

## MODYFIKACJA WARSTWY WIERZCHNIEJ CEGŁY WĘGLIKIEM NIOBU ZA POMOCĄ ŚWIATŁA LASERA RUBINOWEGO

Katarzyna KLEMM<sup>\*</sup>, Piotr KLEMM<sup>\*\*</sup>, Kazimierz ROŻNIAKOWSKI<sup>\*\*\*</sup>

*\*Politechnika Łódzka, Instytut Architektury i Urbanistyki*

*Al. Politechniki 6,90-924 Łódź, e-mail: katarzyna.klemm@p.lodz.pl*

*\*\* Politechnika Łódzka, Katedra Fizyki Budowli i Materiałów Budowlanych  
Al. Politechniki 6,90-924 Łódź*

*\*\*\* Politechnika Łódzka, Instytut Fizyki ul. Wólczańska 219, 90-924 Łódź*

**Streszczenie:** W pracy przedstawiono charakterystyczne wyniki badań modyfikacji warstwy wierzchniej cegły pochodzącej z obiektów zabytkowej Łodzi przemysłowej. Proces modyfikacji przeprowadzono za pomocą światła lasera rubinowego pracującego w układzie generacji swobodnej. Jako substancji modyfikującej użyto węgliku niobu w postaci proszku. W obszarze laserowego oddziaływania zaobserwowano obszary w których węglik niobu został wtopiony w warstwę wierzchnią a także obszary, w których występuje zjawisko laserowego platerowania.

**Słowa kluczowe:** laser rubinowy, cegła, węglik niobu, modyfikacja warstwy wierzchniej, platerowanie.

### 1. WPROWADZENIE

Restauracja zabytkowych obiektów stała się w okresie ostatnich lat niezwykle istotnym problemem w laserowej inżynierii materiałów stosowanych w budownictwie. W tym procesie niezwykle ważne jest zastosowanie odpowiednich materiałów i metod do zabezpieczenia (modyfikacji) przed dalszą degradacją warstwy wierzchniej tych obiektów [1].

Zastosowanie promieniowania laserowego w inżynierii powierzchni i warstwy wierzchniej [2,3] zależy od bardzo wielu czynników, z których najważniejszymi są, właściwości materiałów oraz cechy wiązki laserowej. Odpowiednia kombinacja różnych właściwości materiałów i wiązki pozwala na zastosowanie obróbki laserowej w wielu różnorodnych obszarach technologicznych. Dzięki możliwości koncentracji ogromnych gęstości mocy na wybranych fragmentach obrabianych obiektów w bardzo krótkim czasie, obróbka laserowa powierzchni w większości przypadków umożliwia uzyskiwanie struktur odmiennych od rów-

nowagowych i w konsekwencji pozwala na poprawę właściwości wytrzymałościowych. Należy jednak zawsze pamiętać o tym, iż zmiany właściwości warstwy wierzchniej dotyczą tylko miejsc oddziaływania wiązki laserowej na obrabiany przedmiot.

W laserowej inżynierii warstwy wierzchniej bardzo ważnym zjawiskiem jest proces wtapiania, polegający na wprowadzeniu w obszar działania wiązki laserowej w obszar przetopionego materiału (podłoża), materiału stopującego w postaci cząstek stałych, na przykład proszków trudno topliwych węglików metali, całkowicie lub częściowo rozpuszczalnych w podłożu. Wtapianie może być przeprowadzone za pomocą laserów o pracy ciągłej lub impulsowej (impuls milisekundowy, quasistacjonarny), gdyż materiał stopujący może być podawany do strefy przetopionej, tylko w momencie nagrzewania laserowego. Celem wtapiania jest uzyskanie warstwy wierzchniej o lepszych niż materiał stopowany i stopujący właściwościach tzn. wytworzenie warstwy kompozytowej. Cząstki stałe materiału stopującego nagrzewają się i nie muszą ulegać stopieniu już przy ich wprowadzeniu w wiązkę laserową, i nie całkowicie roztopione wpadają w obszar jednocześnie topionego materiału stopowanego. Stopowanie wtopieniowe, proszkowe jest realizowane przy użyciu proszków o małej granulacji (rzędu nanometrów i mikrometrów) i o dużej jednorodności wymiarowej.

Drugim istotnym procesem w tej dziedzinie jest laserowe platerowanie wykonywane przy parametrach laserowej wiązki zbliżonych do stopowania, polega to na stopieniu grubej warstwy materiału natapianego (platerującego) i na podtopieniu bardzo cienkiej warstwy materiału podłoża (platerowanego). Celem platerowania nie jest wymieszanie materiału nakładanego z materiałem podłoża, lecz przeto-

pienie naniesionego lub naniesienie i przetopienie materiału powłokowego dla uzyskania powłoki odporniejszej niż materiał podłoża na erozję, korozję, ścieranie i inne narażenia eksploatacyjne. Przy tym materiał powłokowy może być rozpuszczalny lub nie rozpuszczalny w materiale podłoża [2].

Celem badań z tego obszaru, przedstawionych w tej pracy, jest zjawisko laserowo stymulowanej modyfikacji węglikiem niobu cegły pochodzącej z obiektów zabytkowej Łodzi przemysłowej. Oczekuje się, że wprowadzony w warstwę wierzchnią tego materiału węgiel niobu w postaci drobnoziarnistego proszku wytworzy w podłożu kompozyt a na powierzchni warstwę platerowaną. Z badań literaturowych [4] wynika również, że temu zagadnieniu nie poświęcono praktycznie żadnych publikacji naukowych. Dlatego też należy sądzić, że badanie tego problemu jest praktycznie unikalne i może być źródłem interesujących rezultatów poznawczych i technologicznych.

## 2. PODSTAWY TEORETYCZNE

W omawianych w tej pracy badaniach stosowano laser rubinowy pracujący w układzie generacji swobodnej, a więc emitujący ciąg impulsów (spike's), których czas trwania wynosił około 3 μs, a całkowity czas trwania laserowego impulsu około 1 ms. Zwykle przyjmuje się, że obwódka tego ciągu impulsów oraz każdy z nich ma kształt prostokątny lub trójkątny w czasie. Wtedy przyrost temperatury ΔT(x,t) w półnieskończonej próbce, który może być źródłem informacji o temperaturze T i jej gradiencie w powierzchniowej warstwie próbki, można obliczyć odpowiednio ze wzorów (impuls o obwódce trójkątnej) [3]:

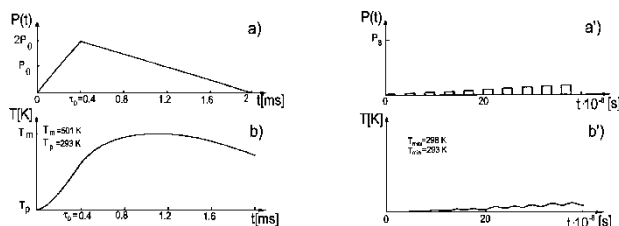
$$P(t) = \begin{cases} 2P_0 t / \tau_0 & \text{dla } t \leq \tau_0 \\ 2P_0 (\tau - t) / (\tau - \tau_0) & \text{dla } \tau \geq t \geq \tau_0 \end{cases}$$

$$\Delta T(x, \tau) = \frac{4P_0(1-R) \cdot \sqrt{\frac{a\tau}{\pi}}}{K} \left\{ \frac{\sqrt{\pi\tau\tau_0}}{\tau - \tau_0} \left[ 1 + \frac{2}{3} \cdot \left( \frac{x\sqrt{a\tau_0}}{2} \right)^2 \right] \cdot \text{ierfc} \left( \frac{x}{2\sqrt{a\tau_0}} \right) - \sqrt{\pi} \tau (\tau - \tau_0) \cdot \left[ \frac{\tau_0}{\tau} + \frac{2}{3} \cdot \left( \frac{x\sqrt{a\tau}}{2} \right)^2 \right] \cdot \text{ierfc} \left( \frac{x}{2\sqrt{a\tau_0}} \right) + \frac{\tau}{3(\tau - \tau_0)} \cdot \left[ \exp \left( -\frac{x^2}{4a\tau} \right) - \sqrt{\frac{\tau_0}{\tau}} \exp \left( -\frac{x^2}{4a\tau_0} \right) \right] \right\}$$

gdzie: P<sub>0</sub> – gęstość mocy impulsu laserowego, kierowanego na powierzchnię próbki, τ – czas jego trwania, τ<sub>0</sub> – czas narastania impulsu o obwódce trójkątnej, R – współczynnik odbicia materiału (układu węgiel-cegła), α – dyfuzyjność

cieplna, K – przewodność cieplna, t – czas, ierfc(z) = π<sup>-1/2</sup>exp(-z<sup>2</sup>) - z erfc(z).

Modelowe rozkłady gęstości mocy oraz odpowiadające im historie temperatury (opisane powyższymi wzorami) przedstawiono na rysunku 1.



Rys. 1. Modelowe gęstości mocy a), a') oraz historie temperatury b), b').

Fig. 1. Models of density power and history of temperature.

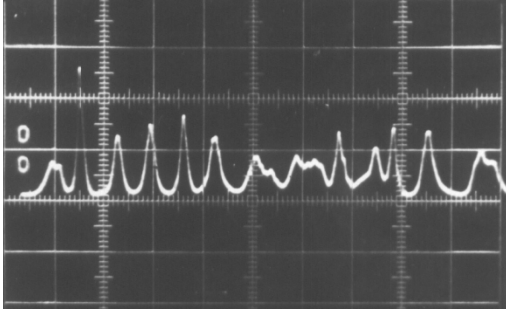
Z zamieszczonych na rys. 1 wykresów wynika, że dla trójkątnego w czasie rozkładu gęstości mocy temperatura na powierzchni materiału rośnie monotonicznie, osiągając maximum po czasie τ<sub>0</sub>, to znaczy kiedy impuls laserowej energii maleje, rysunki a i b. Analogicznie, także monotonicznie maleje temperatura warstwy wierzchniej po wyłączeniu laserowego impulsu, osiągając minimum po czasie znacznie dłuższym niż czas trwania laserowego impulsu.

Tymczasem z wykresów a' i b', gdzie przedstawiono modelową zmianę gęstości mocy emitowanej przez laser rubinowy (szereg mikrosekundowych impulsów) wynika, że w czasie działania tych impulsów obserwuje się monotoniczny wzrost temperatury (analogiczny jak dla pojedynczego trójkątnego impulsu), i także okresowe fluktuacje temperatury, nazywane w literaturze problemu “ripples” [3] (rys. b').

## 3. APARATURA, OBIEKT I METODYKA BADAŃ

W tej pracy źródłem impulsowej energii świetlnej był laser rubinowy, pracujący w układzie generacji swobodnej. Energia impulsu wynosiła E<sub>i</sub> = 1,0J, całkowity czas trwania impulsu τ = 1,0 ms, a długość fali λ = 694 nm. Stosowano zbieżną wiązkę światła, Δf = 20mm. W ten sposób średnica obszaru oddziaływania na powierzchni próbki wynosiła około 3 mm. Ten laser stanowi część laserowego mikroanalizatora LMA10. W skład tego przyrządu wchodzi mikroskop optyczny. Za jego pomocą można z dokładnością do 10 μm przemieszczać płaszczyznę ogniskową obiektywu względem powierzchni próbki.

W powierzchnię warstwy wierzchniej oddano około kilkadziesiąt “strzałów”, tak by obszary oddziaływania zachodziły na siebie (powierzchnia przekrycia wynosiła około 20%). Struktura czasowa laserowego impulsu jest przedstawiona na rys. 2.



Rys. 2. Struktura czasowa (oscylogram) impulsu energii lasera rubinowego w swobodnej generacji.

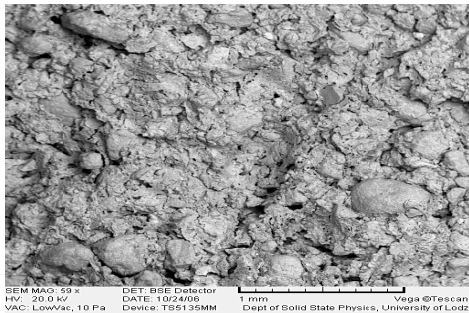
Fig. 2. Oscillogram of laser ruby radiation in the free generation regime.

Na tym rysunku na osi pionowej występuje wielkość proporcjonalna do natężenia światła emitowanego przez laser, natomiast na osi poziomej występuje czas. Jedna podziałka na tym rysunku jest równa 3 mikrosekundom. Kształt czasowy tych impulsów jest przybliżony w jednym z modeli [3] obwiednia trójkątną w czasie.

a)



b)

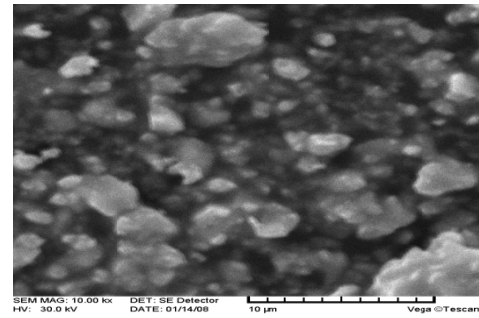


Rys. 3. Fotografie powierzchni cegły wykonane metodą optyczną oraz SEM.

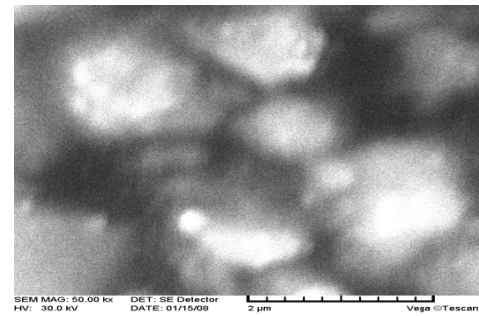
Fig. 3. Colour and SEM photographs of surface brick.

Obiektem badań był szereg próbek cegły, (pochodzącej z zespołu zabytkowej zabudowy przemysłowej Łodzi) o wymiarach 30x30x5 mm. W środkowej części te próbki pokrywano, bardzo delikatnie wcierając, cienką warstwą węgliku niobu (NbC) w postaci proszku o rozmiarach ziaren rzędu kilkuset nanometrów.

a)



b)



Rys. 4. Fotografie SEM węgliku niobu w postaci proszku.

Fig. 4. SEM photographs of powder of NbC.

Na rysunkach 3 i 4 przedstawiono fotografie powierzchni próbki użytej do badań oraz węgliku niobu w postaci proszku.

Z tych fotografii wynika, że wielkość nierówności na powierzchni próbki cegły są znacznie większe od rozmiarów ziaren (około 1000 razy).

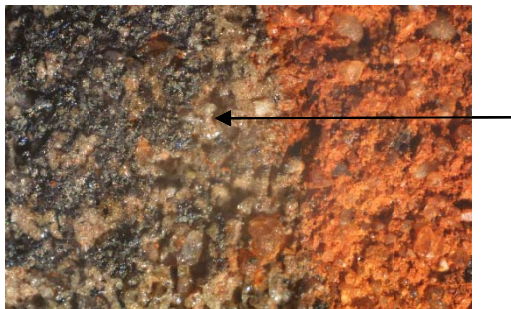
Obszary laserowego oddziaływania oraz ich najbliższe otoczenia poddano badaniom optycznym (makrofotografia, kilkukrotne powiększenie), mikroskopii elektronowej SEM (powiększenia 100 i 1000 razy) oraz mikroanalizy rentgenowskiej EDX. Rejestrowano średni skład chemiczny w określonym obszarze oraz rozkład powierzchniowy wybranych pierwiastków w obszarach przed i po laserowym oddziaływaniu.

#### 4. WYNIKI BADAŃ

Jeden z charakterystycznych wyników badań laserowej modyfikacji warstwy wierzchniej cegły przedstawiono na rys. 5. Jest to barwna fotografia powierzchni tego materiału. Lewa strona fotografii przedstawia obszar laserowego oddziaływania z powierzchnią próbki pokrytej warstwą węgliku niobu, natomiast prawa strona fotografii jest „czysta” (nie pokryta węglkiem metalu i nie poddana działaniu laserowej energii). Na lewej stronie rysunku wyraźnie widoczne są dwa rodzaje obszarów, w których warstwa węgliku metalu jest w dużej części usunięta z powierzchni próbki oraz zmieniona jest jej barwa. Za pomocą poziomej strzałki

zaznaczono obszar, który jest poddany badaniom SEM oraz EDX.

W obszarze laserowego oddziaływania widoczne są także ciemniejsze fragmenty, gruba warstwa węglika niobu.



NbC

Rys. 5. Fotografia powierzchni cegły poddanej działaniu wiązki światła lasera rubinowego (lewa strona).

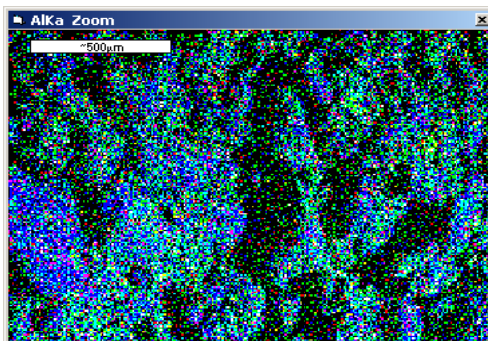
Fig. 5. Colour photograph of surface brick after interaction of laser ruby radiation in free generation regime (left side).

Ta praca zawiera także wyniki badań SEM oraz mikroanalizy rentgenowskiej za pomocą sondy EDX. Przeprowadzono badania średniego składu chemicznego podłoża (a zwłaszcza poszukiwano niobu, metalu wchodzącego w skład węglika). Następnie przeprowadzono analogiczne badania z obszarów pokrytych węglikiem niobu i poddanych działaniu wiązki laserowej. Reasumując, te badania przeprowadzono zarówno dla powierzchni czystej – nie poddanej działaniu wiązki laserowej jak i z obszarów w których występowała warstwa węglika na podłożu cegły, poddanego działaniu laserowej energii. Wyniki tak przeprowadzonych badań przedstawiono odpowiednio na rysunkach od 6 do 11 oraz w Tabelach 1 i 2.



Rys. 6. Fotografia SEM cegły.

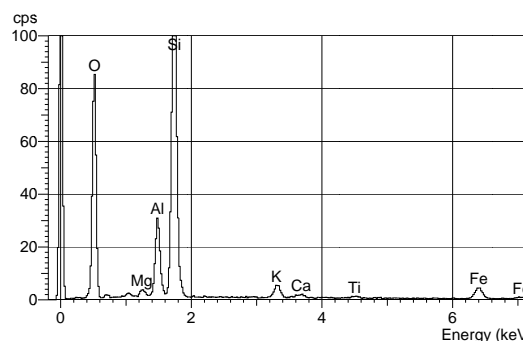
Fig. 6. SEM photograph of surface brick.



Nb – red Al – green Si – blue

Rys. 7. Powierzniowa koncentracja elementów w warstwie wierzchniej cegły.

Fig. 7. Surface concentration of elements in the surface layer of brick.



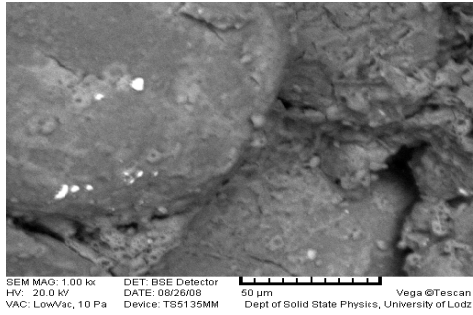
Rys. 8. Koncentracja składników w warstwie wierzchniej czystej cegły.

Fig. 8. Concentration of elements in the surface layer of clean brick.

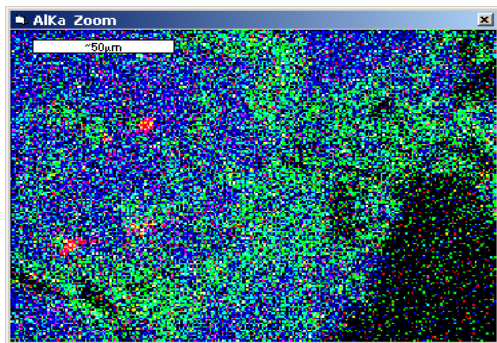
Tabela 1. Koncentracja składników w warstwie wierzchniej czystej cegły.

Table 1. Concentration of elements in the surface layer of clean brick.

Elmt	Spect. Type	Element %	Atomic %
O K	ED	57.35	71.60
MgK	ED	0.60	0.49
AlK	ED	6.35	4.70
SiK	ED	28.46	20.25
KK	ED	1.85	0.94
CaK	ED	0.49	0.24
TiK	ED	0.36	0.15
FeK	ED	4.55	1.63
<b>TOTAL</b>		<b>100.00</b>	<b>100.00</b>

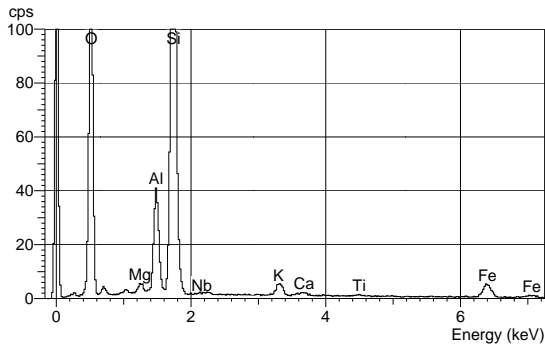


Rys. 9. Fotografia SEM cegły.  
Fig. 9. SEM photography of surface brick.



Nb – red Al – green Si – blue

Rys. 10. Powierzchniowa koncentracja elementów w warstwie wierzchniej cegły po laserowym oddziaływaniu.  
Fig. 10. Surface concentration of elements in the surface layer of brick after interaction of laser ruby radiation.



Rys. 11. Koncentracja składników w warstwie wierzchniej cegły domieszkowanej NbC.  
Fig. 11. Concentration of elements in the surface layer of brick doped NbC.

Tabela 2. Koncentracja składników w warstwie wierzchniej cegły domieszkowanej NbC.  
Table 2. Concentration of elements in the surface layer of brick doped NbC.

Elmt	Spect. Type	Element %	Atomic %
O K	ED	58.10	71.95
Mg	ED	0.55	0.45
AlK	ED	5.78	4.24
SiK	ED	30.05	21.20
KK	ED	1.22	0.62
CaK	ED	0.27	0.13
TiK	ED	0.16	0.07
FeK	ED	3.63	1.29
NbL	ED	0.26	0.06
<b>TOTAL</b>		<b>100.00</b>	<b>100.00</b>

## 5. WNIOSKI

W tej pracy przedstawiono wyniki badań dotyczące oddziaływania szeregu chaotycznych w czasie impulsów energii świetlnej z układem cienka warstwa węgliku niobu na podłożu wykonanym z zabytkowej cegły. Użyty w badaniach laser rubinowy pracował w układzie generacji swobodnej, a więc badany materiał poddawano impulsowemu, mikrosekundowemu podgrzewaniu. Jak już powiedziano w części teoretycznej pracy, warstwa wierzchnia była nagrzewana w sposób monotoniczny, ale z jednoczesnym występowaniem niewielkich fluktuacji temperatury. Ten sposób podgrzewania warstwy wierzchniej w procesie modyfikacji materiału nanoproszkami węglików trudno topliwych metali jest w literaturze problemu zagadnieniem unikalnym.

Z analizy składu chemicznego modyfikowanej warstwy wierzchniej wynika, że w obszarze poddanym działaniu laserowej wiązki występują miejsca o dużej koncentracji węgliku niobu (blisko 100%, gruba warstwa, platerowanie) oraz prawie 0,3 % koncentracja niobu. W pierwszym przypadku można uważać, że otrzymuje się tutaj warstwę platerowaną węgliku niobu na powierzchni cegły, natomiast w drugim przypadku w obszarze stopionym występuje węglik niobu w postaci małych ziaren, rozpuszczonych w podłożu o koncentracji niobu około 0,3%. Zatem, możemy tutaj mówić o warstwie kompozytowej, cegła-węglik niobu.

Wiadomo, że obecnie istnieją w sprzedaży lasery, emitujące uporządkowany w czasie ciąg impulsów o regulowanym czasie trwania każdego impulsu i odstępów między nimi. Mogą one znacznie poprawić (zastąpić) chaotyczne w czasie impulsy energii emitowane przez laser rubinowy, którego zastosowanie dla celów technologicznych nie jest zbyt wygodne i kosztowne. Zastosowanie tej metody do modyfikacji warstwy wierzchniej cegły współczesnych laserów

impulsowych może być bardzo przydatne w celu wytworzenia w warstwie wierzchniej podłoża kompozytu oraz warstwy platerującej. Ta podwójna warstwa wierzchnia może w przyszłości znaleźć zastosowanie w inżynierii materiałów kapilarno-porowatych z których zbudowane są obiekty zabytkowe.

#### LASER RUBY MODIFICATION OF THE SURFACE LAYER OF BRICK WITH THE NBC

**Summary:** The work presents the results of experimental examinations of the chemical modification of the brick samples (covered of niobium carbide) before laser beam interaction. The samples are genesis from Łódź old age buildings, placed Wólczajska 215 street. The electron microscopy (SEM) and Energy Dispersive X-ray methods were used. Large differences between chemical composition of the surface layer melted by laser beam and before laser exposition were observed.

#### Literatura

- [1] Fizyka budowli – ochrona zabytków: Metoda wskaźnikowa oceny oddziaływania klimatu na obiekty zabytkowe, pod redakcją Piotra Klemma, Wydawnictwo Politechniki Łódzkiej, Łódź 2009.
- [2] Burakowski T., Wierchoń T.: Inżynieria powierzchni metali, WNT, Warszawa 1995
- [3] Roźniakowski K.: *Zastosowanie promieniowania laserowego w badaniach i modyfikacji właściwości materiałów budowlanych*, PAN, Nr.50, Warszawa- Łódź, 2001
- [4] Klemm K., Klemm P., Roźniakowski K.: *Laserowo stymulowane domieszkowanie warstwy wierzchniej wybranych materiałów kapilarno-porowatych nanocząstkami trudnooplwanych węglików metali*. Fizyka Budowli – Ochrona Zabytków. Politechnika Łódzka, Katedra Fizyki Budowli i Materiałów Budowlanych, Łódź 2009.
- [5] Klemm K., Klemm P., Roźniakowski K.: *Domieszkowanie warstwy wierzchniej cegły węglikiem tantalum za pomocą światła lasera rubinowego*. Fizyka Budowli – Ochrona Zabytków. Politechnika Łódzka, Katedra Fizyki Budowli i Materiałów Budowlanych, Łódź 2010 (w druku).