text{ mm/s}$ $f = 80 \text{ kHz}$ przy stosunkowo niewielkiej gęstości mocy impulsów, ilość dostarczonej energii jest najmniejsza (w porównaniu do pozostałych otrzymanych próbek) natomiast sama wiązka lasera "odbija" się od powierzchni próbki zamiast penetrować ją w głąb, tym samym wykonując jej ablację (rysunek 18(i)). W tym przypadku obserwuje się głównie przypowierzchniowe pochłanianie promieniowania, które następnie jest przekazywane do głębszych warstw w mechanizmie klasycznego przewodnictwa cieplnego bez efektów topnienia lub parowania materiału. Zachowując niską częstotliwość repetycji $f = 20 \text{ kHz}$ przy maksymalnej rozważanej prędkości skanowania $v = 1000 \text{ mm/s}$ możliwe jest wyodrębnienie pojedynczego znaku wzdłuż ścieżki skanowania (rysunek 18(g) i rysunek 19(g)). Efekt ten zauważalny jest głównie dla energii tuż poniżej progu ablacji, dla której w wyniku laserowego napromieniowania dochodzi do przejściowego, powierzchniowego stopienia materiału i jego ponownego zestalenia. Co więcej, gdy prędkość skanowania jest wystarczająco wysoka, a odstęp czasowy między kolejnymi impulsami jest zbliżony do czasu dyfuzji ciepła, wytłoczone znaki nie nakładają się na siebie a szerokość utworzonych mikro rowków może przekraczać średnicę plamki lasera [161, 162].

W przypadku próbek stali zmodyfikowanych przy najmniejszej rozważanej prędkości skanowania $v = 10 \text{ mm/s}$ oraz częstotliwości repetycji impulsów $f = 20 \text{ kHz}$ i $f = 50 \text{ kHz}$ poszczególne ślady stają się rozmyte, nierozróżnialne, natomiast wyraźna granica separująca sąsiadujące ścieżki zanika (rysunek 18(a), rysunek 18(b), rysunek 19(a) i rysunek 19(b)).

Zaabsorbowanie dużej ilości energii w krótkim czasie prowadzi do stopienia oraz odparowywania materiału, któremu towarzyszy powstanie gorącej plazmy. Ciśnienie osiągnięte w pióropuszu plazmy jest wystarczające, aby część stopionego materiału została wyrzucona z dala od miejsca obszaru przetwarzanego, a następnie rozdystrybuowana w sposób niekontrolowany formując niejednorodną architekturę. Powstanie niejednorodnych struktur, w wyniku wielokrotnych przetopień oraz głębokiego odparowywania materiału, wskazuje na wyraźne przekroczenie progu ablacji [163, 164]. Jest to możliwe przez dostarczenie dostatecznej ilości energii, przypadającej na jednostkę powierzchni w jednostce czasu (w przypadku laserów pulsacyjnych uzyskiwane poprzez wielokrotne "akumulacyjne" naświetlanie jednego obszaru). Zjawisko ablacji dla przytoczonych parametrów można zaobserwować dla wszystkich analizowanych w tym rozdziale typów stali (304 i

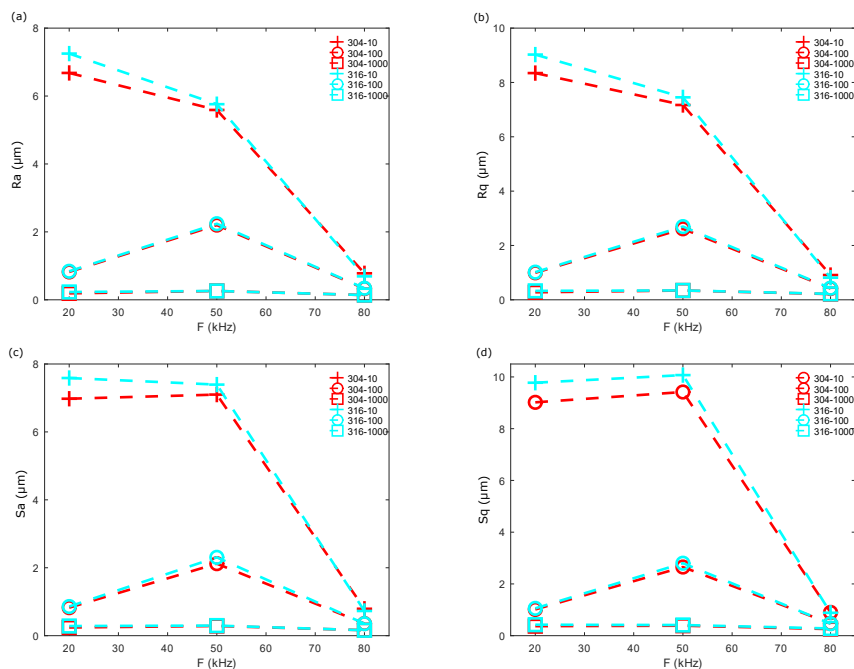
316). W tym przypadku ilość energii dostarczonej nie jest wystarczająca do głębiej penetracji materiału natomiast ciśnienie jakie niesie pojedynczy impuls jest w stanie wyrzucić cały stopiony materiał z obszaru obróbki tworząc swoisty krater. Cześć stopionego materiału została się gwałtownie na zimnej, metalicznej powierzchni materiału zwiększając jego chropowatość. Swoiste zmarszczki, występujące na obrazach zarejestrowanych dla parametrów modyfikacji $v = 100 \text{ mm/s}$ oraz $f = 20 \text{ kHz}$ wynikają z impulsowego trybu ablacji powierzchni (ang. soft ablation). Formowanie się na krawędzi wgnieceń, tzw. struktur lamelarnych dowodzi licznym przetopieniom oraz ablacji materiału. Otrzymane rezultaty pokrywają się ze wcześniejszymi doniesieniami [165, 166, 167] oraz sugerują, że bezpośrednia interakcja lasera z powierzchnią metalu może doprowadzić do laserowej ablacji oraz licznych przetopień, co z kolei skutkuje utlenianiem powierzchni.

Tabela 5 przedstawia zestawienie liniowych parametrów chropowatości (R_a , R_q) określonych zgodnie z zależnościami (45) i (46). Zważywszy na fakt, iż większość próbek wykazuje duży stopień anizotropowości topografii powierzchni, w tabeli 5 zaprezentowano dodatkowo typowe parametry chropowatości 3D (S_a , S_q), wyznaczone na podstawie zależności (47) i (48). Pomiar chropowatości wykazały, że chropowatość otrzymanych powierzchni jest uzależniona głównie od odległości nakładania się impulsów (ang. overlap distance), która jest wielkością wynikającą bezpośrednio z konfiguracji parametrów procesu. Wartości liniowych parametrów R_a i R_q są najwyższe dla próbek strukturyzowanych z częstotliwością repetycji $f = 20 \text{ kHz}$ i prędkością skanowania $v = 10 \text{ mm/s}$ i dla gatunku stali 304 oraz 316 wynoszą odpowiednio dla próbki: 304_20_10: $R_a = 6,68 \mu\text{m}$, $R_q = 8,35 \mu\text{m}$, natomiast dla 316_20_10: $R_a = 7,26 \mu\text{m}$, $R_q = 9,03 \mu\text{m}$. Najwyższe wartości S_a oraz S_q otrzymano dla próbek; 304_50_10: $S_a = 7,10 \mu\text{m}$, $S_q = 9,42 \mu\text{m}$ oraz 316_50_10: $S_a = 7,58 \mu\text{m}$, $S_q = 10,07 \mu\text{m}$. Wartości otrzymane dla parametrów chropowatości 3D w większości przypadków odzwierciedlają uśrednione parametry liniowe.

Tabela 5: Zestawienie liniowych (R_a , R_q) oraz przestrzennych (S_a , S_q) parametrów chropowatości stali 304 i 316.

Próbka	R_a (μm)	R_q (μm)	S_a (μm)	S_q (μm)
304_20_10	$6,68 \pm 0,46$	$8,34 \pm 0,46$	6,98	9,02
304_50_10	$5,54 \pm 0,55$	$7,17 \pm 0,76$	7,01	9,42
304_80_10	$0,79 \pm 0,06$	$0,91 \pm 0,07$	0,79	0,90
304_20_100	$0,82 \pm 0,04$	$0,99 \pm 0,05$	0,82	1,01
304_50_100	$2,21 \pm 0,10$	$2,61 \pm 0,10$	2,21	2,66
304_80_100	$0,33 \pm 0,02$	$0,42 \pm 0,04$	0,36	0,47
304_20_1000	$0,19 \pm 0,04$	$0,28 \pm 0,06$	0,24	0,37
304_50_1000	$0,26 \pm 0,04$	$0,34 \pm 0,05$	0,29	0,39
304_80_1000	$0,14 \pm 0,03$	$0,21 \pm 0,05$	0,16	0,26
316_20_10	$7,26 \pm 0,39$	$9,03 \pm 0,49$	7,59	9,78
316_50_10	$5,76 \pm 0,85$	$7,45 \pm 0,99$	7,39	10,07
316_80_10	$0,69 \pm 0,06$	$0,81 \pm 0,08$	0,73	0,88
316_20_100	$0,84 \pm 0,04$	$1,02 \pm 0,05$	0,86	1,06
316_50_100	$2,24 \pm 0,08$	$2,70 \pm 0,11$	2,31	2,80
316_80_100	$0,33 \pm 0,04$	$0,43 \pm 0,05$	0,35	0,46
316_20_1000	$0,23 \pm 0,05$	$0,33 \pm 0,07$	0,28	0,42
316_50_1000	$0,26 \pm 0,04$	$0,34 \pm 0,06$	0,30	0,41
316_80_1000	$0,14 \pm 0,04$	$0,22 \pm 0,06$	0,16	0,28
304_raw	$0,21 \pm 0,03$	$0,31 \pm 0,05$	0,22	0,34
316_raw	$0,16 \pm 0,03$	$0,25 \pm 0,04$	0,19	0,28

Wyjątek stanowią próbki modyfikowane przy częstotliwości repetycji $f = 50 \text{ kHz}$ oraz prędkości skanowania $v = 10 \text{ mm/s}$, gdzie (zarówno dla średniej arytmetycznej jak i kwadratowej) wartości parametrów 3D, w przypadku każdego rodzaju stali są około $2 \mu m$ większe niż wyznaczone wartości parametrów liniowych. Wartości liniowych parametrów chropowatości próbek zmodyfikowanych laserowo, dla wszystkich badanych gatunków stali, mieszczą się w zakresie od $0,14 \mu m$ do $7,25 \mu m$ dla R_a oraz od $0,21 \mu m$ do $9,02 \mu m$ dla R_q , natomiast wartości parametrów 3D zawierają się w zakresie od $0,16 \mu m$ do $7,58 \mu m$ oraz od $0,26 \mu m$ do $10,07 \mu m$ odpowiednio dla S_a oraz S_q .



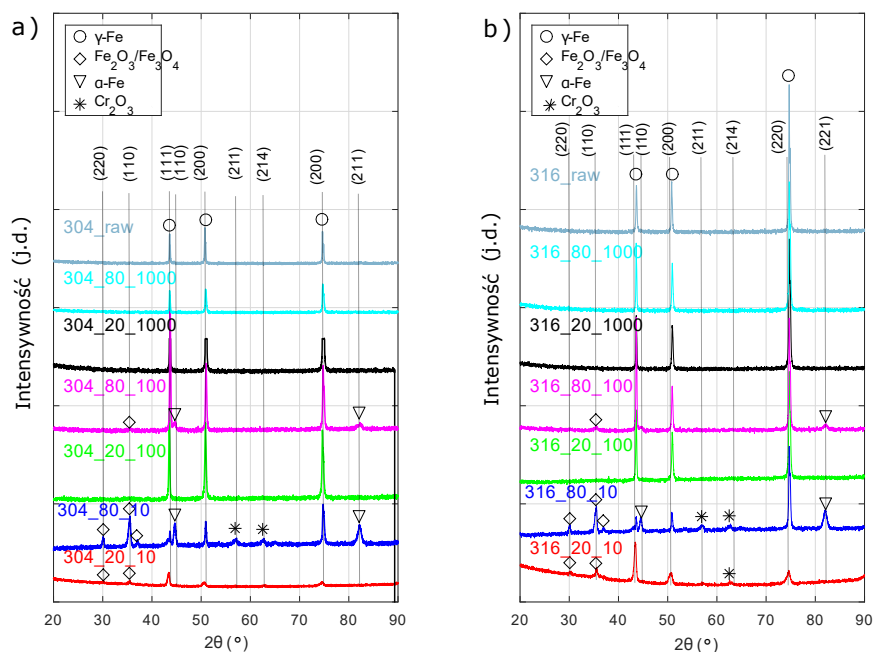
Rysunek 20: Graficzna reprezentacja liniowych (a) R_a , (b) R_q i przestrzennych (c) S_a , (d) S_q parametrów chropowatości dla stali 304 i 316.

Krzywe chropowatości przedstawione na rysunku 20 wskazują na ogólną tendencję, zgodnie z którą (zachowując stałą prędkość skanowania) wraz ze wzrostem częstotliwości pulsacji (f) obserwuje się spadek chropowatości powierzchni. Jest to związane bezpośrednio z mocą szczytową pracy lasera, która w przypadku niewielkich częstotliwości pulsacji jest wystarczająca by powodować głębokie zmiany w mikrostrukturze w mechanizmie odparowywania obrabianego materiału. J. Qi i inni [168] w swojej pracy udowadniają, że głębokość modyfikacji, rozumiana jako głębokość penetracji pojedynczego znaku, rośnie wraz ze wzrostem częstotliwości pulsacji do pewnego maksimum, a następnie (przy dalszym wzroście) gwałtownie spada. Obserwacja ta pokrywa się z wynikami otrzymanymi dla serii próbek zmodyfikowanych z prędkością skanowania $v = 100 \text{ mm/s}$. Głębokość zmian mikrostruktury próbek zmodyfikowanych z największą analizowaną prędkością skanowania ($v = 1000 \text{ mm/s}$) jest niewielka, a ich wyznaczone liniowe parametry chropowatości różnią się nieznacznie od stali niezmodyfikowanych. Wartości R_a i R_q dla niezmodyfikowanych podłoży stali 304 i 316 wynoszą odpowiednio $0,17 \mu\text{m}$ i $0,21 \mu\text{m}$ dla R_a oraz $0,25 \mu\text{m}$ i $0,31 \mu\text{m}$ dla R_q .

Należy również zwrócić uwagę, iż w obszarach, gdzie kolejne impulsy częściowo się nakładają, dochodzi do powstawania defektów strukturalnych, które lokalnie

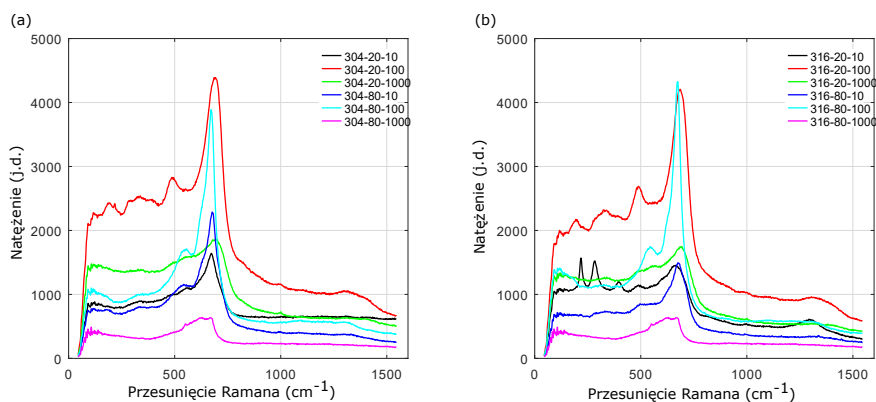
obniżają próg ablacji materiału (ang. accumulation effect) [169, 170], zwiększając prawdopodobieństwo jego odparowania, tym samym wpływając na niejednorodność (chropowatość) modyfikowanej powierzchni. Podsumowując, wraz ze wzrostem energii impulsu, wzrasta stopień utlenienia materiału przez co powierzchnia staje się bardziej szorstka. Zatem wyższa gęstość energii skutkuje większą chropowatością powierzchni.

Skład fazowy zmodyfikowanych laserowo stali określono z zastosowaniem dyfrakcji promieniowania rentgenowskiego i zaprezentowano na rysunku 21. Dyfraktogramy rentgenowskie otrzymane w wyniku analizy stali 304 oraz 316 są bardzo zbliżone, co odzwierciedla położenie pików poszczególnych związków. Analiza dyfraktogramów niezmodyfikowanych stali wskazują na obecność faz austenitycznych (FCC) obserwowanych dla trzech głównych pików ($2\theta = 43,6^\circ$; $51,2^\circ$; $74,8^\circ$). Piki te są również zauważalne dla wszystkich laserowo zmodyfikowanych podłoży. Ponadto, dla próbek zmodyfikowanych z prędkością skanowania $v = 100 \text{ mm/s}$ oraz częstotliwościami pulsacji $f = 20 \text{ kHz}$ i $f = 80 \text{ kHz}$ obserwuje się zauważalne zmiany w ich natężeniu. Jest to spowodowane wzrostem stopnia kryształiczności zmodyfikowanych warstw co wpływa na zwiększenie ich twardości oraz odporności na ścieranie. Obserwacje te pokrywają się z rezultatami twardości instrumentalnej, wyznaczonej na podstawie badań nanoindentacyjnych (rozdział 6.0.2). Przedstawione rezultaty są zgodne z wynikami otrzymanymi przez innych autorów [7, 171, 172, 173].



Rysunek 21: Dyfraktogramy rentgenowskie zarejestrowane dla laserowo zmodyfikowanych stali i niezmodyfikowanych podłoży referencyjnych: (a) stal 304 i (b) stal 316.

Obok pików związanych z występowaniem dominującej fazy austenitycznej $\gamma - Fe$, dla próbek strukturyzowanych z częstotliwością $f = 80 \text{ kHz}$ oraz prędkościami skanowania $v = 10 \text{ mm/s}$ i $v = 100 \text{ mm/s}$ widoczne są piki ($2\theta = 44,7^\circ; 82,3^\circ$) sygnalizujące obecność fazy $\alpha' - Fe$. Na powierzchni modyfikowanych stali stwierdzono również obecność tlenków żelaza Fe_2O_3/Fe_3O_4 , zarejestrowanych dla pików $2\theta = 30,2^\circ; 35,6^\circ$ oraz $2\theta = 82,7^\circ$ [174]. Piki pochodzące od tlenków żelaza, charakteryzujące się największą intensywnością, zarejestrowano dla próbki strukturyzowanej z prędkością skanowania $v = 10 \text{ mm/s}$ oraz częstotliwością pulsacji $f = 80 \text{ kHz}$ zarówno dla stali 304 jak i 316. Zgodnie z obserwacjami Kucera i in. [7] intensywność poszczególnych pików tlenku żelaza rośnie wraz ze wzrostem dostarczonej energii i dla wartości powyżej 1.0 Jmm^{-2} związki Fe_2O_3/Fe_3O_4 zaczynają być zauważalne. Przeprowadzona analiza fazowa dostarcza również informacji o występowaniu tlenków chromu Cr_2O_3 zidentyfikowanych dla kąta $2\theta = 57,2^\circ$ oraz $2\theta = 65,2^\circ$. Obecność tlenków chromu oraz żelaza jest zauważalna dla obu gatunków stali (304 i 316) wyłącznie dla próbek zmodyfikowanych z najniższą rozważaną prędkością skanowania $v = 10 \text{ mm/s}$.

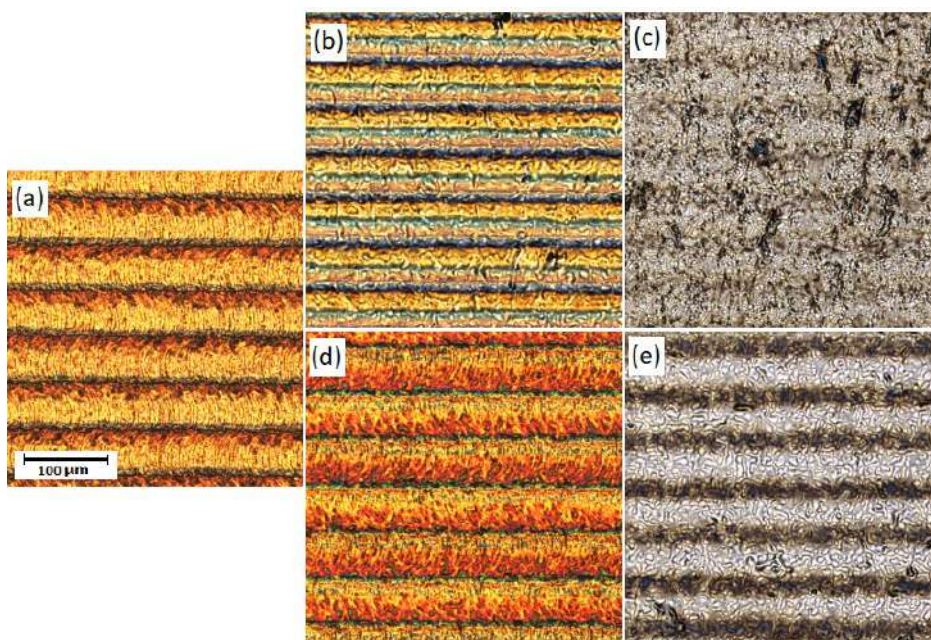


Rysunek 22: Widma Ramana zarejestrowane dla laserowo teksturowanych stali (a) 304 i (b) 316.

Rysunek 22 przedstawia widma Ramana zarejestrowane dla próbek stali 304 oraz 316 poddanych mikroobróbce laserowej. Występowanie dwóch, najsilniej widocznych pasm przy 560 cm^{-1} oraz 670 cm^{-1} , przypisuje się obecności tlenków żelaza Fe_2O_3 oraz fazy $\gamma - Fe_3O_4$. Te wyraźnie zauważalne piki, przypisane tlenkom żelaza zostały również zidentyfikowane w swoich pracach przez innych autorów [14]. Sygnał zlokalizowany przy 1350 cm^{-1} jest również związany z formowaniem się fazy tlenkowej żelaza (Fe_3O_4) [175]. Piki zlokalizowane przy 220 cm^{-1} , 280 cm^{-1} oraz 400 cm^{-1} widoczne najwyraźniej dla próbki zmodyfikowanej najmniejszą zastosowaną prędkością skanowania $v = 10\text{ mm/s}$ oraz częstotliwością pulsacji $f = 20\text{ kHz}$ mogą pochodzić od fazy $\alpha - Fe_2O_3$, co pokrywa się z rezultatami otrzymanymi w pracy Wanga i in. [176]. Niewielki pik zlokalizowany przy ok. 1000 cm^{-1} jest związany najprawdopodobniej z formowaniem się na powierzchni badanych podłożu tlenków chromu Cr_2O_3 [177]. Otrzymane widma Ramana ujawniają, że warstwa przypowierzchniowa stali 304 oraz 316 poddanych mikroobróbce laserowej składa się głównie z tlenków chromu i żelaza.

W dalszej części pracy przedstawiono wyniki badań stali 304 i 316 zmodyfikowanej laserowo wiązką rozogniskowaną. W Gao i in. [178] w swojej pracy udowadniają, iż modyfikacja laserowa wiązką niezogniskowaną w procesie laserowego napawania może prowadzić do uzyskania wysokiej jakości powłoki o dobrze zdefiniowanej geometrii. Rysunki 23 i 24 przedstawiają topografię powierzchni stali zmodyfikowanych niezogniskowaną wiązką lasera.

Próbki zostały poddane mikroobróbce zachowując prędkość skanowania $v = 100\text{ mm/s}$ oraz częstotliwość pulsacji $f = 20\text{ kHz}$. Rozogniskowanie przeprowadzono na dwa sposoby: pierwszy (dodatni), w którym płaszczyzna ogniskowa, na której ogniskowany jest obraz leży powyżej powierzchni modyfikowanej próbki oraz drugi (ujemny), w którym płaszczyzna ogniskowa znajduje się poniżej po-

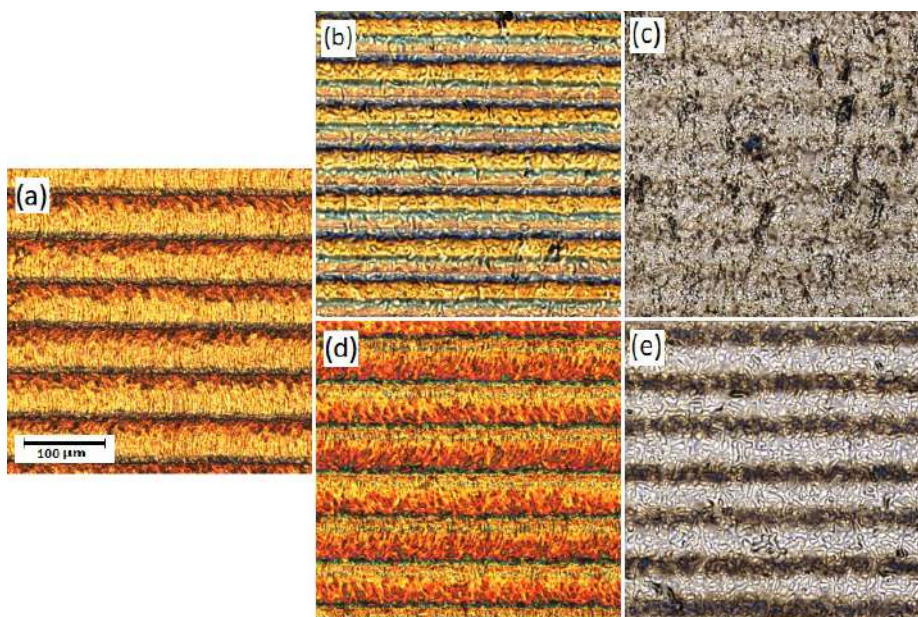


Rysunek 23: Obrazy CLSM laserowo zmodyfikowanych powierzchni wiązką rozogniskowaną, otrzymane przy 20-krotnym powiększeniu: (a) 304_20_100, (b) 304_FP(+3 mm), (c) 304_FP(+6 mm), (d) 304_FP(-3 mm), (e) 304_FP(-6 mm).

wierzchni modyfikowanej próbki. Geometrię układu zastosowanego do otrzymania próbek wiązką rozogniskowaną omówiono w rozdziale (4.1) i przedstawiono na rysunku 14. Pomiary zostały zrealizowane przesuując płaszczyznę ogniskowania względem powierzchni próbki kolejno o 3 i 6 mm w kierunku umownie ujemnym i dodatnim.

Mikrostruktura otrzymanych próbek zmodyfikowanych wiązką rozogniskowaną „dodatnie” różni się diametralnie od próbek strukturyzowanych wiązką niezogniskowaną „ujemnie”, natomiast zmiana długości odległości próbki od ogniska skutkuje zmianami rozkładu energii w przekroju wiązki lasera. W przypadku rozogniskowania dodatniego, gęstość energii na obrzeżach pojedynczego znaku jest znacznie mniejsza, niż ta skupiona w jego środku i razem ze wzrostem odległości od ogniska w kierunku dodatnim, obserwuje się gwałtowny spadek energii docierającej do krawędzi zmodyfikowanego obszaru.

Zjawisko to przedstawiono na rysunku 23(c) i 24(c), gdzie widoczny jest kompletny zanik granic kolejnych ścieżek lasera a wyodrębnienie dobrze zdefiniowanych geometrycznie struktur jest niemalże niemożliwe. W przypadku rozogniskowania ujemnego obserwuje się tendencję odwrotną: wraz ze wzrostem odległości od ogniska w kierunku „ujemnym” dochodzi do stopniowego wzrostu gęstości



Rysunek 24: Obrazy CLSM laserowo zmodyfikowanych powierzchni wiązką rozogniskowaną, otrzymane przy 20-krotnym powiększeniu: (a) 316_20_100, (b) 316_FP(+3 mm), (c) 316_FP(+6 mm), (d) 316_FP(-3 mm), (e) 316_FP(-6 mm).

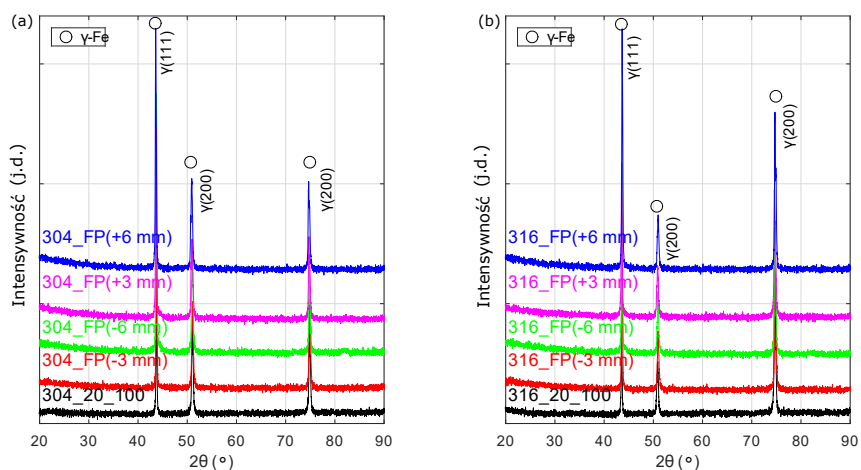
energii od środka do obrzeża znaku. Efekt ten jest szczególnie dobrze widoczny na rysunkach 23(e) i 24(e), gdzie dla przesunięcia płaszczyzny ogniskowej o 6 mm (względem powierzchni podłoża) obserwuje się swoiste „wzmocnienie” oddziaływania promieniowania lasera z powierzchnią dla obszarów wyznaczonych przez granice sąsiadujących ścieżek pracy lasera.

Tabela 6: Zestawienie liniowych (R_a , R_q) oraz przestrzennych (S_a , S_q) parametrów chropowatości wyznaczonych dla warstw zmodyfikowanych laserowo wiązką niezogniskowaną na stali 304 i 316.

Próbka	R_a (μm)	R_q (μm)	S_a (μm)	S_q (μm)
304_20_100	$0,82 \pm 0,04$	$0,99 \pm 0,05$	0,82	1,01
304_FP(+3mm)	$0,29 \pm 0,03$	$0,38 \pm 0,03$	0,33	0,44
304_FP(+6mm)	$0,13 \pm 0,03$	$0,19 \pm 0,04$	0,16	0,25
304_FP(-3mm)	$0,48 \pm 0,06$	$0,60 \pm 0,08$	0,50	0,69
304_FP(-6mm)	$0,16 \pm 0,03$	$0,21 \pm 0,04$	0,19	0,25
316_20_100	$0,84 \pm 0,04$	$1,02 \pm 0,05$	0,86	1,06
316_FP(+3mm)	$0,35 \pm 0,05$	$0,49 \pm 0,09$	0,39	0,55
316_FP(+6mm)	$0,15 \pm 0,05$	$0,21 \pm 0,08$	0,19	0,31
316_FP(-3mm)	$0,48 \pm 0,06$	$0,60 \pm 0,07$	0,50	0,67
316_FP(-6mm)	$0,20 \pm 0,05$	$0,26 \pm 0,08$	0,20	0,30

Tabela 6 przedstawia zestawienie liniowych (R_a , R_q) oraz przestrzennych (S_a , S_q) parametrów chropowatości powierzchni próbek stali zmodyfikowanych wiązką niezogniskowaną. Jako, że promieniowanie skupione w ognisku osiąga największą intensywność, wiązka rozogniskowana niesie ze sobą znacznie mniej energii przypadającej na jednostkę powierzchni, przez co nie obserwuje się przekroczenia progu ablacji dla obu analizowanych gatunków stali, a sama powierzchnia zmodyfikowanych stali jest relatywnie gładka. Wartości parametrów chropowatości liniowej R_a i R_q zawierają się w przedziale odpowiednio od 0, 13 μm do 0, 48 μm i 0, 19 μm do 0, 60 μm dla stali 304 oraz od 0, 15 μm do 0, 48 μm i 0, 21 μm do 0, 60 μm dla stali 316. W przypadku obydwu gatunków stali, wartości te są znacznie mniejsze od tych, wyznaczonych dla próbki zmodyfikowanej w ognisku zachowując jednakowe parametry modyfikacji. Jednoznacznie można stwierdzić, iż spośród próbek poddanych modyfikacji wiązką rozogniskowaną, próbki wykazujące najwyższy stopień chropowatości zostały otrzymane w warunkach przesunięcia o 3 mm w kierunku ujemnym, względem ogniska. W zastosowaniach przemysłowych, w celu zmniejszenia ilości pojawiających się w procesie przetapiania wyływyk stosuje się obróbkę wiązką niezogniskowaną, posiadającą równomierny rozkład energii [179].

Rysunek 25 prezentuje dyfraktogramy rentgenowskie otrzymane dla laserowo zmodyfikowanych powierzchni stali 304 i 316 z zastosowaniem wiązki rozogniskowanej.

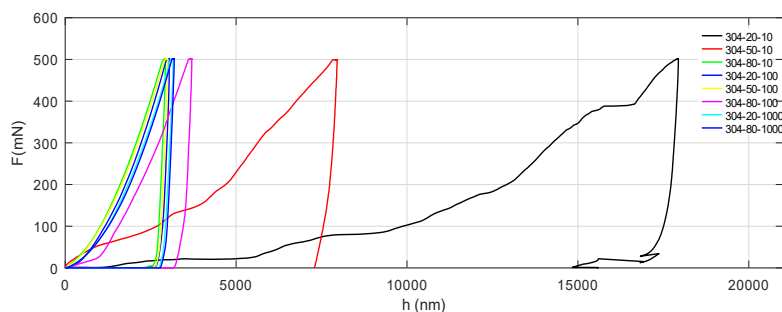


Rysunek 25: Dyfraktogramy rentgenowskie zarejestrowane dla warstw zmodyfikowanych laserowo wiązką niezogniskowaną na stali (a) 304 i (b) 316.

Główne piki dyfrakcyjne austenitu zidentyfikowano dla laserowo zmodyfikowanych podłoży przy kącie $2\theta = 43, 6^\circ; 51, 2^\circ$ i $74, 8^\circ$. Jednocześnie nie odnotowano obecności innych faz, wskazujących na formowanie się tlenków na powierzchni badanych próbek. Detekcja faz tlenkowych może być utrudniona ze względu na małą grubość warstwy pasywacyjnej.

6.2. Właściwości mikromechaniczne

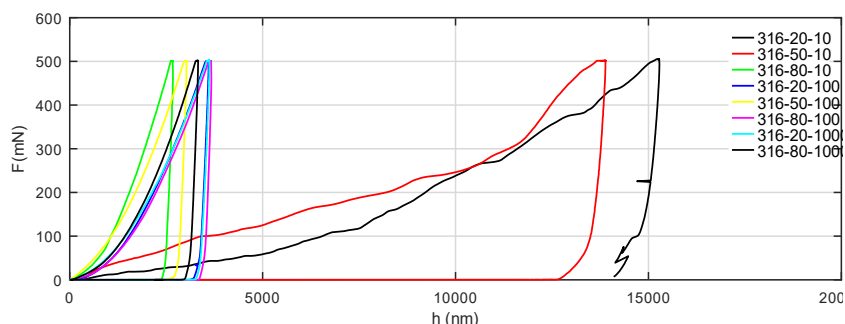
Próby nanoindentacyjne przeprowadzono dla trzech maksymalnych poziomów obciążenia odpowiadającym sile 250, 500 oraz 1000 mN, dzięki czemu możliwe jest śledzenie zmian mikrotwardości w regionie małych głębokości, a także w głębiej ulokowanych strukturach, gdzie wpływ niezmodyfikowanego podłoża na otrzymane właściwości mikromechaniczne nie może być pominięty. Charakterystyczne krzywe zagłębienia ilustrujące zależność przyłożonej siły w funkcji przemieszczenia wgłębnika otrzymane dla zmodyfikowanych laserowo próbek stali 304 oraz 316 uzanano za reprezentatywne dla maksymalnego obciążenia $F = 500$ mN i zaprezentowano na rysunku 26 (stal 304) oraz 27 (stal 316).



Rysunek 26: Wykres siła-przemieszczenie próby nanoindentacyjnej dla laserowo zmodyfikowanej stali 304.

Krzywe zagłębienia otrzymane dla większości zmodyfikowanych laserowo próbek niemalże pokrywają się z charakterystyką wyznaczoną dla stali niezmodyfikowanej, tzn. cechują się porównywalnym kształtem i rozpiętością. Wartości zagłębienia wgłębnika (h_{max}) zarejestrowane dla poszczególnych próbek w punktach maksymalnego obciążenia (250, 500 i 1000 mN) umieszczono w tabeli 7.

Maksymalne zagłębienie wgłębnika odnotowane przy $F_{max} = 500$ mN, dla obu gatunków zmodyfikowanych stali, nie przekracza 3500 nm. Wyjątek stanowią próbki zmodyfikowane z najniższą prędkością skanowania $v = 10$ mm/s oraz częstotliwością pulsacji $f = 20$ kHz i $f = 50$ kHz, w których maksymalna zarejestrowana głębokość penetracji wyniosła odpowiednio 18000 nm i 8000 nm dla stali



Rysunek 27: Wykres siła-przemieszczenie próby nanoindentacyjnej dla laserowo zmodyfikowanej stali 316.

304 oraz 14000 nm i 15000 nm dla gatunku 316. Wartości te są nawet sześciokrotnie wyższe niż, te otrzymane dla stali niezmodyfikowanych. Ta ogromna różnica w głębokości zagłębienia wgłębnika związana jest ze strukturami wytworzonymi na powierzchni próbki (i tym samym ze stosunkowo dużą chropowatością), co wynika z wysokiej gęstości energii, która ze względu na niską prędkość skanowania i pulsacyjny charakter napromieniowania może być stopniowo dostarczana w mechanizmie akumulacji. W przypadku pozostałych zmodyfikowanych próbek, średnie wartości maksymalnego zagłębienia odpowiednio dla kolejnych wartości sił obciążenia (250 mN, 500 mN oraz 1000 mN) wyniosły w przybliżeniu: $h_{250} \approx 2000 \text{ nm}$, $h_{500} \approx 3000 \text{ nm}$ oraz $h_{1000} \approx 4200 \text{ nm}$. Analiza właściwości mikromechanicznych tych próbek okazała się problematyczna ze względu na wysoki stopień niejednorodności omawianych struktur. Jest to związane z występowaniem lokalnych defektów strukturalnych wynikających z wysokiego stopnia chropowatości powierzchni (tabela 5) i wpływa negatywnie na oscylacyjno - ciągły charakter pracy wgłębnika stosowanego w metodzie nanoindentacyjnej.

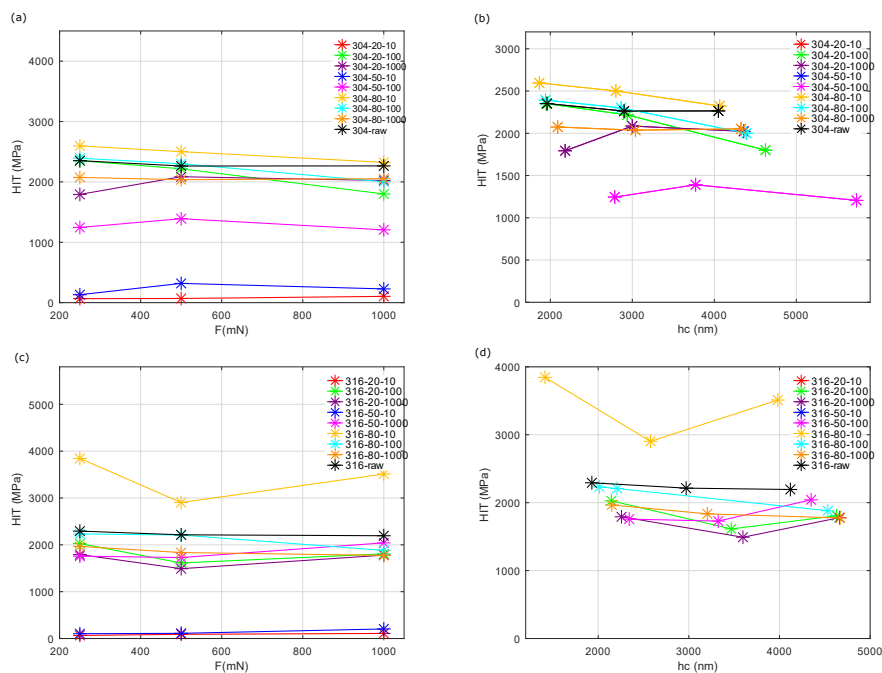
Otrzymane krzywe w układzie siła-zagłębienie (rysunek 26 i rysunek 27) posłużą w dalszej części do wyznaczenia charakterystycznych wielkości opisujących właściwości mikromechaniczne, tj. instrumentalnej twardości (HIT) oraz instrumentalnego modułu sprężystości (EIT). Rysunek 28(a) oraz rysunek 28(c) przedstawia twardość HIT wyznaczoną dla trzech wartości maksymalnego obciążenia 250, 500 i 1000 mN, odpowiednio dla próbek stali 304 oraz 316. Wszystkie próbki zmodyfikowane z częstotliwością pulsacji $f = 80 \text{ kHz}$ wykazują nieznaczny spadek twardości wraz ze wzrostem siły zadanej wgłębnikowi. Tendencja ta jest zauważalna dla stali 304 i 316. W porównaniu z niezmodyfikowanym podłożem, w przypadku stali 304 i 316, niezależnie od głębokości zagłębienia 28(b) i 28(d) utwardzenie wykazują jedynie próbki otrzymane z parametrami mikroobróbki ($f = 80 \text{ kHz}$, $v = 10 \text{ mm/s}$). Dla przytoczonych parametrów modyfikacji najwyższy poziom utwardzenia względem niezmodyfikowanej stali 316 ($\approx 67\%$) przy

Tabela 7: Zestawienie wartości maksymalnego zagłębienia wgłębnika (h_{max}) zmodyfikowanych laserowo stali 304 i 316 dla progów obciążenia 250, 500 i 1000 mN .)

Próbka	h_{250} (nm)	h_{500} (nm)	h_{1000} (nm)
304_20_10	12500	17500	20000
304_50_10	11300	8040	13900
304_80_10	1860	2800	4060
304_20_100	2350	2220	1800
304_50_100	2790	3770	5740
304_80_100	1940	2860	4390
304_20_1000	2180	3000	4360
304_80_1000	2090	3040	4330
316_20_10	12500	15000	19500
316_50_10	10000	13700	14100
316_80_10	1410	2580	3980
316_20_100	2150	3470	4630
316_80_100	2010	2210	4530
316_20_1000	2260	3600	4660
316_50_1000	2340	3320	4350
316_80_1000	2150	3200	4670
304_raw	1960	2900	4050
316_raw	1930	2970	4120

maksymalnym progu obciążenia $F = 250mN$ otrzymano dla próbki 316_80_10, na głębokości ok. 1400 nm. Zwiększenie mikrotwardości w sferze przypowierzchniowej przypisuje się głównie odkształceniom wywołanym wysokociśnieniową falą uderzeniową oraz formowaniu się w procesie interakcji promieniowania laserowego z powierzchnią metaliczną twardych tlenków żelaza oraz chromu [165, 180]. Tabela 8 zawiera zestawienie wartości HIT otrzymanych dla laserowo strukturyzowanych stali oraz niezmodyfikowanych podłoży referencyjnych dla trzech wartości maksymalnego obciążenia (250, 500 i 1000 mN). Wartości HIT wyznaczone dla stali zmodyfikowanych z prędkością skanowania $v = 10 mm/s$ oraz częstotliwościami pulsacji $f = 20 kHz$ oraz $f = 50 kHz$ są wyjątkowo niskie i mieszczą się w zakresie od 50 do 80 MPa dla wszystkich maksymalnych wartości obciążenia. Nieznacznym trendem wzrostowym, zauważalnym szczególnie przy obciążeniu $F = 1000mN$, odpowiadający głębokości zagłębienia ok. 15 μm , wskazuje na osiągnięcie strefy oddziaływania niezmodyfikowanego materiału na właściwości mikromechaniczne strukturyzowanej warstwy. Duża głębokość zagłębienia, sięgająca 20 μm świadczy o bardzo głębokim charakterze zmian mikrostruktury i dużej chropowatości powierzchni wpływającej bezpośrednio na lokalne właściwości mikromechaniczne. Stosunkowo duży spadek twardości instrumentalnej względem niezmodyfikowanego podłoża (nawet 30 - krotny), w przypadku obu gatunków stali wykazują próbki zmodyfikowane z parametrami mikroobróbki $f = 50 kHz$ i $v = 100 mm/s$.

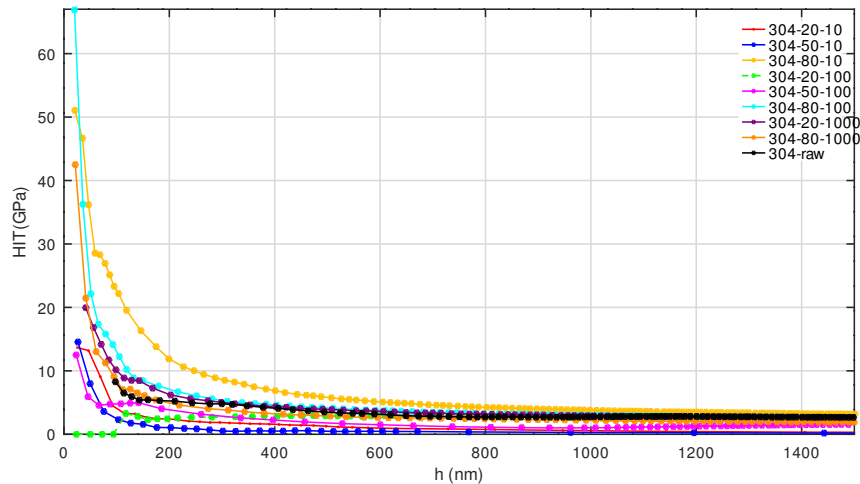
Trdan i współpracownicy [181] w swojej pracy pokazują, że względnie niska gęstość mocy lasera razem z wysokim współczynnikiem pokrywania się impulsów, mogą powodować przewagę występowania efektów termicznych nad (indukowanymi wysokociśnieniową falą uderzeniową) nieprężeniami mechanicznymi, tym samym zmniejszając twardość materiału.



Rysunek 28: Instrumentalna twardość HIT w funkcji zadanego obciążenia dla laserowo zmodyfikowanej stali (a) 304 i (c) 316 oraz instrumentalna twardość HIT w funkcji zagłębienia węgłownika dla stali (b) 304 oraz (d) 316. Na wykresie (b) oraz (d) nie przedstawiono wartości HIT dla próbek 304_20_10/316_20_10 oraz 304_50_10/316_50_10 ze względu na fakt, iż otrzymane wartości znacznie przekraczają obraną skalę wartości.

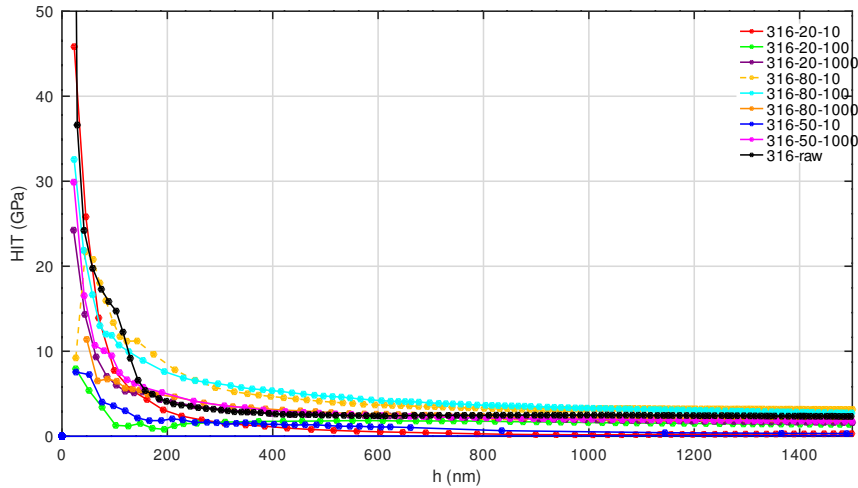
W celu scharakteryzowania zmian nanotwardości w obszarach zlokalizowanych bardzo blisko powierzchni (20 - 1000 nm) badanego materiału opracowano profile rozkładu twardości. Profile nanotwardości (HIT) w funkcji zagłębienia węgłownika opracowano dla obu gatunków stali nierdzewnej: 304 (rysunek 29) oraz 316 (rysunek 30).

Wyniki otrzymane dla głębokości zagłębienia poniżej 20 nm zostały pominięte ze względu na artefakty pochodzące od zanieczyszczeń i chropowatości powierzchni oraz niepewności pomiarowych wynikających z geometrii końcówki węgłownika [182]. Dla stosunkowo niewielkich głębokości modyfikacji, w przypadku wszystkich zmodyfikowanych laserowo serii próbek, wraz ze wzrostem głąbo-



Rysunek 29: Profile rozkładu twardości HIT w funkcji przemieszczenia węgelnika ($F_{max} = 500mN$) otrzymane dla laserowo zmodyfikowanych próbek na stali 304.

kości napromieniowania lasera, można zaobserwować stopniowy spadek twardości materiału. Największy spadek nanotwardości jest szczególnie widoczny w obszarze przypowierzchniowym, w rejonie niewielkich głębokości, gdzie głębokość zagłębienia węgelnika nie przekracza 400 nm dla wszystkich zmodyfikowanych stali. Dla większych głębokości krzywe twardości instrumentalnej wypłaszczają się i w okolicach ok. 500 nm osiągają wartości zbliżone do tych dla niezmodyfikowanego podłoża (ok. 3 GPa). Szybkość wypłaszczania się poszczególnych krzywych, czyli osiągnięcie poziomu twardości podłoża, wskazuje na głębokość indukowanych laserowo zmian. Podobną zależność odnotował w swojej pracy U. Trdan i in. [13], w której mikrotwardość stopu aluminium AA2024-T poddanego mikroobróbce laserowej laserem femtosekundowym jest największa dla głębokości penetracji lasera poniżej $10\text{ }\mu\text{m}$, po czym spada stopniowo, osiągając stałą wartość przy głębokości ok. $20\text{ }\mu\text{m}$. Trend ten zwraca uwagę na fakt, iż region usytuowany w odległości ok. $6\text{ }\mu\text{m}$ od powierzchni badanego materiału, ze względu na skumulowane naprężenia szczątkowe, wykazuje najwyższy poziom utwardzenia. Nanotwardość stali niezmodyfikowanej na głębokościach ok. $150 - 250\text{ nm}$ osiąga poziom odpowiadający twardości wyznaczonej w głębszych warstwach. Wskazuje na to gwałtowny spadek a następnie wypłaszczenie się krzywej HIT widoczne na rysunku 29. Żelazo zawarte w stali pod wpływem czynników atmosferycznych utlenia się i wraz z gromadzącymi się na powierzchni zanieczyszczeniami powoduje zwiększenie twardości w zakresie bardzo małych głębokości. Najwyższy poziom nanotwardości, definiowanej jako swoisty opór stawiany przez podłoże wciskanemu węgelnikowi, w przypadku stali 316 wykazują próbki zmo-

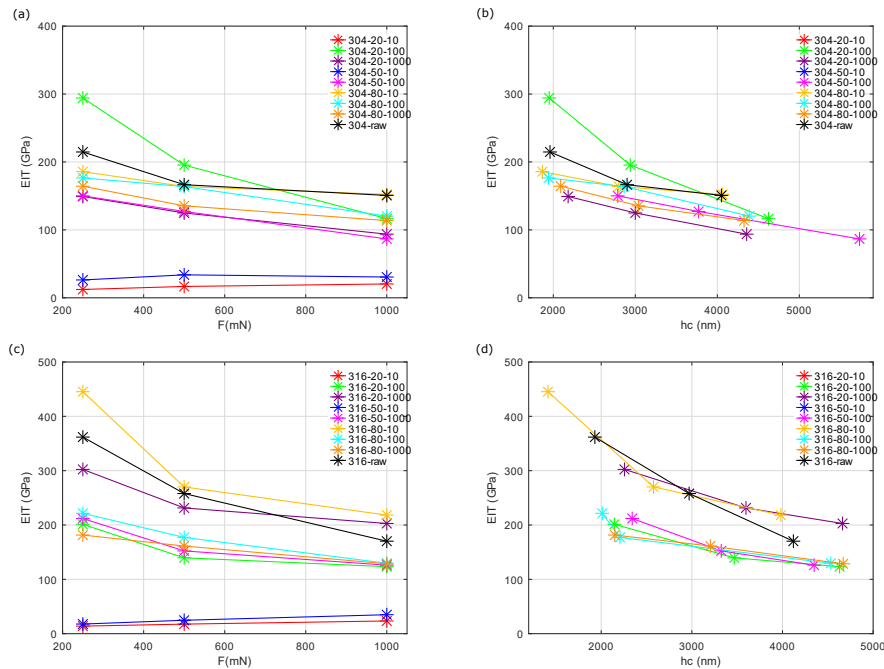


Rysunek 30: Profile rozkładu twardości HIT w funkcji przemieszczenia wgłębnika ($F_{max} = 500mN$) otrzymane dla laserowo zmodyfikowanych próbek na stali 316.

dyfikowane z częstotliwością pulsacji $f = 80 kHz$ oraz prędkościami skanowania $v = 10 mm/s$ oraz $v = 100 mm/s$. W przypadku stali 304 podobną zależność stwierdzono wyłącznie dla próbki 304_80_10. Kształt otrzymanych krzywych wskazuje wyraźnie na stopniowe zwiększenie oddziaływania nieprzetworzonego laserowo podłoża na lokalne właściwości mikromechaniczne, adekwatne do głębokości interakcji promieniowania lasera z materiałem. Profil HIT próbki 304_80_10 zbiega się z krzywą otrzymaną dla stali niezmodyfikowanej na głębokości ok. $1 \mu m$. Wzmocnienie przypowierzchniowej nanotwardości badanych próbek przypisuje się głównie występowaniu lokalnych deformacji indukowanych wysokim ciśnieniem fali uderzeniowej oraz formowaniem się twardej warstwy tlenkowej w wyniku laserowej ablacji materiału.

Na rysunku 31 zaprezentowano zmiany instrumentalnego modułu sprężystości (EIT) wyznaczone dla trzech progów maksymalnego obciążenia 250/500/1000 mN , odpowiednio dla stali 304 i 316.

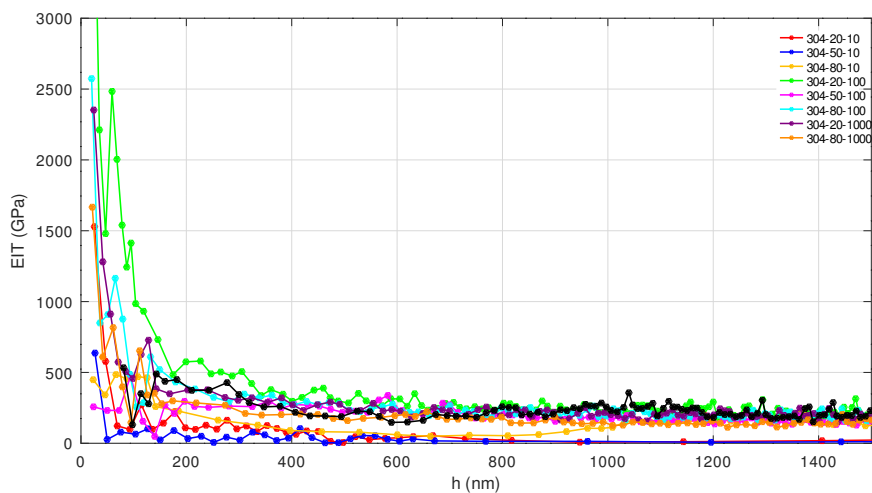
W przypadku wszystkich analizowanych próbek, wraz ze wzrostem głębokości zagłębienia wgłębnika, obserwuje się skokowy spadek modułu sprężystości. Różnica wartości wyznaczonych dla progu obciążenia 250 mN i 1000 mN sięga nawet 20% (dla próbki 304_20_10). Analizując moduł sprężystości dla próbek stali 304, najwyższą wartość (335 GPa) odnotowano dla próbki 304-20-100 na głębokości ok. 1960 nm . W przypadku strukturyzowanych próbek stali 316, najwyższą wartość modułu sprężystości (wynosząca 344 GPa) stwierdzono dla parametrów modyfikacji ($f = 20 kHz$, $v = 100 mm/s$). Wyniki pomiarów modułu sprężystości otrzymane dla pozostałych próbek wskazują, że niezależnie od zadanego



Rysunek 31: Instrumentalny moduł sprężystości EIT w funkcji zadanego obciążenia F dla zmodyfikowanych laserowo stali (a) 304 i (c) 316 oraz instrumentalny moduł sprężystości EIT w funkcji przemieszczenia węgelnika dla stali (b) 304 i (d) 316. Na wykresie (b) oraz (d) nie przedstawiono wartości EIT dla próbek 304_20_10/316_20_10 oraz 304_50_10/316_50_10 ze względu na fakt, iż otrzymane wartości znacznie przekraczają obraną skalę wartości

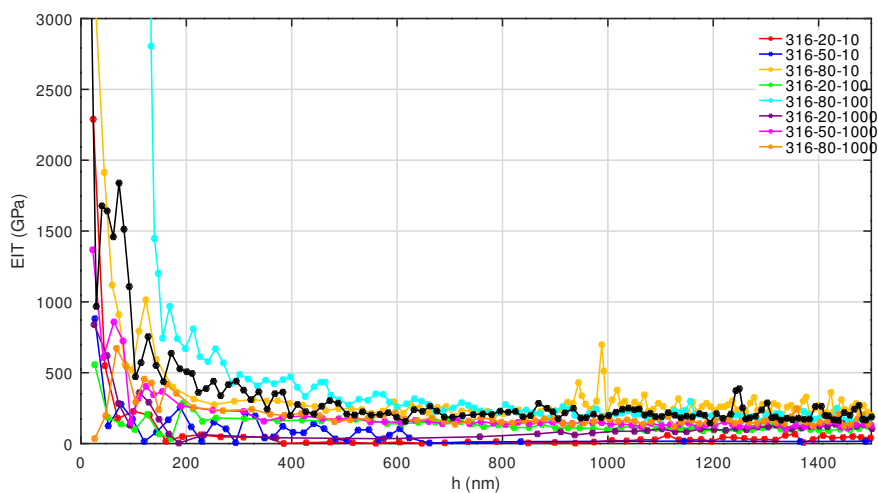
prógu obciążenia wyznaczone wartości EIT są mniejsze niż te, otrzymane dla stali niezmodyfikowanej. Zestawienie wartości EIT, otrzymane dla trzech wartości maksymalnego obciążenia (250, 500 i 1000 mN) przedstawiono w tabeli 9. Krzywe widoczne na rysunkach 32 oraz 33 demonstrują ciągły rozkład modułu sprężystości w zakresie głębokości 20 - 1500 nm , odpowiednio dla laserowo zmodyfikowanych próbek stali 304 i 316.

W porównaniu z krzywymi nanotwardości (HIT) obserwuje się podobny stopniowy spadek modułu sprężystości dla głębokości zawierającej się w przedziale od 20 do 600 nm . Podobną zależność odnotował w swojej pracy T. Wen i współpracownicy [183], w której w celu kompleksowego opisanie właściwości mikromechanicznych tytanowych warstw nanoszonych metodą rozpylania magne-
 E_r^2/HIT (E_r - moduł zredukowany, HIT - twardość instrumentalna). Wszystkie krzywe przedstawione na rysunku 32 i 33 wykazują podobny trend: wraz ze wzrostem głębokości obserwuje się gradientowy spadek EIT. Większość rozpatrywanych próbek wykazuje



Rysunek 32: Profile rozkładu instrumentalnego modułu sprężystości EIT w funkcji przemieszczenia wglębniaka ($F_{max} = 500 \text{ mN}$) otrzymane dla laserowo zmodyfikowanych próbek na stali 304.

stosunkowo gwałtowny spadek osiągając obszar wpływu niezmodyfikowanego podłoża dla stosunkowo niewielkich głębokości (ok. 300 nm). Wyjątek stanowią próbki 304_20_10 i 316_20_100, dla których otrzymane charakterystyki EIT(h) opadają łagodniej, a krzywa EIT stabilizuje się w obszarze oddziaływania niezmodyfikowanego materiału na głębokości ok. 800 nm . Zasadniczo, najwyższy poziom instrumentalnej twardości jak i modułu sprężystości zmodyfikowanych próbek stwierdzono w obszarze przypowierzchniowym na głębokości $20 - 300 \text{ nm}$. Dla większości zmodyfikowanych próbek średnie wartości EIT wyznaczone w zakresie $800 - 1500 \text{ nm}$ są uzależnione od właściwości mikromechanicznych podłoża i pozostają w zgodności z rezultatami otrzymanymi przez innych autorów [4, 184, 185].



Rysunek 33: Profile rozkładu instrumentalnego modułu sprężystości EIT w funkcji przemieszczenia węgelnika ($F_{max} = 500 \text{ mN}$) otrzymane dla laserowo zmodyfikowanych próbek na stali 316.

Tabela 8: Zestawienie wartości instrumentalnej twardości (HIT) wyznaczonej dla 3 maksymalnych wartości obciążenia: 250, 500 oraz 1000 mN .

Próbka	$HIT_{250} \text{ (MPa)}$	$HIT_{500} \text{ (MPa)}$	$HIT_{1000} \text{ (MPa)}$
304_20_10	66 ± 15	69 ± 13	104 ± 20
304_50_10	131 ± 64	319 ± 86	227 ± 60
304_80_10	2600 ± 460	2500 ± 450	2320 ± 300
304_20_100	2350 ± 220	2220 ± 250	1800 ± 180
304_50_100	1250 ± 320	1390 ± 340	1210 ± 200
304_80_100	2390 ± 300	2300 ± 350	2000 ± 140
304_20_1000	1790 ± 190	2090 ± 170	2020 ± 90
304_80_1000	2070 ± 190	2040 ± 180	2050 ± 70
316_20_10	65 ± 28	89 ± 12	108 ± 20
316_50_10	102 ± 26	110 ± 30	204 ± 30
316_80_10	3850 ± 450	2903 ± 220	3510 ± 290
316_20_100	2030 ± 460	1610 ± 340	1810 ± 170
316_80_100	2230 ± 230	2210 ± 140	1880 ± 160
316_20_1000	1790 ± 150	1490 ± 150	1780 ± 140
316_50_1000	1760 ± 260	1728 ± 250	2040 ± 200
316_80_1000	1960 ± 170	1840 ± 98	1780 ± 110
304_raw	2350 ± 160	2260 ± 150	2270 ± 110
316_raw	2400 ± 130	2210 ± 160	2190 ± 80

Tabela 9: Zestawienie wartości instrumentalnego modułu sprężystości (EIT) wyznaczonych dla 3 maksymalnych wartości obciążenia: 250, 500 oraz 1000 *mN*.

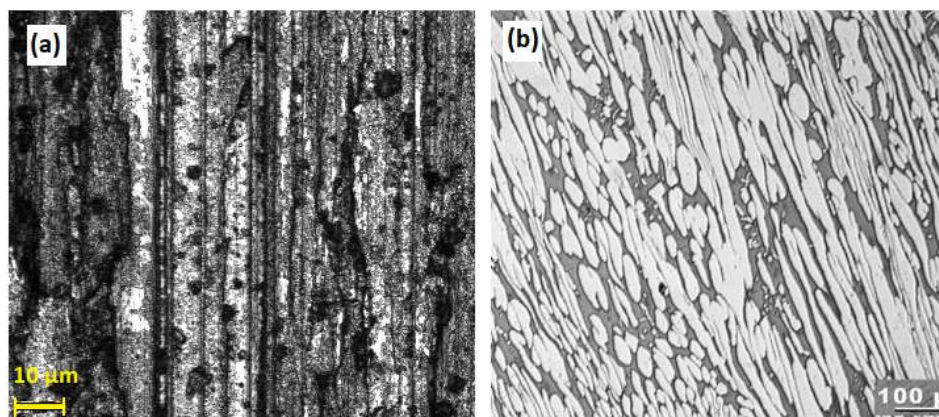
Próbka	<i>EIT</i> 250 (GPa)	<i>EIT</i> 500 (GPa)	<i>EIT</i> 1000 (GPa)
304_20_10	12 ± 4	16 ± 2	20 ± 2
304_50_10	26 ± 15	33 ± 9	30 ± 4
304_80_10	185 ± 52	163 ± 19	152 ± 11
304_20_100	294 ± 48	195 ± 27	116 ± 6
304_50_100	150 ± 18	127 ± 20	86 ± 9
304_80_100	176 ± 17	163 ± 26	120 ± 4
304_20_1000	149 ± 28	124 ± 14	93 ± 9
304_80_1000	164 ± 29	135 ± 7	113 ± 10
316_20_10	13 ± 3	17 ± 1	23 ± 2
316_50_10	17 ± 6	24 ± 2	34 ± 5
316_80_10	445 ± 15	270 ± 28	218 ± 77
316_20_100	201 ± 50	139 ± 44	123 ± 7
316_80_100	221 ± 53	177 ± 17	129 ± 7
316_20_1000	302 ± 24	231 ± 45	202 ± 40
316_50_1000	212 ± 29	152 ± 16	126 ± 7
316_80_1000	181 ± 34	161 ± 4	128 ± 4
304_raw	214 ± 23	166 ± 8	150 ± 8
316_raw	361 ± 29	257 ± 25	170 ± 7

7. Laserowa modyfikacja stali dwufazowej (duplex) 1.4410

W niniejszym rozdziale dokonano oceny topografii powierzchni dwufazowej stali duplex typu 1.4410 poddanej mikroobróbce laserowej dla wybranych parametrów pracy lasera. Ponadto na podstawie pomiarów dyfraktometrycznych przeprowadzono analizę składu fazowego zmodyfikowanych próbek. Badanie rozszerzono o próbki teksturowane poza ogniskiem lasera przy stałych parametrach teksturowania ($v = 100 \text{ mm/s}$, $f = 20 \text{ kHz}$).

7.1. Mikrostruktura

Typowa mikrostruktura niezmodyfikowanej stali duplex 1.4410 o charakterystycznych lamelarnych (wzdłużnych) ziarnach została zaprezentowana na rysunku 34.



Rysunek 34: Niezmodyfikowana stal duplex 1.4410 (a) obraz CLSM zarejestrowany przy 50-krotnym powiększeniu, (b) poglądowy obraz stali dwufazowej uzyskany z mikroskopu optycznego [186].

Rysunek 35 przedstawia topografię powierzchni laserowo teksturowanych próbek stali dwufazowej. Obrazy CLSM zarejestrowane z 20-krotnym powiększeniem uwidaczniają różnorodną mikrostrukturę otrzymanych warstw, uzależnioną ściśle od dostarczonej energii i czasu oddziaływania nanosekundowego lasera z materiałem podłoża. Niejednorodna struktura powierzchni próbki, z wyraźnym brakiem powtarzalnych cech widoczna na rysunku 35(a), jest wynikiem ekspozycji próbki na promieniowanie laserowe charakteryzujące się ekstremalnie wysokim poziomem dostarczonej energii. W tym przypadku wyjątkowo wysoka gęstość energii przypadająca na pojedynczy impuls generuje falę uderzeniową, która z dużym ciśnieniem wyrzuca frakcje stopionego materiału oraz fragmenty oderwanego podłoża pojawiające się wyniku mechanicznego uszkodzenia struktury stali. Powoduje to osadzanie się materiału poza obszarem napromieniowanym, który

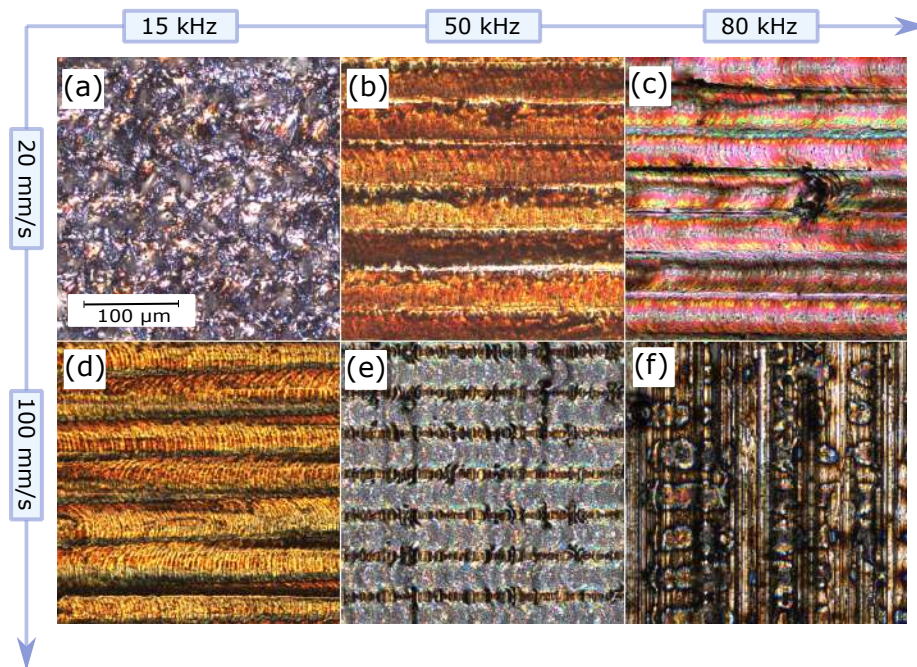
ze względu na skanowanie próbki zostanie poddany ponownemu przetopieniu i osadzeniu. W wyniku wielokrotnych przetopień i mechanicznej defragmentacji nieprzetopionego materiału okalającego znak ablacji nie jest możliwe wyodrębnienie poszczególnych ścieżek skanowania, a widoczna niejednorodna struktura jest ciągła i nie wykazuje cech okresowości.

Tabela 10: Liniowe parametry chropowatości (R_a i R_q) oraz ich odchylenia standardowe (σ_{R_a} , σ_{R_q}), parametry chropowatości 3D (S_a i S_q)

Próbka	R_a (μm)	R_q (μm)	S_a (μm)	S_q (μm)
DX_15_20	$9,68 \pm 1,03$	$12,1 \pm 1,18$	11,46	14,67
DX_50_20	$2,71 \pm 0,12$	$3,85 \pm 0,13$	2,64	3,45
DX_80_20	$0,58 \pm 0,06$	$0,75 \pm 0,10$	0,64	0,92
DX_15_100	$1,29 \pm 0,07$	$1,61 \pm 0,07$	1,32	1,73
DX_50_100	$0,38 \pm 0,02$	$0,54 \pm 0,03$	1,04	1,48
DX_80_100	$0,28 \pm 0,04$	$0,4 \pm 0,06$	0,92	1,21
Duplex 1.4410	$0,21 \pm 0,04$	$0,31 \pm 0,05$	-	-

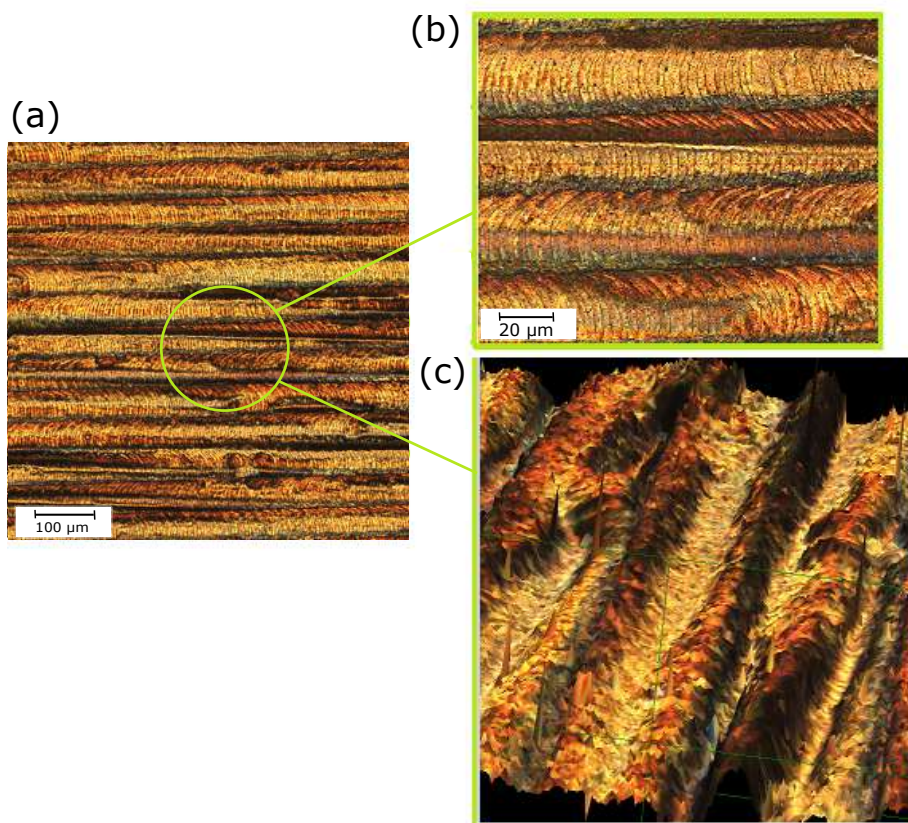
Zachowując tę samą prędkość skanowania $v = 20 \text{ mm/s}$ przy jednoczesnym zwiększaniu częstotliwości powtarzania impulsów (próbka DX_50_20, DX_80_20) i jednoczesnym spadkiem energii pojedynczego impulsu zaobserwować można transformację morfologii powierzchni z niejednorodnej ciągłej mikrostruktury do równoległych, powtarzających się mikro rowków, wydrążonych przez kolejno nakładające się znaki ablacji. Poszczególne mikro rowki, utworzone przez serie nakładających się śladów ablacji są stosunkowo płytkie, a ilość materiału wypchniętego na obrzeża niewielka. Obserwacje te potwierdzają wyniki badania chropowatości powierzchni zamieszczone w tabeli 10, gdzie liniowe oraz trójwymiarowe parametry chropowatości utrzymują się na stosunkowo niskim poziomie zwłaszcza dla próbki DX_80_20; ($R_a = 0,58 \mu m$; $R_q = 0,75 \mu m$) oraz ($S_a = 0,64 \mu m$; $S_q = 0,92 \mu m$). Należy również zauważyć, że ze względu na skanowanie próbki i częściowe nakładanie się kolejnych impulsów struktura utworzona w czasie pierwszej interakcji jest niszczone i przekształcana przez kolejne impulsy [162].

Wskutek zwiększenia prędkości skanowania do $v = 100 \text{ mm/s}$, dla najniższej rozważanej częstotliwości powtarzania impulsów ($f = 15 \text{ kHz}$), łatwo jest wyodrębnić poszczególne ściśle ułożone ścieżki. Niemniej jednak w porównaniu do zmodyfikowanych laserowo stali jednofazowych (AISI 304 i 316), dla porównywalnych parametrów procesu teksturowania, utworzone mikro rowki w swojej długości wykazują lokalne niejednorodności (rysunek 36). Te lokalne nieregularności, zauważalne szczególnie dla próbek DX_50_20 oraz DX_15_100, wynikają bezpośrednio z odmiennego oddziaływania faz ferrytu i austenitu z pulsacyjnym laserowym źródłem promieniowania [11]. Fakt ten wynika bezpośrednio z odmien-



Rysunek 35: Obrazy CLSM laserowo zmodyfikowanych stali dwufazowej 1.4410, zarejestrowane przy 20-krotnym powiększeniu dla próbek: (a) DX_15_20; (b) DX_50_20; (c) DX_80_20; (d) DX_15_100; (e) DX_50_100; (f) DX_80_100.

nych właściwości mikromechanicznych obserwowanych faz. Chengchao i in. [187] dokonując analizy nanotwardości stali dwufazowej wykazali, iż występujące fazy ferrytu są średnio o 40% twardsze od sąsiadujących faz austenitu, co bezsprzecznie determinuje lokalny charakter oddziaływania materiału z wiązką lasera. Podczas modyfikacji stali jednofazowej większa część stopionego materiału w wyniku dostarczonego ciepła odparowuje, natomiast pozostały materiał, pod wpływem siły uderzenia, gromadzi się w postaci wytopu na krawędziach wyżłobionych znaków ablacji i po schłodzeniu ponownie stapia się symetrycznie na obrzeżach wytworzonych rowków. W przypadku stali dwufazowej przetopiony materiał spiętrza się nie tylko na obrzeżach sąsiadujących mikro rowków, ale również na poszczególnych ścieżkach tworząc niejednorodne ciągłe struktury w kształcie wzdłużnych pasm. Jest to niewątpliwie związane z dużą zawartością ferrytu, występującego w formie wzdłużnych wysp otoczonych fazą austenitu (rysunek 34(b)).

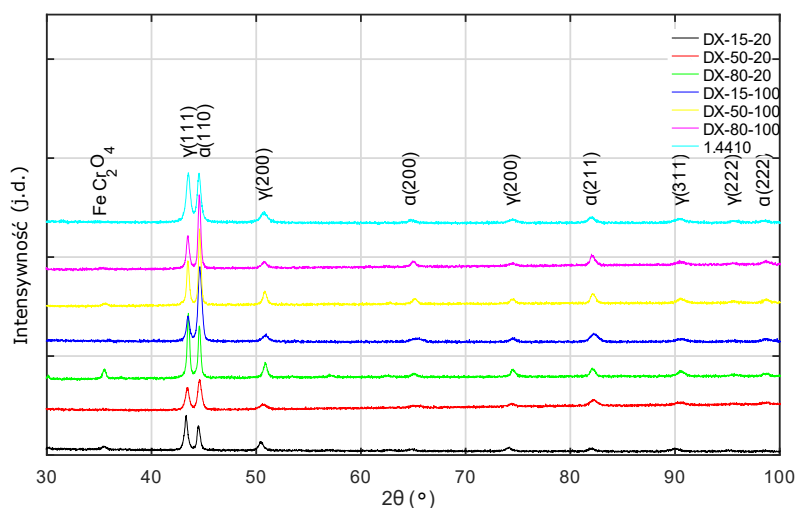


Rysunek 36: Obrazy CLMS zarejestrowane dla próbki DX_15_100 przy (a) 20-krotnym powiększeniu, (b) 50-krotnym powiększeniu oraz (c) trójwymiarowa rekonstrukcja topografii powierzchni.

Wraz ze wzrostem częstotliwości powtarzania impulsów, zachowując prędkość skanowania na poziomie $v = 100 \text{ mm/s}$, indukowane promieniowaniem laserowym mikrostruktury są coraz płytsze, a powierzchnia otrzymanych próbek coraz gładsza. Obserwacje te potwierdzają wyniki chropowatości, zgodnie z którymi parametry liniowe (R_a, R_q) wyznaczone dla próbek DX_50_100 i DX_80_100 utrzymują się na wyjątkowo niskim poziomie i wynoszą odpowiednio $R_a = 0,38 \mu\text{m}; R_q = 0,54 \mu\text{m}$ oraz $R_a = 0,28 \mu\text{m}; R_q = 0,4 \mu\text{m}$.

Analiza składu fazowego z zastosowaniem dyfrakcji promieniowania rentgenowskiego (XRD) potwierdziła występowanie faz austenitu (γ) oraz ferrytu (α) w laserowo teksturowanych warstwach stali dwufazowej (rysunek 37). Piki związane z występowaniem fazy austenitu (γ) zidentyfikowano dla kąta $2\theta = 43,6^\circ; 51,2^\circ; 74,8^\circ$ oraz $2\theta = 90,2^\circ$. Na dyfraktogramie zidentyfikowano również wyraźne piki pochodzące od fazy (α) ferrytu, zlokalizowane przy

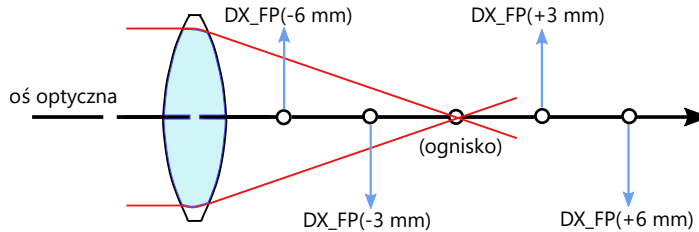
$2\theta = 44, 7^\circ; 65, 2^\circ; 82, 3^\circ$ oraz $98, 6^\circ$.



Rysunek 37: Dyfraktogramy rentgenowskie zarejestrowane dla laserowo zmodyfikowanych próbek stali dwufazowej - 1.4410.

Dodatkowo, dla próbek zmodyfikowanych z najniższą prędkością skanowania i częstotliwościami powtarzania impulsów $f = 15 \text{ kHz}$ oraz $f = 80 \text{ kHz}$, zidentyfikowano wyraźny pik zlokalizowany przy $2\theta \approx 35^\circ$ wskazujący na formowanie się faz tlenkowych (najprawdopodobniej $FeCr_2O_4$ [188]) o diamentowej strukturze kryształu sześciennego. Występowanie tożsamyh struktur tlenkowych, będących następstwem zastosowania strategii znakowania laserowego odnotowuje w swojej pracy M. Svantner i in. [6], w ramach której wykazuje silny wpływ parametrów laserowej modyfikacji na odporność korozyjną wytworzonych warstw na podłożu stalowym.

W dalszej części pracy zostanie omówiona mikrostruktura stali dwufazowej 1.4410 poddanej mikroobróbce laserowej poza ogniskiem. Rysunek 38 przedstawia schemat reprezentujący położenie próbek względem płaszczyzny ogniskowej źródła laserowego dla warstw wytworzonych poza ogniskiem. Przyjęte nazewnictwo próbek oraz odpowiadające im parametry laserowej modyfikacji zamieszczono w tabeli 11.

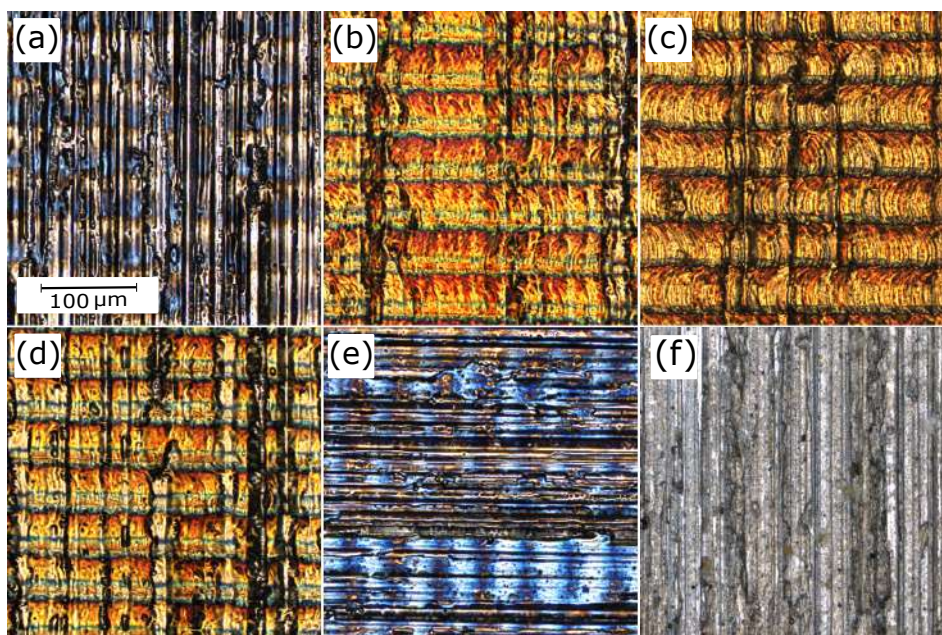


Rysunek 38: Schematyczna reprezentacja umiejscowienia próbek względem płaszczyzny ogniskowej dla stałych parametrów pracy lasera ($v = 100 \text{ mm/s}$, $f = 20 \text{ kHz}$).

Tabela 11: Zestawienie zmodyfikowanych laserowo próbek stali oraz ich parametry modyfikacji: częstotliwość powtarzania impulsów (f) oraz prędkość skanowania (v).

Próbka	f (kHz)	v (mm/s)
DX_15_20	15	20
DX_50_20	50	20
DX_80_20	80	20
DX_15_100	15	100
DX_50_100	50	100
DX_80_100	80	100

Rysunek 39 przedstawia topografię powierzchni zmodyfikowanych laserowo wiązką niezogniskowaną. W celu porównania zaprezentowano również topografię powierzchni stali niezmodyfikowanej. Widoczne na obrazach artefakty w postaci poprzecznych, prostopadłych do kierunku ścieżek nieciągłości wynikają z procesu produkcji stali oraz wytworzenia próbek. Analizując mikrostrukturę warstw wytworzonych wiązką niezogniskowaną należy stwierdzić, iż poszczególne znaki ablacji są bardziej rozmyte, a wyodrębnienie konturu obrzeża kolejnego znaku jest niemalże niemożliwe. Napromieniowanie w trybie rozogniskowanym wiąże się ze skupieniem niższej gęstości mocy na danej jednostce powierzchni, co przekłada się na przewagę występowania efektów termicznych (topnienie) nad gwałtownym odparowywaniem materiału. Zjawisko to w swojej pracy zaobserwował Kunimine i in. [189], w której oddziaływując niezogniskowaną wiązką lasera na cząstki węgla wolframu uzyskuje całkowite ich stopienie, co prowadzi do uzyskania jednorodnej mikrostruktury kompozytowo stopowanych warstwy powierzchniowych. Skupiona wiązka laserowa pozostawia na powierzchni głębsze kraterki o stosunkowo wąskiej średnicy. W przypadku wiązki niezogniskowanej wytłoczone znaki ablacyjne są płytsze, a widoczny obszar modyfikacji powierzchni jest stosunkowo szerszy. Obserwacje te znajdują potwierdzenie w wynikach chropowatości. Tabela 12 zawiera zestawienie liniowych parametrów chropowatości R_a i

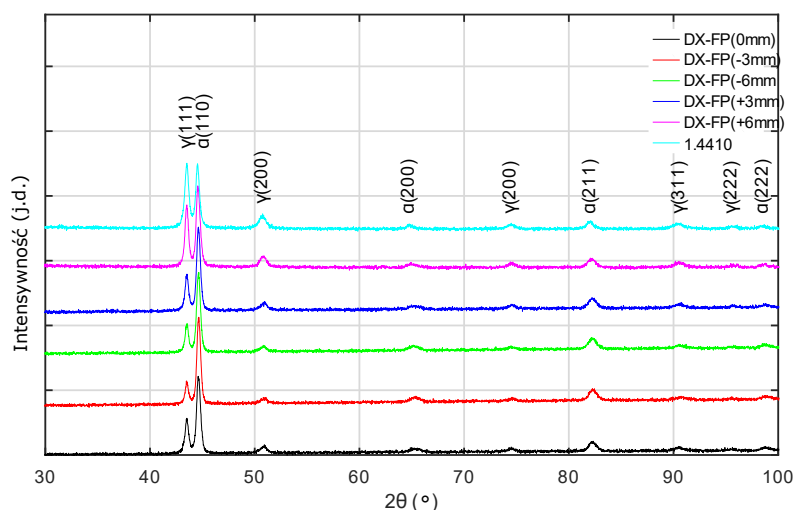


Rysunek 39: Obrazy CLSM laserowo zmodyfikowanych warstw wytworzonych na stali dwufazowej 1.4410 przy parametrach obróbki ($v = 100 \text{ mm/s}$, $f = 20 \text{ kHz}$), zarejestrowane przy 20-krotnym powiększeniu dla próbek : (a) DX_FP(-6mm); (b) DX_FP(-3mm); (c) DX_FP(0mm); (d) DX_FP(+3mm); (e) DX_FP(+6mm); (f) duplex 1.4410.

R_q wyznaczonych dla warstw zmodyfikowanych laserowo wiązką rozogniskowaną. Zmodyfikowane warstwy są stosunkowo gładkie i wraz ze wzrostem odległości od płaszczyzny ogniskowej liniowe parametry chropowatości umiarkowanie maleją. Wartości R_a i R_q wyznaczone dla próbki w warunkach rozogniskowania (+/-6mm) wynoszą średnio $R_a = 0,27 \mu\text{m}$, $R_q = 0,41 \mu\text{m}$ i są bardzo zbliżone dla niezmodyfikowanego podłoża. Ponadto, analizując wartości R_a i R_q , zwiększając lub zmniejszając ogniskową można zauważyć pewną symetryczność względem ogniska, co może świadczyć o braku uprzywilejowanego (dodatnie lub ujemnie) kierunku rozogniskowania.

Tabela 12: Liniowe parametry chropowatości (R_a i R_q) oraz ich odchylenia standardowe (σ_{R_a} , σ_{R_q})

Próbka	R_a (μm)	σ_{R_a} (μm)	R_q (μm)	σ_{R_q} (μm)
DX_FP(-6mm)	0,28	0,03	0,42	0,09
DX_FP(-3mm)	0,35	0,05	0,57	0,13
DX_FP(0mm)	0,83	0,11	1,03	0,12
DX_FP(+3mm)	0,52	0,07	0,68	0,07
DX_FP(+6mm)	0,27	0,02	0,40	0,02
Duplex 1.4410	0,21	0,04	0,31	0,05



Rysunek 40: Dyfraktogramy rentgenowskie zarejestrowane dla laserowo zmodyfikowanych próbek stali dwufazowej - 1.4410 poza ogniskiem lasera.

Dyfraktogramy XRD otrzymane dla próbek wytworzonych poza ogniskiem lasera przy prędkości skanowania $v = 100 \text{ mm/s}$ oraz częstotliwości powtarzania impulsów $f = 20 \text{ kHz}$ umieszczono na rysunku 40. Rentgenogramy zarejestrowane dla próbek zmodyfikowanych poza płaszczyzną ogniskową lasera, podobnie jak w przypadku próbek teksturowanych w ognisku wykazują obecność dwóch głównych faz; (γ) austenitu oraz (α) ferrytu. Lokalizacja poszczególnych pików odpowiadająca określonym fazom pokrywa się z położeniem pików zarejestrowanych na dyfraktogramie próbek modyfikowanych w ognisku, tj.: austenit (γ) - $2\theta = 43,6^\circ; 51,2^\circ; 74,8^\circ; 90,2^\circ$ oraz (α) ferryt - $2\theta = 44,7^\circ; 65,2^\circ; 82,3^\circ; 98,6^\circ$. W przypadku próbek wytworzonych poza ogniskiem nie zidentyfikowano pików charakterystycznych dla obecności faz tlenkowych.

8. Laserowa modyfikacja aluminium (PA4)

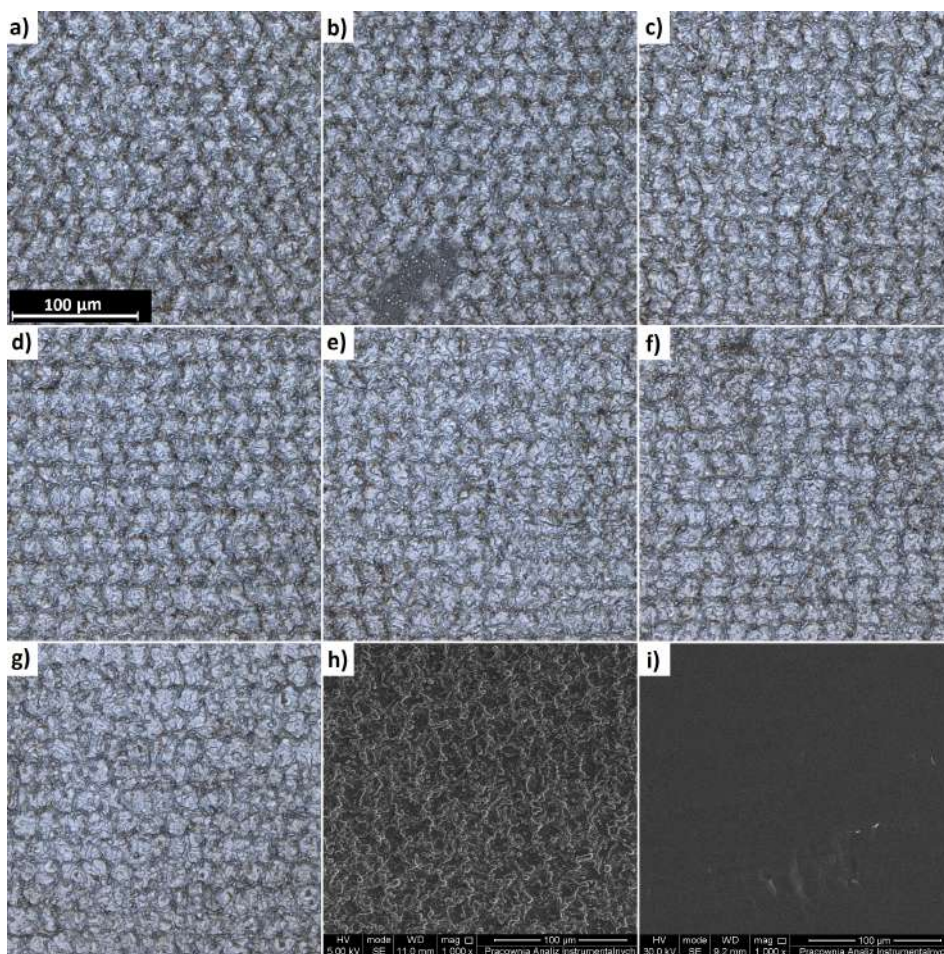
W tym rozdziale omówione zostaną mikrostruktura oraz właściwości optyczne zmodyfikowanych laserowo próbek aluminium. Poddane mikroobróbce podłoża aluminiowe (stop PA4) zostały zmodyfikowane różnicując parametry pracy lasera, tj. częstotliwość pulsacji w zakresie 20 – 80 *kHz* oraz szybkość skanowania od 8 do 32 *mm/s*. Szczegółowe zestawienie otrzymanych próbek zamieszczono w tabeli 13.

Tabela 13: Zestawienie zmodyfikowanych laserowo warstw wytworzonych na podłożu aluminiowym oraz ich parametry modyfikacji: częstotliwość pulsacji (*f*) i szybkość skanowania (*v*).

Próbka	<i>v</i> (<i>mm/s</i>)	<i>f</i> (<i>kHz</i>)
Al-v8-f20	8	20
Al-v12-f30	12	30
Al-v16-f40	16	40
Al-v20-f50	20	50
Al-v24-f60	24	60
Al-v28-f70	28	70
Al-v32-f80	32	80

8.1. Mikrostruktura

Rysunek 41 (a-g) przedstawia zarejestrowane przy 50-krotnym powiększeniu obrazy CSLM próbek aluminiowych poddanych mikroobróbce laserowej. Z kolei rysunki 41(h) oraz 41(i) prezentują obrazy SEM otrzymane odpowiednio dla próbki Al-v12-f30 oraz niezmodyfikowanego aluminium. Obrazy SEM zarejestrowano w celu uzyskania topografii powierzchni o większej rozdzielczości, niż jest to możliwe przy użyciu technik laserowej mikroskopii konfokalnej. Analizując obraz SEM otrzymany dla niezmodyfikowanego aluminium można stwierdzić, że powierzchnia jest gładka, jednolita i ciągła. Niezależnie od zastosowanej strategii znakowania geometria pojedynczych znaków jest nieregularna a granice oddzielające kolejne ścieżki pracy lasera są trudno rozróżnialne.



Rysunek 41: Obrazy CSLM laserowo zmodyfikowanych warstw Al, zarejestrowane przy 50-krotnym powiększeniu dla próbek: a) Al-v8-f20; b) Al-v12-f30; c) Al-v16-f40; d) Al-v20-f50; e) Al-v24-f6; f) Al-v28-f70; g) Al-v32-f80. Obrazy SEM h) próbki Al-v12-f30 oraz i) niezmodyfikowanego aluminium.

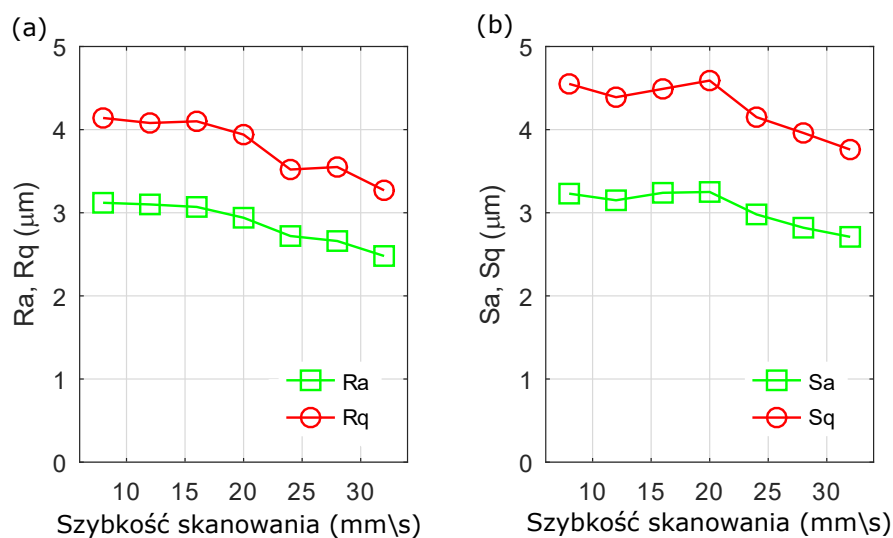
Pomimo, iż powierzchnia poddana mikroobróbce laserowej wykazuje pewne cechy okresowości, a pojedyncze znaki lasera tworzące poszczególne ścieżki są łatwo rozróżnialne, to geometria ich brzegów pozostaje zniekształcona. Zjawisko to można częściowo przypisać wielokrotnemu, akumulacyjnemu nakładaniu się pojedynczych impulsów lasera wskutek czego, całkowita energia przypadająca na jednostkę powierzchni badanego obszaru przewyższa energię pojedynczego impulsu. Zjawisko to znane jako efekt inkubacji i zostało szczegółowo opisane w literaturze [170, 190]. Niejednorodny kształt periodycznych struktur uwidocznił się szczególnie na zdeformowanych obrzeżach poszczególnych znaków jest następstwem wielokrotnych przetopień oraz głębokiego odparowywania aluminium. Cechy te, zauważalne na powierzchni wszystkich analizowanych próbek wskazują jednoznacznie na przekroczenie progu ablacji.

Charakterystyczną cechą mikrostruktury badanych próbek jest również formowanie się losowo zorientowanych układów promienistych rozprysków ciekłego metalu [191]. Efekt ten można zaobserwować, gdy indukowany promieniowaniem laserowym materiał ulega stopieniu, przechodzi w fazę ciekłą i pod wpływem ciśnienia padającej fali zostaje wypchnięty poza obszar ablacji danego znaku. Ciekłe frakcje metalu uderzają następnie w zimne podłoże, co powoduje ich natychmiastowe zestalenie. Te charakterystyczne, chaotyczne struktury zestalonego metalu wpływają znacząco na zwiększenie mikrochropowatości ocenianych powierzchni.

Tabela 14: Wyznaczone liniowe (R_a i R_q oraz ich odchylenia standardowe σ_{R_a} , σ_{R_q}) i przestrzenne (S_a i S_q) parametry chropowatości.

Próbka	R_a (μm)	R_q (μm)	S_a (μm)	S_q (μm)
Al	$0,72 \pm 0,08$	$1,21 \pm 0,09$	0,81	1,39
Al-v8-f20	$3,12 \pm 0,18$	$4,14 \pm 0,23$	3,23	4,55
Al-v12-f30	$3,10 \pm 0,26$	$4,08 \pm 0,35$	3,15	4,39
Al-v16-f40	$3,07 \pm 0,17$	$4,10 \pm 0,21$	3,24	4,49
Al-v20-f50	$2,94 \pm 0,23$	$3,94 \pm 0,37$	3,25	4,59
Al-v24-f60	$2,72 \pm 0,23$	$3,52 \pm 0,35$	2,98	4,15
Al-v28-f70	$2,66 \pm 0,21$	$3,55 \pm 0,26$	2,82	3,96
Al-v32-f80	$2,48 \pm 0,13$	$3,27 \pm 0,26$	2,71	3,75

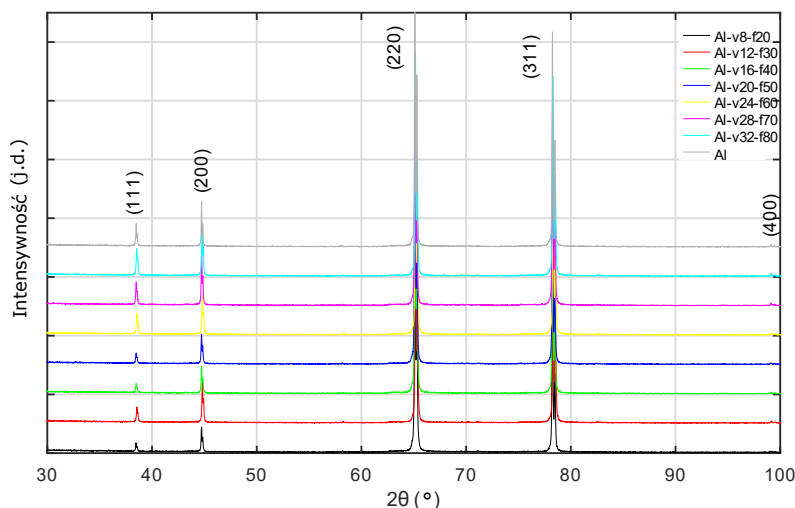
Przedstawione wyniki oceny mikrostruktury zmodyfikowanych laserowo próbek aluminium potwierdzają, że stopień stopienia lub ablacji powierzchni materiału bezpośrednio związany z całkowitą ilością pochłoniętej energii wpływa istotnie na geometrię znaku laserowego. Ponadto, wysoki stopień akumulacji krzepnących mas ciekłego metalu (rysunek 41(h)) wpływa na wysoki poziom niejednorodności topografii wytworzonych warstw. Obecność tych chaotycznie rozdystrybuowanych struktur jest wysoce pożądana ze względu na ich możliwości powierzchniowego rozpraszania padającego światła [192].



Rysunek 42: (a) Liniowe (R_a i R_q) oraz (b) przestrzenne (S_a i S_q) parametry chropowatości w funkcji prędkości skanowania (v) dla serii próbek aluminium poddanego mikroobróbce laserowej.

Wyniki liniowych (R_a i R_q) i przestrzennych (S_a i S_q) parametrów chropowatości określone odpowiednio zależnościami (47), (48) i (49), (50), wyznaczone dla próbek teksturowanych laserowo i podłoża niepoddanego obróbce zestawiono w tabeli 14. Wyznaczone wartości parametrów liniowych dla warstw zmodyfikowanych laserowo mieszczą się w zakresie od $2,48 \mu\text{m}$ do $3,12 \mu\text{m}$ oraz od $3,27 \mu\text{m}$ do $4,14 \mu\text{m}$ odpowiednio dla R_a i R_q . Wartości parametrów 3D są zbliżone do parametrów liniowych i zawierają się w zakresie od $2,71 \mu\text{m}$ do $3,23 \mu\text{m}$ oraz od $3,75 \mu\text{m}$ do $4,55 \mu\text{m}$ odpowiednio dla S_a i S_q . Przestrzenne wartości parametrów chropowatości S_a i S_q próbki Al-v8-f20 są około trzy krotnie wyższe niż, te wyznaczone dla niezmodyfikowanego aluminium i wynoszą odpowiednio $S_a = 0,81 \mu\text{m}$ oraz $S_q = 1,39 \mu\text{m}$. Analogiczną zależność można zaobserwować dla liniowych parametrów chropowatości, zgodnie z którą R_a oraz R_q wyznaczone dla wszystkich laserowo zmodyfikowanych próbek są ok. trzy

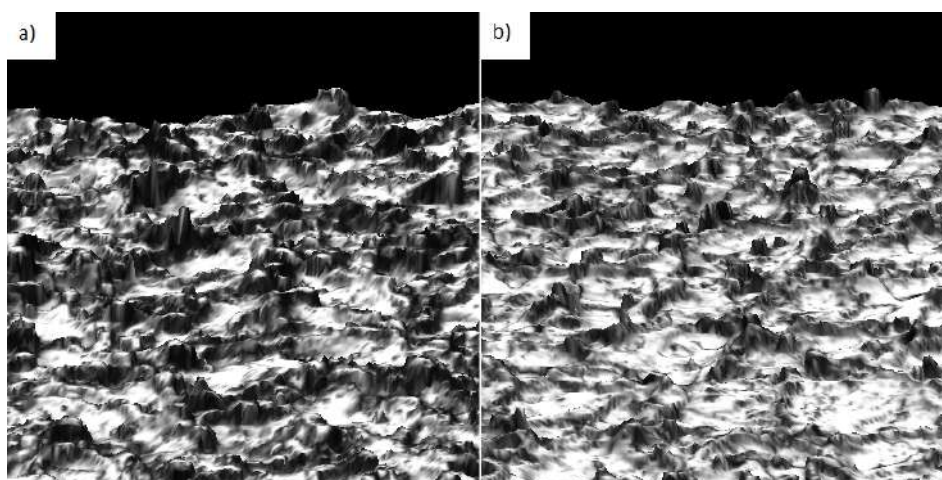
krotnie wyższe od liniowych parametrów wyznaczonych dla niezmodyfikowanego aluminium ($R_a = 0,72 \mu m$, $R_q = 1,21 \mu m$). Analizując otrzymane wyniki chropowatości można zaobserwować nieznaczny wzrost S_a i S_q wraz ze spadkiem częstotliwości repetycji impulsów (f) i prędkości skanowania powierzchni (v) (rysunek 42(b)). Największy poziom chropowatości powierzchni odnotowano dla próbki Al-v8-f20 poddanej obróbce z prędkością skanowania $v = 8 \text{ mm/s}$ i częstotliwością repetycji impulsów $f = 20 \text{ kHz}$. Z kolei najniższe wartości parametrów chropowatości wykazuje próbka Al-v32-f80, wytworzona z najwyższą rozważaną prędkością skanowania $v = 32 \text{ mm/s}$ oraz częstotliwością powtarzania impulsów $f = 80 \text{ kHz}$. Należy również zaznaczyć, iż różnice te nie są znaczące czego nie można stwierdzić porównując chropowatość niezmodyfikowanego podłoża z próbkami poddanymi mikroobróbce laserowej.



Rysunek 43: Dyfraktogramy rentgenowskie zarejestrowane dla warstw Al teksturowanych laserowo oraz niezmodyfikowanego aluminium.

Rysunek 43 przedstawia dyfraktogramy rentgenowskie otrzymane dla zmodyfikowanych laserowo warstw aluminium. Zidentyfikowane piki dyfrakcyjne pokrywają się z dyfraktogramem wzorcowym aluminium widniejących w bazie danych dyfrakcyjnych ICDD (Al-00-001-1176, Al-00-001-1179). Piki te zlokalizowane są przy kącie $2\theta = 38,4^\circ$; $44,7^\circ$; $65,1^\circ$; $78,2^\circ$; $99,1^\circ$; i wskazują odpowiednio na płaszczyzny krystalograficzne (1 1 1), (2 0 0), (2 2 0), (3 3 1), (4 0 0). Stosunkowo wąskie piki charakteryzujące się największą intensywnością są umiejscowione przy kącie $2\theta = 65,2^\circ$ i $2\theta = 78,2^\circ$. Podczas analizy XRD nie stwierdzono występowania związków tlenkowych. Fakt ten pokrywa się z obserwacjami poczynionymi przez A. Dunn i in. [193], wg. których tendencje do utleniania się

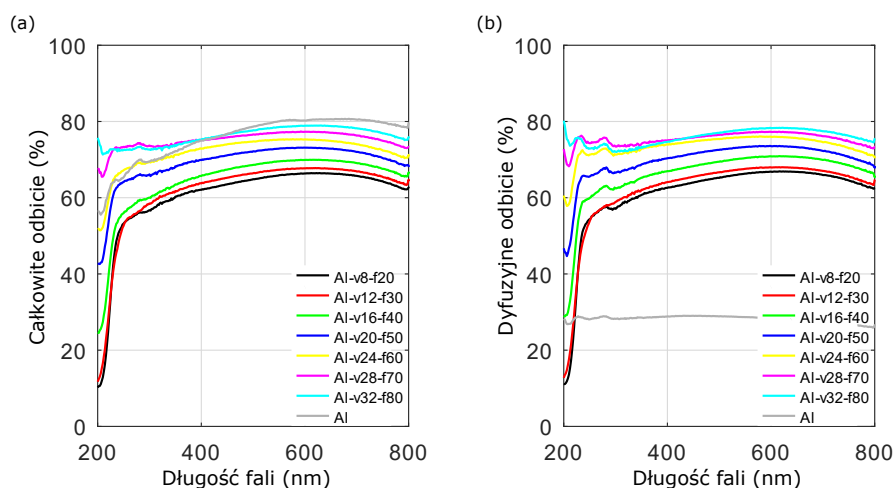
powierzchni wykazują warstwy modyfikowane z wysokim stosunkiem nakładania się impulsów. Na ogół obecność faz związanych z powstawaniem tlenków metali zwiększa optyczną absorpcję powierzchni, co skutkuje zmniejszeniem współczynnika odbicia [194]. Co istotnie, nie można całkowicie wykluczyć występowania Al_2O_3 na powierzchni próbki referencyjnej oraz modyfikowanych laserowo podłoży Al [195]. Aluminium w powietrzu ulega pasywacji cienką warstwą tlenkową jednakże ilość płaszczyzn krystalicznych jest za mała, aby otrzymać zauważalny sygnał w metodzie XRD. Ponadto, tlenki glinu mogą również występować w postaci cienkich warstw fazy amorficznej [196, 197].



Rysunek 44: Trójwymiarowa rekonstrukcja zmodyfikowanych laserowo podłoży Al: (a) próbka Al-v8-f20: $v = 8 \text{ mm/s}$, $f = 20 \text{ kHz}$; (b) Al-v28-f70: $v = 28 \text{ mm/s}$, $f = 70 \text{ kHz}$.

8.2. Właściwości optyczne

Topografia powierzchni zmodyfikowanych laserowo próbek stopu aluminium wskazuje, że układy te mogą być zastosowane jako rozpraszające zwierciadła dla światła z zakresu widzialnego. Dlatego też wytworzone próbki poddano pomiarom spektrofotometrycznym i zarejestrowano dla nich widma odbicia całkowitego jak i dyfuzyjnego. Widma rozproszonego odbicia (DR - diffuse reflectance) oraz widma całkowitego odbicia (TR - total reflectance) zarejestrowane w zakresie spektralnym od 200 do 800 nm dla laserowo zmodyfikowanych warstw aluminium zaprezentowano na rysunku 45. Z rysunku 45(a) wynika jednoznacznie, że mikroobróbka laserowa, niezależnie od parametrów pracy lasera nie miała istotnego wpływu na kształt widma TR, natomiast widma DR zmodyfikowanych laserowo warstw różnią się znacząco od próbki referencyjnej (rysunek 45(b)).



Rysunek 45: (a) Widmo rozproszonego odbicia oraz (b) widmo całkowitego odbicia zarejestrowane w zakresie spektralnym 200 - 800 nm.

Badane próbki poddane laserowemu teksturowaniu wykazują nieznaczny wzrost współczynnika odbicia wraz ze wzrostem długości fali (obserwowany zarówno dla widm DR, jak i TR). W omawianym zakresie spektralnym (200 nm - 800 nm) nie odnotowano poprawy całkowitego współczynnika odbicia (TR) dla warstw laserowo zmodyfikowanych w porównaniu do czystego aluminium. Wartości TR, wyznaczone dla serii zmodyfikowanych laserowo próbek oraz niezmodyfikowanego podłoża wynoszą od 60% do 80% dla zakresu światła widzialnego. Dodatkowo, nie zaobserwowano znaczącej różnicy w kształcie krzywych TR pomiędzy próbkami zmodyfikowanymi a materiałem referencyjnym dla padającego promieniowania EM z zakresu widmowego 200 - 800 nm. Wartości DR otrzymane dla

niezmodyfikowanego aluminium wykazują poziom 25 - 30%. Zastosowanie strategii znakowania laserowego wpłynęło znacząco na poprawę charakterystyk DR. Wartości DR wyznaczone dla próbek teksturowanych laserowo są nawet trzykrotnie wyższe od tych, zarejestrowanych dla niezmodyfikowanego podłoża i mieszczą się w zakresie od 60 do 80%. Widma DR wyznaczone dla serii próbek laserowo zmodyfikowanych odzwierciedlają w swym kształcie widma TR, czyli w wyniku modyfikacji laserowej aluminium otrzymano powierzchnie silnie rozpraszające padające światło (brak składowej zwierciadlanej w widmach TR). Wzmocnienie DR przypisuje się głównie indukowanymi promieniowaniem laserowym zmianom w mikrostrukturze powierzchni, co wpływa bezpośrednio na wyższy stopień rozproszenia padającego światła. W szczególności, gęsta, okresowo rozmieszczona siatka wcięć w kształcie niejednorodnych kraterów, (rysunek 44) w połączeniu z losowo rozdystrybuowanymi wtrąceniami zestalonego metalu o strukturze koncentrycznych rozprysków powstałych w wyniku gwałtownego wyrzucenia rozgrzanego aluminium, przyczynia się do poszerzenia zakresu kątów pod którymi światło jest odbijane. Skutkuje to zwiększeniem efektywności rozpraszania promieniowania i jest to zgodne z wynikami badań przeprowadzonych przez Shuo-Jen Lee i.in [30], wg. których wytworzenie na podłożu stalowym okresowych struktur w kształcie prążków i piramid przyczyniało się do poprawy DR z 3,5% do ponad 60% wyłącznie za sprawą teksturowania powierzchni. Porównywalne wyniki w swojej pracy odnotował Hore S. i in. [198], zgodnie z którymi cienkowarstwowe układy rozpraszające $TiO_2 - ZrO_2$ mogą być z powodzeniem wykorzystane jako efektywne kolektory światła słonecznego ze względu na znaczące wzmocnienie DR obserwowane w zakresie spektralnym światła widzialnego. Podsumowując, analiza przebiegów DR oraz TR zmodyfikowanych laserowo warstw Al wykazała, że ze względu na stosunkowo wysoki współczynnik odbicia światła rozproszonego (DR), otrzymane warstwy wykazują wysoką efektywność rozpraszania promieniowania o długości fali z zakresu 300 - 800 nm, co wskazuje na ich potencjalne wykorzystanie jako tylnie odbłyśniki ⁷ ogniw słonecznych.

Zarejestrowane widma odbiciowe (TR; rysunek 45(a)) były zarejestrowane w celu wykonania analizy kolorometrycznej, której założenia przedstawiono w rozdziale 3.1.8 oraz do obliczenia współczynnika odbicia światła zgodnie z normą PN-EN 410. Współrzędne L^*, a^*, b^* oraz współczynnik odbicia ρ_v pozwalają ocenić odpowiednio zmianę barwy oraz sumaryczną ilość odbijanego światła, które są niezwykle istotne z punktu widzenia zastosowania badanych układów.

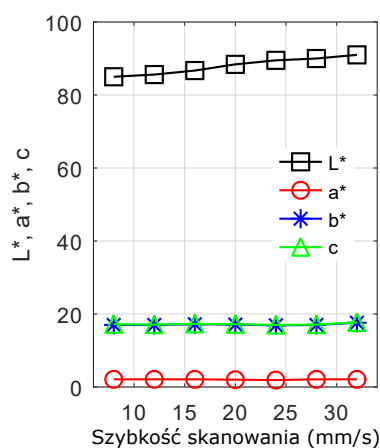
Jak łatwo zauważyć na rysunku 46, wszystkie zmodyfikowane laserowo powierzchnie mają różne odcienie szarości. W celu zidentyfikowania barwy otrzymana-

⁷Odbłyśnik umieszczony z tyłu ogniwa, stosowany gdy ogniwo nie jest wystarczająco grube, umożliwiając niezaabsorbowanym fotonom ponowne przejście do ogniwa w celu ostatecznego zaabsorbowania, zwiększając efektywność układu.



Rysunek 46: Fotografie otrzymanego aluminium oraz laserowo zmodyfikowanych warstw.

nych warstw oraz określenia zależności między strategiami laserowego znakowania a wynikową barwą próbki przeprowadzono analizę kolorymetryczną. Otrzymywanie białej barwy w procesie kontrolowanego, laserowego teksturowania powierzchni jest niezwykle istotne ze względu na możliwości zwiększenia zdolności odbicia fal długich od zmodyfikowanej powierzchni. Jak dowiedziono w [199], użycie białej farby w płaskiej strukturze ogniwa słonecznego, będące najprostszą i najbardziej ekonomiczną metodą zwiększającą pochłanianie promieniowania przez ogniwo, umożliwia dwukrotne przejście światła przez materiał absorbera, tym samym zwiększając jego absorpcję. Samo występowanie czysto białego koloru na podłożu aluminiowym jest często przypisywane powstawaniu faz tlenkowych (Al_2O_3) [195]. W przeprowadzonych badaniach XRD nie stwierdzono krystalicznej fazy Al_2O_3 , ale jej obecności nie można wykluczyć (zagadnienie to zostało opisane szerzej w rozdziale 6.0.1).



Rysunek 47: Wpływ szybkości skanowania (v) na współrzędne $L^* a^* b^*$ oraz chromatyczność c badanych powierzchni Al.

W tabeli 15 zestawiono koordynaty barw L^* , a^* , b^* , wyznaczone na podstawie widm odbiciowych. Ponadto, rysunek 47 przedstawia wpływ parametrów znakowania laserowego, tj. prędkość skanowania (v) oraz częstotliwość repetycji

Tabela 15: Widmowy współczynnik odbicia (ρ_v), koordynaty L^* , a^* oraz b^* wyznaczone w kolorymetrycznym modelu przestrzeni barw CIE ($L^*a^*b^*$).

Próbka	ρ_v (%) (380-780 nm)	Współrzędne CIE L^* , a^* oraz b^*			
		L^*	a^*	b^*	c
Al	79,8	91,6	2,1	18,5	18,6
Al-v8-f20	66,7	85,0	2,1	17,0	17,2
Al-v12-f30	67,2	85,6	2,1	17,0	17,1
Al-v16-f40	69,4	86,7	2,1	17,2	17,3
Al-v20-f50	72,7	88,4	2,0	17,1	17,2
Al-v24-f60	75,1	89,5	1,9	16,9	17,0
Al-v28-f70	77,0	90,0	2,1	17,0	17,1
Al-v32-f80	78,4	91,0	2,2	17,6	17,7

impulsów (f) na powyżej nadmienione koordynaty przestrzeni barw CIE Lab.

Wartości achromatycznej składowej L^* , opisującej luminancję badanej powierzchni, wyznaczone dla serii próbek teksturowanych laserowo mieszczą się w zakresie od 85 do 91. Ogólna tendencja wskazuje na niewielki wzrost wartości parametru L^* obserwowany wraz ze wzrostem prędkości skanowania i częstotliwości powtarzania impulsów. Biorąc pod uwagę, że L^* przyjmuje wartości z zakresu od 0 do 100, wyznaczone wartości są stosunkowo wysokie i świadczą o jasnej barwie zmodyfikowanych warstw. W przeciwieństwie do składowej L^* , parametry a^* oraz b^* (niezależnie od parametrów modyfikacji) pozostają na względnie stałym poziomie i wynoszą odpowiednio 2 i 17. Względnie neutralne (zbliżone do 0) wartości parametrów a^* i b^* wskazują na znikomy wpływ barwy czerwonej i zielonej oraz żółtej i niebieskiej w wypadkowym efekcie postrzeganej barwy. Ponadto, niskie wartości a^* i b^* przyczyniają się do odwzorowania koloru białoszarego w uzyskiwanej barwie. Analiza otrzymanych wyników wskazuje, iż na obserwowany, wypadkowy odcień bieli/szarości główny wpływ ma parametr L^* świadczący o jasności badanej próbki. Korzystając z zależności (45) na podstawie parametrów a^* i b^* obliczono chromatyczność (c) zmodyfikowanych próbek. Chromatyczność (c) opisuje nasycenie barwy, która dla wszystkich rozważanych próbek utrzymywała się na stałym poziomie ok. 17. Oznacza to, że barwa jest mniej chromatyczna, mniej nasycona biorąc pod uwagę fakt, iż $c = 0$ opisuje kolor achromatyczny. Analizowane próbki zachowują swoistą achromatyczność, natomiast zmienia się głównie luminancja barwy. Niskie wartości chromatyczności są zwykle związane z występowaniem kolorów bez odcieni, takimi jak biały, szary lub czarny.

Pomiary reflektancji, wykonane dla zakresu długości fali promieniowania widzialnego zaadoptowano do celów wyznaczenia odbicia (ρ_v) światła. W tabeli 15 zestawiono wartości parametru ρ_v (zależność 46) wyznaczone dla serii zmodyfikowanych próbek Al. Uzyskane wyniki mieszczą się w przedziale od 65,7%

do 78%. Analizując wartości zestawione w tabeli 15 można zauważyć wyraźny trend stopniowego wzrostu ρ_v wraz ze wzrostem częstotliwości powtarzania impulsów i szybkości skanowania. Tendencja ta jest bezpośrednio związana ze spadkiem chropowatości modyfikowanych powierzchni. Im gładsza powierzchnia tym wyższa wartości ρ_v . Wyniki te pokrywają się z rezultatami otrzymanymi we wcześniejszych badaniach [200], gdzie podłoża Ti teksturowane z dużą szybkością skanowania charakteryzują się wyższym współczynnikiem odbicia w porównaniu z próbkami wytworzonymi przy znacznie niższych prędkościach skanowania.

9. Podsumowanie

W ramach przeprowadzonych badań, których wyniki zaprezentowano w niniejszej rozprawie, określono wpływ wybranych parametrów technologicznych procesu laserowej modyfikacji powierzchni na właściwości użytkowe wytworzonych warstw, które są istotne z punktu widzenia potencjalnego zastosowania.

Badanymi materiałami były stale o strukturze jednofazowej AISI 304 oraz 316, stal dwufazowa 1.4410 (duplex) oraz stop aluminium (PA4). W celu scharakteryzowania mikrostruktury laserowo zmodyfikowanych materiałów zastosowano laserową mikroskopię konfokalną oraz dyfraktometrię rentgenowską. Dodatkowo, dla wybranych próbek stali 304 oraz 316 zarejestrowano widma Ramana. Do określenia topografii powierzchni wybranych próbek zmodyfikowanego aluminium zastosowano skaningową mikroskopię elektronową. Właściwości mikromechaniczne stali 304 oraz 316 poddanej mikroobróbce laserowej określono z zastosowaniem metody nanoindentacyjnej (CSM). W celu wyznaczenia właściwości optycznych zmodyfikowanych laserowo podłoży aluminium przeprowadzono pomiary spektrofotometryczne, na podstawie których wyznaczono całkowite i dyfuzyjne widma odbiciowe.

Badania mikrostruktury zmodyfikowanych powierzchni wykazały, iż dobór parametrów laserowej mikroobróbki (tj. szybkość skanowania i częstotliwość pulsacji) jest decydujący w mechanizmie formowania się określonych struktur na powierzchni teksturowanych podłoży. W przypadku modyfikacji stali AISI 304 i 316, zastosowanie stosunkowo niskich wartości parametrów modyfikacji skutkuje powstawaniem niejednorodnych struktur będących następstwem wielokrotnych przetopień oraz głębokiego odparowywania materiału, co wskazuje na wyraźne przekroczenie progu ablacji. Zwiększając zarówno prędkość skanowania jak i częstotliwość pulsacji możliwe jest wyodrębnienie poszczególnych ścieżek modyfikacji, a nawet pojedynczych znaków ablacji. Modyfikacja podłoży stalowych z najwyższą prędkością skanowania i częstotliwością pulsacji indukuje znikome zmiany w morfologii powierzchni, które wywodzą się głównie z klasycznego przewodnictwa cieplnego (do głębszych warstw materiału) ze śladowym udziałem efektów topnienia. Tworzenie się na modyfikowanych podłożach określonych mikrostruktur znajduje odzwierciedlenie w wyznaczonych liniowych oraz przestrzennych parametrach chropowatości. Najwyższe wartości parametrów chropowatości odnotowano dla podłoży zmodyfikowanych z najniższymi parametrami przetwarzania ($v = 20 \text{ mm/s}$, $f = 10 \text{ kHz}$). Przebadane powierzchnie wykazują generalną tendencję, zgodnie z którą, wraz ze wzrostem prędkości skanowania oraz częstotliwości pulsacji, obserwuje się wyraźny spadek chropowatości strukturyzowanych powierzchni. Ponadto dowiedziono, iż podłoża teksturowane wiązką niezogniskowaną (przy jednakowych parametrach modyfikacji) są gładziej, a zaobserwowana symetryczność R_a i R_q względem ogniska świadczy o braku uprzywilejowane-

go kierunku rozogniskowania. Badania nanoindentacyjne pozwoliły na określenie właściwości mikromechanicznych zmodyfikowanych próbek. Wyznaczone na podstawie krzywych zagłębienia wartości instrumentalnej twardości (HIT) oraz instrumentalnego modułu sprężystości (EIT) wykazują że dla określonych parametrów modyfikacji ($f = 80 \text{ kHz}$, $v = 10 \text{ mm/s}$) obserwuje się utwardzenie materiału względem podłoża niezmodyfikowanego. Zwiększenie mikrotwardości w sferze przypowierzchniowej przypisuje się głównie odkształceniom wywołanym wysokociśnieniową falą uderzeniową oraz obecnością twardych tlenków żelaza i chromu, które są zauważalne na dyfraktogramach w skutek laserowego napromieniowania stali 304/316. Bazując na wyznaczonych profilach HIT i EIT, dla stosunkowo niewielkich głębokości modyfikacji ($< 1500 \text{ nm}$), wraz ze wzrostem głębokości napromieniowania lasera obserwuje się stopniowy spadek nanotwardości HIT oraz modułu sprężystości EIT. Laserowa modyfikacja stali 304/316 z najniższą częstotliwością pulsacji ($f = 20 \text{ kHz}$) oraz prędkością skanowania ($v = 10 \text{ mm/s}$) prowadzi do głębokich zmian mikrostruktury powodując nawet kilkunastokrotne zmniejszenie twardości próbek względem niezmodyfikowanego podłoża. Co istotne, maksymalna głębokość zagłębienia wglębniaka podczas próby nanoindentacyjnej dla tych próbek jest nawet 5-krotnie większa niż zarejestrowana dla pozostałych zmodyfikowanych podłoży.

Topografia laserowo zmodyfikowanych powierzchni stali dwufazowej posiada charakterystyczne cechy, których nie zaobserwowano dla teksturowanej stali o strukturze jednofazowej. Zmodyfikowane podłoża stali duplex, w porównaniu ze stalami 304 i 316 posiadają lokalne niejednorodności (o geometrii wzdłużnych pasm), obserwowane w obrębie pojedynczych mikro rowków. Te lokalne niejednorodności (spiętrzenia przetworzonego materiału) wynikają z odmiennego oddziaływania faz ferrytu i austenitu z pulsacyjnym źródłem promieniowania laserowego. Ponadto, stwierdzono iż wraz ze wzrostem prędkości skanowania (v), indukowane promieniowaniem laserowym zmiany mikrostruktury są coraz płytsze a sama powierzchnia próbki staje się coraz gładzsza. Obserwacje te potwierdzają wyniki chropowatości.

Na podstawie analizy topografii powierzchni warstw wytworzonych wiązką niezogniskowaną stwierdzono, iż poszczególne znaki ablacji są rozmyte co wpływa na trudność w wyodrębnieniu konturu sąsiedniego znaku. Dzieje się tak, gdyż ilość energii skupionej na danej jednostce powierzchni jest mniejsza, przez co obserwuje się nieznaczną przewagę efektów termicznych (topnienie) nad gwałtownym odparowywaniem materiału. Co istotne, w przypadku modyfikacji wiązką niezogniskowaną, widoczny obszar modyfikacji pojedynczego znaku ablacji jest stosunkowo większy, niż ten otrzymany przy modyfikacji wiązką skupioną w płaszczyźnie ogniskowej. Co więcej, stwierdzono iż wszystkie zmodyfikowane powierzchnie są stosunkowo gładkie i wraz ze wzrostem odległości położenia próbki od płaszczyzny ogniskowej liniowe parametry chropowatości umiarkowa-

nie maleją. Ponadto, stwierdzono pewną symetryczność względem płaszczyzny ogniskowej co wskazuje na brak uprzywilejowanego kierunku rozogniskowania.

Wpływ laserowej mikroobróbki na właściwości optyczne wytworzonych warstw jest szczególnie zauważalny na przykładzie strukturyzowanego aluminium. Przeprowadzone pomiary spektrofotometryczne dostarczają informacji na temat całkowitego i dyfuzyjnego współczynnika odbicia. Na podstawie zarejestrowanych widm można stwierdzić, iż zastosowanie strategii znakowania laserowego wpłynęło znacząco na poprawę dyfuzyjnego współczynnika odbicia, którego wartości w zakresie widmowym 200 - 800 nm są średnio trzykrotnie wyższe (ok. 60 - 80%) od tych, zarejestrowanych dla niezmodyfikowanego podłoża (ok. 25 - 30%). Okazuje się, że w wyniku laserowej modyfikacji aluminium otrzymano powierzchnie silnie rozpraszające padające światło (brak składowej zwierciadlanej). Wzmocnienie dyfuzyjnego współczynnika odbicia przypisuje się głównie powstawaniu promienistych struktur utworzonych ze zestalonego metalu powstałych w wyniku gwałtownego wyrzucenia rozgrzanych frakcji aluminium, które opadając na zimne podłoże ulegają natychmiastowemu krzepnięciu.

Podsumowując, poprzez dobór odpowiednich parametrów mikroobróbki laserowej można nadać warstwie wierzchniej obrabianego materiału pożądane właściwości modyfikując topografię powierzchni czy zmieniając skład fazowy powstałej zgorzeliny.

Literatura

- [1] He Y., Xie H., Ge Y., Lin Y., Yao Z., Wang B., Jin M., Liu J., Chen X., Sun Y. Laser cutting technologies and corresponding pollution control strategy. *Processes (Basel)*, 10(4):732, 2022.
- [2] Obilor A.F., Pacella M., Wilson A., Silberschmidt V.V. Micro-texturing of polymer surfaces using lasers: a review. *Int. J. Adv. Manuf. Technol.*, 120:103–135, 2022.
- [3] Antonczak A.J., Kocon D., Nowak M., Koziol P., Abramski K.M. Laser-induced colour marking—sensitivity scaling for a stainless steel. *Appl. Surf. Sci.*, 264:229–236, 2013.
- [4] Lang F.C., Xing Y.M., Zhu J., Zhao Y.R., Lazarek K., Abramski K. Study of the mechanical properties of a nanostructured surface layer on 316l stainless steel. *Adv. Mater. Sci. Eng.*, 7517616, 2016.
- [5] Lawrence S.K., Adams D.P., Bahr D.F., Moody N.R. Mechanical and electromechanical behavior of oxide coatings grown on stainless steel 304l by nanosecond pulsed laser irradiation. *Surf. Coat. Technol.*, 235:860–866, 2013.
- [6] Svantner M., Kucera M., Smazalova E., Houdkova S., Cerstvy R. Thermal effects of laser marking on microstructure and corrosion properties of stainless steel. *Appl. Opt.*, 55(34):35–45, 2016.
- [7] Kucerai M., Svantner M., Smazalova E. Influence of laser marking stainless steel surface and corrosion resistance. *In Proceedings of the METAL 2014-23rd International Conference on Metallurgy and Materials*, Conference Proceedings:Brno, Czech Republic, 21–23 May 2015.
- [8] Coroado J., Ganguly S., Williams S., Suder W., Meco S., Pardal G. Laser fabrication and machining of materials, chapter:laser-based rapid prototyping processes. *Int. J. Adv. Manuf. Technol.*, 119:367–387, 2022.
- [9] Tiainen L., Abreu P., Buciumeanu M., Silva F., Gasik M., Guerrero R.S., Carvalho O. Novel laser surface texturing for improved primary stability of titanium implants. *J. Mech. Behav. Biomed. Mater.*, 98:26–39, 2019.
- [10] Orazi L., Romoli L., Schmidt M., Li L. Ultrafast laser manufacturing: from physics to industrial applications. *CIRP Ann. - Manuf. Technol.*, 70:543–566, 2021.

- [11] Wang H., Yuan Q., Chai L., Zhao K., Guo N., Xiao J., Yin X., Tang B., Li Y., Qui S. Effects of pulsed laser surface remelting on microstructure, hardness and lead-bismuth corrosion behavior of a ferrite/martensitic steel. *Nucl. Eng. Technol.*, 54:1972–1981, 2022.
- [12] Chen L., Zongshen W., Shan G., Lihua Z., Wenhui Y., Hongyu Z. Investigation on femtosecond laser shock peening of commercially pure copper without ablative layer and confinement layer in air. *Opt. Laser Technol.*, 153:108207, 2022.
- [13] Trdan U., Sano T., Klobcar D., Sano Y., Grum J., Sturm R. Improvement of corrosion resistance of aa2024-t3 using femtosecond laser peening without protective and confining medium. *Corros. Sci.*, 143:46–55, 2018.
- [14] Dywel P., Szczesny R., Domanowski P., Skowronski L. Structural and micromechanical properties of nd:yag laser marking stainless steel (aisi 304 and aisi 316). *Materials*, 13(9):2168, 2020.
- [15] Dywel P., Chorobinski M., Szczesny R., Domanowski P., Skowronski L. The enhanced light diffuse reflection of laser marking al substrate for the back reflector purpose. *Opt. Laser Technol.*, 144:107371, 2021.
- [16] Antonczak A.J. Wybrane zagadnienia z laserowej modyfikacji materiałów. *Oficyna Wydawnicza Politechniki Wrocławskiej*, Wrocław, 2014.
- [17] Kovalev G., Polisski G., Ben-Chorin M., Diener J., Koch F. The temperature dependence of the absorption coefficient of porous silicon. *J. Appl. Phys.*, 80:5978, 1996.
- [18] Gelten M.J., Castelijns J.H.P. Influence of multiple reflection on electric field modulation spectra of plate-like samples. *Phys. Status Solidi B*, 49(K5), 1972.
- [19] Miotello A., Ossi P.M. Laser-surface interactions for new materials production, tailoring structure and properties. *Springer Berlin, Heidelberg*, 2010.
- [20] Chambouleyron I., Martinez J.M. Optical properties of dielectric and semiconductor thin films. *Handbook of Thin Films*, 3:593–622, 2002.
- [21] Pfalzner S. An introduction to inertial confinement fusion. *Taylor & Francis CRC Press*, 2006.
- [22] Chen J., Ge X.-S. An improvement on the prediction of optical constants and radiative properties by introducing an expression for the damping frequency in drude model. *Int. J. Thermophys.*, 21:269–280, 2000.

- [23] Sedukhin A.G., Poleshchuk A.G. An improvement on the prediction of optical constants and radiative properties by introducing an expression for the damping frequency in drude model. *Opt. Commun.*, 407:217–226, 2018.
- [24] Shank C.V., Yen R., Hirlimann C. Time-resolved reflectivity measurements of femtosecond-optical-pulse-induced phase transitions in silicon. *Phys. Rev. Lett.*, 50:454, 1983.
- [25] Traum M.M., Smith N.V. Photoemission spectra and band structures of d-band metals. ii. experiments on rh, ir, ni, pd, and pt. *Phys. Rev. B.*, 9:1353, 1974.
- [26] Domanski R. Promieniowanie laserowe - oddziaływanie na ciało stałe. *WNT, Warszawa*, 1990.
- [27] Rakic A.D., Djuricic A.B., Elazar J.M., Majewski M.L. Optical properties of metallic films for vertical-cavity optoelectronic devices. *Appl. Opt.*, 37(22):5271–5283, 1998.
- [28] Mott N.F., Zener C. The optical properties of metals. *Math. Proc. Camb. Philos. Soc.*, 30(2):249–270, 1934.
- [29] Silveira F.E.M., Kurcbart S.M. Hagen-rubens relation beyond far-infrared region. *Math. Proc. Camb. Philos. Soc.*, 90(4):EPL, 2010.
- [30] Lee S.-J., Lin C.-Y., Cheng S.-L., Ke W.-C. High diffuse reflection of light using a textured 304ba stainless steel substrate. *Mater. Chem. Phys.*, 130:733–737, 2011.
- [31] Muller-Meskamp L., Kim Y.H., Roch T., Hofmann S., Scholz R., Eckardt S., Leo K., Lasagni A.F. Efficiency enhancement of organic solar cells by fabricating periodic surface textures using direct laser interference patterning. *Adv. Mater.*, 24(7):906–910, 2012.
- [32] Allahyari E., Nivas J.J., Valadan M., Fittipaldi R., Vecchione A., Parlato L., Bruzzese R., Altucci C., Amoruso S. Plume shielding effects in ultrafast laser surface texturing of silicon at high repetition rate in air. *Appl. Surf. Sci.*, 488:128–133, 2019.
- [33] Mohanta A., Leistner M., Leparoux M. Effect of plume dynamics on surface contamination during interaction of millisecond infrared fiber laser with titanium. *Opt. Lasers. Eng.*, 153:106996, 2022.
- [34] Schaaf P. Laser processing of materials, fundamentals, applications and developments. *Springer Berlin, Heidelberg*, 2010.

- [35] Fujiwara H. Spectroscopic ellipsometry: Principles and applications. *John Wiley & Sons, Ltd*, 2007.
- [36] Baurerle D. Laser processing and chemistry. *Springer Berlin, Heidelberg*, 2011.
- [37] Tanner L.H., Fahoum M. A study of the surface parameters of ground and lapped metal surfaces, using specular and diffuse reflection of laser light. *Wear*, 36(3):299–316, 1976.
- [38] Beckmann O., Spizzichino A. The scattering of electromagnetic waves from rough surfaces. *Norwood, MA, Artech House*, 1987.
- [39] Kannatey-Asibu Jr. E.. Principles of laser materials processing. *John Wiley & Sons, Inc.*, 2008.
- [40] Toulemonde V., Unamuno S., Heddache R., Lampert M.O., Hage-Ali M., Siffert P. Time-resolved reflectivity and melting depth measurements using pulsed ruby laser on silicon. *Appl. Phys. A*, 36:31–36, 1985.
- [41] Arnold C.B., Aziz M.J., Schwarz M., Herlach D.M. Parameter-free test of alloy dendrite-growth theory. *Phys. Rev. B.*, 59(334), 1999.
- [42] Torbus S.A. Wpływ temperatury na wartość współczynnika załamania w rdzeniu światłowodu jednomodowego. *Przegląd Elektrotechniczny*, 92(3):158–163, 2016.
- [43] Allmen M. Laser-beam interactions with materials. *Springer Berlin, Heidelberg*, 1987.
- [44] Devanathan V. The wiedemann-franz law for electrical and thermal conduction in metals. *Journal of Chennai Academy of Sciences*, 4:1–26, 2021.
- [45] Scuderi D., Albert O., Moreau D., Pronko P.P., Etchepare J. Interaction of a laser-produced plume with a second time delayed femtosecond pulse. *Appl. Phys. Lett.*, 86:071502, 2005.
- [46] Rozman R., Grabec I., Govekar E. Influence of absorption mechanisms on laser-induced plasma plume. *Appl. Surf. Sci.*, 254(11):3295–3305, 2008.
- [47] Dutta Majumdar J., Manna I. Laser processing of materials. *Sadhana*, 28:495–562, 2003.
- [48] Mahamood R.M. Laser metal deposition process of metals, alloys, and composite materials. *Springer Cham*, pages ISBN 978–3–319–64984–9, 2017.

- [49] McNally K.M., Sorg B.S., Welch A.J., Dawes J.M., Owen E.R. Laser fabrication and machining of materials, chapter:laser-based rapid prototyping processes. *Phys Med Biol.*, 44(4):983–1002, 1999.
- [50] Dahotre N.B., Harimkar S.P. Laser fabrication and machining of materials, chapter:laser-based rapid prototyping processes. *Springer, Boston, MA*, page 353–411, 2008.
- [51] Pu M.Y., Chen J.Z. Improved performance of dye-sensitized solar cells with laser-textured nanoporous tio2 photoanodes. *Mater. Lett.*, 66(1):162–164, 2012.
- [52] Eranna G., Joshi B.C., Runthala D.P., Gupta R.P. Oxide materials for development of integrated gas sensors—a comprehensive review. *Crit. Rev. Solid State Mater. Sci.*, 29(3-4):111–188, 2004.
- [53] Costa M.M., Miranda A., Bartolomeu F., Carvalho O., Matos S., Miranda G., Silva F.S. Niti laser textured implants with improved in vivo osseointegration: An experimental study in rats. *J. Mater. Sci. Technol.*, 161(3):456–461, 2022.
- [54] Zorba V., Stratakis E., Barberoglou M., Spanakis E., Tzanetakakis P., Fotakis C. Tailoring the wetting response of silicon surfaces via fs laser structuring. *Appl. Phys. A*, 93:819–825, 2008.
- [55] Yoon T.O., Shin H.J., Jeoung S.C., Park Y-II. Formation of superhydrophobic poly(dimethylsiloxane) by ultrafast laser-induced surface modification. *Opt. Express*, 16(17):12715–12725, 2008.
- [56] Brown M.S., Arnold C.B. Laser precision microfabrication. chapter: Fundamentals of laser-material interaction and application to multiscale surface modification. *Springer*, page 91–120, 2010.
- [57] Myers R.A., Farrell R., Karger A.M., Carey J.E., Mazur E. Enhancing near-infrared avalanche photodiode performance by femtosecond laser microstructuring. *Appl. Opt.*, 45(35):8825–8831, 2006.
- [58] Bouhafs D., Moussi A., Chikouche A., Ruiz J.M. Design and simulation of antireflection coating systems for optoelectronic devices: Application to silicon solar cells. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells.*, 52(1-2):79–93, 1998.
- [59] Varlamova O., Hoefner K., Ratzke M., Reif J., Sarker D. Modification of surface properties of solids by femtosecond lipss writing: comparative studies on silicon and stainless steel. *Appl. Phys. A*, 123(725), 2017.

- [60] Bonse P., Hohm S., Kirner S.V., Rosenfeld A., Kruger J. Laser-induced periodic surface structures - a scientific evergreen. *IEEE J. Sel. Top. Quantum Electron.*, 23(3):9000615, 2017.
- [61] Gecys P. Ripple formation by femtosecond laser pulses for enhanced absorptance of stainless steel. *J. Laser Micro Nanoeng.*, 10(2):129–133, 2015.
- [62] Weaver J.S., Heigel J.C., Lane B.M. Laser spot size and scaling laws for laser beam additive manufacturing. *J. Manuf. Process.*, 73:26–39, 2022.
- [63] Leone C., Genna S., Caprino G., De Iorio I. Aisi 304 stainless steel marking by a q-switched diode pumped nd:yag laser. *J. Mater. Process. Technol.*, 210:1297–1303, 2010.
- [64] Bizi-Bandoki P., Benayoun S., Valette S., Beaugiraud B., Audouard E. Modifications of roughness and wettability properties of metals induced by femtosecond laser treatment. *Appl. Surf. Sci.*, 257:5213–5218, 2011.
- [65] Niino K., Ihlemann J., Ono S., Yabe A. Surface microstructure formation by ps- and fs-laser ablation of an elastomer composite. *Macromol Symp.*, 160(1):159–166, 2001.
- [66] Huang Y.Y., Chenet A.C., Carroll J.D., Hamblin R.M.,. Biphasic dose response in low level light therapy. *Dose Response.*, 7(4):358–383, 2009.
- [67] Petrellis M.C., Frigo F., Marcos R.L., Pallotta R.C., Catelli de Carvalho M.H., Muscara M.N., Maria D.A., Lopes-Martins R.A.B. Laser photobio-modulation of pro-inflammatory mediators on walker tumor 256 induced rats. *J. Photochem. Photobiol. B, Biol.*, 177:69–75, 2017.
- [68] Stepak B.D., Antonczakb A.J., Szustakiewicz K., Koziol P.E., Abramski K.M. Degradation of poly(l-lactide) under krf excimer laser treatment. *Polym. Degrad. Stab.*, 110:156–164, 2014.
- [69] Jia B.D., Chen Y., Liu L., Wang C., Duan J. Advances in laser drilling of structural ceramics. *Nanomaterials (Basel)*, 12(2):230, 2022.
- [70] Herbst L., Klafit I., Wenzel T., Rebhan U. High-repetition-rate excimer laser for micromachining. *Proceedings of SPIE - The International Society for Optical Engineering*, 4971:1–9, 2003.
- [71] Jain K., Willson C.G., Lin B.J. Ultrafast deep uv lithography with excimer lasers. *IEEE Electron Device Lett.*, 3(3):53–55, 1982.

- [72] Gatinel K., Hoang-Xuan T., Azar D.T. Volume estimation of excimer laser tissue ablation for correction of spherical myopia and hyperopia. *Investig. Ophthalmol. Vis. Sci.*, 43(5):1445–1449, 2002.
- [73] Sioufi K., Zheleznyak L., MacRae S., Rocha K.M. Femtosecond lasers in cornea & refractive surgery. *Exp. Eye Res.*, 205:108477, 2021.
- [74] Sennaroglu A. Solid-state lasers and applications. *CRC Press*, ISBN 9780367389871, 2019.
- [75] Boulon G. Fifty years of advances in solid-state laser materials. *Opt. Mater.*, 34:499–512, 2012.
- [76] Png D., Molian P. Q-switch nd:yag laser welding of aisi 304 stainless steel foils. *Mater. Sci. Eng. A.*, 486(1-2):680–685, 2008.
- [77] Sharama A., Yadava V. Experimental analysis of nd-yag laser cutting of sheet materials – a review. *Opt. Laser Technol.*, 98(1-2):264–280, 2018.
- [78] Yamamoto K.Y., Cremers D., Foster L.E., Davies M.P. Laser-induced breakdown spectroscopy analysis of solids using a long-pulse (150 ns) q-switched nd:yag laser. *Appl. Spectrosc.*, 59(9):1082–97, 2005.
- [79] Cannarozzo G., Negosanti F., Sannino M., Santoli M., Bennardo L., Banzola N., Negosanti L., Nistico S.P. Q-switched nd:yag laser for cosmetic tattoo removal. *Dermatol Ther.*, 32(5):e13042, 2019.
- [80] Osterberg U., Margulis W. Dye laser pumped by nd:yag laser pulses frequency doubled in a glass optical fiber. *Opt. Lett.*, 11(8):516–518, 1986.
- [81] Shoji T., Tokita S., Kawanaka J., Fujita M., Izawa Y. Quantum-defect-limited operation of diode-pumped yb:yag laser at low temperature. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 43(4A):L496, 2004.
- [82] Endo M., Endo R.F., Liao W., Li F., Wang M. Gas lasers. *CRC Press*, ISBN 9781351837194, 2018.
- [83] Zhang W., Zhang X., Liao W., Li F., Wang M. Study of metal transfer in co2 laser+gmaw-p hybrid welding using argon–helium mixtures. *Opt. Laser Technol.*, 56:158–166, 2014.
- [84] Zhou B.H., Mahdavian S.M. Experimental and theoretical analyses of cutting nonmetallic materials by low power co2-laser. *J. Mater. Process. Technol.*, 146:188–192, 2004.

- [85] Boujelbene M., El Aouda B., Bayraktar E., Elbadawi I., Chaudhry I., Khaliq A., Ayyaz A., Elleuch Z. The effect of co2 laser cutting parameter on mechanical & microstructural characteristics of high strength steel-a review. *Mater. Today: Proc.*, 5(9):17753–17762, 2018.
- [86] Bahrampou A.R., Askari A.A. Fourier-wavelet regularized deconvolution (forward) for lidar systems based on tea-co2 laser. *Opt. Commun.*, 257(1):97–111, 2006.
- [87] Hosford W.F. Iron and steel. *Cambridge University Press*, ISBN: 9781139086233, 2012.
- [88] Yu Y., Shironita S., Shironita K., Umeda M. Effect of chromium content on the corrosion resistance of ferritic stainless steels in sulfuric acid solution. *Heliyon*, 4:E00958, 2018.
- [89] Raabe D. On the influence of the chromium content on the evolution of rolling textures in ferritic stainless steels. *J. Mater. Sci.*, 31:3839–3845, 1996.
- [90] Lai J.K.L., Lo K.H., Shek C.K. Stainless steels: An introduction and their recent developments. *Bentham Science Publishers*, 2012.
- [91] Kashani F.R., Rezaei M. Improving the localized corrosion resistance of 304 stainless steel in hcl solution by adsorption of molybdate ions: Interaction mechanisms at the interface using molecular dynamics simulation and electrochemical noise analysis. *Colloids Surf. A Physicochem. Eng. Asp.*, 647:129085, 2022.
- [92] Hazza M.I., El-Dahshan M.E. The effect of molybdenum on the corrosion behaviour of some steel alloys. *Desalination*, 95(2):199–209, 1994.
- [93] Wang X., Chen Y., Wei S., Zuo L., Mao F. Effect of carbon content on abrasive impact wear behavior of cr-si-mn low alloy wear resistant cast steels. *Front. Mater.*, 6, 2019.
- [94] Ueda M., Matsuda K., Ji B., Zhang L. Effects of carbon content and hardness on rolling contact fatigue resistance in heavily loaded pearlitic rail steels. *Wear*, 444-445:203120, 2020.
- [95] Raja V.S., Baligheid R.G., Shankar Rao V. Effect of carbon on corrosion behavior of fe3 al inter-metallic's in 0.5 n sulfuric acid. *Corros. Sci.*, 44:521–533, 2002.
- [96] Batis G., Rakanta E. Corrosion of steel reinforcement due to atmospheric pollution. *Cem Concr Compos.*, 27(2):269–275, 2005.

- [97] Shang Z., Shen Y., Ji B., Zhang L. Effect of delta-ferrite evolution and high-temperature annealing on mechanical properties of 11cr3w3co ferritic/martensitic steel. *Met. Mater. Int.*, 22:171–180, 2016.
- [98] Oltra R., Desestret A., Mirabal E., Bizouard J.P. The stress corrosion cracking of duplex stainless steels in environments containing chlorides and h₂s. study of the ferrite phase behaviour. *Corros. Sci.*, 27(10-11):1251–1269, 2018.
- [99] Zhou N., Peng R.L., Schonning M., Pettersson R. Scc of 2304 duplex stainless steel-microstructure, residual stress and surface grinding effects, *mater. Mater. (Basel)*, 10(3):221, 2017.
- [100] Wu S.Q., Zhang C.H., Zhang S., Wang Q., Liu Y., Abdullah Aldi O. Effect of nb addition on microstructure and corrosion resistance of novel stainless steels fabricated by direct laser metal deposition. *Mater. Res. Express*, 5(3):036524, 2018.
- [101] Gateman S.M., Stephens L.I., Perry S., Lacasse R. The role of titanium in the initiation of localized corrosion of stainless steel 444. *NPJ Mater. Degrad.*, 2(5), 2018.
- [102] Olabi A.G., Lostado R., Benyounis K.Y. Review of microstructures, mechanical properties, and residual stresses of ferritic and martensitic stainless-steel welded joints. *Comprehensive Materials Processing*, 2014.
- [103] Gunn R.N. Duplex stainless steels: Microstructure, properties and applications. *Woodhead Publishing*, ISBN-10: 1855733188, 1997.
- [104] Haghdadi N., Laleh M., Chen H., Chen Z., Ledermueller C., Liao X., Ringer S., Primig S. On the pitting corrosion of 2205 duplex stainless steel produced by laser powder bed fusion additive manufacturing in the as-built and postprocessed conditions. *Mater. Des.*, 212:110260, 2021.
- [105] Haghdadi N., Chen H., Chen Z., Babu S.S., Liao X., Ringer S.P., Primig S. Intergranular precipitation and chemical fluctuations in an additively manufactured 2205 duplex stainless steel. *Scr. Mater.*, 219:114894, 2022.
- [106] Huang K., Loge R.E. A review of dynamic recrystallization phenomena in metallic materials. *Mater. Des.*, 111:548–574, 2016.
- [107] Movahed P., Kolahgar S., Marashi S.P.H., Pouranvari M., Parvin N. The effect of intercritical heat treatment temperature on the tensile properties and work hardening behavior of ferrite-martensite dual phase steel sheets. *Mater. Sci. Eng. A*, 518:1–6, 2009.

- [108] Gupta M.K., Singh N.K., Gupta N.K. Deformation behaviour and notch sensitivity of a super duplex stainless steel at different strain rates and temperatures. *Int. J. Impact Eng.*, Article in Press, 2023.
- [109] Rosso M., Peter I., Suani D. About heat treatment and properties of duplex stainless steels. *J. Achiev. Mater. Manuf. Eng.*, 59(1):26–36, 2013.
- [110] Knyazeva M., Pohl M. Duplex steels. part ii: Carbides and nitrides. *Metallogr. Microstruct. Anal.*, 2:343–351, 2013.
- [111] Wang Y., Hu C., Li N., Lin S., Ge Z., Zheng C. Effect of sigma phases on moderate-temperature tensile properties of z3cn20.09m cuss used for primary coolant pipe of nuclear power plant. *Coatings*, 13(1):101, 2023.
- [112] Chen Y., Yang B., Zhou Y., Wu Y., Zhu H. Evaluation of pitting corrosion in duplex stainless steel fe20cr9ni for nuclear power application. *Acta Mater.*, 197:172–183, 2020.
- [113] Hind A.R., Bhargava S.K., Grocott S.C. The surface chemistry of bayer process solids: a review. *Colloids Surf. A Physicochem. Eng. Asp.*, 146(1-3):359–374, 1999.
- [114] Pan F., Jiang B., Wang J., Hu Y., Luo S. High plasticity magnesium alloys. *ISBN: 9780128201107*, 2022.
- [115] Ali M.H., Wadallah H.M., Ibrahim M.A., Alomar O.R. Improving the microstructure and mechanical properties of aluminium alloys joints by adding sic particles during friction stir welding process. *Metallogr. Microstruct. Anal.*, 10:302–313, 2021.
- [116] Aryshenskii E., Lapshov M., Konovalov S., Hirsch J., Aryshenskii V., Sbitneva S. The casting rate impact on the microstructure in al–mg–si alloy with silicon excess and small zr, sc additives. *Metals*, 11(12):2056, 2021.
- [117] Shamsudin S., Lajis M.A., Zhong Z.W. Evolutionary in solid state recycling techniques of aluminium: A review. *13th Global Conference on Sustainable Manufacturing - Decoupling Growth from Resource Use*, Procedia CIRP 40:256–261, 2016.
- [118] Laurino A., Andrieu E., Harouard J.-P., Odemer G., Salabura J.-C., Blanc C. Effect of corrosion on the fatigue life and fracture mechanisms of 6101 aluminum alloy wires for car manufacturing applications. *Mater. Des.*, 53:236–249, 2014.

- [119] Astarita A., Bitondo C., Squillace A., Armentani E., Bellucci F. Stress corrosion cracking behaviour of conventional and innovative aluminium alloys for aeronautic applications. *Mater. Des.*, 45(10):1610–1618, 2013.
- [120] Dahal L.R., Sainju D., Podraza N.J., Marsillac S., Collins R.W. Real time spectroscopic ellipsometry of ag/zno and al/zno interfaces for back-reflectors in thin film si:h photovoltaics. *Thin Solid Films*, 519:2682–2687, 2011.
- [121] Jung K.H., Yun S.J., Lee S.H., Lee Y.J., Lee K-S., Lim J.W., Kim K-B., Kim M., Schropp R.E.I. Double-layered ag–al back reflector on stainless steel substrate for a-si:h thin film solar cells. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, 145(3):368–374, 2016.
- [122] Wang G.H., Shi C.Y., Zhao L., Yan B.J., Wang G., Chen J.W., Li Z.C., Diao H.W., Wang W.J. Improved aluminum-doped zno/metal back reflector for p-i-n amorphous silicon germanium thin film solar cells. *Thin Solid Films*, 534:591–593, 2013.
- [123] Ali H.O. Review of porous anodic aluminium oxide (aao) applications for sensors, mems and biomedical devices. *Int. J. Surf. Sci. Eng.*, 95(9):290–296, 2017.
- [124] Buj-Corral I., Tejo-Otero A. 3d printing of bioinert oxide ceramics for medical applications. *J. Funct. Biomater.*, 13(3):155, 2022.
- [125] Poblath A.-M., Mersiowsky M.J., Kliemt L., Schell H., Dienelt A., Pfitzner B.M., Burgkart R., Detsch R., Wulsten D., Boccaccini A.R., Duda G.N. Bioactive coating of zirconia toughened alumina ceramic implants improves cancellous osseointegration. *Sci. Rep.*, 9:16692, 2019.
- [126] Van Meerssche M., Feneau-Dupont J., Geoghegan M., Hamley I.A., Geoghegan M. Krystalografia i chemia strukturalna. *Państwowe Wydawnictwo Naukowe*, Warszawa, 1984.
- [127] Kowalski B.J., Paszkowicz W., Gorlich E.A. Promieniowanie synchrotronowe w spektroskopii i badaniach strukturalnych. wybrane zagadnienia. *Polskie Towarzystwo Promieniowania Synchrotronowego*, Warszawa i Kraków, 2011.
- [128] Bojarski T., Gigla M., Stróż K., Surowiec M. Krystalografia. *Państwowe Wydawnictwo Naukowe*, Warszawa, 2007.
- [129] Bragg W.H., Bragg W.L. The reflection of x-rays by crystals. *Proc. R. Soc. A*, 88(605), 1913.

- [130] Kelsall R.W., Hamley I.A., Geoghegan M. Nanotechnologia. *Wydawnictwo Naukowe PWN*, 2008.
- [131] Penkala T. Zarys krystalografii. *Państwowe Wydawnictwo Naukowe*, 1972.
- [132] Minsky M. Microscopy apparatus. *U.S. patent 3,013,467*, Patented December 19, 1961.
- [133] Knoll M., Ruska E. Das elektronenmikroskop. *Zeitschrift für Physik*, 78:318–339, 1932.
- [134] Barbacki A. Mikroskopia elektronowa. *Wydawnictwo Politechniki Poznańskiej*, Poznań, 2003.
- [135] Goldstein J.I., Newbury D.E., Echlin P., Joy D.C., Jr A.D .R., Lynman C.E., Fiori C., Lifshin E. Scanning electron microscopy and microanalysis. *Plenum Press*, New York & London, 1992.
- [136] Reimer L. Scanning electron microscopy. *Springer*, Berlin, 1995.
- [137] Mukhopadhyay N.K., Paufler P. Micro- and nanoindentation techniques for mechanical characterization of materials. *Int. Mater. Rev.*, 41:209–245, 2006.
- [138] Roa J.J., Oncins G., Diaz J., Capdevila X.G., Sanz F., Segarra M. Study of the friction, adhesion and mechanical properties of single crystals, ceramics and ceramic coatings by afm. *J. Eur. Ceram. Soc.*, 31(4):429–449, 2011.
- [139] Tang C.Y., Uskokovic P.S., Tsui C.P., Veljovic D., Petrovic R., Janackovic D. Influence of microstructure and phase composition on the nanoindentation characterization of bioceramic materials based on hydroxyapatite. *Ceram. Int.*, 35:2171–2178, 2009.
- [140] Sun J., Ling M., Wang Y., Chen D., Zhang S., Tong J., Wang S. Quasi-static and dynamic nanoindentation of some selected biomaterials. *J. Bionic Eng.*, 11:144–150, 2014.
- [141] Cech J., Hausild P., Kovarik O., Materna A. Examination of berkovich indenter tip bluntness. *Mater. Des.*, 109:347–353, 2016.
- [142] Oliver W.C., Pharr G.M. Measurement of hardness and elastic modulus by instrumented indentation: Advances in understanding and refinements to methodology. *J. Mater. Res.*, 19:3–20, 2004.
- [143] Oliver W.C., Pharr G.M. An improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments. *J. Mater. Res.*, 7:1564–1583, 1992.

- [144] Gong J., Deng B., Qiu H., Jiang D. Description of the nanoindentation unloading curves with a universal function: Theoretical consideration and applications to brittle materials. *Mater. Chem. Phys.*, 251:123165, 2020.
- [145] Li X., Bhushan B. A review of nanoindentation continuous stiffness measurement technique and its applications. *Mater. Charact.*, 48:11–36, 2002.
- [146] Pluta Z., Hryniewicz T., Kalchev Y., Wang H., Yan K., Gurevich E.L., Ostendorfa A. Quantitative determination of material hardness. *J. Quantum. Inf. Sci.*, 1:127–134, 2011.
- [147] Schaffer James P. The science and design of engineering materials, 2nd edition. *Illinois, U.s.a: Wcb/mcgraw-hill*, ISBN 13 9780256247664, 1999.
- [148] Wang Fu-Xin., Chen Y., Liang Yan-Mei, Yang M., Kang C. Interference-free quantitation of aromatic amino acids in two complex systems by three-way calibration with ultraviolet–visible spectrophotometer: Exploration of trilinear decomposition of spectrum-ph data. *Spectrochim. Acta A Mol.*, 290:122293, 2023.
- [149] Dixit Y., Pham H.Q., Realini C.E., Agnew M.P., Craigie C.R., Reis M.M. Evaluating the performance of a miniaturized nir spectrophotometer for predicting intramuscular fat in lamb: A comparison with benchtop and hand-held vis-nir spectrophotometers. *Meat Sci.*, 162:108026, 2020.
- [150] PN-EN 410:2011. Szkło w budownictwie. określenie świetlnych i słonecznych właściwości oszklenia. 2011.
- [151] Mouw T. Tolerancing part 3: Color space vs. color tolerance. x-rite. Available:<https://www.xrite.com/blog/tolerancing-part-3>., [Accessed: 02-Feb-2023](9):[Online], 2018.
- [152] Paudela A., Rajjada D., Rantanen J. Raman spectroscopy in pharmaceutical product design. *Adv. Drug Deliv. Rev.*, 89:3–20, 2015.
- [153] Bhumika D. Patel, Priti J. Mehta. An overview: Application of raman spectroscopy in pharmaceutical field. *Curr. Pharm. Anal.*, 6(2):131–141, 2010.
- [154] Vanden-Hehir S., Tipping William J., Lee M., Brunton Valerie G., Williams A., Hulme Alison N. Raman imaging of nanocarriers for drug delivery. *Nanomaterials*, 9(3):341, 2019.
- [155] Huang Ting-Yu, Yu Jorn Chi Chung. Development of crime scene intelligence using a hand-held raman spectrometer and transfer learning. *Anal. Chem.*, 93(25):8889–8896, 2021.

- [156] Kurouski D., Van Duyne Richard P. Raman imaging of nanocarriers for drug delivery. *Anal. Chem.*, 87(5):2901–2906, 2015.
- [157] Penido C., Pacheco Marcos Tadeu T., Lednev Igor K., Silveira L. Raman spectroscopy in forensic analysis: identification of cocaine and other illegal drugs of abuse. *J. Raman Spectrosc.*, 47(1):28–38, 2016.
- [158] PN-EN ISO 4287:1999. Specyfikacje geometrii wyrobów – struktura geometryczna powierzchni: metoda profilowa – terminy, definicje i parametry struktury geometrycznej powierzchni. 1999.
- [159] , Matros J.N. Hosemann P., Frazer D., Vasudevamurthy G., Byun T.S., Hunn J.D., Jolly B.C., Terrani K., Okuniewski M. Mechanical characteristics of sic coating layer in triso fuel particles. *J. Nucl. Mater.*, 442:133–142, 2013.
- [160] Stacja trumark 1000 do trumark serii 3000. *TRUMPF Schweiz AG*, Numer materiałowy 1673791:Nr dokumentu BA-PL-100, 2016-04-13.
- [161] Eaton S., Zhang H., Herman P., Yoshino F., Arai A. Heat accumulation effects in femtosecond laser-written waveguides with variable repetition rate. *Opt. Express*, 13(12):4708–4716, 2005.
- [162] Yuan J., Liang L., Lin G., Li X., Jiang M. Experimental study on the laser-matter-plume interaction and its effects on ablation characteristics during nanosecond pulsed laser scanning ablation process. *Opt. Express*, 27(15):23204–23216, 2019.
- [163] Demos S., Negres R., Raman R., Rubenchik A., Feit M. Material response during nanosecond laser induced breakdown inside of the exit surface of fused silica. *Laser Photonics Rev.*, 7(3):444–452, 2013.
- [164] Pangovski K., Otanocha O., Zhong S., Sparkes Z., Liu W., O’Neilland W., Li L. Investigation of plume dynamics during picosecond laser ablation of h13 steel using high-speed digital holography. *Appl. Phys. A*, 123(2):114–120, 2017.
- [165] Hocevara M., Setina Batic B., Godeca M., Kononenko V., Drobne D., Gregorcica P. The interaction between the osteosarcoma cell and stainless steel surface, modified by high-fluence, nanosecond laser pulses. *Surf. Coat. Technol.*, 394:125878, 2020.
- [166] Huynh T., Semmar N. Dependence of ablation threshold and lipss formation on copper thin films by accumulative uv picosecond laser shots. *Appl. Phys. A*, 116:1429–1435, 2014.

- [167] Wang H., Kalchev Y., Kalchev Y., Wang H., Yan K., Gurevich E.L., Ostendorfa A. Surface modification of niti alloy by ultrashort pulsed laser shock peening. *Instytut Podstawowych Problemów Techniki PAN*, ISBN 978-83-89687-70-8, 2011.
- [168] Qi J., Wang K.L., Zhu Y.M. A study on the laser marking process of stainless steel. *J. Mater. Process. Technol.*, 139:273–276, 2003.
- [169] Antonczak A., Skowronski L., Trzcinski M., Kinzhybalov V., Lazarek L., Abramski K. Laser-induced oxidation of titanium substrate: Analysis of the physicochemical structure of the surface and sub-surface layers. *App. Surf. Sci.*, 325:217–226, 2015.
- [170] Raciukaitis G., Brikas M., Gecys P., Gedvilas M. Accumulation effects in laser ablation of metals with high-repetition-rate lasers. *Proc. SPIE*, 7005:70052L, 2008.
- [171] Singh R., Sachan D., Verma R., Goel S., Jayaganthan R., Kumar A. Mechanical behaviour of 304 stainless steel processed by cryogenic rolling. *Mater. Today Proc.*, 5:16880–16886, 2018.
- [172] Karimi N., Riffard F., Rabaste F., Perrier S., Cueff R., Issartel C., Buscail H. Characterization of the oxides formed at 1000 °C on the AISI 304 stainless steel by x-ray diffraction and infrared spectroscopy. *Appl. Surf. Sci.*, 254:2008, 2292–2299.
- [173] Al-Sayed S.R., Hussein A.A., Nofal A.A., Hassab Elnaby S.I., Elgazzar H. Characterization of a laser surface-treated martensitic stainless steel. *Materials*, 10:595, 2017.
- [174] Cai Y., Luo X., Maclean M., Qin Y., Duxbury M., Ding F. A single-step fabrication approach for development of antimicrobial surfaces. *J. Mater. Process. Technol.*, 271:246–260, 2019.
- [175] Ferreira M.G.S., Moura e Silva T., Catrarino A., Pankuch M., Melendres C.A. Electrochemical and laser Raman spectroscopy studies of stainless steel in 0.15 M NaCl solution. *J. Electrochem. Soc.*, 139:3146–3151, 1992.
- [176] Wang K., Wang J., Hu W. W. Evaluation of temperature effect on the corrosion process of 304 stainless steel in high temperature water with electrochemical noise. *Mater. Des.*, 82:155–163, 2015.
- [177] Bai Y., Qu S., Jia Z., Zhang L., Zhu G., Feng A., Wu G., Wu H. Cr₂O₃ nanocrystal anode materials with improved cyclic stability for lithium ion batteries. *J. Mater. Sci. Mater.*, 29:11795–11800, 2018.

- [178] Gao W., Zhao S., Liu F., Wang Y., Zhou C., Lin X. Effect of defocus manner on laser cladding of fe-based alloy powder. *Surf. Coat. Technol.*, 248:54–62, 2014.
- [179] Radziejewska J. Laserowa modyfikacja właściwości warstwy wierzchniej wspomagana nagniataniem. *Surf. Coat. Technol.*, 394:125899, 2020.
- [180] Cui C.Y., Cui X.G., Zhanga Y.K., Luo K.Y., Zhao Q., Hu J.D., Liu Z., Wang Y.M. Microstructure and microhardness analysis of the hexagonal oxides formed on the surface of the aisi 304 stainless steel after nd:yag pulsed laser surface melting. *App. Surf. Sci.*, 256:6782–6786, 2010.
- [181] Trdan U., Skarba M., Porro J.A., Ocaña J.L., Grum J. Application of massive laser shock processing for improvement of mechanical and tribological properties. *Surf. Coat. Technol.*, 342:1–11, 2018.
- [182] Lee E.H., Lee Y., Oliver W.C., Mansur L.K., Grum J., Sturm R. Hardness measurements of ar+beam treated polyimide by depth-sensing ultra low load indentation. *J. Mater. Res.*, 8:377–387, 2011.
- [183] Wen T., Gong J., Peng Z., Jiang D., Wang C., Fu Z., Miao H. Analysis of continuous stiffness data measured during nanoindentation of titanium films on glass substrate. *Mater. Chem. Phys.*, 125:500–504, 2011.
- [184] Sinha A., Samanta A., Manna I., Lojkowski W., Chattopadhyya P.P., Abramski K. Micromechanical characterization of bulk composite prepared by sintering of mechanically alloyed aluminum-316 stainless steel (35 wt%) powder blend. *Mater. Sci. Eng. A*, 528:6034–6038, 2011.
- [185] Balijepalli S.K., Donnini R., Kaciulis S., Montanari R., Varone A. Young's modulus profile in kolsterized aisi 316l steel. *Mater. Sci. Forum*, 762:183–188, 2013.
- [186] Sieurin H. Fracture toughness properties of duplex stainless steels. *Department of Materials Science and Engineering.*, Doctoral Thesis(9):Sweden, Stockholm, 2006.
- [187] Chengchao D., Xudong R., Qihong P., Yongjian L. Preferential orientation and mechanical properties anisotropy of wire and arc additive manufactured duplex stainless steel. *Mater. Charact.*, 194:112277, 2022.
- [188] Morales M., Cabezas L., Castro-Alloca M., Fargas G., Llanes L., Mateo A. Corrosion evaluation of austenitic and duplex stainless steels in molten carbonate salts at 600 °c for thermal energy storage. *Metals.*, 12:2190, 2022.

- [189] Kunimine T., Miyazaki R., Yamashita Y., Funada Y. Effects of laser-beam defocus on microstructural features of compositionally graded wc/co-alloy composites additively manufactured by multi-beam laser directed energy deposition. *Sci. Rep.*, 10:8975, 2020.
- [190] Antonczak A., Skowronski L., Trzcinski M., Kinzhybalov V., Lazarek K., Abramski K. Laser-induced oxidation of titanium substrate: Analysis of the physicochemical structure of the surface and sub-surface layers. *App. Surf. Sci.*, 325:217–226, 2015.
- [191] Gielen M., Ruiter R., Koldewey R., Lohse D., Snoeijer J., Gelderblom H. Solidification of liquid metal drops during impact. *J. Fluid Mech.*, 883:A32, 2020.
- [192] Alqurashi T., Sabouri A., Yetisen A.K., Butt H. Nanosecond pulsed laser texturing of optical diffusers. *Surf. Coat. Technol.*, 7(2):10.1063/1.4977743, 2017.
- [193] Dunn A., Carstensen J., Wlodarczyk K., Hansen E., Gabzdyl J., Harrison P. Nanosecond laser texturing for high friction applications. *Opt. Laser Eng.*, 62:9–16, 2014.
- [194] Prokhorov A., Konov V., Ursu I., Mihailescu I. Laser heating of metals, Adam Hilger series on optics and optoelectronics Bristol. *Philadelphia and New York*, pages 115–186, 1990.
- [195] Li G., Li J., Yang L., Li X., Hu Y., Chu J., Huang W. Evolution of aluminum surface irradiated by femtosecond laser pulses with different pulse overlaps. *Appl. Surf. Sci.*, 276:203–209, 2013.
- [196] Yue T.M., Huang K.J., Man H.C. Formation of amorphous Al_2O_3 phase on aluminum alloy by in-situ laser cladding. *J. Mater. Sci.*, 39:6599–6602, 2004.
- [197] Balakrishnan G., Venkatesh Babu R., Shin K.S., Song J. Growth of highly oriented γ - and α - Al_2O_3 thin films by pulsed laser deposition. *Opt. Laser Technol.*, 56:317–321, 2014.
- [198] Hore S., Vetter C., Kern R., Smit H., Hinsch A. Influence of scattering layers on efficiency of dye-sensitized solar cells. *Sol. Energ. Mat. Sol. C*, 90:1176–1188, 2006.
- [199] Pakhuruddin M., Huang J., Dore J., Varlamov S. Enhanced light-trapping in laser crystallised silicon thin-film solar cells on glass by optimised back surface reflectors. *Sol. Energ.*, 150:477–484, 2017.

- [200] Grabowski A., Sozanska M., Adamiak M., Kepinska M., Florian T. Laser surface texturing of ti6al4v alloy, stainless steel and aluminium silicon alloy. *Appl. Surf. Sci.*, 461:117–123, 2018.

Spis tabel

1	Skład chemiczny stali AISI 304 oraz 316 (%wag) [87]	28
2	Skład chemiczny stali dwufazowej (duplex) 1.4410. [103]	30
3	Szczytowa moc impulsu lasera Nd:YAG (1064 nm) [160].	48
4	Zestawienie zmodyfikowanych laserowo próbek stali oraz ich parametry modyfikacji: częstotliwość powtarzania impulsów (f) oraz prędkość skanowania (v).	51
5	Zestawienie liniowych (R_a , R_q) oraz przestrzennych (S_a , S_q) parametrów chropowatości stali 304 i 316.	56
6	Zestawienie liniowych (R_a , R_q) oraz przestrzennych (S_a , S_q) parametrów chropowatości wyznaczonych dla warstw zmodyfikowanych laserowo wiązką niezogniskowaną na stali 304 i 316.	62
7	Zestawienie wartości maksymalnego zagłębienia wgłębnika (h_{max}) zmodyfikowanych laserowo stali 304 i 316 dla progów obciążenia 250, 500 i 1000 mN.)	66
8	Zestawienie wartości instrumentalnej twardości (HIT) wyznaczonej dla 3 maksymalnych wartości obciążenia: 250, 500 oraz 1000 mN.	72
9	Zestawienie wartości instrumentalnego modułu sprężystości (EIT) wyznaczonych dla 3 maksymalnych wartości obciążenia: 250, 500 oraz 1000 mN.	73
10	Liniowe parametry chropowatości (R_a i R_q) oraz ich odchylenia standardowe (σ_{Ra} , σ_{Rq}), parametry chropowatości 3D (S_a i S_q)	75
11	Zestawienie zmodyfikowanych laserowo próbek stali oraz ich parametry modyfikacji: częstotliwość powtarzania impulsów (f) oraz prędkość skanowania (v).	79
12	Liniowe parametry chropowatości (R_a i R_q) oraz ich odchylenia standardowe (σ_{Ra} , σ_{Rq})	81
13	Zestawienie zmodyfikowanych laserowo warstw wytworzonych na podłożu aluminiowym oraz ich parametry modyfikacji: częstotliwość pulsacji (f) i szybkość skanowania (v).	82
14	Wyznaczone liniowe (R_a i R_q oraz ich odchylenia standardowe σ_{Ra} , σ_{Rq}) i przestrzenne (S_a i S_q) parametry chropowatości.	84
15	Widmowy współczynnik odbicia (ρ_v), koordynaty L^* , a^* oraz b^* wyznaczone w kolorymetrycznym modelu przestrzeni barw CIE (L^*a^*b).	91

Spis rysunków

1	(a) Eksponencjalne tłumienie fali elektromagnetycznej w ośrodku stratnym, (b) zjawisko absorpcji, odbicia oraz transmisji wiązki przy przejściu przez ośrodek częściowo przezroczysty.	8
2	Odbicie i załamanie fali elektromagnetycznej na granicy dwóch ośrodków o różnych współczynnikach załamania: (a) fala spolaryzowana w płaszczyźnie prostopadłej do płaszczyzny padania (p - składowa, TM - <i>Transverse Magnetic</i>), (b) fala spolaryzowana w płaszczyźnie padania (s - składowa, TE - <i>Transverse Electric</i>). . .	11
3	Trajektoria wiązki światła w wyniku wielokrotnego odbicia. . . .	15
4	Schemat reprezentujący klasyfikację technologii obróbki laserowej [47] ⁸	17
5	Zależność gęstości dostarczonej mocy lasera w funkcji czasu oddziaływania wiązki z obrabianym podłożem metalicznym [47] ⁹	22
6	Schemat poziomów energetycznych lasera CO_2	25
7	Schemat interferencyjnego odbicia równoległych wiązek promieniowania rentgenowskiego od płaszczyzn sieciowych kryształu. . .	32
8	Zasada pomiaru wysokości i rekonstrukcji obrazu przestrzennego w laserowym mikroskopie konfokalnym.	35
9	(a) Graficzna reprezentacja danych obciążenie-przemieszczenie zarejestrowana dla próby nanoindentacyjnej oraz (b) geometria procesu plastyczno-sprężystej deformacji próbki w fazie obciążenia i odciążenia.	38
10	Absorpcja, transmisja i odbicie w kobaltowo-niebieskim szkłe krzemionkowym [147].	41
11	Kolorometryczny model przestrzeni barw CIE $L^*a^*b^*$. [151] . . .	43
12	(a) Schemat przejść między poziomami oscylacyjnymi w paśmie Rayleigha, paśmie stokesowym oraz paśmie antystokesowym. (b) Schemat ilustrujący rotacyjne i oscylacyjne widma Ramana. . . .	44
13	Geometria pomiaru (a) całkowitego widma odbicia oraz (b) dyfuzyjnego widma odbicia w sferze całkującej.	47
14	Schemat stanowiska do mikroobróbki laserowej.	49
15	Laserowa modyfikacja wiązką niezogniskowaną (a) w dodatnim i (b) ujemnym kierunku rozogniskowania.	50
16	Schematyczna reprezentacja usytuowania lasera względem modyfikowanych próbek dla stałych parametrów pracy lasera ($v = 100\text{ mm/s}$, $f = 20\text{ kHz}$).	50

17	Obrazy CLSM otrzymane dla niezmodyfikowanej stali (a) 304 i (b) 316 przy 20-krotnym powiększeniu.	51
18	Obrazy CLSM laserowo zmodyfikowanych powierzchni stali 304, zarejestrowane przy 20-krotnym powiększeniu dla próbek: (a) 304_20_10, (b) 304_50_10, (c) 304_80_10, (d) 304_20_100, (e) 304_50_100, (f) 304_80_100, (g) 304_20_1000, (h) 304_50_1000, (i) 304_80_1000.	52
19	Obrazy CLSM laserowo zmodyfikowanych powierzchni stali 316, zarejestrowane przy 20-krotnym powiększeniu dla próbek: (a) 316_20_10, (b) 316_50_10, (c) 316_80_10, (d) 316_20_100, (e) 316_50_100, (f) 316_80_100, (g) 316_20_1000, (h) 316_50_1000, (i) 316_80_1000.	53
20	Graficzna reprezentacja liniowych (a) R_a , (b) R_q i przestrzennych (c) S_a , (d) S_q parametrów chropowatości dla stali 304 i 316.	57
21	Dyfraktogramy rentgenowskie zarejestrowane dla laserowo zmodyfikowanych stali i niezmodyfikowanych podłoży referencyjnych: (a) stal 304 i (b) stal 316.	59
22	Widma Ramana zarejestrowane dla laserowo teksturowanych stali (a) 304 i (b) 316.	60
23	Obrazy CLSM laserowo zmodyfikowanych powierzchni wiązką rozogniskowaną, otrzymane przy 20-krotnym powiększeniu: (a) 304_20_100, (b) 304_FP(+3 mm), (c) 304_FP(+6 mm), (d) 304_FP(-3 mm), (e) 304_FP(-6 mm).	61
24	Obrazy CLSM laserowo zmodyfikowanych powierzchni wiązką rozogniskowaną, otrzymane przy 20-krotnym powiększeniu: (a) 316_20_100, (b) 316_FP(+3 mm), (c) 316_FP(+6 mm), (d) 316_FP(-3 mm), (e) 316_FP(-6 mm).	62
25	Dyfraktogramy rentgenowskie zarejestrowane dla warstw zmodyfikowanych laserowo wiązką niezogniskowaną na stali (a) 304 i (b) 316.	63
26	Wykres siła-przemieszczenie próby nanoindentacyjnej dla laserowo zmodyfikowanej stali 304.	64
27	Wykres siła-przemieszczenie próby nanoindentacyjnej dla laserowo zmodyfikowanej stali 316.	65
28	Instrumentalna twardość HIT w funkcji zadanego obciążenia dla laserowo zmodyfikowanej stali (a) 304 i (c) 316 oraz instrumentalna twardość HIT w funkcji zagłębienia wgnębnika dla stali (b) 304 oraz (d) 316. Na wykresie (b) oraz (d) nie przedstawiono wartości HIT dla próbek 304_20_10/316_20_10 oraz 304_50_10/316_50_10 ze względu na fakt, iż otrzymane wartości znacznie przekraczają obraną skalę wartości.	67

29	Profile rozkładu twardości HIT w funkcji przemieszczenia wgłębnika ($F_{max} = 500 mN$) otrzymane dla laserowo zmodyfikowanych próbek na stali 304.	68
30	Profile rozkładu twardości HIT w funkcji przemieszczenia wgłębnika ($F_{max} = 500 mN$) otrzymane dla laserowo zmodyfikowanych próbek na stali 316.	69
31	Instrumentalny moduł sprężystości EIT w funkcji zadanego obciążenia F dla zmodyfikowanych laserowo stali (a) 304 i (c) 316 oraz instrumentalny moduł sprężystości EIT w funkcji przemieszczenia wgłębnika dla stali (b) 304 i (d) 316. Na wykresie (b) oraz (d) nie przedstawiono wartości EIT dla próbek 304_20_10/316_20_10 oraz 304_50_10/316_50_10 ze względu na fakt, iż otrzymane wartości znacznie przekraczają obraną skalę wartości	70
32	Profile rozkładu instrumentalnego modułu sprężystości EIT w funkcji przemieszczenia wgłębnika ($F_{max} = 500 mN$) otrzymane dla laserowo zmodyfikowanych próbek na stali 304.	71
33	Profile rozkładu instrumentalnego modułu sprężystości EIT w funkcji przemieszczenia wgłębnika ($F_{max} = 500 mN$) otrzymane dla laserowo zmodyfikowanych próbek na stali 316.	72
34	Niezmodyfikowana stal duplex 1.4410 (a) obraz CLSM zarejestrowany przy 50-krotnym powiększeniu, (b) poglądowy obraz stali dwufazowej uzyskany z mikroskopu optycznego [186].	74
35	Obrazy CLSM laserowo zmodyfikowanych stali dwufazowej 1.4410, zarejestrowane przy 20-krotnym powiększeniu dla próbek: (a) DX_15_20; (b) DX_50_20; (c) DX_80_20; (d) DX_15_100; (e) DX_50_100; (f) DX_80_100.	76
36	Obrazy CLMS zarejestrowane dla próbki DX_15_100 przy (a) 20-krotnym powiększeniu, (b) 50-krotnym powiększeniu oraz (c) trójwymiarowa rekonstrukcja topografii powierzchni.	77
37	Dyfraktogramy rentgenowskie zarejestrowane dla laserowo zmodyfikowanych próbek stali dwufazowej - 1.4410.	78
38	Schematyczna reprezentacja umiejscowienia próbek względem płaszczyzny ogniskowej dla stałych parametrów pracy lasera ($v = 100 mm/s$, $f = 20 kHz$).	79
39	Obrazy CLSM laserowo zmodyfikowanych warstw wytworzonych na stali dwufazowej 1.4410 przy parametrach obróbki ($v = 100 mm/s$, $f = 20 kHz$), zarejestrowane przy 20-krotnym powiększeniu dla próbek : (a) DX_FP(-6mm); (b) DX_FP(-3mm); (c) DX_FP(0mm); (d) DX_FP(+3mm); (e) DX_FP(+6mm); (f) duplex 1.4410.	80

40	Dyfraktogramy rentgenowskie zarejestrowane dla laserowo zmodyfikowanych próbek stali dwufazowej - 1.4410 poza ogniskiem lasera.	81
41	Obrazy CSLM laserowo zmodyfikowanych warstw Al, zarejestrowane przy 50-krotnym powiększeniu dla próbek: a) Al-v8-f20; b) Al-v12-f30; c) Al-v16-f40; d) Al-v20-f50; e) Al-v24-f6; f) Al-v28-f70; g) Al-v32-f80. Obrazy SEM h) próbki Al-v12-f30 oraz i) niezmodyfikowanego aluminium.	83
42	(a) Liniowe (R_a i R_q) oraz (b) przestrzenne (S_a i S_q) parametry chropowatości w funkcji prędkości skanowania (v) dla serii próbek aluminium poddanego mikroobróbce laserowej.	85
43	Dyfraktogramy rentgenowskie zarejestrowane dla warstw Al teksturowanych laserowo oraz niezmodyfikowanego aluminium. . . .	86
44	Trójwymiarowa rekonstrukcja zmodyfikowanych laserowo podłoży Al: (a) próbka Al-v8-f20: $v = 8 \text{ mm/s}$, $f = 20 \text{ kHz}$; (b) Al-v28-f70: $v = 28 \text{ mm/s}$, $f = 70 \text{ kHz}$	87
45	(a) Widmo rozproszonego odbicia oraz (b) widmo całkowitego odbicia zarejestrowane w zakresie spektralnym 200 - 800 nm. . . .	88
46	Fotografie otrzymanego aluminium oraz laserowo zmodyfikowanych warstw.	90
47	Wpływ szybkości skanowania (v) na współrzędne $L^*a^*b^*$ oraz chromatyczność c badanych powierzchni Al.	90

Streszczenie

Wpływ parametrów mikroobróbki laserowej na mikrostrukturę oraz właściwości użytkowe wybranych gatunków stali i stopu aluminium

W ramach niniejszej rozprawy zaprezentowano wyniki badań eksperymentalnych nad laserową mikroobróbką wybranych powierzchni metalicznych. Przeprowadzone badania obejmowały laserową modyfikację warstwy wierzchniej powszechnie stosowanych stali (AISI 304 i 316), stali dwufazowej (1.4410 - duplex) oraz stopu aluminium (PA4). Zawarte w pracy analizy dotyczą zbadania wpływu parametrów procesu technologicznego na wybrane właściwości użytkowe laserowo zmodyfikowanych warstw. Poszczególne warstwy zmodyfikowano z różnymi szybkościami skanowania oraz częstotliwościami pulsacji lasera. Ponadto, określono wpływ zastosowania wiązki niezogniskowanej na wybrane właściwości fizykochemiczne zmodyfikowanych podłoży.

Wyniki badań uzyskane z laserowej mikroskopii konfokalnej (CLSM) oraz dyfrakcji rentgenowskiej (XRD) pozwoliły scharakteryzować mikrostrukturę oraz skład fazowy zmodyfikowanych powierzchni. Dla wybranych podłoży przeprowadzono pomiary nanoindentacyjne, na podstawie których wyznaczono właściwości mikromechaniczne (tj. instrumentalną twardość czy instrumentalny moduł sprężystości) warstwy wierzchniej poddanej mikroobróbce laserowej. W celu scharakteryzowania właściwości optycznych laserowo zmodyfikowanego stopu aluminium (PA4) zastosowano pomiary spektrofotometryczne.

Na podstawie przeprowadzonych badań stwierdza się, że dobór parametrów technologicznych procesu laserowej mikroobróbki powierzchni ma istotny wpływ na właściwości fizykochemiczne wytworzonych warstw. Fakt ten znajduje odzwierciedlenie w potencjalnym zastosowaniu wytworzonych warstw, którego świetnym przykładem jest zaproponowane w pracy zastosowanie silnie rozpraszających dyfuzyjnie w wyniku laserowej modyfikacji warstw stopu aluminium (PA4) jako tylnego odbłyśnika w układach ogniw słonecznych.

Abstract

The effect of laser surface micromachining on the microstructure and functional properties of selected grades of stainless steel and aluminum alloy.

The results of experimental researches on selected laser micromachined metallic surface is presented in this dissertation. The studies includes laser surface processing of commonly used stainless steels (AISI 304, 316), two-phase duplex steel (1.4410) and aluminium alloy (PA4). The analysis included in this dissertation aims to investigate the influence of laser process parameters on selected functional properties of laser modified-layers. The obtained samples were modified with different scanning speed and laser pulsed repetition rate. Additionally, the effect of laser surface modification using defocused beam on physicochemical properties of obtained layers were undertaken.

The effect of laser irradiation on surface microstructure and phase composition of the fabricated nanostructures were investigated by means of confocal laser scanning microscopy (CLSM) and X-ray diffraction (XRD). The selected samples were examined using continuous stiffness measurements (CSM) technique applied for nanoindentation testing. The surface micromechanical properties such instrumental hardness and elastic modulus were determined. In order to evaluate the optical properties of laser texturized aluminium alloy (PA4) substrate the spectrophotometer measurement were carried out.

Based on the conducted research, one can see that the selection of technological parameters of the laser surface micromachining process has a significant impact on the physicochemical properties of the produced layers. This fact is reflected in the potential applications of the produced layers. The conducted research results on laser aluminium alloy patterning providing a basis for a study into the application of pulsed laser modification techniques for the purpose of solar cells back reflector fabrication.