

ISSN 0239 - 9091

Alicja Krella

Degradacja systemów
powłoka nanokrystaliczna– stalowe podłoże
w warunkach niszczenia kawitacyjnego

556/1515/2012



GDAŃSK 2012

Recenzenci

prof. dr hab. inż. Władysław Włosiński
Polsko-Chińskie Centrum Dialogu Uczonych i Inżynierów w Warszawie

prof. dr hab. inż. Piotr Kula
Politechnika Łódzka

dr hab. inż. Bolesław Gireń
Instytut Maszyn Przepływowych im. Roberta Szewalskiego
Polskiej Akademii Nauk w Gdańsku

Redaktor serii

Jarosław Frączak

Wydrukowano z matryc dostarczonych przez autorkę.

Wydawnictwo Instytutu Maszyn Przepływowych
Polskiej Akademii Nauk
ul. Józefa Fiszer 14, 80-231 Gdańsk, skr. poczt. 621,
tel. 58-69-95-141, fax: 58-341-61-44,
e-mail: redakcja@.imp.gda.pl <http://www.imp.gda.pl/wydawnictwa/>

Wydanie I. Nakład 70 egz.

Druk i oprawa Wydawnictwo IMP PAN

Spis treści

1. Wprowadzenie	7
1.1. Zarys historii rozwoju materiałów nanostrukturalnych	7
1.2. Przesłanki i motywy podjęcia prac badawczych	11
1.3. Cel i zakres pracy	13
2. Materiały nanokrystaliczne	17
2.1. Budowa materiałów nanokrystalicznych	17
2.2. Mechanizmy odkształcania materiałów nanokrystalicznych	19
2.2.1. Mechanizm dyslokacyjny	22
2.2.2. Mechanizm dyfuzyjny	24
2.2.3. Poślizg po granicach ziaren	28
2.2.4. Obrót ziaren	29
2.2.5. Mechaniczne bliźniakowanie	31
2.2.6. Odkształcenia poprzez pasma ścinania	32
2.3. Właściwości powłok nanonanostrukturalnych TiN i Cr-N	33
2.3.1. Właściwości powłok TiN	33
2.3.2. Właściwości powłok Cr-N	35
2.3.3. Mechanizmy odkształcenia obserwowane w nanostrukturalnych powłokach TiN i Cr-N	36
2.4. Podsumowanie	37
3. Kawitacja i niszczenie kawitacyjne	39
3.1. Zjawisko kawitacji	39
3.2. Implozja pęcherzyka kawitacyjnego	41
3.3. Niszczenie kawitacyjne	45
3.3.1. Zmęceniowy charakter niszczenia kawitacyjnego	47
3.3.1.1. Wpływ osadzania powłok na wytrzymałość zmęczeniową stalowego podłoża	54
3.3.2. Erozja kawitacyjna stali nierdzewnych	57
3.3.3. Erozja kawitacyjna stali pokrytych powłokami TiN i Cr-N	61
3.4. Podsumowanie	62

4.	Model degradacji twardych powłok w warunkach lokalnego obciążenia impulsowego	65
4.1.	Niszczenie kawitacyjne niszczeniem lokalnymi impulsowymi obciążeniami	66
4.2.	Wpływ amplitudy impulsów kawitacyjnych na odkształcenie ciała stałego – założenia modelowe	68
4.2.1.	Impulsy wysokoamplitudowe	68
4.2.2.	Impulsy zmęczenia wysokocyklowego	72
4.2.3.	Impulsy niskoamplitudowe	73
4.3.	Model deformacji systemów twarda powłoka – stalowe podłoże w warunkach lokalnego obciążenia dynamicznego	74
4.3.1.	Impulsy wysokoamplitudowe	74
4.3.2.	Impulsy zmęczenia wysokocyklowego	78
4.3.3.	Impulsy niskoamplitudowe	82
4.3.4.	Degradacja systemu twarda powłoka ARC PVD – stalowe podłoże impulsami kawitacyjnymi	82
4.4.	Podsumowanie	84
5.	Badania doświadczalne	87
5.1.	Materiał i metodyka badań	88
5.2.	Weryfikacja doświadczalna modelu deformacji i proponowanego parametru wytrzymałościowego – wyniki badań	93
5.2.1.	System powłoka TiN – podłoże X6CrNiTi 18-10	93
5.2.2.	System powłoka Cr-N – podłoże X6CrNiTi18-10	98
5.2.3.	System powłoka ARC PVD – podłoże X39Cr13	102
5.3.	Degradacja systemów z powłokami nanokrystalicznymi wielowarstwowymi Ti / TiN w warunkach kawitacyjnych	104
6.	Podsumowanie	109
7.	Wnioski	112
	Literatura	113

Wstęp

Przedmiotem rozważań zawartych w prezentowanej pracy są zagadnienia związane ze zjawiskiem degradacji w warunkach kawitacyjnych systemów składających się z nanokrystalicznych powłok i stalowego podłoża. Niszczenie kawitacyjne zostało zinterpretowane jako skutek powtarzającego się skupionego obciążenia dynamicznego.

W pracy przedstawione zostały zagadnienia odkształcenia materiałów nanokrystalicznych, proces niszczenia kawitacyjnego oraz zjawisko zmęczeniowego niszczenia materiałów, ze względu na duży związek z niszczeniem kawitacyjnym i z proponowanym modelem deformacji wspomnianych systemów.

Praca jest podzielona na dwie zasadnicze części. W pierwszej przedstawione zostały podstawy poruszanych zagadnień w oparciu o opublikowane wyniki badań, w tym prace własne. W drugiej części przedstawiony został model odkształcenia systemu typu twarda nanokrystaliczna powłoka wytwarzana metodą katodowego odparowania łukowego (ARC PVD) – stalowe podłoże oraz zaproponowany został parametr odporności na niszczenie kawitacyjne tychże systemów, który następnie został zweryfikowany poprzez porównanie z wynikami badań doświadczalnych.

Niniejsza praca jest podsumowaniem moich dotychczasowych poszukiwań wyjaśnienia mechanizmów deformacji systemów typu nanokrystaliczna powłoka wytwarzana metodą ARC PVD – stalowe podłoże.

Praca ta by nie powstała, gdyby nie lata owocnej współpracy z drem inż. Andrzejem Czyżniewskim z Politechniki Koszalińskiej. Za tą współpracę składam Mu serdeczne podziękowania

Alicja Krella

Oznaczenia

a	– parametr sieciowy ściany sieci krystalograficznej wzdłuż osi x,
b	– wektor Burgersa,
c	– parametr sieciowy ściany sieci krystalograficznej wzdłuż osi z,
d	– średnica ziarna,
d_c	– krytyczna wielkość ziarna,
da	– przyrost długości pęknięcia / szczeliny
k	– stała będąca miarą skłonności dyslokacji do spiętrzenia,
k	– stała doświadczalna zależna od kształtu krzywej erozyjnej,
k	– stała Boltzmanna, (odpowiednie znaczenie zaznaczone w tekście)
l_c	– minimalna odległość między dwoma dyslokacjami
m	– stała wykładnicza zależna od naprężenia dla materiałów o strukturze krystalicznej A1,
m	– stała materiałowa w równaniu Basquina
n	– stała z zależności z pracy [288] zależna od typu stanowiska badawczego
s	– odległość między przeszkodą a środkiem pęcherzyka,
A	– stała materiałowa w równaniu Basquina (3.1)
Arc PVD	– metoda katodowego osadzania łukowego,
D	– współczynnik dyfuzji atomów, D_{ld} , D_{bd} – współczynnik dyfuzji atomów odpowiednio w sieci krystalicznej, wzdłuż granic ziaren,
D_{bd}^m	– współczynnik dyfuzji wzdłuż granic ziaren (g rain b oundary) odniesiony do migracji (m igration) wakansów,
E	– moduł Younga,
EBU	– energia błędu ułożenia
K	– współczynnik intensywności naprężeń,
K	– współczynnik zależny od geometrii (odpowiednie znaczenie zaznaczone w tekście)
H	– twardość badanego materiału
IP	– czas inkubacji
MDPR	– z ang. <i>Mean Depth of Penetration Rate</i> (średnia szybkość wnikania erozji),
N	– liczba cykli obciążeń
PVD	– metoda fizycznego osadzania z fazy gazowej (Physical Vapor Deposition)

R	– promień pęcherzyka
Rm	– wytrzymałość na rozciąganie
S	– naprężenie we wzorze (3.1)
UR	– graniczna wytrzymałość
T	– temperatura bezwzględna,
Z	– znormalizowana gęstość dyslokacji w stosunku do jej wartości początkowej,
α'	– przestrzennie centrowana struktura martenzytu
γ	– wskaźnik bezwymiarowej odległości od przeszkody,
γ lub $Fe-\gamma$	– austenit (odpowiednie znaczenie zaznaczone w tekście)
δ	– grubość granicy ziarna,
ε	– odkształcenie całkowite nanomateriału,
ε	– heksagonalna zwarta struktura martenzytu (odpowiednie znaczenie zaznaczone w tekście)
ε_s	– odkształcenie powstałe w wyniku ścinania wzdłuż granic ziaren,
ε_k	– odkształcenie krystalitu w wyniku mechanizmu dyslokacyjnego,
ε_{N-H}	– odkształcenie dyfuzyjne Nabarro – Herringa,
ε_C	– odkształcenie dyfuzyjne Coble’a,
$\dot{\varepsilon}$	– szybkość odkształcania
$\dot{\varepsilon}_*$	– stała, związana z szybkością odkształcania,
ρ	– gęstość
σ_Y	– dolna granica plastyczności,
σ_0	– opór dla ruchu dyslokacji związany z początkową wartością gęstości dyslokacji
σ	– naprężenie,
Ω	– objętość atomowa
Ω_b	– objętość atomowa granic
Q_{ld}, Q_{bd}	– energia aktywacji samodyfuzji odpowiednio dla sieci krystalicznej i granic ziaren
Q_{bd}^f, Q_{bd}^m	– energia aktywacji samodyfuzji granic ziaren odpowiednio dla formowania i migracji wakansów

1. Wprowadzenie

1.1. *Zarys historii rozwoju materiałów nanostrukturalnych*

Za wizjonera nanomateriałów i nanotechnologii uznaje się Richarda Feynmana, który w swoim wystąpieniu w grudniu 1959 roku na dorocznym spotkaniu Amerykańskiego Towarzystwa Fizycznego przedstawił możliwość budowy dowolnych struktur składanych z pojedynczych atomów [76]. W 1974 roku N. Taniguchi [245] zaproponował określenie „nanotechnologia”, kiedy wskazał na możliwość tworzenia precyzyjnych konstrukcji na poziomie nanometrycznym na potrzeby przemysłu elektronicznego. Skonstruowane w 1981 roku zaawansowane mikroskopy - skaningowy mikroskop tunelowy G. Binniga i H. Rohrera oraz mikroskop sił atomowych G. Binniga, C.F Quate'a i Ch. Gerber a - stały się podstawowymi narzędziami w pracach nad nanomateriałami. Wspomiane mikroskopy pozwoliły oderwać, a następnie przenieść pojedynczy atom z jednego miejsca w drugie na powierzchni próbki. Zabieg ten udowodnił, że możliwa stała się obróbka materiału na poziomie atomowym. K.E. Drexler [64] w swojej książce „Engines of Creation” dostrzegł możliwości inżynierskiego zastosowania nanotechnologii do budowy maszyn, urządzeń i detali.

Do chwili obecnej zainwestowano już ponad kilkaset miliardów dolarów w programy badawcze dotyczące rozwoju nauk związanych ze strukturami nanometrycznymi [57, 77, 181, 226]. Znaczący wzrost nakładów na te cele odnotowano w 2000 roku, kiedy badania w dziedzinie „nano” uznano w USA za priorytetowe. W 2000 roku powstał w USA pierwszy narodowy program rozwoju tego rodzaju badań. Uruchomiono wówczas Narodową Inicjatywę na Rzecz Nanotechnologii, NNI, z udziałem kluczowych agencji federalnych, sektora prywatnego i uczelni. Rozpoczęły się bardzo intensywne badania, zarówno podstawowe, jak i aplikacyjne. W Wielkiej Brytanii prace nad „nano” wspierały „Royal Academy of Engineering” i „Royal Society” [77]. Obecnie do czołówki państw w badaniach nad nanomateriałami należą także Japonia, Chiny, Niemcy, Korea, Francja. W Polsce również przeprowadza się badania nad nanomateriałami i nanotechnologią, jednakże na znacznie mniejszą skalę [181]. Wiodące ośrodki w tej dziedzinie, to: Akademia Górniczo-Hutnicza, Politechnika Warszawska, Politechnika Wroclawska, Politechnika Łódzka, Politechnika Śląska, Politechnika Poznańska oraz Instytut Metalurgii i Inżynierii Materiałowej PAN. Polskie ośrodki badawcze specjalizują się głównie w obszarach: „Nanomateriały i nanostruktury” oraz „Zjawiska i procesy w nanoskali” [181].

Nanomateriały [gr.-łac.], według Encyklopedii PWN, są to „*materiały nanokrystaliczne, materiały nanofazowe, klasa materiałów, w których wielkość*

agregatów atomowych (ziaren, krystalicznych faz o określonym składzie, agregatów amorficznych) zawiera się (umownie) w zakresie 1–100 nm; takie procesy, jak drgania sieci krystalicznej, zjawiska topnienia, dyfuzja, przebiegają w nanomateriałach inaczej niż w materiałach zbudowanych z większych ziaren; inne są też ich właściwości optyczne i magnetyczne, a także — zwykle lepsze — parametry wytrzymałościowe.” Definicja ta jest bardzo szeroka i obejmuje wszelkie rodzaje nanomateriałów od nanocząstek, nanoproszków do materiałów „gabarytowych”, których ziarna są wielkości nanometrycznej. Podstawowym kryterium według [77] jest wielkość ziaren, których przynajmniej jeden wymiar powinien mieścić się w zakresie 1-100 nm, choć według Dobrzańskiego [60] i Meyersa i in. [177] niekiedy zakres ten może być rozszerzony do 200 nm lub nawet do 250 nm. Z kolei Pakieła [203] stosując, jako kryterium mechanizmy odkształcenia charakterystyczne dla danych grup materiałowych - zakres wielkości ziaren/ krystalitów zawęża do 70 nm, a Roco i Bainbridge [226] nawet do 50 nm. Drugim, również istotnym kryterium są posiadane przez te materiały właściwości i procesy w nich zachodzące, które powinny być inne niż właściwości ich odpowiedników o większych ziarnach wielkości mikrometrycznej. Różnice wynikają z bardzo dużej powierzchni czynnej granic ziaren w nanomateriałach w stosunku do ich objętości. Przykładowo, krystality o wielkości 30 nm posiadają 5% swoich atomów na powierzchni, natomiast krystality o wielkości 10 nm posiadają już 20% swoich atomów na powierzchni [48]. Ma to wpływ na wytrzymałość, aktywność chemiczną, a także na własności elektryczne, optyczne czy magnetyczne.

Badania poświęcone nowemu, rozwijającemu się obszarowi nauki przez naukowców w wielu krajach świata wymusiły wprowadzenie nowych pojęć. Nowa terminologia powstała głównie w języku angielskim. Ogólne określenie nauk związanych z nanomateriałami i nanotechnologią, badaniami i manipulowaniem materią na poziomie atomowym, molekularnym lub makromolekularnym, której to materii własności różnią się znacząco od tych na poziomie makroskopowym nazwano pojęciem „**nanoscience**”, [144, 184, 240, 263]. Warto zauważyć, że powstała nowa nauka jest nauką interdyscyplinarną łączącą fizykę, chemię, mechanikę i inżynierię materiałową. Z kolei pojęcie „**nanotechnologia**” jest związane z tworzeniem, charakteryzowaniem, produkcją i zastosowaniem struktur, urządzeń i systemów poprzez kontrolowanie kształtu i wielkości na poziomie nanometrycznym (atomowym). Obydwa pojęcia są ściśle związane z powstawaniem nowych materiałów o specyficznych własnościach.

Należy zauważyć, że struktury nanoskalowe istniały w przyrodzie od zawsze [188, 240]. Fazy nanokrystaliczne zostały wykryte w próbkach piasku pobranego z księżycy. Formy nanostrukturalne istnieją również w naturalnym biologicznym ekosystemie: zostały ujawnione w strukturach muszel, jak również w kościach

i zębach. One to wpływają na ich wyjątkową twardość i wytrzymałość. Innym przykładem struktur „nano” mogą być proteiny i molekuly, występujące w organizmie ludzkim, które kontrolują różne procesy życiowe. Typową proteiną, o wielkości nanometrycznej (około 5 nm), odgrywającą ważną rolę jest hemoglobina, która rozprawdza tlen w układzie krwionośnym.

Klasycznym przykładem naturalnego występowania nanocząstek w metalurgii metali jest starzenie stopów aluminium, zwane często też umacnianiem wydzieleniowym. Zjawisko to polega na wytrącaniu się bardzo drobnych wydzielen, które w istotny sposób poprawiają wytrzymałość stopu. Zjawisko to, jako pierwszy, zauważył Wilm w 1906 roku. Zostało ono teoretycznie wyjaśnione przez Merica, Waltenberga i Scotta w 1919 roku, jednak dopiero wynalezienie elektronowego mikroskopu transmisyjnego pozwoliło w pełni wyjaśnić i ukazać wytrącenia, którymi okazały się nanometryczne wydzielenia klastrów atomów Cu w stopach Al-4% Cu [240].

Nanomateriały znajdują obecnie szerokie zastosowanie w wielu gałęziach przemysłu, w zależności od zastosowania wytwarza się je w wielu postaciach: nanocząstki, nanoproszki, nanofilmy, nanodruły, nanowłókna, nanorurki, nanokryształy, nanopianki, materiały powłokowe o ziarnach wielkości nanometrycznej. Nanomateriałami mogą być fazy międzymetaliczne, kompozyty, półprzewodniki, biomateriały, stopy, materiały metaliczne, ceramiczne oraz struktury i urządzenia funkcjonalne o nanometrycznej wielkości ziaren [17, 27, 30, 53-55, 60, 63, 108, 181, 184, 188, 215, 234, 248]. Nanoproszki znalazły zastosowanie jako proszki polerskie, a także w elektronice, fotonice, tekstyliach, w przemyśle kosmetycznym, lakierniczym, czy w medycynie, farmacji, biotechnologii, budownictwie. Nanofilmy, powłoki o grubości nanometrycznej, znalazły zastosowanie w optyce, elektronice: np. chipy komputerowe, układy scalone; optoelektronice, np. plastyczna elektronika, monitory elastyczne, jak również w przemyśle chemicznym i farmaceutycznym [63, 67, 77, 184]. Ze względu na bardzo dobre własności niskotarciowe, materiały powłokowe o nanometrycznych składnikach strukturalnych są wykorzystywane jako powłoki tribologiczne w przemyśle motoryzacyjnym i lotniczym oraz jako powłoki antykorozyjne [60, 67, 77, 181, 184].

Wykorzystanie materiałów o strukturze nanokrystalicznej do produkcji powłok przeciwwzyciowych wynika z ich wysokiej odporności na ścieranie oraz dobrej wytrzymałości zmęczeniowej. Materiały te odznaczają się w szczególności wysoką odpornością na oddziaływania erozyjne typu fretting przy stosunkowo dobrej plastyczności oraz wykazują dobrą odporność na wysokie temperatury [44, 54, 57, 89, 94, 214, 233, 239]. Należy zaznaczyć, że wybór powłoki do konkretnego zastosowania wymaga dokładnych badań, bowiem właściwości nanostrukturalnych powłok zależą zarówno od składu chemicznego, jak i metody oraz parametrów wytwarzania, które

mają wpływ na struktury oraz naprężenia własne otrzymywanych powłok. Oznacza to, że nie każda powłoka o nanometrycznej wielkości ziaren posiada jednocześnie bardzo dobre właściwości mechaniczne, zmęczeniowe, antykorozyjne i może być wszędzie zastosowana.

Michalski i Binh [179] badając właściwości nanokrystalicznych warstw żelaza otrzymywanych metodą impulsowo-plazmową zauważyli, że zależą one od tzw. „stacjonarnej” temperatury podłoża, tzn. temperatury podłoża w warstwach głębiej położonych od warstwy wierzchniej. Wzrostowi „stacjonarnej” temperatury podłoża towarzyszył wzrost średniej wielkości krystalitów oraz spadek zniekształcenia sieciowego, co skutkowało spadkiem twardości uzyskiwanych powłok. Zastosowanie metody dużego odkształcenia plastycznego, w szczególności metody cyklicznego wyciskania ściskającego [224], pozwoliło uzyskać w stopie AlMg5 ziarna (pasma) o szerokości w granicach od 274 do 157 nm, a w stopie AlCu4Zr ziarna (pasma) o szerokości od 221 do 125 nm. Wraz ze wzrostem odkształcenia rzeczywistego zmniejszała się szerokość pasm, której towarzyszył wzrost mikrotwardości od około 52 μ HV przy odkształceniu $\varphi = 0$ do około 95 μ HV przy $\varphi = 14$ oraz odnotowano stały wzrost dużych kątów dezorientacji pomiędzy podziarnami. Efekt umocnienia był obserwowany jedynie dla stopów aluminium, natomiast w przypadku zastosowania tej metody dla czystego metalu, np. Al99.992 takiego efektu nie odnotowano [223]. Zastosowanie metody mechanicznej syntezy [128] pozwoliło uzyskać nanokrystaliczne stopy fazy międzymetalicznej $\text{TiFe}_{1-x}\text{Ni}_x$ absorbujące wodór. Wszystkie uzyskane stopy posiadały strukturę typu CsCl (cP2) o wzrastającej wielkości parametru sieciowego a od 2,973 Å do 3,018 Å wraz ze wzrostem zawartości niklu i spadku zawartości żelaza. Grant i in. [89] opisując pokrywanie stali narzędziowej powłoką azotku chromu Cr-N metodą ARC PVD stwierdzili, iż wzrostowi ciśnienia azotu podczas wytwarzania powłok towarzyszy monotoniczny wzrost współczynnika stechiometrycznego. Preferowaną orientacją krystalograficzną powłok Cr-N były płaszczyzny (111) lub (200), przy czym ze spadkiem napięcia polaryzacji i przy stałym ciśnieniu cząstkowym azotu, obserwowana była zmiana dominującej orientacji z (200) na (111). Wzrostowi napięcia polaryzacji towarzyszył również wzrost naprężeń resztkowych. Zmiana parametrów osadzania powodowała skokową zmianę siły przyczepności (adhezji), twardości oraz miała wpływ na współczynnik tarcia. Mendala i in. [174] wykazali, iż parametry osadzania powłok Cr-N metodą ARC PVD mają również wpływ na właściwości korozyjne. Poprzez odpowiedni dobór parametrów wytwarzania można nawet 5-krotnie zmniejszyć szybkość korozji wżerowej w 10% roztworze FeCl_3 .

Zmiana parametrów osadzania w metodzie impulsowego rozpylania magnetronowego powoduje zmianę orientacji krystalograficznej, współczynnika stechiometrycznego, a zatem zmianę struktury i gęstości uzyskiwanych

nanokrystalicznych i nanokompozytowych powłok, co wpływało na ich twardości i właściwości tribologiczne [54, 117, 205, 206, 215]. Należy podkreślić, że liniowej zmianie jednego parametru osadzania powłok nie towarzyszy monotoniczna zmiana właściwości uzyskiwanych powłok, np. twardości, wskaźnika tarcia lub zużycia w warunkach tarciovych. Ww. właściwości osiągają swoje wartości maksymalne przy ściśle określonych parametrach wytwarzania. Przykładowo, powłoka WC/a-C:H wytworzona metodą rozpylania magnetronowego PVD uzyskała największą twardość przy 33,7% zawartości węgla, natomiast najwyższy moduł sprężystości przy zawartości węgla 41,3%. Dalszy wzrost zawartości węgla w powłokach powodował pogorszenie właściwości mechanicznych [55].

Korzystne właściwości powłok nanostrukturalnych sprawiły, że nakłada się je na elementy urządzeń narażonych na zmienne w czasie obciążenia, które często mają charakter obciążeń udarowych. Tego rodzaju powłoki przyczyniają się znacząco do wydłużenia czasu pracy obciążanych elementów, niemniej w trakcie eksploatacji ulegają stopniowemu niszczeniu w wyniku ich odkształcenia, inicjacji i rozwoju mikropęknięć. Odkształcenie materiałów powłokowych o strukturze nanokrystalicznej, inicjacja i rozwój pęknięć, jak również mechanizm niszczenia ww. materiałów w warunkach cyklicznego obciążenia udarowego są cały czas przedmiotem wielu prac badawczych [22, 34, 44, 72, 93, 123, 124, 143, 145, 155, 158, 178, 201, 231, 240, 258, 278, 283]. Ze względu na złożoność mechanizmów odkształcenia, badania poświęcone tym zagadnieniom można podzielić na następujące grupy tematyczne: odkształcenia powłok w warunkach obciążeń stykowych [123, 247], niszczenie powłok w warunkach jednokrotnego lub cyklicznego obciążania wgłębnikiem o zmiennej sile rzędu mN [34, 158, 201], niszczenie w warunkach udarowych obciążeń o amplitudzie od kilkudziesięciu do kilkuset N [258, 278], niszczenie nanostrukturalnych materiałów w warunkach badań zmęczeniowych [13, 113, 155, 201], odkształcenie i niszczenie w warunkach jednostkowych obciążeń udarowych [22, 49, 232] oraz niszczenie powodowane uderzeniami cząstkami stałymi [28, 121, 166] lub uderzeniami strumieniami cieczy [160], czy kawitacją [101, 183, W2-W4, W8-W14]. Na proces niszczenia materiału mają wpływ: wielkość obszaru obciążonego, czas trwania obciążenia, temperatura odkształcania, szybkość odkształcania, częstotliwość obciążania, wielkość obciążenia oraz właściwości niszczonego ciała [22, 221, 231, 280].

1.2. Przesłanki i motywy podjęcia prac badawczych

Zagadnienia związane z wytwarzaniem, a także z degradacją powłok należą do obszaru zainteresowania inżynierii powierzchni [31, 148]. Układ podłoże– powłoka stanowi system, w którym występuje synergizm wieloczynnikowy. Zachowanie się

takiego systemu w warunkach dynamicznego obciążenia jest funkcją złożoną, na którą mają wpływ zarówno właściwości powłoki, właściwości podłoża i wzajemne interakcje podłoża i powłoki, jak również rodzaj obciążenia, czas trwania obciążenia, szybkość obciążania, a także obszar objęty działaniem obciążenia. Liczba czynników, od których zależy wytrzymałość systemu jest, zatem, bardzo duża.

Właściwości powłok, materiałów powłokowych, zależą od rodzaju wiązań chemicznych. Wiązania ze znaczącym udziałem wiązania kowalencyjnego (borki, węgliki i azotki aluminium, krzemu oraz boru) charakteryzują się, z jednej strony, wysoką twardością, z drugiej natomiast - dużą kruchością. Właściwości bardziej pożądane posiadają materiały powłokowe z udziałem wiązania kowalencyjnego i metalicznego. Należą do nich azotki i węgliki tytanu, chromu i aluminium wytwarzane np. metodą fizycznego osadzania z fazy gazowej PVD. Materiały te charakteryzują się dobrą adhezją do podłoża, wysoką twardością oraz umożliwiają tworzenie powłok wielo-warstwowych. Z tego względu powłoki te znalazły szerokie zastosowanie praktyczne, głównie do celów tribologicznych (w węzłach skrawaniowych – do ok.69%, w węzłach odkształceniowych – do 29%), ale także jako powłoki przeciwzużyciowe w konstrukcyjnych węzłach maszynowych [31]. Warto zauważyć, że w tych zastosowaniach powłoki ulegają w mikroobszarach odkształceni sprężystemu lub sprężysto-plastycznemu prowadzącemu do ich zużycia. Studiując literaturę dotyczącą niszczenia powłok o strukturze nanokrystalicznej zauważa się brak wskaźnika lub parametru ułatwiającego dobór ww. powłok do pracy przy określonych rodzajach obciążeń. Opracowanie parametru ułatwiającego określenie wytrzymałości układów składających się z powłok PVD i stalowego podłoża na lokalne obciążenia dynamiczne wydaje się pożądane.

W dostępnej literaturze brakuje także, ważnej z praktycznego punktu widzenia, analizy wpływu właściwości mechanicznych i strukturalnych powłok nanokrystalicznych na ich wytrzymałość na obciążenia udarowe oraz odpowiednich opisów modelowych zachodzącego w tych warunkach procesu degradacji. W efekcie brak jest zarówno fenomenologicznych, jak i wyprowadzonych na drodze teoretycznych formuł, wyrażających właściwości wytrzymałościowe systemów twarda powłoka – stalowe podłoże w warunkach występowania skumulowanych obciążeń impulsowych i szokowych. Wytypowanie właściwości systemów powłoka - podłoże, które mają dominujący wpływ na wytrzymałość, jest istotne ze względów optymalizacyjnych. Pozwoli, przy obecnie istniejącej już wiedzy, zminimalizować ilość koniecznych badań w celu wytypowania rodzaju powłoki, a także warunków osadzania tych powłok na dane podłoże w celu uzyskania systemów o maksymalnej wytrzymałości – maksymalnie wydłużonym czasie pracy.

Niniejsza praca poświęcona jest zagadnieniu niszczeniu systemów typu powłoka wytwarzana metodą ARC PDV – stalowe podłoże w warunkach szybkozmiennych,

skupionych obciążeń dynamicznych (impulsowych) na przykładzie niszczenia kawitacyjnego. Ze względu na nanometryczny rozmiar ziaren powłoki ARC PVD zakwalifikowano jako powłoki typu nanokrystalicznego i przedstawiono występujące w nanomateriałach mechanizmy odkształcenia, natomiast ze względu na czynnik powodujący degradację tychże systemów przedstawiono zjawisko kawitacji, zjawisko erozji kawitacyjnej zwracając uwagę na niszczenie kawitacyjne stali nierdzewnych oraz niszczenie kawitacyjne stali pokrytych powłokami PVD, w szczególności powłokami TiN lub Cr-N. Ze względu na cykliczność obciążania, w pracy poświęcono uwagę również zjawisku niszczenia zmęczeniowego, w szczególności zależności wytrzymałości systemów składających się z twardych powłok TiN lub Cr-N i stalowego podłoża od warunków osadzania tychże powłok na stalowe podłoża.

W pracy zaprezentowano model opisujący proces deformacji ww. systemów oraz zaproponowano parametr wytrzymałościowy wyprowadzony na podstawie analizy mechanizmu niszczenia, który następnie poddano doświadczalnej weryfikacji. Prezentowana praca jest komplementarna ze wszystkimi moimi wcześniejszymi publikacjami.

1.3. Cel i zakres pracy

Najistotniejsze ***cele naukowe*** podjęte w prezentowanej pracy, to:

- Określenie związku pomiędzy strukturą i właściwościami nanokrystalicznych powłok wytwarzanych metodą katodowego osadzania łukowego a ich wytrzymałością na lokalne obciążenia impulsowe;
- Zaproponowanie modelu degradacji systemów składających się z powłok nanokrystalicznych PVD osadzonych na stalowym podłożu w warunkach lokalnych impulsowych obciążeń, na przykładzie obciążenia kawitacyjnego;
- Zaproponowanie parametru wytrzymałościowego systemu nanokrystaliczna powłoka PVD – stalowe podłoże.

Zakres wykonanych prac obejmował:

- Studia literaturowe;
- Opracowanie modelu degradacji;
- Opracowanie parametru wytrzymałościowego powłok na obciążenia impulsowe;
- Opracowanie programu badań eksperymentalnych;
- Badania eksperymentalne;
- Opracowanie wyników badań;

- Weryfikację proponowanego modelu degradacji;
- Weryfikację proponowanego parametru wytrzymałościowego.

Metodyka postępowania, zmierzającego do uzasadnienia przyjętego modelu i weryfikacji opracowywanego parametru wytrzymałościowego polegała na przeprowadzeniu badań i dokonaniu analizy degradacji zaczynając od możliwie prostego układu powłoka - podłoże, dla którego łatwo jest zweryfikować te własności powłok, które mają zasadniczy wpływ na wytrzymałość badanego systemu. Przyjęto, że odpowiednim obiektem badawczym mogą być dobrze znane i stosowane powłoki TiN [9, 11, 13, 16, 27, 30, 34, 39, 47, 51, 63, 69, 92, 123, 206]. Fakt, że powłoki te są dokładnie przebadane potraktowano jako zaletę, ponieważ ułatwia on przeprowadzenie poprawnej analizy mechanizmu ich niszczenia. Metoda osadzania, w tym parametry osadzania, tych powłok wpływają na naprężenia własne, ilości defektów wewnętrznych, które odzwierciedlają się w zmianie własności mechanicznych uzyskiwanych powłok. Metoda ARC PVD dzięki zastosowaniu różnych parametrów osadzania umożliwia uzyskiwanie powłok o takim samym składzie chemicznym, ale zróżnicowanej gamie własności mechanicznych (twardość, moduł sprężystości, adhezja) i strukturalnych (wielkość ziaren, ilość defektów struktury).

Niszczenie powłok w systemach powłoka - podłoże zależne jest od podłoża. Przy wyborze materiału podłoża kierowano się ideą zdobycia jak największej ilości informacji o mechanizmie odkształcenia i niszczenia powłok. Powłoki PVD, które są powłokami twardymi, dobrze współpracują z podłożami twardymi, które nie ulegają łatwo odkształceniom. Podłoże, wraz ze spadkiem twardości, pod działaniem skupionego obciążenia udarowego ulega coraz mocniejszemu odkształceniu sprężysto-plastycznemu. Twarda powłoka osadzona na bardziej miękkim podłożu poddawana jest wzmożonemu procesowi odkształcenia i niszczenia. Przykładem stali, która jest stosunkowo miękka oraz jest stosowana na elementy narażone na niszczenie korozyjne i niszczenie kawitacyjne, jest stal austenityczna. Z tego względu przyjęto, że najbardziej odpowiednim materiałem na podstawowe podłoże układu nanokrystaliczna powłoka ARC PVD – stalowe podłoże będzie stal austenityczna X6CrNiTi 18-10. Przyjęto, że wybór stali austenitycznej jako podłoża bardziej miękkiego od twardych powłok ARC PVD, pozwoli osiągnąć pożądaną cel, jakim jest analiza mechanizmu odkształcenia i niszczenia twardych powłok.

W kolejnym etapie weryfikacji proponowanego modelu i parametru wytrzymałościowego sprawdzano wpływ grubości powłoki TiN. Powłoki TiN są powłokami jednofazowymi niezależnie od parametrów osadzania, zatem ten etap badań nie uwzględniał wpływu liczby różnych faz na własności wytrzymałościowe.

Powłoki wielofazowe są powłokami szeroko stosowanymi również w zastosowaniach praktycznych. Znajomość wpływu liczby faz na mechanizmy

odkształcenia i niszczenia wydaje się pożądany. Z tego względu w kolejnym kroku struktura badanych nanokrystalicznych powłok była bardziej złożona. Do badań wytypowane zostały nanokrystaliczne powłoki azotku chromu, które podobnie jak powłoki TiN są dokładnie przebadane [15, 25, 63, 80, 84, 101, 106, 138, 156, 157, 174, 185, 246]. W przeciwieństwie do powłok azotku tytanu, powłoki azotku chromu są często powłokami wielofazowymi. Z tego względu w niniejszej pracy powłoki azotku chromu oznaczono, jako powłoki Cr-N. W celu uzasadnienia przyjętego modelu i weryfikacji parametru wytrzymałościowego powłoki Cr-N wytwarzane były przy zróżnicowanych parametrach osadzania i zróżnicowanej grubości.

W kolejnym etapie weryfikacji proponowanego parametru badaniom odporności poddane zostały nanokrystaliczne powłoki TiN osadzone na zróżnicowanym pod względem twardości podłożu. Weryfikację tymi systemami uznano za kluczową, ponieważ udział podłoża w procesie degradacji całego systemu jest tak samo istotny jak udział powłok, a we wcześniejszych etapach skupiono się jedynie na wpływie właściwości powłok na proces odkształcania i niszczenia.

Dodatkowo zbadane zostały systemy składające się z wielowarstwowych nanokrystalicznych powłok Ti-TiN o zróżnicowanej liczbie warstw TiN i Ti osadzone na austenitycznym podłożu. Wszystkie badania przeprowadzone zostały na stanowisku kawitacyjnym ze szczelinowym wzbudnikiem kawitacji. Stanowisko badawcze zapewnia powtarzalne rozkłady obciążeń oraz porównywalne wyniki badań erozyjnych (błąd 10%). Niszczenie kawitacyjne polega na lokalnych impulsowych obciążeniach materiału w wyniku implozji pęcherzyków kawitacyjnych (opis zjawiska kawitacji znajduje się w dalszej części pracy). Generowane ciśnienia mogą dochodzić do kilku GPa. Czas działania pojedynczego obciążenia mieści się w przedziale od kilkudziesięciu nanosekund do kilku mikrosekund, a obszar jego oddziaływania jest rzędu od kilku do kilkudziesięciu μm^2 .

Mimo, że badania dotyczą jedynie degradacji powłok na stanowisku kawitacyjnym, to założono, że uzyskane wyniki oraz prezentowany model degradacji może odzwierciedlać zależności właściwe dla procesów niszczenia systemów powłok o strukturze włókien wytwarzana metodą ARC PVD – stalowe podłoża, zachodzących przy skumulowanych obciążeniach dynamicznych, a przeprowadzona analiza ma charakter uniwersalny.

2. Materiały nanokrystaliczne

Jak wspomniano we wprowadzeniu, nanomateriały zawdzięczają swoje wyjątkowe właściwości bardzo małej wielkości ziaren. Liczne badania [1, 6, 33, 37, 38, 41, 43, 45, 46, 48, 50, 52, 53, 56, 59, 71-73, 86, 91, 92-96, 120, 124-126] wykazały, że mechanizmy odkształcenia nanomateriałów różnią się od mechanizmów odkształcenia materiałów mikrokryystalicznych. W przeglądowej pracy [W8] przedstawione zostały modele budowy oraz mechanizmy odkształcenia występujące w nanomateriałach. W niniejszej części pracy przedstawiono w szerszym zakresie niż w pracy [W8] budowę, mechanizmy odkształcania materiałów nanostrukturalnych, a ponadto właściwości nanokrystalicznych powłok TiN i Cr-N, które były przedmiotem badań.

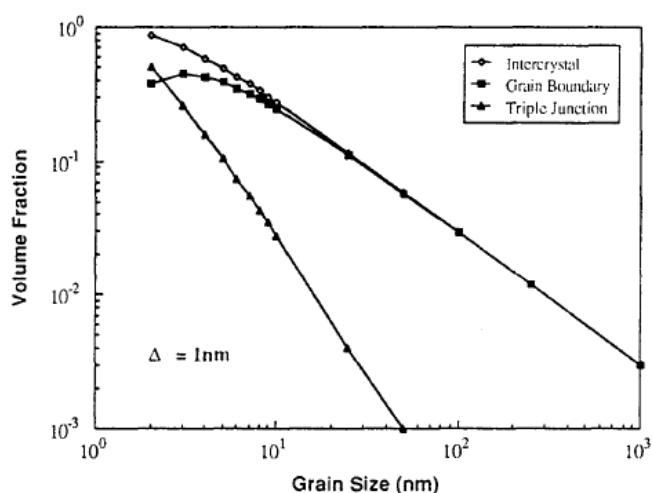
2.1. Budowa materiałów nanokrystalicznych

Struktura materiałów ma dominujący wpływ na zachodzące w nich mechanizmy odkształcenia. Z tego względu badaniom struktury nanomateriałów, w szczególności badaniom budowy granic ziaren poświęcono bardzo dużo uwagi. Badania przeprowadzone przy użyciu transmisyjnego mikroskopu elektronowego wysokiej rozdzielności HRTEM [93, 120, 177, 184, 241] wykazały, że nanomateriały zbudowane są z małych ziaren (krystalitów) o zróżnicowanej orientacji krystalograficznej, oddzielonych od siebie szeroko-kątowymi granicami. W obszarze granic ziaren, w szczególności w miejscach styku trzech ziaren (ang. „triple junction”) obserwowane były pustki o wielkości nanometrycznej.

Badania HRTEM wykazały obecność defektów struktury krystalograficznej w jednych ziarnach, tj. pojedynczych dyslokacji, bliźniaków, błędów ułożenia oraz pętli dyslokacyjnych, natomiast w innych ziarnach obserwowano idealną strukturę krystaliczną [93, 149, 239]. Badania rentgenowskie i spektroskopia Mössbauera [241] wykazały zmianę parametru sieciowego a w nanomateriałach o strukturze regularnej ściennie oraz przestrzennie centrowanej, a także parametrów a i c w komórkach sieci tetragonalnej ściennie oraz przestrzennie centrowanej w porównaniu do ich konwencjonalnych odpowiedników. Parametr a był nieznacznie większy, natomiast parametr c – mniejszy. W konsekwencji zmian parametrów sieciowych, objętość komórki krystalicznej uległa wzrostowi. Wzrost parametru a sieci regularnej ściennie oraz przestrzennie centrowanej materiału nanostrukturalnego w stosunku do mikrostrukturalnego odpowiednika uzyskano również w pracach [41, 213, 279].

Palumbo i in. [204] zwrócili uwagę, że nanomateriały o ziarnach mniejszych niż 10 nm posiadają odmienne własności od ich odpowiedników o większych ziarnach. Te odmienne właściwości przypisali znacznej (20-50%) ilości atomów znajdujących się w

obszarze międzykrystalicznym. Wykazali, że wraz ze spadkiem wielkości ziarna ilość przestrzeni międzykrystalicznej wzrasta wykładniczo (rys. 2.1). Z tego względu szczególną uwagę w badaniach mikroskopem HRTEM poświęcono poznaniu budowy granic ziaren. Jedne badania wykazały, że granice ziaren posiadają niską gęstość atomową oraz mocno nieuporządkowaną lub amorficzną strukturę [189, 240], natomiast inne wykazały bardzo dobre uporządkowanie sieci krystalicznej wewnątrz ziaren aż do styku ziaren [149].



Rys. 2.1. Udział objętościowy granic ziaren i miejsc potrójnych w nanokrystalicznym materiale w funkcji wielkości ziarna według [204]

Przewagę granic szeroko-kątowych w materiałach nanokrystalicznych wykazano w badaniach Noskovy [191], Suryanarayana i Kocha [240] oraz Nieha i Wanga [187]. Ponadto badania te wykazały, że wariancja w rozkładzie szerokości granic jest mniejsza. Przeprowadzone badania wykazały, że granice ziaren w nanomateriałach są mniej więcej tej samej szerokości. Przyjmuje się, że szerokość granic w nanokrystalicznych materiałach wynosi około $3b \approx 1$ nm [177, 288], chociaż można też się spotkać z szerokością granic mieszczącą się w przedziale 1 - 2 nm [93].

Obszary styku trzech ziaren, tzw. „triple junction”, odgrywają ważną rolę w procesach odkształcania nanomateriałów ze względu na wyraźnie mniejszą gęstość atomową w porównaniu z granicami ziaren oraz wzrost ich udziału w strukturze materiału wraz ze spadkiem wielkości ziarna [35, 36, 93, 120, 180, 184, 200, 240, 283, 285-288]. Dla ziaren mniejszych niż 10 nm, udział objętościowy miejsc potrójnych „triple junction” rośnie znacznie szybciej niż udział granic ziaren (rys. 2.1). Ponieważ w materiałach nanokrystalicznych o ziarnach większych niż 10 nm, udział miejsc

potrójnych jest niż mniejszy 10% udziału objętościowego, zatem nanokrystaliczne materiały są najczęściej traktowane jako materiały nanokompozytowe składające się z dwóch faz: fazy wewnętrznej ziarna i fazy granicy ziarna, która jest traktowana jako faza amorficzna o niskiej gęstości atomowej [35, 36, 93, 136, 153, 167, 176, 177, 180, 186, 191, 218, 285-288]. Wang i in. [262] oraz Kim i Bush [135] zaproponowali zastosowanie modelu czterofazowego budowy nanokrystalicznych materiałów, uwzględniającego również miejsca styku czterech ziaren, a miejsca potrójne zamienili na granice łączące ze sobą trzy ziarna, określając je, jako „triple line”.

2.2. Mechanizmy odkształcania materiałów nanokrystalicznych

Specyficzne własności nanomateriałów wynikają głównie z dużej powierzchni granic ziaren oraz z faktu, iż szerokość granic jest tego samego rzędu wielkości, co rozmiar samych ziaren. W konwencjonalnych materiałach mikrostrukturalnych udział granic ziaren w strukturze materiału jest niewielki. Zagadnienia dotyczące relacji między wielkością ziaren materiału, a co się z tym wiąże ilości granic ziaren, i jego własnościami były przedmiotem wielu badań [88, 98, 110, 208, 260, 273]. Wyniki tych badań były punktem wyjścia rozważań nad mechanizmami odkształcania materiałów nanostrukturalnych. Niektóre spośród nich ważne dla zachowani logiki wywodu przyjętego w niniejszej pracy, zostały poniżej zaprezentowane.

Badania materiałów mikrostrukturalnych wykazały, że granice ziaren są strefą, w której występuje atomowe niedopasowanie struktury krystalicznej sąsiadujących ziaren. Niedopasowanie sieci stykających się ziaren powoduje powstanie naprężeń sprężystych, które sprzyjają segregacji atomów domieszek w granicach ziaren lub zanikowi wakansów. Pojawienie się granic ziaren na drodze przemieszczania się dyslokacji jest dla nich przeszkodą, wskutek, czego dochodzi do spiętrzenia dyslokacji. Wynikowa wysoka koncentracja naprężeń na granicach ziaren prowadzi do obrotu ziaren, w wyniku czego inicjowane są w tych miejscach mikroszczeliny [140]. Pod wpływem naprężeń zewnętrznych, szczególnie naprężeń stycznych, dochodzi do uruchomienia granic ziaren, w szczególności granic małego kąta [267, 268]. Granice ziaren przemieszczają się w kierunku obszarów o dużej gęstości dyslokacji (obszarów o dużej skumulowanej energii). W przypadku granic dużego kąta, tempo przemieszczania jest znacząco mniejsze. Jest to związane z faktem, iż granice szeroko kątowe posiadają zdolność absorbowania dużej ilości dyslokacji. Jak wynika z badań Grabskiego [88] granice ziaren mogą być również miejscem generowania dyslokacji. Najbardziej efektywnym miejscem generowania dyslokacji były w badaniach Grabskiego miejsca styku trzech ziaren.

W 1951 roku E.O. Hall [98], a następnie w 1953 r. N.J. Petch [208] wykazali, że wielkość ziaren, a przez to ilość granic ziaren w materiale, wpływa na zdolność

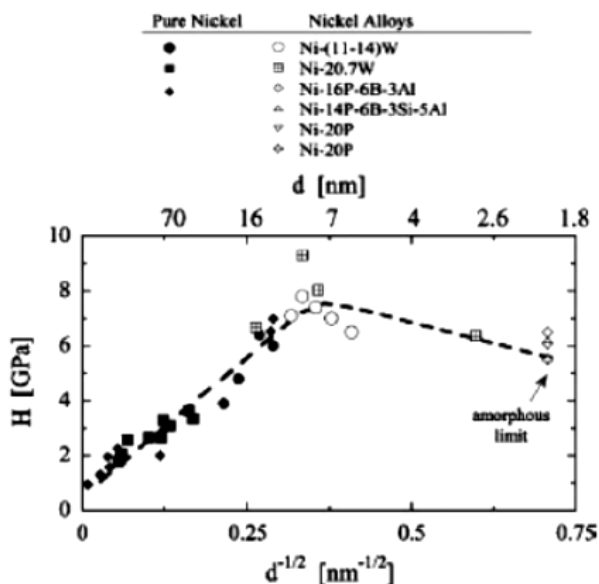
materiału do umocnienia. W uzasadnieniu tej zależności Hall i Petch wykorzystali teorię dyslokacji, według której podstawowym mechanizmem odkształcenia materiałów mikrostrukturalnych jest ruch dyslokacji oraz spiętrzenie dyslokacji na granicach ziaren, które prowadzi do umocnienia. Wraz ze zmniejszającym się ziarnem zmniejsza się swobodny ruch dyslokacji, wzrasta ilość granic, które są barierą dla ruchu dyslokacji. Zatem konsekwencją spadku wielkości ziaren jest zmniejszenie obszaru swobodnego ruchu dyslokacji oraz zwiększenie ilości miejsc spiętrzenia dyslokacji w materiale. Ilościowe ujęcie wpływu wielkości ziaren na umocnienie materiału przedstawili za pomocą równania:

$$\sigma_y = \sigma_0 + k \cdot d^{-1/2} \quad (2.1)$$

gdzie k – stała będąca miarą skłonności dyslokacji do spiętrzenia.

Dziś zależność ta znana jest pod nazwą prawa lub równania Halla-Petcha.

Chokshi i in. [46], jako pierwsi zauważyli, że zależność (2.1) nie stosuje się do nanostrukturalnych materiałów o ziarnach mniejszych od pewnej wielkości krytycznej, d_c , która, według nich, wynosi około 30 nm. Początkowo, w zakresie od około 100 nm do wielkości krytycznej odnotowuje się wzrost wytrzymałości względnie twardości nanostrukturalnego materiału wraz ze spadkiem wielkości ziarna. Oznacza to, że dla krytycznej wielkości ziaren, d_c , nanokrystaliczne materiały osiągają maksymalną twardość. Dalszy spadek wielkości ziarna poniżej wartości krytycznej powoduje nie wzrost twardości, jak w przypadku klasycznych materiałów, lecz spadek twardości, (wytrzymałości) (rys. 2.2).



Rys. 2.2. Zależność twardości niklu i stopów niklu od wielkości ziaren [177]

Spadek twardości nanomateriałów o ziarnach mniejszych od d_c początkowo wiązano z niedoskonałościami struktury tj. dużą liczbą nanoporów i nanopęknięć, powstających w procesie wytwarzania nanomateriałów, [167, 177, 240, 279]. Mimo poprawy jakości wytwarzanych nanomateriałów, nadal odnotowywano spadek twardości nanomateriałów dla ziaren mniejszych od wielkości krytycznej. Zaobserwowany efekt nazwano „odwrotną” lub „przeciwną” zależnością Halla - Petcha, ponieważ stała k ze wzoru Halla - Petcha (2.1) przyjmuje w tym przypadku wartość ujemną.

Odmienne zachowanie się nanomateriałów jest, według [46], związane ze znacznym udziałem granic ziaren i miejsc potrójnych w ich strukturze, powodującym uruchamianie odmiennych mechanizmów odkształcania. Dalsze prace badawcze, dotyczące tego zagadnienia obejmowały obserwacje odkształcania nanomateriałów na mikroskopie HRTEM, symulacje dynamiki molekularnej, a także proponowane były różne modele wykorzystujące różnorodne mechanizmy odkształcania [37-38, 73, 90-91, 133, 134, 137, 149, 154, 180, 187, 191, 218, 241, 254-256, 262, 285-287].

Chokshi [46] uważał, że ruch dyslokacji jest niemożliwy dla ziaren $d < d_c$. Jako mechanizm odkształcania nanomateriałów zaproponował mechanizm Coble'a uzasadniając to tym, że odkształcenie przebiega głównie poprzez ruch wakansów wzdłuż granic ziaren. Możliwość zaistnienia mechanizmu Coble'a została podważona przez Nieha i Wadswortha [186], którzy zauważyli, że mechanizm Coble'a jest proporcjonalny do trzeciej potęgi rozmiaru ziarna, natomiast dane eksperymentalne przedstawione przez Chokshiego [46] nie wskazują na taką prawidłowość (w przypadku ziaren mniejszych niż 10 nm twardość nanostrukturalnych Cu i Pd zmniejszała się proporcjonalnie do d^2 dla obu materiałów). Do wytłumaczenia „odwrotnej” zależności Halla-Petcha Nieh i Wadsworth [186] wykorzystali mechanizm spiętrzenia dyslokacji. Obydwie wspomniane propozycje mechanizmów odkształcania nanomateriałów zostały podjęte przez innych badaczy.

Obecnie uważa się, że odkształcenie w materiałach nanostrukturalnych może być aktywowane przez następujące mechanizmy [177, 247, W8]:

- mechanizm dyslokacyjny [71, 73, 149, 167, 186, 187, 190, 279],
- mechanizm dyfuzji obejmujący mechanizm Nabarro – Herringa i mechanizm Coble'a [45, 46, 71, 86, 162, 167],
- poślizg wzdłuż granic ziaren [34, 36, 52, 95, 120, 123, 136, 149, 243, 254, 255, 285, 286],
- obrót ziaren [36, 59, 94, 120, 133, 149, 191, 198, 199],
- mechanicznego bliźniakowania [19, 36, 43, 91, 149, 228, 272],
- odkształcenia poprzez pasma ścinania [36, 52, 125].

Powyższe mechanizmy zostaną zaprezentowane w dalszej części pracy.

Można spotkać się z poglądem [36, 37, 45, 162], że materiały nanostrukturalne są odkształcane według kilku, jednocześnie aktywowanych mechanizmów. Markmann i in. [162] wykazali, że to, jakie mechanizmy zostaną uaktywnione podczas odkształcania nanomateriałów zależy od szybkości odkształcania. W przypadku odkształcania z mniejszymi szybkościami dominującym mechanizmem jest pełzanie dyfuzyjne, a w przypadku większych szybkości odkształceń – mechanizm dyslokacyjny wraz z poślizgiem wzdłuż granic ziaren i obrotem ziaren względem siebie [162].

2.2.1. Mechanizm dyslokacyjny

Jak już wspomniano, dominującym mechanizmem odkształcania materiałów konwencjonalnych jest mechanizm dyslokacyjny. W przypadku nanomateriałów nie istnieje jednoznaczny pogląd odnośnie dominacji mechanizmu dyslokacyjnego w procesie odkształcania, chociaż badania doświadczalne [91, 120, 149] potwierdziły aktywność dyslokacji podczas odkształcania nanomateriałów. Propozycja modelu dyslokacyjnego zaproponowana przez Nieha i Wadswortha [186] i rozszerzona o inne mechanizmy deformacji jest najbardziej przekonująca. Warto z tego względu przyjrzeć się dokładniej temu modelowi.

Według Nieha i Wadswortha [186] w każdym materiale istnieją dyslokacje, które zostają uruchamiane pod wpływem naprężeń zewnętrznych. W swoich założeniach przyjęli, że dyslokacje w materiałach rozwijają się ze źródeł Franka – Reada, a granice ziaren pełnią rolę absorbenta dyslokacji. Nie został uwzględniony fakt, iż źródłem dyslokacji w materiałach polikrystalicznych są również granice ziaren, w szczególności miejsca potrójne [88, 254]. Ponieważ ilość dyslokacji w ziarnie jest uzależniona od jego wielkości, zatem wraz ze zmniejszającą się wielkością ziarna zmniejsza się ilość istniejących tam dyslokacji. Uwzględniając siły występujące między dyslokacjami Nieh i Wadsworth [186] wyznaczyli minimalną odległość między dyslokacjami w spiętrzeniu, l_c . Wykazali, że jeżeli wielkość ziarna d jest mniejsza niż minimalna odległość między dwoma dyslokacjami, l_c , wówczas w ziarnie nie mogą zaistnieć dwie dyslokacje. Zatem, w ziarnach o wymiarze charakterystycznym $d < l_c = d_c$ nie może dochodzić do spiętrzenia dyslokacji na granicy ziarna z powodu braku dwóch dyslokacji. Zatem, spadek twardości nanomateriałów o ziarnach poniżej d_c jest spowodowany brakiem możliwości powstania w ziarnie dwóch mobilnych dyslokacji, a tym samym brakiem spiętrzenia dyslokacji na granicach ziaren. Ponadto w swoich założeniach przyjęli, że granice ziaren posiadają amorficzną budowę oraz pełnią rolę absorbenta dyslokacji. Ze względu na mniejszą gęstość atomową wytrzymałość granic ziaren jest mniejsza niż wytrzymałość ziaren, co oznacza, że wraz ze spadkiem wielkości ziaren wzrasta udział fazy mniej wytrzymałej. Zakładając, że wytrzymałość

całego materiału jest sumą ważoną wytrzymałości ziaren i granic, ustalono [185], że spadkowi wielkości ziarna poniżej wartości krytycznej, kiedy udział granic ziaren jest na poziomie około 40% [204], towarzyszy spadek wytrzymałości i twardości nanostrukturalnego materiału. Rolę granic ziaren, jako absorbenta dyslokacji w materiałach nanostrukturalnych potwierdzają badania Ichikawy i współpracowników [120], w których zaobserwowano zanik dyslokacji i bliźniaków w ziarnach, a także zanik subnanokrystalicznych ziaren pod wpływem naprężeń zewnętrznych.

Badania doświadczalne przeprowadzone przez Kumara i in. [149] oraz Youssefa i in. [278] potwierdziły aktywność dyslokacji podczas odkształcania nanomateriałów. Badania rozciągania stopu Al-5%Mg o wielkości ziaren $d =$ około 26 nm wytworzonego techniką mechanicznej syntezy [276] wykazały, że stop ten, charakteryzujący się brakiem defektów wewnętrznych w postaci nanopustek lub nanopęknięć, w warunkach rozciągania uległ 8.5% odkształceniu plastycznemu oraz umocnieniu odkształceniowemu, które powstało na skutek aktywności dyslokacji w trakcie procesu odkształcania. Także w pracy [149], obserwacje HRTEM potwierdziły uaktywnienie dyslokacji w nanostrukturalnych materiałach podczas odkształcania.

Gutkin i Ovid'ko [93], analizując wiele prac badawczych potwierdzili obecność defektów sieci krystalicznej w nanomateriałach, tj. defektów punktowych, dyslokacji, pętli dyslokacyjnych, bliźniaków zgromadzonych się w głównie obszarze granic ziaren. Wykazali, że ruch defektów punktowych i dyslokacji w nanomateriałach pod wpływem oddziaływań zewnętrznych jest możliwy. Zauważyli, że liczba defektów gwałtownie maleje wraz ze spadkiem wielkości ziarna. Zatem, tak jak Nieh i Wadsworth [186], również Gutkin i Ovid'ko [93] uważają, że istnieje krytyczna wielkość ziaren d_c , poniżej której defekty w ziarnie nie występują oraz, że wytrzymałość całego materiału jest sumą ważoną wytrzymałości ziaren i granic ziaren. Wzrost udziału granic ziaren, które posiadają mniejszą gęstość atomową niż same ziarna oraz amorficzną budowę, przyczynia się do osłabienia nanomateriału. Spadek wytrzymałości jest odnotowany w nanomateriałach o ziarnach mniejszych od wielkości krytycznej, kiedy nie występuje zjawisko spiętrzenia dyslokacji na granicach ziaren.

Podobne podejście jest prezentowane przez Hahna i Padmanabhana [96]. Uważają oni, że odkształcenie materiału jest możliwe dopiero wtedy, gdy uaktywnione zostaną źródła Francka – Reada, które wygenerują mobilną dyslokację. Ponieważ naprężenie konieczne do uaktywnienia źródeł Francka – Reada jest odwrotnie proporcjonalne do odległości punktów trwałego zakotwiczenia, zatem wraz ze spadkiem rozmiaru ziarna wzrasta wartość tego naprężenia. Naprężenie konieczne do uaktywnienia źródeł Francka – Reada wzrasta 1000-krotnie, gdy rozmiar ziarna spada do 10 nm [96]. Zatem, wraz ze spadkiem wielkości ziaren zmniejszają się możliwości ruchu dyslokacji w ziarnach aż do momentu, kiedy ruch ten jest całkowicie niemożliwy.

W przeciwieństwie do wcześniejszych propozycji [96, 186] symulacje komputerowe w zakresie dynamiki molekularnej [251, 254, 255] oraz badania doświadczalne [43, 227] wykazały, że granice ziaren są źródłem dyslokacji w nanomateriałach. Badania te wykazały, że wygenerowane dyslokacje są mobilne, a po przejściu przez całe ziarno są absorbowane przez kolejną granicę. Fakt ten może być przyczyną niezgodności wyników modelowych obliczeń wytrzymałości, względnie twardości z wynikami pomiaru dla ziaren bliskich wielkości krytycznej.

2.2.2. Mechanizm dyfuzyjny

W swojej pracy z 1989 Chokshi [46] zaproponował dominację mechanizmu Coble'a w procesie odkształcania nanomateriałów jako wyjaśnienie „odwrotnej” zależności Halla–Petcha zaobserwowanej w materiałach nanokrystalicznych o rozmiarze ziarna mniejszym od wartości krytycznej. Również Wang i in. [262] doszli do podobnego przekonania po zaobserwowaniu odkształcenia plastycznego w nanokrystalicznym TiO_2 i braku tego rodzaju odkształcenia w amorficznym TiO_2 . W uzasadnieniu swojego poglądu powołali się na badania wykazujące zwiększoną dyfuzję w nanomateriałach w porównaniu z materiałami mikrostrukturalnymi [262]. Przy założeniu, że odkształcenie plastyczne jest rodzajem transportu masy, które może być realizowane poprzez ruch wakansów lub dyslokacji, doszli do przekonania, że w nanomateriałach istnieją pewne „skrótów”, wzdłuż których atomy mogą dyfundować szybciej niż wzdłuż granic ziaren. Według [262], takimi skrótami są miejsca potrójne. Ze względu na odmienną od granic ziaren budowę strukturalną, procesy dyfuzji wzdłuż miejsc potrójnych są niezależne od dyfuzji wzdłuż granic ziaren i dyfuzji w ziarnach. Zatem, odkształcenie nanomateriałów jest zależne od dyfuzji w ziarnie, wzdłuż granic ziaren oraz wzdłuż miejsc potrójnych, a całkowita szybkość odkształcania nanomateriałów jest sumą szybkości odkształcania na skutek dyfuzji w sieci krystalicznej (lattice diffusion), $\dot{\epsilon}_l$, dyfuzji wzdłuż granic ziaren (grain boundary), $\dot{\epsilon}_{gb}$, i dyfuzji wzdłuż miejsc potrójnych „triple lines”, $\dot{\epsilon}_{tl}$, [262]:

$$\dot{\epsilon} = \dot{\epsilon}_l + \dot{\epsilon}_{gb} + \dot{\epsilon}_{tl} \quad (2.2)$$

$$\dot{\epsilon} = \frac{\Omega \sigma}{kT} \left[K_l D_l + K_{gb} D_{gb} \frac{\delta}{d} + K_{tl} D_{tl} \left(\frac{\delta}{d} \right)^2 \right] \frac{1}{d^2} \quad (2.3)$$

Gdzie k – stała Boltzmanna, K – współczynnik zależny od geometrii.

Ze wzoru (2.3) wynika, że wraz ze spadkiem wielkości ziarna coraz większy udział w odkształceniu odgrywa dyfuzja w miejscach potrójnych i wzdłuż granic ziaren. Oznacza to, że w przypadku dużych ziaren odkształcenie jest powodowane przez dyfuzję w sieci krystalicznej, tzn. wewnątrz ziaren, natomiast dla pewnej krytycznej wielkości ziarna odkształcenie będzie wywoływane głównie przez dyfuzję

wzdłuż granic ziaren i miejsc potrójnych. Odształcenie spowodowane przez dyfuzję wzdłuż miejsc potrójnych „triple lines” wykazuje silniejszą zależność od wielkości ziaren niż odształcenie powodowane przez inne mechanizmy.

Chokshi w swojej pracy z 1996 roku [45] rozwinął ideę mechanizmów pełzania, jako mechanizmów dominujących w procesie odształcania nanomateriałów. Podobnie do [262] przyjął, że odształcenie materiału następuje w wyniku dyfuzji wakansów, zatem szybkość odształcenia sieci krystalicznej (Nabarro – Herringa) jest odwrotnie proporcjonalna do kwadratu wielkości ziarna ($1/d^2$), szybkość odształcania wzdłuż granic ziaren (Coble’a) jest odwrotnie proporcjonalna do sześcianu wielkości ziarna ($1/d^3$), a szybkość odształcania wzdłuż miejsc potrójnych - odwrotnie proporcjonalna do rozmiaru ziarna podniesionego do potęgi czwartej ($1/d^4$). Zatem wraz ze zmniejszeniem się wielkości ziaren poniżej wielkości krytycznej – szybkość odształcania wzrasta, przy założeniu braku mechanizmu spiętrzenia dyslokacji na granicach ziaren.

Według [167] w nanomateriałach zachodzi jednocześnie kilka mechanizmów odształcania, a jedynie wielkość ziarna sprawia, który mechanizm dominuje. Teoria spiętrzenia dyslokacji jest dominująca dla ziaren o rozmiarze $d > d_c$. natomiast w przypadku ziaren mniejszych od d_c mechanizm dyfuzji Coble’a odgrywa główną rolę w odształceniu. W przypadku sub-nanokrystalicznych ziaren dyslokacje rzadko występują, a jeśli już występują, to są zlokalizowane głównie w obszarze granic, które są miejscami ich anihilacji pod wpływem naprężeń zewnętrznych [167]. Masumura i in. [167] wykazali, że wielkość naprężenia, która wywoła odształcenie zgodne z mechanizmem Coble’a jest zależnością dwuczłonową. Pierwszy człon reprezentuje wartość progową zaistnienia mechanizmu Coble’a i jest odwrotnie proporcjonalny do wielkości ziarna, natomiast drugi człon odzwierciedla zależność odształcenia od naprężenia zaproponowaną przez Coble’a [49].

Modele [45, 46, 167, 262] były efektem rozważań teoretycznych. Ważnym przełomem w uwzględnianiu mechanizmu Coble’a jako mechanizmu realnie występującego podczas deformacji nanokrystalicznych materiałów były badania szybkości pełzania przeprowadzone przez Caia i in. [33].

Cai i in. [33] wykazali, że szybkość pełzania nanokrystalicznej miedzi jest proporcjonalna do zastosowanego naprężenia. Zmierzona energia aktywacji (0,72 eV) okazała się dużo mniejsza od energii aktywacji dyfuzji sieci krystalicznej (2,0 eV), czy energii aktywacji dyfuzji granic ziaren (1,08 eV) w mikrostrukturalnej miedzi, natomiast okazała się zbliżona do wartości dyfuzji granic ziaren w nanokrystalicznej miedzi (0,69 eV). Ponadto, obliczona wartość szybkości pełzania ze wzoru Coble’a [50] okazała się być bardzo zbliżona do wartości pomierzonej. Cai i in. [33] stwierdzili, że szybkość dyfuzji wzdłuż granic ziaren jest ograniczona przez emisję i absorpcję wakansów lub atomów w granicach ziaren. Emisja i absorpcja wakansów

wymaga dostarczenia energii, co dowodzi istnienia wartości progowej naprężenia. Granice o niskiej energii poniżej wartości progowej nie są w stanie ani emitować, ani pochłaniać wakansów (atomów). Jedynie granice o energii większej od wartości progowej podlegają mechanizmowi Coble'a.

Kim i in. [137] oraz Mercier i in. [176] rozwinęli niezależnie powyższe modele odkształcenia nanomateriałów o lepko-plastyczny model budowy krystalitów, gdzie możliwy jest mechanizm wspinania dyslokacji, oraz zaproponowali nowy model fazy granic ziaren, w którym granice są fazą lepko-pseudosprężystą. Przyjęli, że całkowite odkształcenie jest sumą odkształcenia sprężystego i plastycznego, przy czym składowa sprężysta jest pochodną prawa Hooke'a, natomiast teoria Pradtla - Reussa została wykorzystana do wyznaczenia składowej odkształcenia plastycznego. Wykazali, że odkształcenie plastyczne krystalitów jest realizowane przez przebiegające równoległe mechanizmy wspinania dyslokacji i kontrolowanej dyfuzji. Mechanizm wspinania dyslokacji wyrażono, jako funkcję gęstości dyslokacji w krystalicie, która uwzględnia efekt umacniania materiału w wyniku wzrostu gęstości dyslokacji. Mechanizm dyfuzji rozdzielono na mechanizm dyfuzji w sieci krystalicznej, w którym wakanse mogą dyfundować przez krystalit (mechanizm Nabarro - Herringa) oraz mechanizm dyfuzji granic, w którym wakansy dyfundują wzdłuż granic ziaren (mechanizm Coble'a), czyli:

$$\dot{\epsilon}^p = \dot{\epsilon}_{c,u}^p + \dot{\epsilon}_{c,l}^p + \dot{\epsilon}_{c,b}^p, \quad (2.4)$$

gdzie indeks **c** odnosi się do fazy krystalitów (**cr**ystalline), indeksy **u**, **l** i **b** odpowiednio do mechanizmu odkształcania dyslokacyjnego (**u**nited disloaction), dyfuzji sieci krystalicznej (**l**attice difusion) oraz dyfuzji granic ziaren (**g**rain **b**oundary diffusion).

Szybkości odkształcania właściwe dla poszczególnych mechanizmów wynoszą odpowiednio [137]:

$$\dot{\epsilon}_{c,u}^p = \dot{\epsilon}_*(\sigma/\sigma_0)^m Z^{-m/2}, \quad (2.5)$$

$$\dot{\epsilon}_{c,l}^p = 14 \frac{\Omega \sigma D_{ld}^{sd}}{kT d^2} = 14 \frac{\Omega \sigma D_{ld,0}^{sd}}{kT d^2} \exp\left(-\frac{Q_{ld}}{kT}\right) \quad (2.6)$$

$$\dot{\epsilon}_{c,b}^p = 14 \frac{\Omega \sigma w D_{bd}^{sd}}{kT d^3} = 14 \frac{\Omega \sigma w D_{bd,0}^{sd}}{kT d^3} \exp\left(-\frac{Q_{bd}}{kT}\right) \quad (2.7)$$

gdzie k – stała Boltzmanna.

Przeprowadzając badania odkształceń nanokrystalicznej miedzi, Kim i in. [137] zauważyli, że mechanizm dyfuzyjny dominuje w procesie odkształcania nanomateriałów w temperaturze pokojowej oraz, że w niskich temperaturach udział granic ziaren w procesie odkształcania ma bardzo duży wpływ na całkowitą szybkość odkształcania nanomateriału. W oparciu o przyjęte założenia, podobnie jak w [262], wykazali, że faza granic ziaren posiada własności zbliżone do własności

odpowiadającego im materiału amorficznemu, a dyfuzyjny przepływ masy jest realizowany poprzez dyfuzyjny przepływ wakansów wzdłuż granic, który podlega pierwszemu prawu Ficka. Szybkość odkształcania granic ziaren w tym przypadku wynosi [137]:

$$\dot{\epsilon}_{bd} = D_{bd}^{sd} \frac{\Omega_b \sigma (2d-w)}{kT d^3} = D_{bd,0}^m \frac{\Omega_b \sigma (2d-w)}{kT d^3} \exp\left(-\frac{Q_{bd}^f + Q_{bd}^m}{kT}\right) \quad (2.8)$$

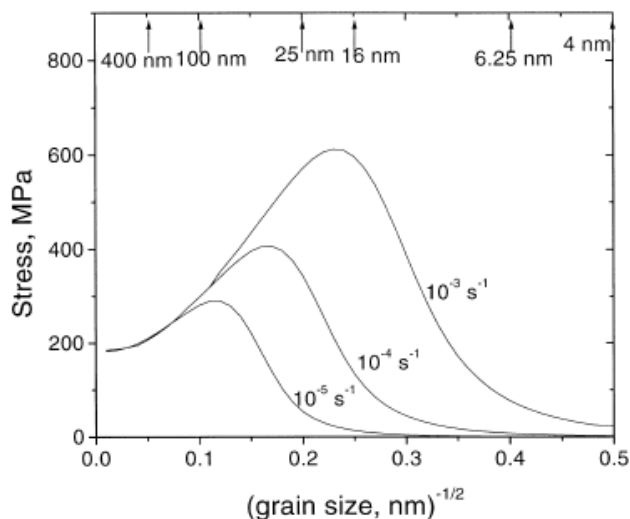
gdzie k – stała Boltzmanna, w - grubość granicy ziarna.

W przypadku, gdy wielkość ziaren jest znacząco większa niż ich grubość, równanie na szybkość odkształcania granic ziaren redukuje się do postaci [137]:

$$\dot{\epsilon}_{bd} = 2 \frac{\Omega_b \sigma D_{bd}^{sd}}{kT d^2} \quad (2.9)$$

W powyższym modelu granice ziaren są „tunelami” dla przepływu plastycznego dwóch faz: fazy krystalicznej i fazy granic ziaren.

Omówiony powyżej model pozwala określić dominujący mechanizm odkształcania w zależności od szybkości odkształcania i wielkości ziaren. Według [137], dominującym mechanizmem odkształcania materiałów o ziarnach mniejszych od 10 nm jest dyfuzja granic, a materiałów o ziarnach wielkości 100 nm – mechanizm dyslokacyjny, a dokładnie mechanizm wspinania dyslokacji. Wielkość krytyczna ziarna jest ściśle związana z szybkością odkształcania, podobnie jak maksymalna wytrzymałość nanomateriałów (rys. 2.3). Wraz ze wzrostem szybkości odkształcania wzrasta wytrzymałość i maleje krytyczny rozmiar ziarna [137].



Rys. 2.3. Zależność wytrzymałość nanokrystalicznej miedzi od wielkości ziarna i szybkości odkształcania wyznaczona w modelu Kima i in.[137]

Wykorzystanie koncepcji równocześnie realizowanego mechanizmu dyslokacyjnego i dyfuzyjnego w procesie odkształcania nanomateriałów, przy założeniu posiadania przez granice ziaren struktury amorficznej, odkształcaniu się fazy granic lepko-sprężyste według modelu relaksacji Maxwella oraz posiadania stałej grubości granic ziaren wynoszącej około $3b$ pozwoliło wykazać [71], iż pełzanie Coble'a jest dominujące nad pełzaniem Nabarro-Herringa, szczególnie w niskich temperaturach oraz, że szybkość odkształcania jest liniowo zależna od naprężenia. Wykazano ponadto [71], że wielkość krytyczna ziarna, przy której zaczyna obowiązywać odwrotna zależność Halla-Petcha, jest zależna od własności termomechanicznych materiałów nanokrystalicznych.

2.2.3. Poślizg po granicach ziaren

Obserwacje rozwoju pęknięcia w nanokrystalicznym Au o $d = 10$ nm pod wpływem naprężeń zewnętrznych prowadzone z użyciem mikroskopu TEM wykazały, że rozwijało się ono wzdłuż granic ziaren a szybkość rozwoju pęknięcia była zbliżona do szybkości wzrostu nanopustek [133]. Na podstawie braku rejestracji aktywności dyslokacji w ziarnach, plastyczne pęknięcie przypisane zostało procesowi poślizgu po granicy ziarna oraz obrotowi ziaren w okolicy punktów potrójnych, tzw. „triple junctions”, który inicjował powstanie nanopustek.

Badając zmiany strukturalne odkształconego, nanokrystalicznego Ag i Ag-Fe Ichikawa i in. [120] nie zaobserwowali typowych zmian strukturalnych, tj. wydłużonych ziaren po odkształceniu, dyslokacji w ziarnach, umocnienia odkształceniowego oraz preferowanej orientacji. Na podstawie tych obserwacji wykluczyli mechanizm wspinania dyslokacji, jako mechanizm odkształcania materiału nanokrystalicznego. Przyjęli, że wzrost niektórych ziaren podczas odkształcania, któremu towarzyszył zanik ziaren mniejszych niż 20 nm oraz zanik nanopustek lub bliźniaków należy traktować, jako proces dyfuzyjny realizowany poprzez poślizg po granicy ziaren, obejmujący migrację granic ziaren.

Również na podstawie obserwacji procesu odkształcania nanokrystalicznego Ni Kumar i współpracownicy [149] uznali, że poślizg po granicach ziaren jest jednym z głównych mechanizmów powodujących powstanie pustek w miejscach potrójnych oraz nanopęknięć wzdłuż granic ziaren. Symulacje komputerowe dynamiki molekularnej [242, 254, 256] potwierdziły, że odkształcenie nanokrystalicznego Ni oraz SiC przebiega głównie w wyniku poślizgu po granicach ziaren.

Równoległe z badaniami doświadczalnymi opracowane zostały modele odkształcania nanomateriałów, w których mechanizm poślizgu wzdłuż granic ziaren był głównym mechanizmem odkształcania nanomateriałów o ziarnie mniejszym od wielkości krytycznej [59, 95, 126, 202]. We wspomnianych modelach deformacji

mechanizm dyslokacyjny zawsze był brany pod uwagę dla ziaren większych od wartości krytycznej, a pozostałe mechanizmy były uwzględniane jako mechanizmy towarzyszące dla ziaren większych od wartości krytycznej. W przypadku materiałów o ziarnach mniejszych od wartości krytycznej mechanizmy dyfuzyjne były mechanizmami dominującymi.

W modelu Hahna i in. [95] poślizg wzdłuż granic ziaren, który jest szybszy niż przemieszczenie na skutek dyfuzji, determinuje szybkość odkształcania nanomateriału. Poślizg wzdłuż granic ziaren jest realizowany dzięki ścinaniu wzdłuż granic – obszarów o mniejszej gęstości atomowej, a zatem wymagających mniejszych naprężeń. Wraz ze zmniejszaniem się ziaren, ruch ten jest coraz bardziej ułatwiony ze względu na coraz większy stosunek szerokości granic (obszarów o mniejszej gęstości atomowej) do wielkości ziaren (obszarów o dużej gęstości atomowej). Według [95], mechanizm ten nie wymaga aktywności dyslokacji, zatem może być realizowany w materiałach, w których brak jest mobilnych dyslokacji. Spadek wielkości ziaren poniżej wielkości krytycznej sprawia, że dyslokacje w ziarnach nie występują i poślizg wzdłuż granic ziaren jest mechanizmem dominującym w procesie odkształcania.

Model zaproponowany przez Hahna i in. [95] został rozwinięty przez Padmanabhana i Gleitera [202], w którym główne założenie dotyczące naprężeń ścinających, jako „siły” napędowej odkształcenia wzdłuż granic ziaren traktowanych jako nanopasm ścinania pozostało niezmiennie. Zauważają oni, że jedną z konsekwencji poślizgu po granicy ziaren jest stopniowy zanik ziaren niekorzystnie zorientowanych, tzn. takich, których kąt w miejscu potrójnym jest mniejszy od 120° . Inną konsekwencją jest obrót ziaren na skutek działania naprężeń ścinających oraz przesunięcie granic ziaren. Również obliczenia przeprowadzone przez Demkowicza i in. [59] wykazały, że naprężenia ścinające inicjują poślizg, przemieszczenie oraz obrót granic (rys. 2.4).

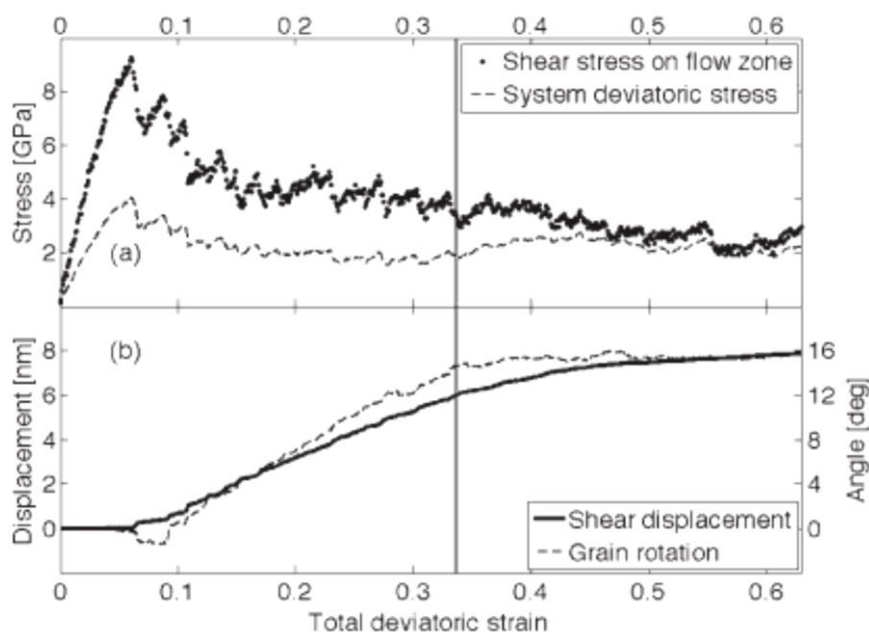
Przeprowadzone badania zarówno doświadczalne, jak i symulacyjne doprowadziły do ugruntowania poglądu, iż głównym mechanizmem odkształcania nanomateriałów, w szczególności nanomateriałów o włóknistej (kolumnowej) strukturze ziaren, jest właśnie poślizg po granicach ziaren.

2.2.4. Obrót ziaren

Badania [59, 133, 202] wykazały, że poślizgowi wzdłuż granic ziaren towarzyszy obrót ziaren. Ke i in. [133] stwierdzili, że odkształcenie czystego, nanokrystalicznego złota ($d = 10 \text{ nm}$) ma charakter plastyczny i przebiega poprzez poślizg po granicy ziaren i obrót ziaren w punktach potrójnych przy jednoczesnym braku aktywności defektów (dyslokacji) wewnątrz ziaren. Obrót dwóch ziaren względem siebie dochodził do 15° , a powyżej tej wartości inicjowane były nanopustki w punktach

potrójnych. Łączenie się nanopustek tworzyło pęknięcia wzdłuż granic ziaren. Również obliczenia deformacji nanokrystalicznego materiału pod wpływem naprężeń zewnętrznych [59] wykazały, że obrót ziaren może dochodzić do 16° przy jednoczesnym całkowitym przesunięciu ziaren względem siebie wynoszącym 8 nm (rys. 2. 4.).

Z kolei, badania doświadczalne nanokrystalicznej miedzi o wielkości ziarna $d = 30$ nm wykazały, że odkształcanie jest realizowane głównie przez obrót ziaren względem siebie [191]. Kąt obrotu wzrastał wraz ze wzrostem odkształcenia od $0,5^\circ$ do 30° , przy której to wartości obserwowano inicjację i rozwój pęknięcia.

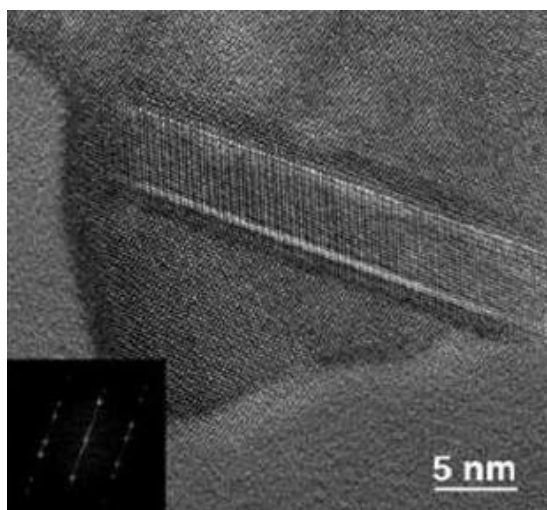


Rys. 2.4. Zależność a) wartości naprężenia ścinającego i b) przemieszczenia i obrotu ziaren od odkształcenia, według modelu Demkowicza i in. [59]

Kumar i in. [149] badając walcowany na zimno nanokrystaliczny pallad zaobserwowali pojedyncze pustki wielkości nanometrycznej w miejscach potrójnych. Wygenerowanie pustek podczas odkształcania przypisali obrotowi stykających się ziaren lub dyfuzyjnemu pełzaniu. Ovid'ko i Sheinerman [200] zaproponowali model wyjaśniający proces odkształcenia nanokrystalicznych materiałów wykorzystując obserwacje odkształcenia nanokrystalicznego niklu. Według nich [200] pęknięcia w nanomateriałach są inicjowane w miejscach potrójnych na skutek obrotu ziaren, któremu towarzyszy poślizg granic ziaren.

2.2.5. Mechaniczne bliźniakowanie

Bliźniaki odkształcenia, w postaci równoległych pasm jasnego i ciemnego kontrastu, zostały zaobserwowane w odkształconym plastycznie nanokrystalicznym Ni [149]. Powstanie bliźniaków odkształcenia w materiałach mikro-strukturalnych o strukturze Al jest możliwe tylko wówczas, gdy materiały te posiadają małą energię błędu ułożenia (EBU) i są odkształcane w niskich temperaturach lub przy dużych szybkościach. Zjawisko to nie występuje w materiałach posiadających wysoką energię błędu ułożenia np. Al lub Pd. Jednak zmniejszenie wielkości ziaren wspomnianych materiałów do rozmiaru nanometrycznego sprawiło, że odkształcenie aluminium i palladu rozwijało się poprzez mechaniczne bliźniakowanie [43, 228]. W nanokrystalicznym Al wytworzonym metodą PVD i odkształconym przez mikro-wgniecenie zaobserwowano w ziarnach, niedaleko miejsca wgniecenia płaskie defekty z dwoma równoległymi prostymi granicami, zidentyfikowanymi jako bliźniaki odkształcenia. Bliźniaki odkształcenia zostały rozpoznane poprzez lustrzaną symetrię między granicami bliźniaka a właściwym ziarnem (rys. 2.5). Bliźniaki obserwowane były tylko w ziarnach o wielkości nanometrycznej, natomiast w ziarnach o wielkości mikrometrycznej takich zmian nie odnotowano [43]. Również obserwacje palladu o ziarnach wielkości 15 nm odkształcanego z prędkością $0,30 \text{ s}^{-1}$ przez walcowanie [228] wykazały wzrost nanoziaren w trakcie procesu odkształcania, powstanie licznych bliźniaków odkształcenia oraz generowanie dyslokacji częściowych przez granice ziaren. W obu badaniach [43, 228] granice bliźniaków były równoległe do płaszczyzn $\{111\}$.



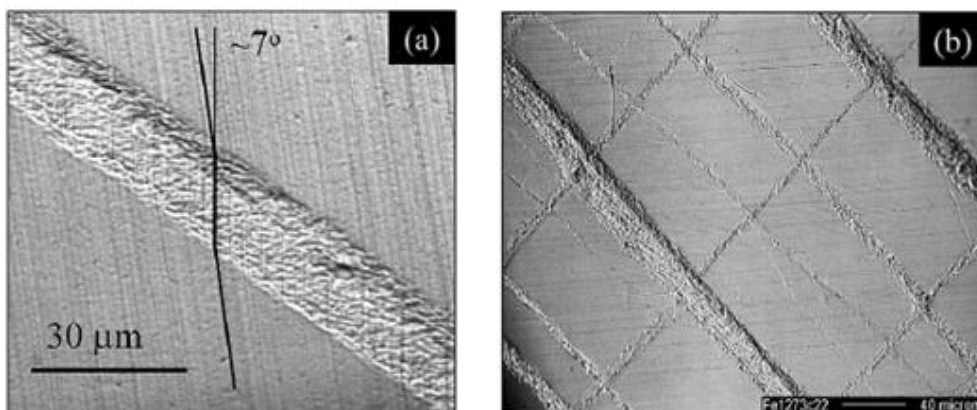
Rys. 2.5. Bliźniak odkształcenia powstały w nanokrystalicznym Al [43]

Emisję dyslokacji częściowych przez granice ziaren oraz powstanie bliźniaków odkształcenia w nanokrystalicznym Al potwierdziły obserwacje Liao i współpracowników [154]. Powstawaniem bliźniaków odkształcenia w materiałach o wysokiej EBU uzasadniali oni nadplastyczność obserwowaną w nanomateriałach. Również, badania strukturalne rozciąganego w temperaturze pokojowej nanokrystalicznego niklu o średniej wielkości ziarna 25 nm [272] wykazały powstanie bliźniaków odkształcenia. W przeciwieństwie do bliźniaka odkształcenia zaobserwowanego w nanokrystalicznym aluminium [43], w tym przypadku bliźniaki odkształcenia tworzyły całe pasma bliźniacze, przy czym szerokość pojedynczych bliźniaków wynosiła kilka Å. Obserwowane bliźniaki odkształcenia nie zajmowały całych nanoziaren. We wnętrzach ziaren zanikały tworząc na granicy błędów ułożenia częściową dyslokację Shockley'a.

2.2.6. Odkształcenia poprzez pasma ścinania

Kolejnym mechanizmem obserwowanym podczas odkształcania nanomateriałów jest odkształcenie poprzez tworzenie pasm ścinania [56, 125, 248]. W żelazie o ziarnach od 80 nm do 980 nm odkształcanym poprzez kwasistatyczne i dynamiczne ściskanie zaobserwowano powstanie pasm ścinania na próbkach o ziarnie mniejszym od 300 nm [125]. Pasma ścinania powstały bezpośrednio po rozpoczęciu odkształcania zarówno podczas ściskania kwasistatycznego, jak i dynamicznego [125, 251]. Przy powolnym, kwasistatycznym odkształcaniu pasma ścinania powstawały w kilku płaszczyznach ścinania (rys. 2.6). Wraz ze wzrostem odkształcenia wzrastała liczba pasm ścinania, odkształcenia plastyczne wewnątrz pasm ścinania oraz szerokość istniejących już pasm ścinania. Szerokość pasm ścinania była proporcjonalna do wielkości ziaren. Liniową zależność między szerokością pasm poślizgu a wielkością ziaren także uzyskano badając odkształcony nanokrystaliczny stop Fe-10%Cu [1]. Mechanizmem kontrolującym odkształcenie w stopie Fe-10%Cu był nie ruch dyslokacji, lecz generowanie pasm ścinania, które prowadziły do powstania odkształceń plastycznych.

Powstanie pasm ścinania obserwowano także podczas rozciągania nanokrystalicznego Ni [56] oraz podczas cyklicznego rozciągania i ściskania nanokrystalicznego stopu Fe - Cu [244]. W nanokrystalicznym niklu pasma ścinania powstały jedynie przy dużej szybkości rozciągania wynoszącej 10^3 s^{-1} [56]. Natomiast w odkształcanym z szybkością równą 10^{-3} s^{-1} stopie Fe - Cu pasma ścinania powstały jedynie na próbkach, które charakteryzowały się 10% plastycznością [244]. W efekcie dowiedziono, że plastyczność nanokrystalicznego stopu Fe-Cu jest ściśle związana z powstawaniem pasm ścinania.



Rys. 2.6. Pasma ścinania powstałe w nanokrystalicznym żelazie w warunkach równoosiowego ściskania a) przy 0,3% ϵ ; b) przy powolnym odkształcaniu do 7,8% ϵ [125]

2.3. Właściwości powłok nanokrystalicznych TiN i Cr-N

2.3.1. Właściwości powłok TiN

Powłoki azotku tytanu należą do najbardziej znanych powłok. Azotek tytanu należy do grupy azotków metali przejściowych, krystalizujących w strukturze typu NaCl (cF8) o stałej sieciowej $a = 4,24 \text{ \AA}$. Podstawowe właściwości litego azotku tytanu to: temperatura topnienia - 2950°C, gęstość - 5,22 g/cm³, twardość – około 23 GPa, moduł Younga – około 600 GPa, odporność na utlenianie – do 550°C, wysoka odporność na korozję.

Powłoki TiN mogą być wytwarzane metodami PVD lub CVD. Reaktywne metody PVD pozwalają na uzyskanie powłok o zróżnicowanym składzie chemicznym: od czystego metalu do składu chemicznego z nadmiarem azotu. Gdy zawartość azotu nie przekracza 15 % at., podstawową fazą jest heksagonalna faza α -Ti(N), natomiast gdy zawartość azotu przekracza 35 % at., głównym składnikiem jest faza δ -TiN_x, przy czym indeks x może przyjmować wartości z zakresu 0,7 - 1,63 [69, 237]. Faza δ -TiN_x posiada strukturę krystalograficzną typu NaCl (cF8). W zakresie zawartości azotu 15 - 40 % at. może czasami występować tetragonalna faza ϵ -Ti₂N [238].

Powłoki TiN osadzone metodami PVD są standardowo osadzone przy stosunkowo niskich temperaturach (200 - 500°C) i ciśnieniach roboczych mniejszych niż 1 Pa [30, 55, 61, 148]. Oznacza to, że powłoki TiN PVD osadzone w temperaturach 0,1- 0,3 T/T_m (T – temperatura podłoża podczas osadzania, T_m – temperatura topnienia) oraz ciśnieniach 1-6 mTorr posiadają gęsto upakowaną strukturę włóknistych ziaren o nanometrycznym rozmiarze, co potwierdzają liczne

badania [9, 62, 80, 138, 206, 219, 247]. Przykładowo, powłoki TiN wytwarzane metodą reaktywnego rozpylania magnetronowego PVD uzyskują ziarna o rozmiarze od 10 do 30 nm [206], a w metodzie ARC PVD rozmiar ziaren mieścił się w granicach od 16 do 25 nm [W12]. Z tego względu powłoki TiN zostały zaliczone do materiałów nanokrystalicznych [248]. Przykładowe powłoki TiN w zależności od zastosowanej metody PVD mogą uzyskiwać różne twardości. I tak, powłoki wytwarzane metodą katodowego osadzania łukowego PVD uzyskują twardość od 20,8 do 27,4 GPa w zależności od temperatury osadzania [W12], wytwarzane metodą rozpylania magnetronowego uzyskują twardości od 16 do 24 GPa [206], a wytwarzane metodą jonowego platerowania mogą osiągnąć twardość od 14,9 do 33,6 GPa [47].

Mikrostruktura powłok TiN, a w szczególności wielkość ziaren, ich orientacja krystalograficzna i naprężenia własne zależą od składu chemicznego [69, 175, 238], temperatury podłoża [51, 159, 230, W14], napięcia polaryzacji podłoża [85, 92, 159, 172, 230, 232, 239], a ponadto, od różnicy współczynników rozszerzalności cieplnej materiału powłoki i podłoża. Badania dyfrakcyjne [51, 159, 230, W10, W12] wykazały, że powłoki TiN wytwarzane metodą ARC PVD posiadają strukturę składającą się z nanokrystalicznych ziaren fazy δ -TiN o dominującej orientacji krystalograficznej (111) oraz mikrokropel tytanu. Wraz ze wzrostem temperatury podłoża wzrasta średnia wielkość ziaren i może osiągać wartości od ok. 5 nm [231] do 60-80 nm [51, 159]. Ze wzrostem napięcia polaryzacji podłoża średnia wielkość ziaren maleje [85, 92, 159, 172, 230, 232, 239], co jest jedną z głównych przyczyn wzrostu twardości powłok TiN [39, 172, 230, 234]. Bardzo wyraźną zależność wzrostu twardości powłok TiN ze spadkiem średniej wielkości ziaren obserwowali Sproul i in. [235] oraz Benedavid i in. [11]. Obserwuje się również istotny wpływ temperatury podłoża i napięcia polaryzacji podłoża na orientację krystalograficzną ziaren [51, 92]. Tak uwikłana współzależność cech mikrostruktury powoduje znaczne zróżnicowanie właściwości powłok TiN np. twardość może wynosić 20 – 25 GPa [47, 69, 92, 214, 216, 230, 232, 235, 236, 238, W6, W12], 30 - 35GPa [11, 47, 230], a nawet 50 GPa [172].

W powłokach TiN wytwarzanych na stalach, z reguły występują pożądane naprężenia ściskające, które wzrastają wraz z napięciem polaryzacji podłoża [92, 172, 230]. Wzrostowi naprężeń ściskających towarzyszy wzrost twardości [172], natomiast negatywnym tego efektem jest czasami niska adhezja [195]. Oznacza to, że przy zbyt dużych naprężeniach ściskających powłoki mogą łatwo odwarstwiać się od podłoża, nawet pod wpływem niezbyt dużych obciążeń.

Adhezja powłok TiN wzrasta ze wzrostem temperatury podłoża [108], oraz ze wzrostem twardości podłoża [17, 108, 252, W10], natomiast ze wzrostem chropowatości maleje, zwłaszcza gdy parametr Ra jest większy niż 0,1 μm [252]. Generalnie adhezja powłok TiN wzrasta ze wzrostem ich grubości [207, 253, W6],

natomiast ze wzrostem twardości często maleje [32]. Wysoką adhezję powłok TiN uzyskuje się z reguły poprzez oczyszczenie i uaktywnienie powierzchni podłoża przy wykorzystaniu bombardowania jonowego oraz wytworzenie pomiędzy podłożem a powłoką TiN, cienkiej warstwy przejściowej tytanu [26, 108, 253]. Wyniki badań pokazują, że ze wzrostem twardości powłok TiN wzrasta ich odporność na zużycie ścierne [27, 112] i erozyjne [225].

Azotek tytanu jest odporny na działanie większości kwasów i zasad, w związku z czym powłoki TiN stanowią dobrą ochronę przed korozją. Zależy to jednak od jednorodności mikrostruktury, głównie od rodzaju i gęstości mikrodefektów (luki, pory) [42, 257].

2.3.2. Właściwości powłok Cr-N

Podobnie jak powłoki TiN, również powłoki Cr-N są dokładnie opisane w literaturze. Powłoki Cr-N mogą być wytwarzane metodami PVD oraz CVD. Gdy zawartość azotu w powłokach nie przekracza 15 % at. jedyną fazą jest regularna przestrzennie centrowana faza α -Cr(N); w zakresie od 15 % at. do ok. 30 % at. występuje faza α -Cr(N) razem z heksagonalną fazą β -Cr₂N; powyżej 30 % at. do ok. 45 % at. współistnieją dwie fazy, tzn. heksagonalna β -Cr₂N i regularna ściennie centrowana CrN typu NaCl (cF8), natomiast, gdy zawartość azotu wynosi powyżej 45 % at., występuje głównie faza CrN [106, 173, 219]. Powłoki Cr-N wytwarzane metodą ARC PVD posiadają często strukturę wielofazową, wielkość ziaren o strukturze włókien mieściła się w granicach od 5 do 100 nm [8, 193, 194, W14]. W powłokach Cr-N wytwarzanych metodą ARC PVD występują również mikrokrople chromu. W pracy [248] powłoki Cr-N - ze względu na nanometryczny rozmiar ziaren - uznano za powłoki nanokrystaliczne. Twardość powłok wzrasta ze wzrostem zawartości azotu od ok. 8 GPa dla czystego chromu [173, 220] do zazwyczaj ok. 20 GPa, dla fazy β -Cr₂N i CrN [118, 119, 220]. Czasami jednak uzyskuje się, dla fazy CrN twardość rzędu 30 GPa [106] lub 40 GPa [84, 173]. Twardość powłok Cr-N jest zależna również od dominującej orientacji krystalograficznej oraz wielkości ziarem [8]. Powłoki Cr-N wytwarzane metodą reaktywnego rozpylania magnetronowego o dominującej orientacji krystalograficznej CrN (111) posiadały twardość od 5,8 do 44,9 GPa, natomiast powłoki o dominującej orientacji krystalograficznej CrN (200) posiadały twardość od 10 do 42,2 GPa.

Również napięcie polaryzacji ma wpływ na twardość powłok: wraz ze wzrostem napięcia polaryzacji podłoża do wartości tego napięcia ok. - 200 V twardość powłok Cr-N wzrasta, a następnie pozostaje na stałym poziomie [8], albo maleje [106]. Naprężenia ściskające, podobnie jak twardość, początkowo rosną ze wzrostem napięcia polaryzacji podłoża (do -200 V), a następnie maleją [106, 193, 194].

Korzystnie na adhezję powłok Cr-N wpływa zastosowanie, pomiędzy podłożem a powłoką, przejściowej warstwy chromu, co sprzyja zwiększeniu odporności powłok na pękanie [25]. Z tego powodu warstwy chromu są wykorzystywane również, jako warstwy przejściowe dla innych rodzajów powłok.

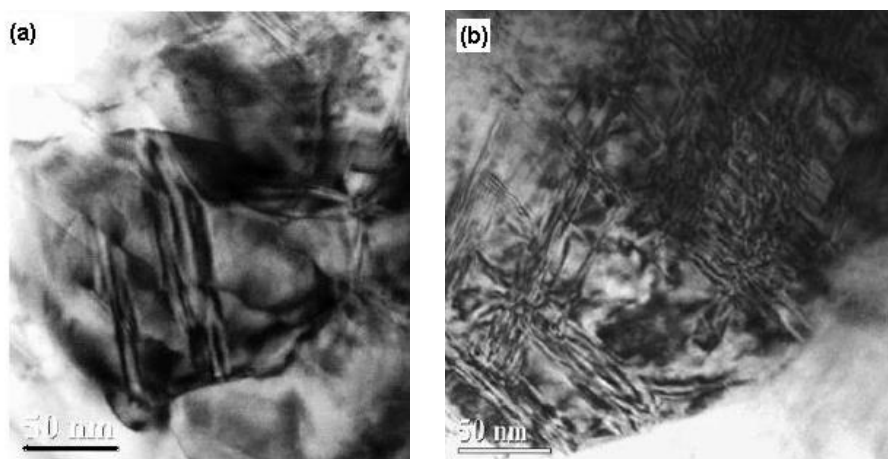
Stechiometryczne powłoki Cr-N, charakteryzują się wysoką odpornością na utlenianie (do 750°C), wyższą niż powłoki TiN (do 550°C) [185]. Powłoki Cr-N podobnie do powłok TiN charakteryzują się wysoką odpornością korozyjną [15, 156].

Korzystne właściwości z punktu widzenia odporności kawitacyjnej mogą posiadać powłoki wielowarstwowe. Analiza rozkładu naprężeń oraz propagacji pęknięć w powłokach wielowarstwowych zbudowanych na przemian z warstw o wysokiej i niskiej twardości wskazuje, że mogą one posiadać korzystne właściwości mechaniczne, w szczególności wysoką odporność na pękanie [169]. Wskazują na to wyniki badań wielowarstwowych powłok typu Ti/TiN [27, 182] i Cr/Cr-N [157, 165].

2.3.3. Mechanizmy odkształcenia obserwowane w nanostrukturalnych powłokach TiN i Cr-N

Badań dotyczących analizy mechanizmów odkształcenia występujących w powłokach nanostrukturalnych TiN, a także Cr-N jest niestety bardzo mało.

Zou i in. [290] stosując metodę reaktywnego natryskiwania plazmowego (reactive plasma spraying) uzyskali warstwę TiN o strukturze nanokrystalicznej; wielkość ziaren wyznaczona metodą Scherrera mieściła się w przedziale od 70 do 90 nm. Obserwacje na transmisyjnym mikroskopie elektronowym (TEM) ujawniły obecność bliźniaków odkształcenia oraz błędów ułożenia w kilku płaszczyznach pośliszgu w ziarnach TiN (rys. 2. 7).



Rys. 2.7. Bliźniak odkształcenia (a) i błędy ułożenia (b) powstałe w TiN [290]

Z kolei, obserwacje TEM przeprowadzone przez Ma i in. [158] ujawniły, że odkształcenie powłoki TiN wytworzonej metodą katodowego odparowania lukowego PVD następowało w wyniku poślizgu (ścianania) wzdłuż kolumnowych granic ziaren. Obserwacje te ujawniły ponadto, że powłoka TiN składała się z kolumnowych ziaren o szerokości od około 50 do 100 nm.

Zaprezentowane obserwacje świadczą, że w nanokrystalicznym TiN występują mechanizmy odkształcenia ujawnione dla metalicznych nanomateriałów.

2.4. Podsumowanie

Znaczący udział granic ziaren w strukturze nanomateriałów wynikający z bardzo małych rozmiarów ziaren sprawia, że odkształcanie materiałów nanokrystalicznych przebiega w sposób odmienny niż ma to miejsce w przypadku materiałów konwencjonalnych. Badania doświadczalne oraz modele obliczeniowe wykazały, że odkształcanie nanomateriałów jest realizowane poprzez jednoczesne działanie kilku mechanizmów. Dominacja poszczególnych mechanizmów jest zależna od wielkości ziaren. W przypadku nanomateriałów o ziarnie większym od krytycznego dominuje mechanizm dyslokacyjny, natomiast w przypadku materiałów o ziarnie mniejszym – mechanizm dyfuzyjny. Mechanizm bliźniakowania oraz odkształcenia poprzez tworzenie pasm ścianania są związane z generowaniem dyslokacji częściowych oraz aktywowaniem mechanizmu ścianania.

Powłoki osadzone metodą ARC PVD, w tym powłoki TiN i Cr-N, posiadają gęsto upakowaną strukturę włóknistych ziaren. Wielkość ziaren jest zależna od parametrów osadzania powłok i mieści się w granicach od 5 do 100 nm w przypadku zastosowania metody ARC PVD. Ze względu na wielkość ziaren oraz uwzględniając definicję nanomateriału, powyższe powłoki zaliczono do powłok nanokrystalicznych. Badania nanokrystalicznej powłoki TiN wykazały, iż ulega ona odkształceniu w wyniku mechanicznego bliźniakowania oraz poślizgu wzdłuż granic ziaren. Uwzględniając małą gęstość atomową granic ziaren, strukturę krystalograficzną powłok TiN oraz Cr-N typu NaCl oraz prezentowane badania odkształcania nanomateriałów można oczekiwać, że w przypadku działania lokalnych, impulsowych obciążeń dynamicznych odkształcenie nanokrystalicznych powłok TiN lub Cr-N będzie realizowane głównie poprzez poślizg wzdłuż granic ziaren. Udział mechanizmu dyslokacyjnego oraz dyfuzyjnego również powinien być uwzględniany przy analizie mechanizmu odkształcania powyższych powłok.

Prezentowane w rozdziale 2 mechanizmy i modele odkształcania nanomateriałów pozwalają opisać odkształcenie nanokrystalicznych powłok o strukturze włóknistej (kolumnowej), jako sumę odkształcenia powstałego od poślizgu (ścinania) wzdłuż granic ziaren, ε_s , odkształcenia powstałego w wyniku ruchu dyslokacji, ε_k , odkształcenia powstałego w wyniku dyfuzji Nabarro-Herringa, ε_{N-H} , oraz odkształcenia powstałego w wyniku dyfuzji Coble'a, ε_C :

$$\varepsilon = \varepsilon_s + \varepsilon_k + \varepsilon_{N-H} + \varepsilon_C \quad (2.10)$$

3. Kawitacja i niszczenie kawitacyjne

Systematyczne badania eksperymentalne dotyczące zjawiska kawitacji rozpoczęto pod koniec XIX wieku, wkrótce po zaobserwowaniu skutków zjawiska przejawiających się obniżeniem osiągnięć pędników okrętowych oraz uszkodzeniami erozyjnymi ich łopatek. Jeszcze bardziej dramatyczne uszkodzenia zaobserwowano w tym samym czasie na łopatkach turbin Francisa. Problem niszczenia ciał stałych pod wpływem obciążeń kawitacyjnych stał się przedmiotem intensywnych dociekań w pierwszej połowie XX w., kiedy znacząco zwiększono szybkobieżność pomp oraz turbin. Zarówno zjawisko kawitacji jak i erozji kawitacyjnej należą do bardzo złożonych i mimo, że stanowią przedmiot bardzo wielu prac badawczych, nie są do końca rozpoznane i wyjaśnione. W niniejszym rozdziale skupiono się na tych aspektach zjawiska, które mają istotny wpływ na proces niszczenia materiałów. Znajomość zjawisk powodujących degradację badanych materiałów wydaje się konieczna do prawidłowej analizy procesu degradacji.

3.1. Zjawisko kawitacji

Zjawisko kawitacji w warunkach laboratoryjnych po raz pierwszy zaobserwował Marcelin Berthelot w 1850 roku [249]. Zjawisko kawitacji powstaje w wyniku spadku ciśnienia statycznego cieczy poniżej pewnej wartości krytycznej, charakterystycznej dla tej cieczy i jej własności fizykochemicznych. Do takiego spadku ciśnienia może dojść, np. na skutek lokalnego wzrostu prędkości przepływu cieczy. Spadek ciśnienia cieczy poniżej ciśnienia parowania tej cieczy w danej temperaturze sprzyja przejściu cieczy ze stanu ciekłego w gazowy. Frenkel [24] obliczył, iż ciśnienie konieczne do rozerwania ciągłości cieczy idealnej wynosi od -3 GPa do -30 GPa. W rzeczywistości ciśnienia te mogą być dużo mniejsze z powodu znajdujących się w cieczy najróżniejszych substancji, w postaci naturalnych domieszek i zanieczyszczeń, w których uwięzione mogą być mikropęcherzyki pełniące rolę zarodków kawitacji [5, 87, 270]. Domieszki i zanieczyszczenia są różnej wielkości. Niektóre gazy występują w cieczach w stanie nierozpuszczonym w postaci mikroskopijnych pęcherzyków o rozmiarze 0,1-10 μm . Przy spadku ciśnienia poniżej ciśnienia parowania cieczy jako pierwsze pokonują napięcie powierzchniowe i zaczynają rozrastać się w sposób nierównowagowy (eksplozyjny) większe mikropęcherze nierozpuszczonych gazów, a wraz z dalszym spadkiem ciśnienia „uaktywniają się” coraz mniejsze zarodki.

Istotnym czynnikiem mającym wpływ na powstawanie pęcherzy kawitacyjnych jest dyfuzja gazów w cieczach. Rozpuszczalność gazów w cieczy, np. w wodzie, wzrasta wraz ze wzrostem ciśnienia i spadkiem temperatury. Oznacza to zmianę liczby i struktury załączków kawitacji. Ciecze, które zostały odgazowane lub w których

doprowadzono do rozpuszczenia się części gazu zawartego w mikropęcherzykach poprzez obróbkę ciśnieniową są dużo bardziej odporne na powstanie kawitacji. Pojawienie się w cieczy gazu nierozpuszczonego powoduje znaczące zmniejszenie wartości ciśnienia koniecznego do wywołania zjawiska kawitacji, natomiast obecność nawet znacznej ilości gazu rozpuszczonego nie wpływa na spadek naprężenia koniecznego do rozerwania ciągłości cieczy. Ma to wpływ na rozwój kawitacji w maszynach hydraulicznych, do których napływa woda, której wcześniejszy przepływ turbulentny przepływ i kontakt z atmosferą sprzyjają dużej zawartości nierozpuszczonych gazów. Dlatego w większości turbin wodnych i pomp kawitację wywołuje lokalne obniżenie ciśnienia do ciśnienia pary nasyconej, natomiast w tunelach kawitacyjnych i w basenach holowniczych konieczne jest często zastosowanie naprężenia rozciągającego.

Pod wpływem spadku ciśnienia zarodki kawitacji obecne w cieczy w sposób naturalny rozrastają się wskutek odparowywania cieczy ze ścianek i – w niewielkiej mierze - absorpcji gazu rozpuszczonego w cieczy. Po osiągnięciu rozmiaru krytycznego powstałe w ten sposób pęcherzyki parowo-gazowe zaczynają rozrastać się nierównowagowo. Jest to właściwy początek zjawiska kawitacji. Jeśli pęcherzyk dostanie się w obszar, w którym ciśnienie pary nasyconej i gazu wewnątrz pęcherzyka okazują się zbyt małe, by pokonać ciśnienie zewnętrzne i napięcie powierzchniowe, to rozrost wyhamowuje, a następnie dochodzi do implozji, w wyniku której powstaje udarowa fala ciśnienia, słyszalne fale akustyczne oraz dochodzi do lokalnego podwyższenia temperatury. Jeśli do implozji dochodzi w pobliżu powierzchni ciała stałego, zachwiana zostaje symetria sferyczna, w związku z czym formuje się mikrostruga kumulacyjna skierowana prostopadle do tej powierzchni. Struga ta przenika pęcherzyk, który przejściowo może przybrać kształt toroidalny, by następnie ulec rozpadowi. Uderzenie strugi kumulacyjnej o powierzchnię materiału stanowi obok implozyjnej fali uderzeniowej podstawowy mechanizm destrukcyjnego oddziaływania kawitacji na ciało stałe.

Wraz z coraz większym spadkiem ciśnienia pęcherze kawitacyjne powstają z coraz mniejszych zarodków, a powstający pęcherzyk jest w coraz mniejszym stopniu wypełniony gazem. Ma to istotne znaczenie dla wartości maksymalnego ciśnienia towarzyszącego implozji, zwanego w dalszej części pracy ciśnieniem implozji, bowiem gaz znajdujący się wewnątrz pęcherzyka działa tłumiąco na proces implozji i może powodować oscylacje pęcherzyka przed jego ostatecznym zanikiem. Pęcherzyki kawitacyjne wypełnione samą parą cieczy generują falę uderzeniową o dużo większej amplitudzie niż pęcherzyki wypełnione częściowo gazami nierozpuszczonymi. Uderzenia mikrostrug oraz uderzeniowych fal ciśnienia w materiał mają przebieg impulsowy. Charakteryzują się bardzo krótkim czasem działania, dużą siłą i niewielkim obszarem działania, co prowadzi do wysokiego

ciśnienia uderzenia przy działaniu na ciało stałe. Czasami określa się je mianem impulsów kawitacyjnych nie precyzując wielkości, której dotyczy obserwowany przebieg.

Badania dynamiki zaniku pęcherzyka kawitacyjnego należą do bardzo trudnych. Najczęściej polegają one na obserwacji za pomocą kamery wykonującej zdjęcia z szybkością do miliona zdjęć w ciągu 1 s. Szczególne usługi oddaje tu technika holograficzna. Dotychczasowe badania eksperymentalne oraz obliczenia numeryczne wykazały m.in., że prędkość mikrostrugi jest większa niż 100 m/s, z tym, że istnieje bardzo duży rozrzut wyznaczonych w ten sposób wartości. Lauterborn i Bolle [151] stwierdzili, że maksymalna prędkość mikrostrugi wynosi około 120 m/s. Podobną wartość (140 - 150 m/s) uzyskali Vogel i in. [259], Philipp i Lauterborn [209] oraz Buogo i Cannelli [29]. Z kolei Fedotkin i Yachno [74] ocenili, że maksymalna prędkość mikrostrugi mieści się w przedziale 300-500 m/s. Prędkość fali uderzeniowej powstałej podczas zaniku pęcherzyka kawitacyjnego w wodzie określona jest szybkością propagacji dźwięku i mieści się w granicach 1400-1600 m/s, a czas jej oddziaływania na powierzchnię materiału wynosi około 10^{-6} s [127, 196].

Prędkość mikrostrugi kumulacyjnej zależy przede wszystkim od rozmiaru pęcherzyka kawitacyjnego przed implozją, ciśnienia powodującego jego implozję, zawartości gazów oraz odległości środka pęcherzyka od powierzchni stałej. Zasadnicze znaczenie dla dynamiki pęcherzyków kawitacyjnych mają własności fizykochemiczne cieczy, które analizowane są w licznych publikacjach monograficznych dotyczących zjawiska kawitacji. Podobna sytuacja występuje przy ocenie wartości ciśnienia implozji pęcherzyka. Niemniej, większość prac wskazuje, że jest ona rzędu GPa [3, 7, 21, 127, 139, 146, 197, 261]. W nielicznych pracach maksymalne ciśnienie jest szacowane na poziomie od kilkudziesięciu do kilkuset MPa [6, 100, 129, 163].

3.2. Implozja pęcherzyka kawitacyjnego

W niniejszej pracy zagadnienia zaniku pęcherzyka kawitacyjnego przedstawione zostały w sposób, pozwalający zrozumieć erozyjne skutki tego specyficznego rodzaju obciążenia materiału. Badania eksperymentalne zaniku pęcherzyków kawitacyjnych w wielu przypadkach przeprowadzane były przy wykorzystaniu pojedynczych pęcherzyków generowanych zogniskowanym impulsem laserowym. Taki sposób generowania pęcherzyków niekoniecznie musi prowadzić do powstania pęcherzyków identycznych do tych, które powstają w urządzeniach hydraulicznych (maksymalny rozmiar pęcherzyka, stopień wypełnienia gazami). Również metoda rejestracji zaniku pęcherzyka kawitacyjnego za pomocą ultraszybkiej kamery [127, 151, 209] nie pozwala dokładnie określić ciśnienia implozji, a jedynie oszacować prędkość

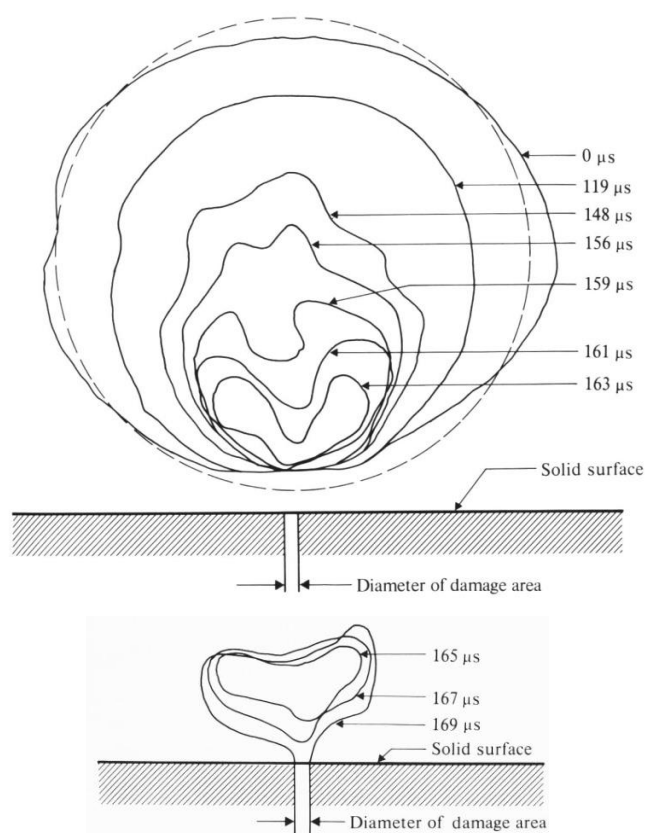
uderzenia strugi kumulacyjnej, czas trwania zaniku pęcherzyka, czas uderzenia oraz sposób jego zaniku. Innymi metodami badań zaniku pęcherzyka kawitacyjnego są symulacje numeryczne [18, 65, 66, 99, 115, 116, 281]. Metodą pośrednią pomiaru energii mikrostrugi cieczy powstałego podczas zaniku pęcherzyka kawitacyjnego są pomiary siły lub ciśnienia impulsów kawitacyjnych na stanowiskach badawczych [4, 102, 104, 192, 196, W1, W15, W16] lub obliczenia prowadzone na podstawie śladu powstałego w eksponowanym materiale [79]. Przeprowadzone pomiary impulsów wykazały, że statystycznie wraz ze wzrostem amplitudy obciążenia zmniejsza się liczba impulsów o danej amplitudzie. Oznacza to, że częstotliwość pojawienia się silnych impulsów jest bardzo mała i nie zawsze przeprowadzając pomiary w bardzo krótkim czasie rzędu 1 s zostaną one zarejestrowane. Pomiary impulsów przeprowadzone z użyciem komercyjnych czujników wykazały obecność pojedynczych impulsów o amplitudzie powyżej 20 MPa¹ w ciągu 1 s, impulsów o amplitudzie od 8 MPa do 20 MPa zarejestrowano kilkadziesiąt, a impulsów o mniejszej amplitudzie – kilkaset [W15]. Ponadto powyższe badania impulsów kawitacyjnych wykazały, że wybór czujnika używanego do przeprowadzania pomiarów impulsów ma istotny wpływ na wartości rejestrowanych impulsów ciśnienia. Maksymalne wartości amplitud rejestrowane przetwornikami S11B23 firmy PCB Piezotronics wynosiły 26 MPa, natomiast czujnikami 603B firmy Kistler 38 MPa [W15]. Przeprowadzone pomiary wykazały, że należy podchodzić bardzo ostrożnie do wartości bezwzględnych rejestrowanych impulsów.

Obserwacje przy użyciu ultraszybkiej kamery [24, 82, 127, 132] oraz symulacje numeryczne [18, 66, 115, 281] ujawniły, iż pęcherzyk kawitacyjny zanikając generuje najpierw falę ciśnienia, a następnie mikrostrugę, która uderza prostopadle w powierzchnię.

Z obserwacji Benjamina i Ellisa [12] wynika, że pęcherzyk przy powierzchni ciała stałego ulega półsferycznemu zanikowi przybierając kształt „placka” oraz formując w środku mikrostrugę cieczy skierowaną prostopadle w ściankę. Podobny sposób zaniku pęcherzyka polegający na utworzeniu mikrostrugi uderzającej w materiał zaobserwowali Lauterborn i Bolle [151], Hammitt [100], Vogel i in. [259]. Zaobserwowali oni również, że pęcherzyk ulega reaktywacji, tj. po zakończeniu implozji następuje restytucja pęcherzyka spowodowana rozprężaniem pozostałych w pęcherzyku gazów. Taki cykl może powtarzać się kilkukrotnie. Oznacza to, że jeden

¹ Łączna wartości ciśnienia rejestrowanych przez czujnik o powierzchni pomiarowej 20 mm² w danej chwili. Z analizy powierzchni stopy PA2 erodowanej na tym samym stanowisku wynika, że powierzchnia uderzenia mikrostrugą cieczy (zakładając, że odpowiada jednemu impulsowi wysokoamplitudowemu) wynosi około 0,01-0,02 mm². Przyjmując, że pojedynczy rejestrowany impuls ciśnienia pochodzi od uderzenia jednym impulsem kawitacyjnym oznacza to, że rzeczywiste wartości impulsów mogą być około 1500 razy większe.

pęcherzyk może wytworzyć kilka fal uderzeniowych i mikrostrug następujących po sobie w bardzo krótkim czasie. Podczas powtórnego zaniku formowany jest najpierw mikrostruga skierowana w stronę przeciwną do ściany ograniczającej przepływ, a dopiero potem właściwa struga uderzająca wprost w materiał [151, 209, 259]. Najczęściej obserwowany proces zaniku pęcherzyka z tworzącą się strugą w pobliżu ścianki przedstawiono na rys. 3.1. Uwidocznione zostały poszczególne etapy wraz ze średnimi czasami zaniku pęcherzyka kawitacyjnego. Pęcherzyk zanika asymetrycznie tworząc w ostatnim stadium mikrostrugę skierowaną prostopadłe w kierunku ciała stałego.



Rys. 3.1. Zanik pęcherzyka kawitacyjnego zarejestrowany przez Hammitta [100]

Gwałtownemu zanikowi pęcherzyka kawitacyjnego towarzyszy emisja fali akustycznej, a także niekiedy emisja świetlna i reakcje chemiczne, które są konsekwencją wysokiej temperatury wewnątrz pęcherzyka [24, 100, 167, 171, 241]. Hammitt [100] podał, że temperatura wewnątrz pęcherzyka w chwili implozji wynosi

około 2400°C. Według [24, 241] maksymalna temperatura mieści się w przedziale od 5000 K do 6000 K, przy czym szybkość wzrostu i spadku temperatury jest rzędu 10^{10} K/s. Matula i in. [171], opierając się na badaniach widma UV wytworzonego w czasie sonoluminescencji ocenili, że maksymalna temperatura może być nawet wyższa niż 50 000 K.

Knapp [139] obliczył, iż mimo wysokich wartości ciśnień oraz szybkości implozji pęcherzyków kawitacyjnych, jedynie jeden na 30 000 implodujących pęcherzyków powoduje powstanie odkształcenia w postaci wgłębienia w miękkim aluminium. Wiąże się to z faktem, że większość pęcherzyków imploduje w takiej odległości od ciała stałego, że ich energia jest za mała, aby spowodować uszkodzenie.

Badania wpływu miejsca implozji na prędkość uderzenia strugi cieczy w materiał ograniczający przepływ wykazały, że miejsce implozji pęcherzyka, tj. odległość jego środka od przeszkody, ma istotny wpływ na sposób zaniku pęcherzyka kawitacyjnego, kształtowanie się mikrostrugi cieczy, jej prędkość oraz na wartość amplitudy uderzenia [209, 259]. W celu uzyskania przejrzystości analizy zaproponowany został wskaźnik bezwymiarowej odległości od przeszkody $\gamma = s/R$ [209]. Z przeprowadzonych badań wynika, że wgłębienie na powierzchni badanych próbek wykonanych z miękkiego aluminium powstaje, gdy $\gamma \leq 2$. Według Philippa i Lauterborna [209] pęcherzyki kawitacyjne implodujące w odległości większej niż ich średnica, nie są w stanie spowodować odkształcenia plastycznego miękkiego aluminium z powodu zbyt małej prędkości strugi kumulacyjnej i ciśnienia fali uderzeniowej. Wraz ze zmniejszaniem się odległości implodującego pęcherzyka od ciała stałego, asymetria zaniku pęcherzyka ma coraz większy wpływ na generowanie się mikrostrugi oraz wartość ciśnienia uderzenia. Redukcja odległości γ powoduje dwie zasadnicze konsekwencje: po pierwsze formowanie się mikrostrugi cieczy rozpoczyna się szybciej ze względu na asymetrię procesu zaniku spowodowaną bliskością ściany ograniczającej przepływ, a po drugie wraz ze zmniejszaniem się odległości γ zmniejsza się grubość warstwy cieczy między strugą a ciałem stałym, w wyniku czego struga uderza z prędkością bliską prędkości maksymalnej.

W zależności od odległości γ pęcherzyki kawitacyjne zostały podzielone na trzy grupy: I) pęcherzyki zanikające w odległości $\gamma \leq 1$, II) pęcherzyki zanikające w odległości $1 < \gamma < 2$, III) pęcherzyki zanikające w odległości $\gamma > 2$ [209].

Gdy $\gamma \leq 1$, a więc gdy pęcherzyk styka się z ciałem stałym w chwili rozpoczęcia procesu zaniku, wówczas powstała struga cieczy uderza w materiał z maksymalną wytworzoną prędkością $v_{imp} = v_{max}$. Największą moc uderzenia uzyskują pęcherzyki, które znajdują się w odległości $\gamma \approx 1$, bowiem z jednej strony nie ma wpływu warstwy wody, z drugiej odległość jest wystarczająco duża, aby struga cieczy mogła się w pełni ukształtować uzyskując maksymalne prędkości. Inną konsekwencją zaniku w tej odległości może być, wspomniane już, oddziaływanie cieplne pęcherzyka na ciało

stałe na skutek powstałej wysokiej temperatury wewnątrz pęcherzyka w ostatnim stadium zaniku. Podawane w literaturze maksymalne wartości siły i prędkości uderzenia dotyczą tej grupy implodujących pęcherzyków kawitacyjnych.

W przypadku pęcherzyków znajdujących się w przedziale $1 - 2 \gamma$, struga w pełni się ukształtuje i osiąga swoją maksymalną prędkość, jednak, według Philippa i Lauterborna [209], warstwa cieczy dzieląca go od ściany ograniczającej przepływ działa hamująco i końcowa prędkość uderzenia jest mniejsza niż prędkość maksymalna. Wraz ze zwiększaniem się odległości γ , prędkość uderzenia powstałej strugi cieczy w ciało stałe zmniejsza się. Badania [209] wykazały, że w przypadku gdy $\gamma = 1,2$ mikrostruga uderza w materiał dopiero po około $11 \mu\text{s}$ od momentu całkowitego ukształtowania.

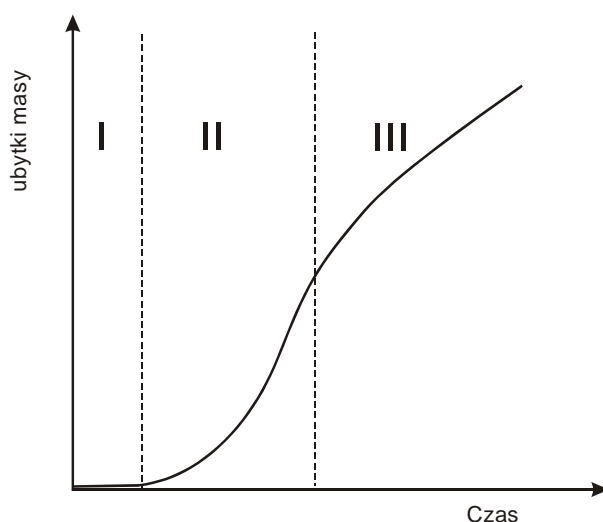
Podawane wartości ciśnień oraz prędkości mikrostrugi cieczy mają charakter orientacyjny, bowiem ich wartości są ściśle związane z wielkością pęcherzyka kawitacyjnego w chwili zaniku oraz stopniem wypełnienia gazami.

3.3. Niszczenie kawitacyjne

Niszczenie kawitacyjne zachodzi na skutek cyklicznych obciążeń materiału impulsami kawitacyjnymi. Zakres amplitud obciążenia oraz szybkości obciążania mieszczą się w bardzo szerokim przedziale, natomiast obszar ich oddziaływań mieści się w przedziale od dziesiątek μm^2 do kilku mm^2 . Ze względu na ciśnienia implozji pęcherzyków kawitacyjnych rzędu GPa oraz typowe czasy oddziaływania impulsów krótsze niż 10^{-5} s, niszczenie kawitacyjne jest przede wszystkim rozpatrywane, jako niszczenie mechaniczne. Tempo niszczenia materiału w warunkach kawitacji w istotnym stopniu zależy od struktury impulsów kawitacyjnych obciążających dany materiał, tj. liczby oraz amplitud impulsów kawitacyjnych, własności wytrzymałościowych oraz struktury danego materiału. Proces niszczenia kawitacyjnego można podzielić na trzy zasadnicze okresy: inkubacyjny, przyspieszonego niszczenia oraz ustabilizowanego niszczenia (rys. 3.2). W poszczególnych okresach niszczenia można zaobserwować charakterystyczne formy degradacji materiału.

W początkowym okresie niszczenia – okresie inkubacyjnym – obserwuje się ujawnienie granic ziaren, tzw. trawienie mechaniczne. W przypadku materiałów plastycznych powstanie odkształceń plastycznych w postaci wgłębień tzw. mikro-pofalowania powierzchni materiału i powstanie pasm poślizgu, w materiałach o strukturze austenitycznej (A1) powstanie bliźniaków odkształcenia względnie pasm poślizgu [23, 68, 70, 107, 130, 196, W1], przemiany fazowe w materiałach metastabilnych [81, 275, W10]. Badania dyfrakcyjne ujawniły, że odkształcenie plastyczne sieci krystalicznej zachodzi bezpośrednio po poddaniu materiału działaniu

kawitacji [68, 196, 212]. Badania naprężeń oraz struktury krystalograficznej w stali 42CrMo4 ujawniły powstanie naprężeń ściskających w warstwie wierzchniej już po 30 sekundach od rozpoczęcia testu kawitacyjnego [147, 168]. Wzrostowi naprężeń ściskających towarzyszył wzrost gęstości dyslokacji i mikrotwardości. Dalszy rozwój niszczenia kawitacyjnego w okresie inkubacyjnym polega na inicjacji mikropęknięć, a następnie ich propagacji i łączeniu, co prowadzi do powstania makropęknięć. Łączenie się makropęknięć prowadzące do powstania ubytków masy można uznać za początek okresu przyspieszonego niszczenia. Należy zaznaczyć, że wymienione zmiany powstające w czasie okresu inkubacyjnego występują ze zróżnicowanym natężeniem zależnym od rodzaju badanego materiału oraz zastosowanego stanowiska badawczego, tj. od intensywności obciążenia kawitacyjnego. W czasie przyspieszonego niszczenia występuje nasilenie opisanych powyżej zjawisk oraz wzmożone usuwanie cząstek materiału.



Rys. 3.2. Krzywa niszczenia kawitacyjnego; I – okres niszczenia inkubacyjnego, II – okres przyspieszonego niszczenia, III – okres ustabilizowanego niszczenia

Z chwilą zdiagnozowania problemu niszczącego działania kawitacji, badania materiałowe były z jednej strony ukierunkowane na wytypowanie materiałów odpornych na obciążenia kawitacyjne, a z drugiej - na wytypowanie własności materiałowych oraz ich wzajemnych zależności ułatwiających wstępne oszacowanie odporności kawitacyjnej badanych materiałów. Badania przeprowadzone przez Plesseta [211], Hammitta [100] oraz Wooda i in. [271] wykazały, że stale nierdzewne posiadają wyższą odporność kawitacyjną niż stale węglowe niezależnie od sposobu

wzbudzenia kawitacji, czy rodzaju cieczy roboczej. Hobbs [111] analizując krzywe erozyjne różnych materiałów uzyskane na stanowisku magnetostrycyjnym otrzymał najlepszą korelację odporności kawitacyjnej (rozumianej jako odwrotność maksymalnej szybkości erozji) z graniczną energią jednostkową odkształcenia sprężystego określoną w literaturze anglosaskiej jako „ultimate resilience - UR” ($UR = \frac{1}{2} * R_m^2 / E$). Garcia i Hammitt [83] uzyskali wyniki świadczące, że średnia szybkość wnikania ubytków erozji (MDPR) jest najlepiej wyrażona, jako funkcja granicznej energii ($UR^{-1/2}$) i gęstości (ρ^{-2}). Zaobserwowali ponadto, iż średnia szybkość wnikania ubytków erozji jest uzależniona od twardości badanego materiału. Hattori i Nakao [105] badając stale węglowe 0.15%C i 0,55%C oraz czyste aluminium i miedź stwierdzili, że objętościowa szybkość usuwania cząstek w fazie maksymalnej szybkości erozji jest proporcjonalna do $H^{-3/2}$ i E^{-2} . Natomiast badania stali nierdzewnych wykazały, że ich odporność na erozję kawitacyjną, rozumiana jako odwrotność $MDPR_{max}$, jest proporcjonalna do $H^{2.4}$ [103].

Badania strukturalne wykazały, że odporność na niszczenie kawitacyjne jest zdeterminowana strukturą krystalograficzną materiału bazowego i energią wiązania. Im większa jest energia wiązania tym dłuższy jest czas inkubacji [75]. Z kolei według [289], wzrostowi czasu inkubacji towarzyszy wzrost odporności na erozję kawitacyjną zgodnie z zależnością: $MDPR^{-1} = k * (IP)^n$, gdzie k – stała doświadczalna zależna od kształtu krzywej erozyjnej, n – stała zależna od typu stanowiska badawczego, przykładowo dla stanowiska wibracyjnego $n = 0,93-0,95$.

Poszukiwania zależności między odpornością kawitacyjną materiałów konstrukcyjnych a ich własnościami mechanicznymi i wytrzymałościowymi doprowadziły Richmana i McNaughtona [222], a potem Będkowskiego i in. [10] do wykazania istnienia związku między odpornością na erozję kawitacyjną a wytrzymałością zmęczeniową. Również obserwacje struktur powstałych w materiałach konstrukcyjnych na skutek działania kawitacji wskazują na duże podobieństwo do tych, które powstają przy zjawisku zmęczenia materiałów.

3.3.1. Zmęczeniowy charakter niszczenia kawitacyjnego

Ze względu na cykliczność obciążeń kawitacyjnych i podobieństwo wywołanych zmian strukturalnych w materiale uważa się, że proces erozji kawitacyjnej jest procesem o charakterze zmęczeniowym. Zasadnicza różnica między niszczeniem zmęczeniowym a niszczeniem kawitacyjnym dotyczy obszaru objętego działaniem obciążenia: w przypadku klasycznego zmęczenia obciążany jest w skali makro cały materiał lub znaczne jego objętości, natomiast w przypadku erozji kawitacyjnej – mikroobszary, o wymiarach rzędu kilku μm^2 . W procesie zmęczeniowego niszczenia obserwowany jest okres inkubacji, któremu towarzyszy zmiana twardości w warstwie wierzchniej – lokalne cykliczne umocnienie lub osłabienie, inicjacja i rozwój

mikropęknięć. Kolejny etap niszczenia polega na rozwoju mikropęknięć w makroszczeliny i ich propagacji, co prowadzi w końcowym etapie do katastroficznego zniszczenia. Istotne znaczenie w procesie zmęczeniowego niszczenia materiału ma poziom wartości obciążających naprężeń, odpowiadający poziomowi działających sił. Przy niszczeniu zmęczeniowym poziomy działających sił podzielone zostały na cztery zasadnicze zakresy: I) zakres pęknięcia kwasistatycznego, II) zakres niszczenia zmęczeniowego niskocyklowego, III) zakres niszczenia zmęczeniowego wysokocyklowego, IV) zakres odporności zmęczeniowej. Podział ten jest skorelowany z umowną liczbą cykli konieczną do zniszczenia badanej próbki. Przyjęto [141, 229], że liczba cykli obciążeń N dla zakresu wytrzymałości kwasistatycznej jest mniejsza od $N < 10^2$, dla zakresu zmęczenia nisko-cyklowego wynosi $10^2 < N < 10^{3-4}$ cykli, zmęczenia wysokocyklowego $10^4 < N < 10^{6-7}$. Według normy ASTM E-468 jako wytrzymałość zmęczeniową materiału przyjmuje się maksymalną wartość naprężenia, która nie spowodowała zniszczenia badanego materiału przez 5×10^6 cykli.

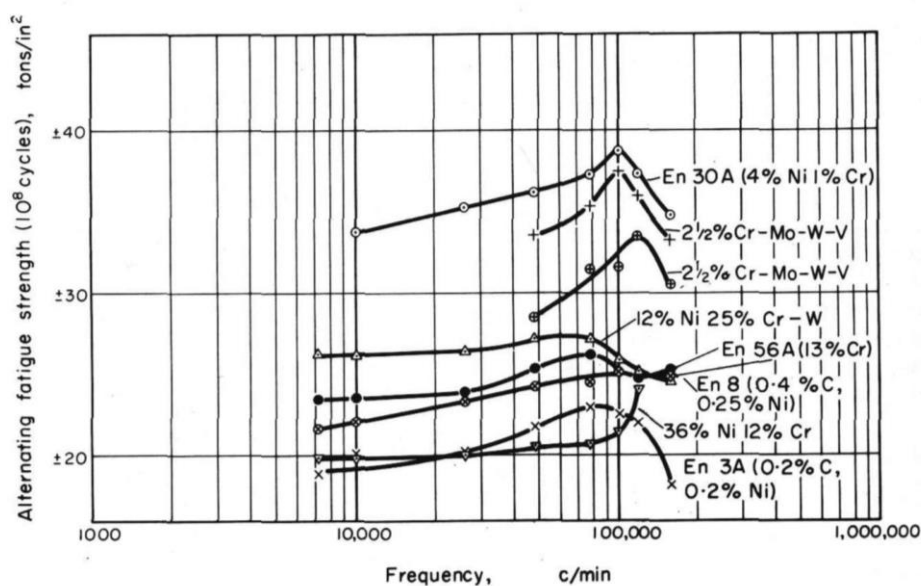
Na wykresie Wöhlera zakres niszczenia niskocyklowego i wysokocyklowego tworzą zależność liniową zastosowanego naprężenia (S) od liczby cykli obciążenia (N). Zależność ta jest podstawą równania Basquina:

$$S = A N^{-m} \quad (3.1)$$

gdzie A , m – stałe materiałowe.

W przypadku, gdy amplituda obciążenia jest zmienna w czasie, tzn. występują wyraźne, silne przeciążenia lub osłabienia, nie obserwuje się występowania zakresu odporności zmęczeniowej [97]. Wraz ze wzrostem cykli obciążenia niezależnie od średniej wielkości amplitudy obciążenia dochodzi do spontanicznego (katastroficznego) niszczenia materiału. W przypadku niszczenia kawitacyjnego obciążenie jest zmiennie w czasie, a rozrzut wartości występującego naprężenia mieści się w przedziale od kilkudziesięciu kPa do kilku GPa. Obciążeniom kawitacyjnym rzędu GPa przypisuje się tworzenie odkształceń plastycznych w postaci wgłębień w badanym materiale, które można przyrównać do odkształceń plastycznych powstających przy niszczeniu niskocyklowym. Cechą charakterystyczną niszczenia kawitacyjnego jest duża częstotliwość obciążania rzędu 1 kHz. Z tego względu przedstawiony zostanie wpływ częstotliwości obciążania na niszczenie zmęczeniowe.

Dla niszczenia niskocyklowego charakterystyczna jest wysoka wartość obciążenia, wspomniana już obecność odkształceń plastycznych przy każdym cyklu obciążenia oraz stosunkowo mała liczba cykli konieczna do zniszczenia. Wpływ szybkości obciążania i odkształcania jest bardzo wyraźny w związku z wydzielaniem się znacznych ilości ciepła. Przy dużych szybkościach odkształcania wzrost temperatury może spowodować zmiany struktury oraz własności materiału jak również zainicjować proces pełzania. Pęknięcie zmęczeniowe w zakresie małej liczby cykli przebiega zasadniczo w warunkach płaskiego stanu naprężeń [141, 229].



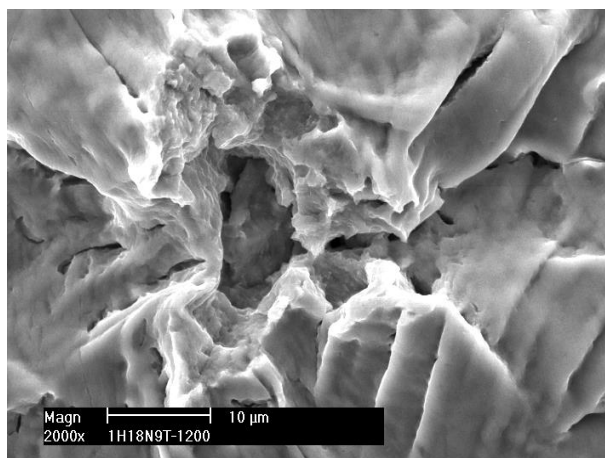
Rys. 3.3. Wpływ częstotliwości obciążania na wytrzymałość zmęczeniową, [78]

W przypadku niszczenia zmęczeniowego wysokocyklowego, pękanie przebiega w warunkach płaskiego stanu odkształcenia. Odkształcenia mają charakter sprężysto – plastyczny, a częstotliwość obciążania ma coraz mniejszy wpływ na wzrost temperatury wraz ze spadkiem amplitudy obciążania. Przy wzroście częstotliwości obciążania w zakresie od 500 do 10 000 cykli / min wartość wytrzymałości zmęczeniowej jest stała lub nieznacznie wzrasta [78]. Dalszemu wzrostowi częstotliwości obciążania do około 100 000 cykli / min towarzyszy już wzrost wytrzymałości zależny od własności materiału, jednak dla wartości powyżej 100 000 cykli / min, w niektórych przypadkach nieco poniżej tej wartości, obserwowany jest gwałtowny spadek wytrzymałości dla większości stali (rys. 3.3) [78, 273, 276]. Spadku wytrzymałości powyżej 10^4 Hz nie zaobserwowano dla stopów aluminium i miedzi oraz stopu Fe - 36%Ni -12%Cr [78]. Obserwowane zmiany wytrzymałości zmęczeniowej są tłumaczone nagrzewaniem się próbek i zmianami mikrostruktury przy wysokich częstotliwościach obciążania. W przypadku stopów aluminium i miedzi, a także Fe - 36%Ni -12%Cr obserwowane są procesy starzenia i umocnienia wydzieleniowego, które powodują wzrost wytrzymałości zmęczeniowej.

Podczas każdego cyklu obciążania doprowadzana do materiału energia jest zużywana na pracę odkształcenia sprężysto – plastycznego. Część energii powoduje zmiany struktury dyslokacyjnej, a pozostała część rozprasza się w postaci ciepła. Kierunek zmiany właściwości materiału (umocnienia lub osłabienia) przy obciążeniu zmiennym zależy od stabilności struktury dyslokacyjnej. Gdy w materiale

o początkowo małej gęstości dyslokacji podczas cyklicznego odkształcenia sprężysto-plastycznego gęstość dyslokacji zwiększa się, wskutek, czego ruch dyslokacji jest blokowany i zachodzi umocnienie, w przeciwnym przypadku – osłabienie. Stopy metali wykazują mniejsze umocnienie w porównaniu z czystymi metalami, szczególnie przy małych odkształceniach [141]. Z kolei, czyste metale szybciej osiągają stan nasycenia, tzn. takie umocnienie lub osłabienie, które mimo wzrostu liczby cykli pozostaje niezmiennie. Fakt ten wiąże się ze strukturą dyslokacyjną i możliwościami poślizgów poprzecznych, a więc z energią błędu ułożenia (EBU). Kocańda [141] wykazał, że umocnienie wzrasta wraz ze wzrostem EBU. Efekt umocnienia lub osłabienia materiału w warstwie wierzchniej odnotowywany jest także w okresie inkubacyjnym niszczenia kawitacyjnego [20, W1]. Osiągnięcie stanu nasycenia w warstwie wierzchniej materiału zależnego od własności badanego ciała stałego i intensywności kawitacji potwierdziły badania rentgenowskie naprężeń resztkowych [147, 168]. Zwiększenie amplitudy naprężenia w trakcie badań zmęczeniowych prowadzi do wzrostu umocnienia materiału, natomiast zmiana amplitudy naprężenia na mniejszą prowadzi do osłabienia materiału. W przypadku materiałów o wysokim EBU naprężenie nasycenia zmienia się adekwatnie do zmienionej amplitudy obciążenia, natomiast w przypadku materiałów o niskim EBU naprężenie nasycenia jest większe od naprężenia odpowiadającego danej amplitudzie obciążenia. Huang [114] prowadząc badania zmęczeniowe miedzi w warunkach niskocyklowego zmęczenia przy niskich amplitudach odkształcenia wykazał, że zmniejszenie amplitudy odkształcenia prowadzi do osłabienia (zmiękczenia) materiału. Natomiast Ye i in. [277] badając stal austenityczną uzyskali wyniki świadczące, że wzrostowi amplitudy odkształcenia w warunkach niskocyklowego zmęczenia towarzyszy liniowe umocnienie.

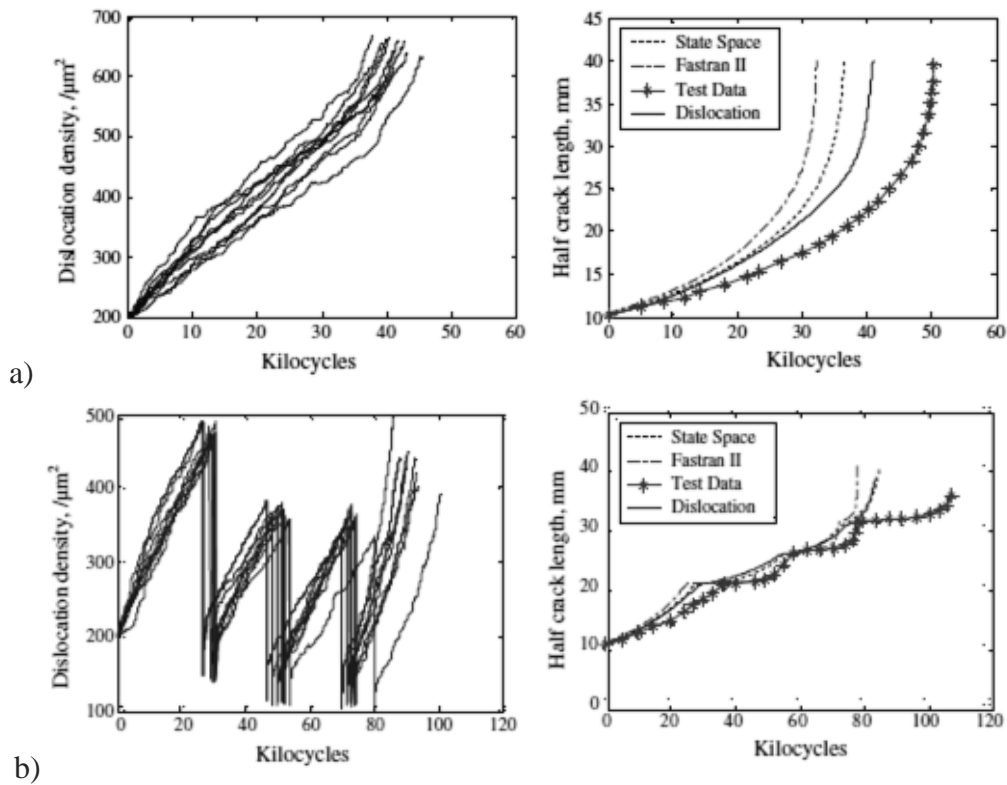
Wzrostowi liczby cykli powyżej $N > 10^5$ towarzyszy powstanie tzw. trwałych zmęczeniowych pasm poślizgu w warstwie wierzchniej materiału obejmującej od jednego do kilku ziaren pod powierzchnią. Zmęczeniowe pasma poślizgu charakteryzują się niejednorodnym reliefem powierzchni z ekstruzjami i intruzjami w przekroju oraz stabilnością i trwałością widoczną przy próbie ich usuwania, tzn. po zeszlifowaniu i wypolerowaniu pojawiają się ponownie w tych samych miejscach, gdy badania są kontynuowane. Wewnątrz zmęczeniowych pasm poślizgu zachodzi nieodwracalne obniżenie granicy plastyczności. Wyrzykowski [274] podaje, że lokalna amplituda odkształcenia plastycznego w zmęczeniowych pasmach poślizgu jest około 100 razy większa niż w osnowie. W pierwszej kolejności przypowierzchniowe mikropęknięcia zmęczeniowe są inicjowane w intruzjach pasm poślizgu, w których naprężenia styczne były największe. Pasma poślizgu podobne do zmęczeniowych były obserwowane w materiałach poddanych działaniu kawitacji, np. w stali austenitycznej X6CrNiTi18-10 (rys. 3.4).



Rys. 3.4. Pęknięcie powstałe w miejscu implozji pęcherzyka kawitacyjnego, stal austenityczna X6CrNiTi18-10 [badania własne]

Cechą charakterystyczną cyklicznego obciążania materiałów metastabilnych jest przemiana fazowa. W metastabilnych stalach austenitycznych pod wpływem cyklicznych odkształceń plastycznych dochodzi do przemiany płasko centrowanej struktury austenitu w przestrzennie centrowaną strukturę martenzytu α' względnie heksagonalną zwartą strukturę martenzytu ϵ , przy czym dominującą przemianą austenitu w martenzyt jest przemiana $\gamma \rightarrow \alpha'$ [141, 152]. Szybkość przemiany jest zależna od składu chemicznego stali austenitycznej, a szczególnie od zawartości węgla, manganu, niklu, molibdenu i chromu. Przemiana $\gamma \rightarrow \alpha'$ jest uzależniona od naprężeń wywołanych cyklicznymi zmianami cieplnymi, przy czym wraz ze wzrostem liczby cykli cieplnych tempo przemiany $\gamma \rightarrow \alpha'$ maleje, aż do uzyskania stałego tempa [152]. Zachodzenie przemiany fazowej w metastabilnych stalach austenitycznych odnotowywano przy niszczeniu kawitacyjnym [107, 275, 284, 289, W10], nawet po osadzeniu powłok TiN [W10].

Propagacja pęknięcia zmęczeniowego jest jednym z głównych zagadnień zmęczeniowego niszczenia materiałów. Preferencyjnymi miejscami inicjacji pęknięć zmęczeniowych są wspomniane intruzje w trwałych pasmach poślizgu, oraz w warunkach odkształcenia cyklicznego o dużej amplitudzie – granice ziaren. W przypadku kawitacji inicjacja pęknięć często występuje w obudwu miejscach, co jest związane z lokalizacją implozji pęcherzyka kawitacyjnego.



Rys. 3. 5. Wzrost gęstości dyslokacji i pęknięcia zmęczeniowego
 a) przy stałej amplitudzie obciążenia $\sigma_{\max} = 73$ MPa i $\sigma_{\min} = 7,3$ MPa;
 b) przy trzech obciążeniach przeciążeniowych $\sigma_p = 1,75 \sigma_{\max}$ [219]

Tempo inicjacji i rozwoju pęknięć w materiale jest funkcją zastosowanego obciążenia oraz wielkości istniejącej już szczeliny. Zmiana wartości naprężeń obciążających powoduje zmianę gęstości dyslokacji i prędkości pęknięcia [219]. Pojawienie się pojedynczego lub wielokrotnego cyklu przeciążającego powoduje opóźnienie, a czasami nawet chwilowe zatrzymanie procesu pęknięcia (rys. 3.5). Efekt chwilowego zatrzymania się rozwoju pęknięcia wiąże się z rozwojem strefy plastycznej w obszarach wierzchołka szczeliny pęknięcia oraz zależy od wartości naprężeń przeciążających w stosunku do naprężeń cyklu podstawowego. Wraz ze wzrostem liczby cykli przeciążeniowych, czas zatrzymania procesu pęknięcia wydłuża się. Symulacja rozwoju procesu pęknięcia [219] ujawniła, że pojawienie się jednego obciążenia przeciążeniowego stanowiącego 1,75 obciążenia σ_{\max} przyczyniło się początkowo do gwałtownego wzrostu, a następnie nagłego spadku gęstości dyslokacji (Rys. 3.6 b). Konsekwencją tego było chwilowe zatrzymanie wzrostu szczeliny pęknięcia. Wspomniana symulacja wykazała, że w przypadku występowania kilku

pojedynczych cykli przeciążeniowych długość szczeliny pęknięcia po 50 000 cykli była dwa razy mniejsza niż w przypadku występowania obciążenia stało-amplitudowego [219]. Prezentowane wyniki wpływu obecności cykli przeciążeniowych wyjaśniają „stosunkowo wolne tempo” propagacji pęknięć w niszczeniu kawitacyjnym w stosunku do występujących amplitud impulsów kawitacyjnych.

Określenie prędkości propagacji pęknięcia dla danego poziomu naprężeń daje ważną informację o trwałości elementów konstrukcyjnych w warunkach zmiennych obciążeń. Prędkość propagacji pęknięć zmęczeniowych w warunkach stało-amplitudowego obciążenia jest kontrolowana przez współczynnik intensywności naprężeń K oraz współczynnik asymetrii cyklu naprężeń R . W zależności od szybkości propagacji pęknięcia wydzielono trzy zakresy obciążenia badanego materiału:

1) zakres niskoamplitudowy - inicjacja mikropęknięć oraz ich rozwój jest dla tego zakresu procesem długotrwałym. W obciążanym materiale generowane są pasma poślizgu. Na szybkość propagacji pęknięcia decydujący wpływ w tym zakresie ma struktura dyslokacyjna, parametry geometryczne mikrostruktury i skład fazowy. Zmiana jednego z tych czynników może spowodować istotną zmianę prędkości propagacji, nawet o kilka rzędów.

2) zakres średnioamplitudowy – jest to zakres liniowej zależności szybkości propagacji pęknięcia od zmiany współczynnika intensywności naprężeń. Prędkość propagacji jest w tym zakresie stała i może być wyrażona zależnością P.C. Parisa:

$$v_p = \frac{da}{dN} = C(\Delta K)^n \quad (3.2)$$

C, n – stałe zależące od rodzaju materiału, środowiska i warunków obciążenia

Cechą charakterystyczną propagacji pęknięć zmęczeniowych w tym zakresie jest dyskretny charakter rozprzestrzeniania się pęknięcia spowodowany skokowym rozwojem procesu odkształcenia plastycznego i pęknięcia. Dopóki rozmiary obszaru odkształcenia plastycznego w wierzchołku są małe w porównaniu z jego długością, to następuje stabilny wzrost pęknięcia. Z chwilą, gdy współczynnik intensywności naprężeń w wierzchołku pęknięcia osiąga wartość graniczną, przed pęknięciem tworzy się obszar odkształcony plastycznie o rozmiarach zbliżonych do długości pęknięcia. Kolejne obciążenie cykliczne powoduje gromadzenie się defektów w całym obszarze odkształcenia plastycznego. Wskutek tego następuje wyczerpanie plastyczności materiału i skokowy wzrost pęknięcia, któremu towarzyszy relaksacja energii sprężystej i powstanie nowego obszaru odkształcenia plastycznego. Długość każdego skoku pęknięcia jest zbliżona do rozmiaru subziarna struktury komórkowej [141].

3) zakres wysokoamplitudowy - charakteryzuje się bardzo dużą prędkością propagacji pęknięć zmęczeniowych prowadzących w stosunkowo krótkim czasie do całkowitego zniszczenia próbki. Pęknięcie w tym zakresie rozprzestrzenia się skokowo. Podczas jednego skoku może pokonywać odległość większą niż rozmiar

subziarna, a nawet rozmiar ziarna. Po osiągnięciu krytycznej wartości K_{IC} / K_{fc} pęknięcie traci stabilność i gwałtownie rozprzestrzenia się [141, 142, 269].

Przedstawione zakresy propagacji pęknięć są zależne od stosowanych obciążeń i w znacznej mierze zbliżone do rodzajów niszczenia zmęczeniowego: kwasistatycznego, niskocyklicznego i wysokocyklicznego, przy czym zakres niskoamplitudowy propagacji pęknięcia ze względu na wprowadzanie jedynie zmian struktury dyslokacyjnej, a nie doprowadzenie do trwałego zniszczenia, może obejmować obciążenia znajdujące się tuż poniżej granicznej wytrzymałości zmęczeniowej.

3.3.1.1. Wpływ osadzania powłok na wytrzymałość zmęczeniową stalowego podłoża

Cykliczne obciążanie powoduje zmiany struktur dyslokacyjnych warstw wierzchnich. Z tego względu zabiegi powodujące umocnienie powierzchniowe oraz zmianę stanu naprężeń własnych (powstanie naprężeń ściskających) warstwie wierzchniej spowalniają rozwój pęknięcia zmęczeniowego, a tym samym przyczyniają się do wzrostu wytrzymałości zmęczeniowej [122, 141]. Jedną ze stosowanych metod podwyższania wytrzymałości zmęczeniowej jest zastosowanie obróbki cieplnej, np. ulepszania cieplnego, powodującej wzrost wytrzymałości i twardości całego litego materiału. Innym sposobem jest umocnienie warstwy wierzchniej przy zachowaniu sprężystego rdzenia. Realizowane to może być poprzez powierzchniowe ulepszanie cieplne lub obróbkę nawęglania warstwy wierzchniej z ulepszaniem cieplnym całego elementu. Inną stosowaną metodą umocnienia warstwy wierzchniej jest nakładanie powłok ochronnych.

Badania [10, 20, 222] wykazały, że materiały wykazujące dobrą wytrzymałość zmęczeniową odznaczają się także dobrą wytrzymałością na niszczenie kawitacyjne. Z tego względu badania wytrzymałości zmęczeniowej systemów składających się z powłok PVD są istotne dla niszczenia kawitacyjnego.

Badania wpływu osadzenia powłok TiN na wytrzymałość zmęczeniową były przedmiotem prac Su i in. [237], Berriosa i in. [13], Puchi-Cabrera i in. [217] oraz Trapezona i Lyashenko [250]. Osadzenie powłoki TiN o grubości 3 μm metodą ARC PVD na stal AISI 1045 przyczyniło się do 20% wzrostu wytrzymałości zmęczeniowej w warunkach jednoosiowego rozciągania, a 10 % wzrost wytrzymałości odnotowano w przypadku osadzenia powłok TiN o grubości 5 i 7 μm [237]. Pęknięcia w powłoce miały charakter pęknięć kruchych i ułożone były pod kątem 45° w stosunku do kierunku rozciągania. Popękane fragmenty powłoki TiN cały czas przylegały do podłoża, co świadczyło o bardzo dobrej przyczepności (adhezji) powłoki do

plastycznego podłoża. Powłoka TiN pod wpływem naprężeń rozciągających ulegała cyklicznym odkształceniom wraz z podłożem.

Badania przeprowadzone przez Berriosa i in. [13] potwierdziły pozytywny wpływ osadzenia powłok TiN_x metodą ARC PVD na wytrzymałość zmęczeniową stali austenitycznej 316 testowanej w warunkach obrotowego zginania ($R = -1$). Grubość wszystkich powłok wynosiła około 3 μm . Ustalono, że wzrostowi zawartości azotu w powłoce TiN_x towarzyszy wzrost wytrzymałości zmęczeniowej badanego systemu. Maksymalny 11% wzrost wytrzymałości zmęczeniowej uzyskano dla systemu $TiN_{0,75}$ – stal 316L [13]. Podobny wzrost wytrzymałości zmęczeniowej w próbie obrotowego zginania uzyskano dla systemu nanokrystaliczna powłoka TiN osadzana metodą reaktywnego rozpylania magnetronowego PVD na podłożu ze stali SAE 52100 [109].

Wzrost wytrzymałości zmęczeniowej systemu powłoka $TiN_{0,75}$ – podłoże 316L w stosunku do samej stali 316L jest wyrażony zmianą współczynników A i m w równaniu Basquina (3.1), które dla systemu powłoka $TiN_{0,75}$ – podłoże 316L przyjęło postać: $S = 747,2 \times N^{-0,035}$, a dla stali 316L: $S = 1046 \times N^{-0,075}$ [13]. Osadzenie powłoki TiN o grubości około 1,4 μm metodą ARC PVD na stal 316L przyczyniło się do 22% wzrostu wytrzymałości zmęczeniowej w warunkach obrotowego zginania w stosunku do wytrzymałości zmęczeniowej stali 316L bez powłoki ochronnej [217]. Równanie Basquina dla tego systemu przyjęło postać $S = 762,6 \times N^{-0,037}$. Wzrost wytrzymałości zmęczeniowej przypisany został wyższym własnościom mechanicznym powłok TiN w porównaniu z odpowiednimi własnościami podłoża, obecności naprężeń ściskających w powłokach TiN oraz ich bardzo dobrej przyczepności do zastosowanego podłoża. Wzrost wytrzymałości zmęczeniowej systemu powłoka TiN – stal 316L uzyskany przez Puchi-Cabrere i in. [217] przypisać można wzrostowi zawartości azotu w powłoce TiN w porównaniu z powłoką $TiN_{0,75}$. Wzrost wytrzymałości zmęczeniowej uzyskany w [217] jest zbieżny z wynikami badań przeprowadzonymi przez Su i in. [237], którzy również badali wpływ osadzenia powłoki TiN metodą ARC PVD. Pozytywny wpływ osadzenia powłok TiN na umocnionej stali D2 (1,55% C, 0,3% Mn, 0,3% Si, 12% Cr, 1% Mo) odnotowali także Hotta i in. [113], którzy badali wytrzymałość zmęczeniową w warunkach obrotowego zginania.

Obserwacje mikroskopowe degradacji systemu powłoka $TiN_{0,75}$ – podłoże 316L poddanego niszczeniu zmęczeniowemu ujawniły obecność kruchych pęknięć powłoki $TiN_{0,75}$ [217]. Według Autorów pęknięcia powstały w powłoce w wyniku ścinania wzdłuż granic ziaren, a następnie rozwijały się w podłożu. Inne miejsce zarodkowania pęknięć zmęczeniowych znajdowało się bezpośrednio pod twardą powłoką. Oprócz kruchych pęknięć obserwowane były znaczne odkształcenia plastyczne powłoki wywołane odkształceniem podłoża. Również powłoki TiN osadzone na stali 316L i poddane zmęczeniowemu niszczeniu ulegały kruchemu pękaniu w miejscach silnie

zdeformowanych [217]. Pęknięcia powstały głównie w strefie adhezyjnej, następnie rozwijały się powodując kruche pęknięcie powłoki, a na końcu propagowały w głąb podłoża. W podłożu wykonanym ze stali austenitycznej 316L zaobserwowano zmęczeniowe pasma poślizgu oraz bliźniaki odkształcenia pokryte pasmami poślizgu [217]. Podobne zmiany struktury zaobserwowano w stali austenitycznej X6CrNiTi18-10 poddanej działaniu kawitacji [W1].

Cykliczne obciążenia nanowgłębniakiem powłok TiN o grubości około 1,5 μm osadzonych na stal 304 metodą ARC PVD powodowało jednoczesne zachodzenie procesów pełzania i płynięcia plastycznego [34]. Pełzanie dominowało w początkowym okresie cyklicznego odkształcania, natomiast w późniejszym okresie - płynięcie plastyczne. Badania wykazały, że szybkość płynięcia plastycznego była stała, niezależna od liczby cykli obciążających. Przyjęte przez autorów założenie, że całkowita głębokość wnikania wgłębniaka w system powłoka TiN – stalowe podłoże jest sumą odkształcenia mechanicznego i odkształcenia powstałego w wyniku plastycznego płynięcia powłoki, pozwoliło wyznaczyć „czysty” wpływ liczby cykli obciążeń na zmianę głębokości penetracji, tzn. bez udziału pełzania i plastycznego płynięcia [34]. Uzyskano, iż w początkowej fazie cyklicznego odkształcania miał miejsce gwałtowny wzrost głębokości penetracji, po czym nastąpiła stabilizacja głębokości penetracji. Im większa siła obciążenia została zastosowana, tym większa była głębokość penetracji i większa liczba cykli była konieczna do uzyskania stanu maksymalnej głębokości penetracji [34].

Obserwacje mikroskopowe [34] wykazały, że powłoki TiN posiadały strukturę włóknistych ziaren, a odkształcenie powłok TiN następowało w wyniku poślizgu (ścianania) wzdłuż granic ziaren, czyli zgodnie z proponowanym przez Hahn i in. [95] modelem odkształcenia. Konsekwencją cyklicznego obciążania powłok TiN, według [34], jest stopniowa redukcja naprężenia ścinającego wzdłuż granic ziaren, przy czym wraz ze wzrostem siły obciążającej, tempo oraz stopień spadku naprężenia wzrastało aż do ustabilizowania się na stałym poziomie. Wartość ustabilizowanego naprężenia ścinania okazała się być zależna od siły obciążającej. Wraz ze wzrostem siły obciążającej malała jego wartość oraz skracał się czas stabilizacji. Spadkowi wartości naprężenia ścinającego towarzyszył wzrost głębokości penetracji systemu powłoka TiN – stalowe podłoże. Wyznaczone wartości ustabilizowanego naprężenia ścinającego systemu powłoka TiN – stal były zbliżone do wartości wytrzymałości zmęczeniowej uzyskanej przez Puchi-Cabrere i in. [217]. Zbieżność powyższych wartości świadczy, że wytrzymałość zmęczeniowa systemów powłoka TiN – stalowe podłoże jest zdeterminowana ustabilizowaną wytrzymałością na ścinanie kolumnowych granic ziaren.

Badania wielkości naprężeń w systemach powłoka TiN – stalowe podłoże poddanych cyklom cieplnym wykazały, że każdy cykl cieplny powoduje wzrost

naprężeń szczątkowych na skutek różnej rozszerzalności cieplnej powłoki i podłoża [16]. Podgrzanie całego systemu do temperatury 300°C powodowało relaksację naprężeń w systemie z około - 630 MPa do około 0 MPa. Chłodzenie z prędkością około 2,5°C/min do temperatury otoczenia generowało naprężenia ściskające o wartości około 580 MPa. Kolejne cykle cieplne w fazie ogrzewania przyczyniały się do coraz mocniejszego rozciągania całego systemu, a kolejne fazy chłodzenia do powstawania coraz słabszych naprężeń ściskających. Pojedyncze cykle przegrzewające przyczyniały się do powstania znaczących naprężeń rozciągających: wzrost temperatury pojedynczego cyklu cieplnego z 300°C do 450°C przyczyniło się do wzrostu naprężeń rozciągających z około 400 MPa do wartości około 800 MPa. Obserwacje mikroskopowe ujawniły, że cykle cieplne powodowały powstanie licznych pęknięć międzykrystalicznych. Różne własności cieplne powłoki i podłoża były przyczyną rozrywania powłoki, która nie była w stanie dopasować się do cyklicznie rozszerzającego się cieplnie podłoża. Bielawski i Seo [16] uważają, że naprężenia pozostające w systemie powłoka TiN – stalowe podłoże mogą być sterowane poprzez zastosowanie odpowiedniej cyklicznej obróbki cieplnej.

3.3.2. Erozja kawitacyjna stali nierdzewnych

Ze względu na podjętą tematykę pracy dotyczącą niszczenia systemów powłoka – stalowe podłoże, przedstawione zostanie poniżej niszczenie kawitacyjne (erozja kawitacyjna) materiałów podłoża – stali martenzytycznych i austenitycznych odpornych na korozję.

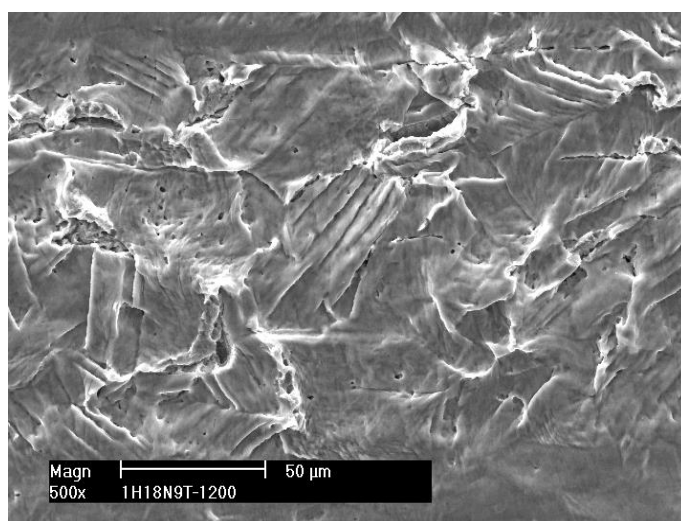
Nierdzewne stale martenzytyczne. Badania Heathcocka i in. [107] wykazały, że wraz ze wzrostem twardości stali martenzytycznych, wzrastała ich odporność kawitacyjna (notowano mniejsze ubytki masy). Natomiast w badaniach zaprezentowanych w pracy [W10] stal X39Cr13 obrobiona cieplnie do twardości 51 HRC uzyskała wyższe ubytki masy niż ta sama stal obrobiona cieplnie do twardości 36 HRC. Przypisano to udziałowi kruchego pęknięcia w procesie niszczenia kawitacyjnego stali X39Cr13 o twardości 51 HRC. W przypadku stali X39Cr13 o twardości 36 HRC proces degradacji polegał na wyłabianiu materiału wzdłuż odkształconych plastycznie igieł martenzytu. Dlatego uznano [W10], że przyczyną odnotowanej wyższej odporności kawitacyjnej stali X39Cr13 o twardości 36 HRC był udział odkształcenia plastycznego w procesie pęknięcia.

Badania odporności na niszczenie kawitacyjne stali martenzytycznych 4112 o zawartości 0,91% C i stali 431S29 o 0,11% C [107] wykazały, że stal 4112 odznaczała się wyraźnie wyższą odpornością kawitacyjną niż stal 431S29. Przeprowadzona obróbka cieplna ww. stali przyczyniła się do wydzielenia się węglików chromu. Ilość i wielkość węglików była zależna od zawartości węgla w stali

[107]. Obserwacje mikroskopowe ujawniły odkształcenia plastyczne fazy martenzytu w obu stalach. W przypadku stali 4112 miejscami inicjacji uszkodzeń kawitacyjnych były również wydzielenia węglików chromu. Bardzo drobne wydzielenia węglików występujące w stali 431S29 nie odgrywały istotnej roli w procesie niszczenia kawitacyjnego [107].

Badania odporności stali martenzytowej 13Cr-4Ni na niszczenie kawitacyjne [161] wykazały, że struktura drobnoziarnista sprzyjała plastycznemu mechanizmowi pęknięcia, co wpływało korzystnie na wzrost odporności na zużycie kawitacyjne. Natomiast strukturze gruboziarnistej towarzyszył kruchy mechanizm pęknięcia oraz niska odporność kawitacyjna.

Nierdzewne stale austenityczne. W początkowym etapie niszczenia kawitacyjnego w stalach austenitycznych powstają pasma poślizgu oraz bliźniaki odkształcenia [107, 284, W1, W10]. Pasma poślizgu mają charakterystyczny kształt zmęczeniowy (rys. 3.6). W intruzjach inicjowane są mikropęknięcia, które rozwijają się wzdłuż pasm poślizgu względnie granic bliźniaczych. Innymi miejscami inicjacji mikropęknięć są granice ziaren.



Rys. 3.6 Pasma poślizgu powstałe na stali X6CrNiTi18-10 w wyniku działania kawitacji [*badania własne*]

Badania rentgenowskie metastabilnych stali austenitycznych poddanych działaniu kawitacji wykazały zachodzenie przemiany fazowej austenitu w przestrzenie centrowany martenzyt $\gamma \rightarrow \alpha'$ [107, 284, 289, W10]. Jak wspomniano w rozdziale 3.3.1., przemiana fazowa $\gamma \rightarrow \alpha'$ stali metastabilnych jest typową przemianą

zachodząca w warunkach niszczenia zmęczeniowego. Badania metastabilnej stali austenicznej Cr-Mn-Ni poddanej działaniu kawitacji wykazały poza zajściem przemiany fazowej $\gamma \rightarrow \alpha'$ wytrącenie wydzielen $\eta\text{Ni}_3\text{Ti}$ w warstwie wierzchniej [283]. O ile przemiana fazowa austenitu w martenzyt $\gamma \rightarrow \alpha'$ zachodzi w warunkach cyklicznego mechanicznego odkształcania plastycznego, to wydzielenia fazy $\eta\text{Ni}_3\text{Ti}$ zachodzą w warunkach wysokich temperatur. Pojawienie się wydzielen świadczy o wzroście temperatury warstwy wierzchniej poddanej erozji kawitacyjnej do poziomu umożliwiającego inicjację procesów wydzieleniowych.

Przemianie fazowej austenitu w martenzyt ($\gamma \rightarrow \alpha'$) przypisuje się wyższą odporność na erozję kawitacyjną metastabilnych stali austenicznych w stosunku do stali austenicznych, w których przemiana ta nie występuje lub jest nieznaczna [107, 288]. Działanie impulsów kawitacyjnych na wyżarzoną stal 304 o bardzo niskiej gęstości dyslokacji, lecz licznych błędach ułożenia, spowodowało gwałtowny wzrost gęstości dyslokacji oraz pojawienie się dużej ilości bliźniaków odkształcenia [107]. Martenzyt odkształceniowy w stali 304 zarodkował w punktach przecięcia się błędów ułożenia oraz w mocno zdeformowanych obszarach. Według [107] struktury dyslokacyjne powstałe w warunkach kawitacyjnych w stali 304 są bardzo podobne do struktur powstałych przy skupionym obciążeniu udarowym. Podobny wniosek uzyskano w pracy [W5] porównując struktury dyslokacyjne powstałe w stali austenicznej X6CrNiTi 18-10 w warunkach kawitacji i struktury powstałe przy lokalnych, dynamicznych obciążeniach w materiałach o budowie A1. W ocenie Heathcocka i in. [107] oraz Krelli i Czyżniewskiego [W10], przemiana fazowa austenitu w martenzyt jest odpowiedzialna za wysoką odporność kawitacyjną metastabilnej stali austenicznej. Formowaniu się martenzytu α' z austenitu γ w stali 316 towarzyszył wzrost umocnienia odkształceniowego, które spowodowało wzrost wytrzymałości przy jednoczesnym zachowaniu dobrej plastyczności. Badania [107, 283] wykazały, że odporność kawitacyjna stali austenicznych jest związana z szybkością umocnienia odkształceniowego.

Zajście przemiany austenitu w martenzyt o strukturze heksagonalnej ϵ ($\gamma \rightarrow \epsilon$) odnotowano w stali austenicznej z dodatkiem kobaltu (17,5% Cr, 2% Ni, 9,4% Co, 4,1% Si, 9,6% Mn, 0,24% C) [275]. Badania te dowiodły, że rodzaj obróbki wykańczającej warstwy wierzchniej (szlifowanie lub przetapianie metodą TIG) ma wpływ na skłonność materiału do zachodzenia przemian fazowych. Obróbka szlifowania powoduje umocnienie materiału, co przyczynia się do szybszej przemiany fazowej. Przetapianie warstwy wierzchniej powoduje natomiast rozdrobnienie struktury, co wpływa na stabilizację austenitu. Drobna struktura, która jest barierą do formowania się martenzytu ϵ , przyczynia się do opóźnienia przemiany fazowej [275].

Badania struktury dyslokacyjnej stali austenicznej HNS (*high nitrogen steel*: 0,09% C, 18% Cr, 19% Mn, 0,52% N) poddanej obróbce cieplnej zapewniającej otrzymanie stabilnej struktury austenitu wykazały, że działanie kawitacji spowodowało

powstanie w osnowie austenitu bardzo drobnych igieł o wielkości około 10 nm w mechanicznie formowanych bliźniakach odkształcenia [81]. Obserwacje te skłoniły Fu i in. [81] do wyciągnięcia wniosku, że podczas oddziaływania obciążeń kawitacyjnych generowane są znacząco drobniejsze bliźniaki odkształcenia niż podczas jednoosiowego rozciągania, które ponadto powstają w obszarach o dużej gęstości dyslokacji.

Badania dyslokacyjne stali X6CrNiTi 18-10 poddanej działaniu testu kawitacyjnemu przez 5 min [W1] wykazały powstanie gęstej sieci dyslokacyjnej o gęstości zależnej od intensywności kawitacji i odległości od powierzchni eksponowanej, dyslokacyjnej struktury komórkowej o zmniejszającej się wielkości komórek dyslokacyjnych wraz ze wzrostem intensywności kawitacji oraz bliźniaków odkształcenia i pasm poślizgu przeciętych przez adiabatyczne pasma ścinające, jak również powstanie pętli dyslokacyjnych. W obszarze małej intensywności kawitacji obserwowany był poślizg poprzeczny [W1] oraz pasma poślizgu w płaszczyznach $\{111\}$ [W13]. Zaobserwowany w stali austenitycznej X6CrNiTi 18-10 poślizg poprzeczny świadczy o oddziaływaniu cieplnym niszczenia kawitacyjnego. Poślizg poprzeczny zachodzi w stalach austenitycznych jedynie wówczas, gdy jest aktywowany cieplnie ze względu na niską energię błędu ułożenia (EBU), która zapobiega rekombinacji częściowych dyslokacji, koniecznych do poślizgu poprzecznego. Pasma poślizgu powstające jednocześnie we wszystkich płaszczyznach $\{111\}$ można wiązać z oddziaływaniem fali uderzeniowej. Takie zmiany struktury obserwowane były na staliwie austenitycznym Hadfielda poddanemu odkształcaniu wybuchowemu [265].

Dyslokacje Lomera-Cottrella powstające w stalach austenitycznych pod wpływem naprężeń zewnętrznych stanowią barierę dla innych przemieszczających się dyslokacji sprzyjając wzrostowi gęstości dyslokacji wokół nich i wysokiej skłonności tych stali do umocnienia odkształceniowego. Wysoka odporność austenitycznej stali HNS na erozję kawitacyjną jest wiązana z dużą skłonnością do umocnienia odkształceniowego, tworzenia bliźniaków odkształcenia i błędów ułożenia [81]. Generowanie bardzo drobnych segmentów bliźniaków podczas testu kawitacyjnego jest, według [81], równoważne z rozdrobnieniem ziaren austenitu, co pochłania energię uderzeń impulsów kawitacyjnych i przeciwdziała generowaniu i rozprzestrzenianiu się pęknięć. Powstanie sieci wiązań kowalencyjnych N(C)-Me, które również blokują ruch dyslokacji, przyczynia się do wzrostu umocnienia odkształceniowego stali HNS i jej odporności na erozję kawitacyjną [81].

3.3.3. Erozja kawitacyjna stali pokrytych powłokami TiN i Cr-N

Badań dotyczących odporności kawitacyjnej powłok TiN lub Cr-N przeprowadzono stosunkowo niewiele. Pozytywny efekt osadzenia powłok TiN metodą PVD na wytrzymałość zmęczeniową (rozdz. 3.3.1.1.) przyczynił się do podjęcia badań wpływu osadzenia powłok PVD na odporność systemów powłoka-podłoże na niszczenie kawitacyjne. Munsterer i Kohlhof [183] badając odporność kawitacyjną powłok TiN, TiC i TiCN wytworzonych metodą rozpylania magnetronowego PVD stwierdzili, że wszelkie defekty w strukturze powłok, takie jak wtrącenia lub mikro-krople powstałe w trakcie osadzania powłok były miejscami inicjacji mikropęknięć, a zatem przyczyniały się do redukcji czasu inkubacji i przyspieszenia procesu degradacji materiału. Podobne spostrzeżenia odnotowano w pracach [W9, W13]. Spostrzeżenia te świadczą również o niskiej odporności powłok PVD na niszczenie typu pitting, co zostało wykazane w pracy [210]. Munsterer i Kohlhof [183] zauważyli ponadto, że efekt obecności defektów w powłoce jest podobny do efektu wzrostu tempa niszczenia na skutek wzrostu chropowatości powierzchni eksponowanej. Niemniej, osadzenie powłok przyczyniło się do wydłużenia okresu inkubacyjnego (rys. 3.2) układu stal – powłoka oraz zmniejszenia całkowitego ubytku masy w stosunku do ubytku stali pozbawionej powłoki. Do odmiennego wniosku doszli Krella i Czyżniewski [W10, W12, W14] badając nanostrukturalne powłoki TiN, Cr-N i WC/a: C-H. Uzyskali oni wyniki świadczące, że właściwości ochronne powłok osadzonych na stali austenitycznej zależą od parametrów wytwarzania. Powłoki, których moduł Younga był około dwukrotnie większy niż podłoża, ulegały pękaniu bezpośrednio po rozpoczęciu badań kawitacyjnych przyspieszając erozję całego systemu, natomiast powłoki o mniejszym module sprężystości przyczyniały się do poprawy odporności na niszczenie kawitacyjne. Wyniki badań [W11, W12, W14] potwierdzają wyniki uzyskane przez Manna i Arya [160], którzy stwierdzili, że twarde i kruche powłoki nałożone na stalowe, nawet martenzytyczne, podłoże przyspieszają erozję powstałego systemu. W pracach [W9, W12, W13] uzyskano ponadto, że powłoki TiN i Cr-N o niskiej adhezji szybko ulegały odpryśnięciu w warunkach uderzeń impulsami kawitacyjnymi.

Ciekawe wyniki badań niszczenia kawitacyjnego powłok Ti-N przedstawił Marynin [166]. Ustalił on, że szybkość erozji powłok Ti-N jest odwrotnie proporcjonalna do wytrzymałości na pęknięcie i do twardości powłok. Ponadto, właściwości ochronne powłok Ti-N są zależne od składu chemicznego. Najwyższą odporność na niszczenie kawitacyjne wykazywały stechiometryczne powłoki TiN. Marynin [166] uzyskał również, że właściwości ochronne powłok Ti-N można poprawić przez odpowiedni dobór ich grubości. Wpływ grubości powłok TiN osadzonych na stali austenitycznej na niszczenie kawitacyjne badano również w pracy [W3]. Wraz ze wzrostem grubości nanokrystalicznych powłok TiN wzrastała ich twardość

i sztywność. Przyjmując podobnie jak w pracy [131], że rozkład naprężeń w materiale pod wpływem obciążeń strugą ma charakter zbliżony do naprężeń Hertza, uzyskano, iż miejsce największych naprężeń ścinających przesuwa się wraz ze wzrostem grubości w obszar twardej powłoki TiN powłoki inicjując jej kruche pękanie [W3]. Należy pamiętać, iż przy obciążeniach dynamicznych rozkład naprężeń w strefie styku różni się od rozkładu hertzowskiego, materiał „zachowuje się” jako bardziej sztywny, miejsce największych naprężeń ścinających przesuwa się jeszcze bardziej ku powierzchni [189, 210].

Badania odporności na niszczenie kawitacyjne powłok Cr, CrN i CrN/Cr osadzonych na stali AISI 4140, przeprowadzone zarówno w świeżej, słodkiej wodzie jak i w wodzie morskiej (3,5% NaCl) wykazały, że nałożenie powłok chromu poprawia odporność kawitacyjną badanego układu powłoka – stalowe podłoże [101]. Również intermetaliczne powłoki Al-Ni charakteryzują się bardzo dobrymi własnościami ochronnymi niezależnie od cieczy roboczej, w której było generowane niszczenie kawitacyjne [39].

3.4. Podsumowanie

Niszczenie kawitacyjne polega na wielokrotnych impulsowych obciążeniach ciała stałego. Pęcherzyki kawitacyjne zanikają implozyjnie wytwarzając udarową falę ciśnienia, mikrostrugę i falę akustyczną. Oszacowano, iż prędkość fali uderzeniowej wynosi 1400 – 1600 m/s, a mikrostrugi 100-600 m/s. Ciśnienie uderzenia mikrostrugą cieczy oraz falą uderzeniową szacuje się, że dochodzi do kilku GPa, czas obciążenia jest rzędu 10^{-6} – 10^{-5} s. Temperatura wewnątrz pęcherzyka w ostatnim stadium zaniku może wynosić od 2700 K do nawet 6000 K. Odległość pęcherzyka w chwili jego implozji od ciała stałego ma wpływ na prędkość i siłę uderzenia mikrostrugą cieczy.

Istniejące zależności między odpornością badanych materiałów na niszczenie kawitacyjne a ich właściwościami mechanicznymi mają ograniczone zastosowania do poszczególnych grup materiałowych. Istnieje pogląd, że wytrzymałość zmęczeniowa jest najlepszą wstępną miarą odporności materiału na niszczenia kawitacyjne. Jest to związane z podobieństwem powstałych struktur dyslokacyjnych w wyniku działania kawitacji do tych powstających podczas niszczenia zmęczeniowego (np. trwałe pasma poślizgu). Istnieje również podobieństwo struktur powstałych w stali austenitycznej podczas oddziaływania kawitacji do struktur powstałych w wyniku odkształcania wybuchowego względnie udarowego.

Badania odporności kawitacyjnej stali martenzytycznych wykazały, że z jednej strony wzrost twardości tych stali poprawia odporność na niszczenie kawitacyjne. Z drugiej strony, w materiałach twardych i kruchych pęknięcia rozwijają się szybciej prowadząc do większych ubytków masy. Struktura drobnoziarnista materiału sprzyja

plastycznemu mechanizmowi pęknięcia, co wpływa korzystnie na wzrost odporności na niszczenie kawitacyjne. Natomiast strukturze gruboziarnistej towarzyszy kruchy mechanizm pęknięcia oraz niska odporność kawitacyjna.

W stalach austenitycznych w okresie inkubacyjnym niszczenia kawitacyjnego powstają zmęczeniowe pasma poślizgu oraz bliźniaki odkształcenia w warstwach wierzchnich. Badania rentgenowskie metastabilnych stali austenitycznych wykazały zachodzenie przemiany fazowej austenitu w martenzyt $\gamma \rightarrow \alpha'$ lub $\gamma \rightarrow \epsilon$, przy czym dominującą przemianą austenitu w martenzyt jest przemiana $\gamma \rightarrow \alpha'$. Stale, w których wystąpiła przemiana fazowa austenitu w martenzyt wykazują wyższą odporność na erozję kawitacyjną niż stale austenityczne, w których przemiana fazowa nie wystąpiła lub była nieznaczna. Zaobserwowany poślizg poprzeczny w stali austenitycznej X6CrNiTi 18-10, która posiada małą EBU, oraz wydzielenia fazy $\eta\text{Ni}_3\text{Ti}$ w stali austenitycznej Cr-Mn-Ni świadczą o oddziaływaniu cieplnym niszczenia kawitacyjnego.

Badania zmęczeniowe wykazały, że osadzenie powłok TiN metodą ARC PVD na austenitycznym podłożu przyczyniło się do 20% wzrostu wytrzymałości zmęczeniowej. Wyniki tych badań wskazywały na uzyskanie wzrostu odporności kawitacyjnej materiałów konstrukcyjnych w wyniku pokrycia ich powłokami PVD. Badania odporności nanokrystalicznych powłok Ti-N i Cr-N na niszczenie kawitacyjne wykazały, że wszelkie defekty w strukturze powłok, takie jak wtrącenia lub mikro-krople powstałe w trakcie osadzania powłok są miejscami inicjacji mikropęknięć i przyczyniają się do redukcji czasu inkubacji. Wyniki te potwierdziły niską odporność powłok PVD na niszczenie typu pitting. Powłoki o niskiej adhezji szybko ulegają odpryśnięciu w warunkach uderzeń impulsami kawitacyjnymi. Własności ochronne nanokrystalicznych powłok Ti-N i Cr-N zależą od parametrów osadzania i metody osadzania.

4. Model degradacji twardych powłok w warunkach lokalnego obciążenia impulsowego

Model niszczenia systemów typu twarda, nanokrystaliczna powłoka – stalowe podłoże został pierwszy raz zaproponowany w pracy [W5]. W niniejszej pracy model został przedstawiony w postaci rozbudowanej. Model ma charakter opisowy uwzględniający specyfikę impulsów kawitacyjnych oraz uwzględniający budowę i strukturę ww. systemu oraz występujących mechanizmów odkształcenia. Został on opracowany w celu lepszego rozumienia odkształcenia i degradacji systemów powłoka - podłoże poddanych działaniu lokalnych, dynamicznych obciążeń. Z tego względu nie ma propozycji żadnych uniwersalnych formuł, które pozwoliłyby wyznaczyć tempo erozji, czy krzywe erozyjne interesujących systemów. W literaturze można znaleźć wiele modeli niszczenia kawitacyjnego litych materiałów konstrukcyjnych. Zawsze jednak okazywało się, że mają one ograniczone zastosowanie do ściśle określonej grupy materiałów względnie określonych warunków wzbudzenia kawitacji. Degradacja systemów typu powłoka – podłoże w warunkach dynamicznych obciążeń należy do skomplikowanych ze względu na wielość czynników, od których jest ona zależna. Z tego względu, w pierwszej kolejności ważne jest dokładne poznanie mechanizmu odkształcenia wspomnianych systemów.

Proponowany model degradacji systemów składających się ze stalowego podłoża i nanokrystalicznych powłok ARC PVD, podobnie jak w pracy [W5], oparty jest na idei zmęczeniowego charakteru niszczenia kawitacyjnego. Podstawą tego modelu jest podział impulsów ze względu na wartości amplitud. W pracach [103, 197, W9, W13, W16] wykazano istnienie zależności między intensywnością kawitacji względnie amplitudą impulsów kawitacyjnych a niszczeniem materiałów konstrukcyjnych oraz systemów powłoka-podłoże. Proponowany podział impulsów nawiązuje do podziału zakresów obciążeń z zależności od szybkości propagacji pęknięcia zmęczeniowego oraz do podziału impulsów kawitacyjnych proponowanego przez Philippa i Lauterborna [209]. Impulsy kawitacyjne działające na obciążany materiał podzielono na trzy podstawowe grupy (frakcje):

1) impulsy wysokoamplitudowe – powodujące wgłębienie w badanym materiale bezpośrednio po uderzeniu lub po kilku powtarzających się uderzeniach, oddziaływanie tej grupy impulsów można przyrównać do niszczenia zmęczeniowego niskocyklowego,

2) impulsy kawitacyjne, których działanie można przyrównać do wysokocyklowego zmęczenia – powstanie mikropofalowania powierzchni i inicjacja mikropęknięcia w badanym systemie wymaga implozji tysięcy pęcherzyków kawitacyjnych,

3) impulsy niskoamplitudowe, których amplituda jest niższa niż granica zmęczenia badanego materiału. Przyjmuje się, że impulsy trzeciej grupy są w stanie uruchomić dyslokacje w warstwie wierzchniej i powodują zmianę stanu naprężeń w warstwie wierzchniej.

Przyjęto ponadto założenie, że niszczenie ciała stałego powodowane przez impulsy kawitacyjne jest porównywalne do niszczenia powodowanego przez lokalne, obciążenia impulsowe lub wybuchowe. Przyjęte założenie ma swoje uzasadnienie w zmianach dyslokacyjnych powstałych w materiale w wyniku działania kawitacji oraz przy obciążaniu impulsowym względnie wybuchowym. Założenie to sprawia, że proponowany model degradacji może odzwierciedlać deformacje materiału powodowane przez inne zjawiska niż tylko kawitacja.

4.1. Niszczenie kawitacyjne niszczeniem lokalnymi obciążeniami impulsowymi

Struktury dyslokacyjne powstające w danym materiale zależą od sposobu obciążania i sieci krystalograficznej danego materiału. W dalszej części pracy wykazane zostanie, że struktury dyslokacyjne powstałe w wyniku działania impulsów kawitacyjnych są podobne do struktur dyslokacyjnych wytworzonych przy niszczeniu powodowanym przez obciążenia impulsowe względnie wybuchowe, np. impulsem laserowym.

Gwałtowne obciążenie ciała stałego powoduje wzbudzenie w nim sprężystych i plastycznych fal ciśnienia o szybkościach v_s i v_p , przy czym $v_s \gg v_p$. Maksymalna wartość naprężenia wzdłużnego frontu fali sprężystej przyjmuje wartość granicy sprężystości Hugonioty, σ_{HEL} , która w przybliżeniu równa się podwojonej wartości Re , natomiast naprężenia ścinające, τ , wynoszą około połowy naprężenia wzdłużnego [22]. Rozchodzenie się fal naprężeń w materiale inicjuje ruch dyslokacji, generowane są nowe dyslokacje, pasma poślizgu, inicjowane jest wspinanie dyslokacji, jak również ma miejsce generowanie i ruch wakansów. Uwzględniając fakt niższej energii aktywacji wakansów w stosunku do energii aktywacji dyslokacji należy spodziewać się, że wakanse zostaną uruchomione jako pierwsze, szczególnie wtedy, kiedy dochodzi do wzrostu temperatury na skutek dużej szybkości odkształcania. Według [221], lokalna aktywacja termiczna i wspinanie dyslokacji są podstawowymi czynnikami mającymi wpływ na odkształcanie materiału przy bardzo dużych szybkościach odkształcania. Każda zmiana struktury dyslokacyjnej pochłania część energii fali tak, że ostatecznie fala ulega zanikowi.

Najszybszymi mechanizmami reakcji struktury krystalicznej na nagłe lokalne obciążenie są: przemiana fazowa, aktywacja dyslokacji i tworzenie bliźniaków odkształcania, które powstają w ciągu pierwszych nanosekund po przyłożeniu

obciążenia [22]. Według [22], przemiana fazowa jest najszybszym procesem związanym z przejściem fali plastycznej pod wpływem skumulowanego obciążenia szokowego. Proces tworzenia bliźniaków odkształcenia wymaga najpierw generowania dyslokacji cząstkowych, a następnie ich uruchomienia. Ponadto sam proces powstania bliźniaków odkształcenia jest rzędu kilku μs . Jest on, zatem, wolniejszy niż aktywacja istniejących dyslokacji. Mechanizmy, które wymagają uaktywnionych dyslokacji do propagacji i interakcji z innymi dyslokacjami, a w szczególności z granicami ziaren wymagają czasu i zachodzą dopiero po czasie rzędu kilku mikrosekund od momentu implozji. Ścinanie adiabatyczne zachodzi dopiero po około 10 μs od momentu dynamicznego obciążenia [22].

Berthe i in. [14], przeprowadzając badania rozchodzenia się fali ciśnienia generowanej impulsem laserowym o gęstości mocy od 2 do 8 GW/cm^2 z wykorzystaniem systemu VISAR stwierdzili, że maksymalne ciśnienie na eksponowanej powierzchni powstaje po około 20-30 ns i jest rzędu kilku GPa. Czasy oddziaływania impulsu o najwyższym ciśnieniu są rzędu 50 ns. Po 90 ns od momentu obciążenia impulsem fala plastyczna poprzedzona falą sprężystą dociera na głębokość około 457 μm . Maksymalne ciśnienie na tej głębokości jest od 0,5 do 1 GPa mniejsze niż na powierzchni. Po około 200 ns ciśnienie na powierzchni ciała stałego spada do około 0,5 GPa [14]. Uzyskane czasy działania fali ciśnienia (50 ns) są porównywalne do czasów przejścia fali uderzeniowej (30 ns) powstałej podczas implozji pęcherzyka kawitacyjnego [79].

Badania impulsowo obciążonego niklu (struktura RSC) wykazały powstanie pasm poślizgu, bliźniaków odkształcenia, błędów ułożenia, struktury komórkowej oraz obserwowany był poślizg poprzeczny i dyslokacje śrubowe [22]. Pasma poślizgu powstawały w systemach $\{111\}\langle 110\rangle$, natomiast bliźniaki odkształcenia w płaszczyznach $\{111\}$. Zauważono, że przy dynamicznych obciążeniach rzędu 25 GPa, rozmiar komórek dyslokacyjnych był mniej więcej stały, niezależnie od czasu działania impulsu obciążającego. Spadkowi amplitudy obciążenia towarzyszył wzrost rozmiaru komórek dyslokacyjnych. Dopiero po upływie 0,5 μs od momentu obciążenia struktura dyslokacyjna stabilizowała się, co wskazuje na zależność czasową reakcji materiału na zadany impuls ciśnienia [22].

Przy niszczeniu zmęczeniowym w zakresie małej liczby cykli zaobserwowano w stali austenitycznej podobne zmiany struktury dyslokacyjnej jak w obciążanym impulsowo niklu [227, 276]. W stali 0H18N9 poddanej intensywnemu odkształceniu plastycznemu powstały bliźniaki odkształcenia przy $\varepsilon \geq 1,2$, natomiast przy $\varepsilon \geq 2,4$ obserwowany był intensywny rozwój pasm ścinania [227]. Niszczenie zmęczeniowe o amplitudzie odkształcenia $\varepsilon_a \leq 0,6\%$ powodowało w stali austenitycznej powstanie komórkowej struktury dyslokacyjnej, pasm poślizgu oraz błędów ułożenia w płaszczyznach $\{111\}$ [276]. Wraz ze wzrostem amplitudy odkształcenia ($\varepsilon_a = 0,9\%$)

uaktywnionych zostało kilka systemów poślizgu, zaobserwowano wzrost gęstości dyslokacji oraz zaobserwowano cienkie, równoległe i pojedyncze linie, które zinterpretowano jako obszary martenzytu odkształceniowego.

W stali austenitycznej poddanej działaniu kawitacji [W1] zaobserwowano dyslokacyjną strukturę komórkową, poślizg poprzeczny, błędy ułożenia, nanobliźniaki odkształcenia przecinane pasmami ścinania, jak również strukturę zinterpretowaną przez Ye i in. [277] jako martenzyt odkształceniowy. Stwierdzono [W1], że wielkość komórek dyslokacyjnych była zależna od intensywności kawitacji: w obszarach mniejszej intensywności kawitacji (mniejsze amplitudy impulsów kawitacyjnych) wzrastała wielkość komórek dyslokacyjnych. Efekt identyczny do tego, jaki powstaje przy obciążaniu dynamicznym [22].

Struktury dyslokacyjne powstałe podczas niszczenia kawitacyjnego w stali austenitycznej wskazują na duże podobieństwo do struktur powstałych w stali austenitycznej, czy materiałach o sieci RSC podczas niskocyklowego niszczenia zmęczeniowego lub degradacji wysokoamplitudowymi impulsami generowanymi laserem, czy też intensywnego odkształcania przy $\varepsilon = 2,4$.

4.2. Wpływ amplitudy impulsów kawitacyjnych na odkształcenie ciała stałego – założenia modelowe

4.2.1. Impulsy wysokoamplitudowe

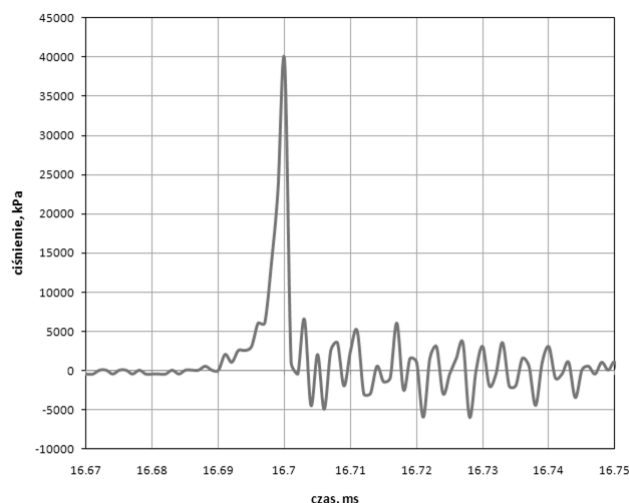
Podstawowym założeniem w proponowanym modelu, jak i w pracy [W5], było przyjęcie, że impulsy wysokoamplitudowe są to impulsy kawitacyjne, które powodują wgłębienie bezpośrednio po jednorazowym obciążeniu ciała stałego lub po kilku obciążeniach w tym samym miejscu. W niszczeniu kawitacyjnym lub niszczeniu powodowanym lokalnymi impulsowymi obciążeniami, prawdopodobieństwo uderzenia w to samo miejsce jest niewielkie, lecz na tym etapie przyjęto założenie, że jest to możliwe.

Konsekwencją założenia odkształcenia ciała stałego w czasie jednorazowego obciążania jest przyjęcie, że mikrostruga uderza w ciało stałe z maksymalną swoją prędkością. Zatem, impulsy wysokoamplitudowe są to obciążenia materiału spowodowane zanikiem pęcherzyka kawitacyjnego znajdującego się w bezpośredniej styczności z ciałem stałym.

Pomiary impulsów kawitacyjnych czujnikiem 603B firmy Kistler o średnicy czynnej membrany pomiarowej 5,5 mm przy częstotliwości próbkowania 1 MHz na stanowisku ze szczelinowym wzbudnikiem kawitacji [W15] wykazały, że wraz ze wzrostem prędkości przepływu cieczy na stanowisku badawczym wzrasta amplituda rejestrowanych impulsów oraz liczba impulsów. Krótki czas rejestracji (1 s) może być

przyczyną, dla której zarejestrowano tylko pojedyncze obciążenia o amplitudach powyżej 20 MPa (co odpowiada około 4,5 GPa przy założeniu, że impuls kawitacyjny działa na powierzchnię około 0,1 mm²). Uwzględniając fakt, iż czas przejścia fali uderzeniowej jest rzędu kilkudziesięciu ns [14, 79], a częstość próbkowania czujnikami ciśnienia firmy Kistler wynosiła 1 MHz, nie należy wykluczyć sytuacji, iż rzeczywiste ciśnienia implozji pęcherzyków kawitacyjnych mogą być wyższe. Ponadto należy pamiętać, iż rejestrowany sygnał jest tylko zapisem deformacji sprężystej membrany w ciągu jednego przedziału czasowego, tzn. w ciągu 1 μs, wskutek obciążeń, które wystąpić mogły w różnych miejscach jej powierzchni o polu 23,7 mm². Przeprowadzone pomiary [W15] wskazują, że obciążenia powyżej 30 MPa (odpowiadające około 7 GPa) są rejestrowane z częstotliwością kilku Hz. Można zatem założyć, że częstotliwość obciążania impulsami wysokoamplitudowymi nie jest większa niż 10 Hz. Na rys. 4.1. przedstawiono sygnał z czujnika zarejestrowany podczas pomiarów na stanowisku badawczym i przypisany wysokoamplitudowemu impulsowi kawitacyjnemu.

Ze względu na bardzo krótkie czasy działania obciążenia (rys. 4.1.) można przyjąć, że w strefie odkształcanej generowane jest ciepło, a proces odkształcania w miejscu implozji ma charakter adiabatyczny. Przyjęcie ponadto założenia, że ciepło generowane wewnątrz pęcherzyka w ostatniej fazie zaniku może być przekazane do materiału, sprawia, że wzrost temperatury w miejscu obciążenia impulsem może być większy niż to wynika tylko z szybkości odkształcania. Zatem można przyjąć, że procesowi deformacji impulsem kawitacyjnym towarzyszy skokowy wzrost entropii.



Rys. 4.1. Impuls kawitacyjny uznany, jako impuls wysoko-amplitudowy, pomiary przeprowadzone czujnikiem 603B firmy Kistler na stanowisku ze szczelinowym wzbudnikiem kawitacji [*badania własne*]

Inną konsekwencją dużej szybkości odkształcania jest wzrost naprężenia uplastyczniającego. Tabor [243] wykazał, że plastyczne płynięcie materiału rozpoczyna się przy naprężeniu p_m równym:

$$p_m = c \cdot R_e \quad (4.1)$$

gdzie c jest stałą, która przy obciążeniu dynamicznym wynosi około 3, a R_e – granicą plastyczności wyznaczoną w warunkach jednoosiowego rozciągania. Według kryterium plastyczności Hubera (von Misesa), płynięcie plastyczne rozpoczyna się przy średnim naprężeniu wynoszącym około $1,1 \cdot R_e$. Badania Tabora [243] oznaczają, że w warunkach obciążania dynamicznego materiał wykazuje większą sztywność i wytrzymałość, niż to wynika ze statycznych badań materiałowych.

Wzrostowi sztywności ciała stałego często towarzyszy wzrost jego kruchości. Energia pęknięcia kruchego jest niższa niż energia pęknięcia plastycznego. Zatem, przy krytycznej szybkości odkształcania, ciało stałe ulegnie pękaniu, chociaż niższe szybkości odkształcania spowodowałyby jedynie lokalne odkształcenie sprężysto-plastyczne. Z uwagi na oddziaływanie cieplne towarzyszące bardzo dużym szybkościom odkształcania, w miejscu deformacji na powierzchni ciała stałego dochodzi do kumulacji energii cieplnej, lokalnych zmian strukturalnych prowadzących do lokalnych zmian właściwości materiału, np. lokalnego zmiękczenia materiału ułatwiającego odkształcanie. Z tego względu przyjęto, że mikrostruga uderzająca w ciało stałe z prędkością nie mniejszą niż prędkość krytyczna powoduje miejscowe ścinanie adiabatyczne.

Przy wyznaczaniu krytycznej prędkości odkształcania można skorzystać z modeli penetracji ciała stałego. Allen i Rogers [2] wykazali, że warunkiem powstania efektu penetracji ciała stałego jest posiadanie przez strumień minimalnej granicznej prędkości, która jest zależna od dynamicznej wytrzymałości materiału i gęstości strumienia:

$$V_{gr} = \sqrt{(T - S) / \rho_s} \quad (4.2)$$

gdzie T – dynamiczna wytrzymałość materiału tarczy, S – dynamiczna wytrzymałość strumienia, ρ_s – gęstość strumienia.

Ponieważ dynamiczna wytrzymałość strugi cieczy jest dużo mniejsza od dynamicznej wytrzymałości ciała stałego ($T \gg S$), otrzymujemy, że krytyczna prędkość strugi cieczy jest funkcją dynamicznej wytrzymałości ciała stałego i gęstości cieczy. Przyjęto, że prędkość uderzenia mikrostrugi cieczy powodująca ścinanie w ciele stałym nie może być mniejsze niż:

$$V_{gr} = \sqrt{T / \rho_s} \quad (4.3)$$

Wygenerowana podczas zaniku pęcherzyka kawitacyjnego mikrostruga cieczy uderzając w ciało stałe traci swoją energię na jego adiabatyczne odkształcenie. Na powierzchni ciała stałego amplituda fali uderzeniowej osiąga maksymalną swoją

wartość [14]. Następnie podczas przemieszczania się w głąb dochodzi do rozdziału na falę sprężystą, która jest falą poprzedzającą i powiększa się wraz z czasem przejścia przez ciało stałe, i falę plastyczną, której amplituda stopniowo zmniejsza się, aż do całkowitego wygaśnięcia. Zatem, energia i prędkość fali uderzeniowej będą maleć do zera w miarę upływu czasu penetracji. Głębokość penetracji można opisać zależnością [150]:

$$p = \int_0^{T_0} U dt \quad (4.4)$$

gdzie U – chwilowa szybkość penetracji, T_0 – czas penetracji;

W rozpatrywanym modelu mikrostruga uderza w system składający się z twardej, nanostrukturalnej powłoki wytwarzanej metodą ARC PVD i stalowego podłoża. Ze względu na mniejszą gęstość atomową moduł Younga oraz wytrzymałość na ścinanie są niższe na granicach ziaren niż w ich wnętrzu. Biorąc pod uwagę włóknistą (kolumnową) strukturę ziaren powłok ARC PVD, przyjęto założenie, że preferowanym mechanizmem odkształcenia powyższych powłok jest poślizg (ścinanie) wzdłuż granic ziaren

Podsumowując, przyjęto następujące założenia:

- impulsy wysokoamplitudowe są to impulsy kawitacyjne, które powodują wgłębienie bezpośrednio po jednorazowym obciążeniu ciała stałego lub po kilku obciążeniach w tym samym miejscu,
- możliwe jest kilkukrotne uderzenie impulsu kawitacyjnego w to samo miejsce,
- impulsy wysokoamplitudowe obciążają materiał z częstotliwością nie większą niż 10 Hz,
- ciepło generowane wewnątrz pęcherzyka w ostatniej fazie zaniku może być przekazane do materiału,
- procesowi odkształcenia towarzyszy skokowy wzrost entropii,
- mikrostruga kumulacyjna działa z maksymalną swoją prędkością rzędu kilkaset m/s i generuje impuls ciśnienia rzędu kilku GPa na powierzchni rzędu kilku μm^2 ,
- mikrostruga cieczy uderzając w ciało powoduje jego adyabatyczne odkształcenie,
- mikrostruga uderzająca w ciało stałe z prędkością nie mniejszą niż prędkość krytyczna powoduje miejscowe ścinanie adyabatyczne,
- prędkość uderzenia mikrostrugą cieczy, powodującą penetrację ciała stałego jest funkcją dynamicznej wytrzymałości ciała stałego i gęstości mikrostrugi,
- preferowanym mechanizmem odkształcenia nanokrystalicznych powłok wytwarzanych metodą ARC PVD jest poślizg (ścinanie) wzdłuż granic ziaren.

4.2.2 *Impulsy zmęczenia wysokocyklowego*

W niniejszej pracy oraz w pracy [W5] przyjęto, że impulsy zmęczenia wysokocyklowego są to obciążenia o amplitudzie powyżej granicy zmęczeniowej powodujące stopniową degradację materiału. Pomiary impulsów kawitacyjnych [W15] na stanowisku z szczelinowym wzbudnikiem kawitacji wykazały, że impulsy tej grupy obciążają ciało stałe z częstotliwością kilkudziesięciu Hz. Zatem, wstępnie przyjęte zostało, że częstotliwość obciążenia impulsami tej grupy dochodzi do 100 Hz. Stosunkowo wysoka amplituda oraz duża częstotliwość obciążenia tymi impulsami sprawiła, że mikropofalowanie eksponowanej powierzchni oraz inicjację i rozwój pęknięć przypisano działaniu impulsom tej grupy. Przyjęto, iż ta grupa impulsów ma decydujący wpływ na proces niszczenia kawitacyjnego.

Pojedynczy impuls tej grupy działając na powierzchnię ciała stałego powoduje jej odkształcenie sprężyste lub sprężysto-plastyczne, generując złożony stan naprężeń. Ze względu na dużą szybkość odkształcania uznano, podobnie jak miało to miejsce w przypadku obciążeń impulsami wysokoamplitudowymi, że obciążenie mikrostrugą powoduje lokalny wzrost temperatury ciała stałego w miejscu obciążenia [W5]. Po implozji pęcherzyka kawitacyjnego powierzchnia materiału jest gwałtownie chłodzona przez otaczającą wodę. Gwałtowne nagrzewanie i chłodzenie powierzchni materiału przyczyniają się do powstania cykli cieplnych szybko po sobie następujących mających charakter szoków termicznych. Wielokrotne oddziaływanie impulsów powoduje dopływ energii mechanicznej i cieplnej do degradowanego ciała stałego. Część energii cieplnej ulega konwekcji z miejsc uderzeń mikrostrugi do otaczającego je ciała stałego. Przyjęto, zatem, że odkształcenie ciała stałego ma charakter pośredni między odkształceniem adiabatycznym a izotermicznym. Jako kolejne założenie przyjęto, że cykliczne oddziaływanie impulsów wysoko-amplitudowych generuje w obciążanym ciele stałym zmęczenie cieplne.

Impuls kawitacyjny (mikrostruga cieszny) wywiera nacisk na powierzchnię ciała stałego przekazując swoją energię do materiału. Po odciążeniu odkształcone ciało stałe dąży do powrotu do stanu początkowego. Analizując oddziaływanie impulsu na system składający się z twardej, nanokrystalicznej powłoki i stalowego podłoża, należy uwzględnić zróżnicowane własności mechaniczne powłoki i podłoża. Ponieważ moduł Younga powłoki jest większy niż podłoża [W7, W10], więc powłoka będzie wracać do stanu początkowego szybciej niż podłoże generując naprężenia na granicy powłoka-podłoże. Z czasem prowadzić to może do odwarstwienia powłoki od podłoża. Przyjęto założenie, że z chwilą odwarstwienia powłoki od podłoża, powłoka ulega degradacji.

Pod wpływem obciążeń zewnętrznych dyslokacje w materiale ulegają spiętrzeniu na wszystkich nieciągłościach struktury, przede wszystkim na granicy między powłoką a podłożem oraz na granicach ziaren, granicach międzyfazowych. W zależności od

str. 72

rodzaju granicy, różne jest ich oddziaływanie z dyslokacjami. Relacje te są bardzo złożone i mimo podejmowania wielu prób [63, 88, 140, 227, 242, 254-256, 264] nie zostało to w pełni wyjaśnione. Ze względu na wyjątkową złożoność tych oddziaływań w pracy przyjęto najbardziej prostą zależność, a mianowicie proporcjonalność skutków oddziaływań granic ziaren z dyslokacjami do liczby faz w powłoce. Im więcej w powłoce będzie faz, tym więcej będzie miejsc spiętrzeń naprężeń prowadzących do inicjacji mikropęknięć. Ze względu na to, iż analizowane powłoki ARC PVD posiadają budowę włókien (kolumn) przyjęto, że granice ziaren przebiegają wzdłuż całej grubości powłok. Uwzględniając ich mniejszą gęstość atomową w porównaniu z ziarnami przyjęto, że są potencjalnymi strukturalnymi szczelinami.

Podsumowując, przyjęto następujące założenia:

- impulsy zmęczenia wysokocyklowego są to impulsy kawitacyjne, które powodują stopniową degradację materiału: mikro-pofalowanie powierzchni eksponowanej, a następnie inicjację i rozwój pęknięć,
- pojedynczy impuls tej grupy działając na powierzchnię ciała stałego powoduje jej odkształcenie sprężyste lub sprężysto-plastyczne, generując złożony stan naprężeń oraz ciepło w miejscu oddziaływania,
- odkształcenie materiału powodowane impulsami wysokocyklowego zmęczenia ma charakter pośredni między odkształceniem adiabatycznym i izotermicznym,
- cykliczne oddziaływanie impulsów wysokoamplitudowych generuje w obciążanym ciele naprężenia cieplne,
- z chwilą odwarstwienia powłoki od podłoża, powłoka traci swe własności ochronne na obciążenia dynamiczne,
- liczba miejsc inicjacji mikropęknięć w powłoce jest proporcjonalna liczby faz,
- granice ziaren przebiegają wzdłuż całej grubości nanokrystalicznych powłok ARC PVD,
- granice ziaren są strukturalnymi szczelinami w nanokrystalicznych powłokach ARC PVD.

4.2.3. Impulsy niskoamplitudowe

W rozważanej grupie impulsów niskoamplitudowych brane są pod uwagę impulsy, których amplituda z jednej strony jest mniejsza niż wytrzymałość zmęczeniowa badanego systemu, natomiast z drugiej strony jest na tyle wysoka, że powoduje zmiany strukturalne w obciążanym materiale. Są to impulsy, których długo terminowe oddziaływanie nie prowadzi do rozwoju niebezpiecznych pęknięć.

Podobnie jak w pracy [W5] przyjęto założenie, że odkształcona sprężystość powłoka wywiera nacisk na podłoże powodując jego odkształcenie sprężysto-plastyczne w związku z mniejszym modułem sprężystości podłoża w stosunku do powłoki. Konsekwencją tego założenia jest uruchomienie dyslokacji i wprowadzenie naprężeń w podłożu.

Pomiary impulsów kawitacyjnych [W15] wykazały, że ta grupa impulsów jest grupą najliczniejszą. Częstotliwość rejestrowania impulsów tej grupy na stanowisku ze szczelinowym wzbudnikiem kawitacji dochodziła do około 1 kHz przy założeniu, że odpowiadająca tej grupie impulsów amplituda obciążeń rejestrowanych przez czujnik 603B firmy Kistler była mniejsza od 10 MPa.

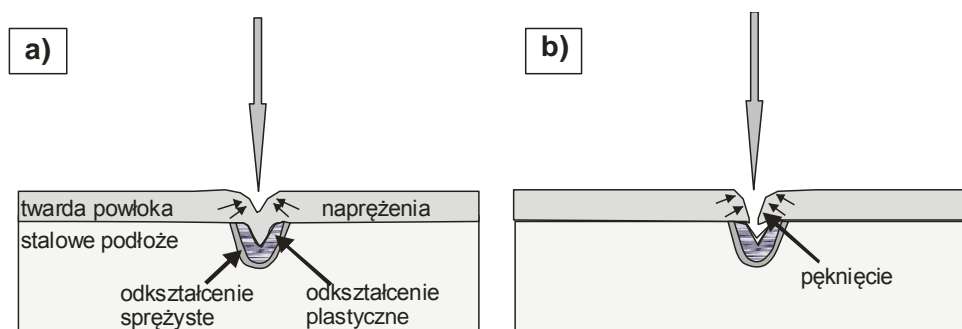
Podsumowując, przyjęto następujące założenia:

- amplituda impulsów niskoamplitudowych jest mniejsza niż wytrzymałość zmęczeniowa,
- impulsy mogą powodować odkształcenia sprężyste analizowanego systemu,
- częstotliwość pojawiania się impulsów dochodzi do 1 kHz.

4.3. Model degradacji systemów twarda powłoka – stalowe podłoże w warunkach lokalnego obciążenia dynamicznego

4.3.1. Impulsy wysokoamplitudowe

Ze względu na dużą szybkość uderzenia mikrostrugi (powyżej 600 m/s) oraz wysoką amplitudę ciśnienia lokalnego (rzędu GPa) przyjęto, że niszczenie impulsami wysokoamplitudowymi systemu nanokrystaliczna powłoka ARC PVD – stalowe podłoże przebiega według przedstawionego na rys. 4.2 schematu [W5].



Rys. 4.2. Schemat niszczenia impulsami wysoko-amplitudowymi [W5]

Zgodnie z przyjętymi w rozdziale 4.2.1 założeniami, wysoka prędkość uderzenia impulsu wysokoamplitudowego sprawia, iż powłoka będzie ulegać gwałtownemu odkształcaniu. W analizowanym systemie, powłoka przejmuje na siebie największe obciążenie i to ona podlegać będzie największym zmianom strukturalnym wynikającym z przejścia fali ciśnienia.

Przy założeniu, że rozmiar ziaren w nanokrystalicznej powłoce jest większy od wartości krytycznej fali naprężeń przechodząc przez nanokrystaliczną powłokę uruchamiają istniejące dyslokacje, jak również przyczyniają się do powstania nowych dyslokacji, dyslokacji cząstkowych i błędów ułożenia. Nie należy wykluczać możliwości powstania bliźniaków odkształcenia, pasm poślizgu, a także ruchu granic ziaren i zaniku sub-nanokrystalicznych ziaren w powłoce nanokrystalicznej. Zatem, odkształcenie będzie realizowane w wyniku ruchu dyslokacji.

Wzrost entropii wynikający z dużych szybkości odkształcania impulsami wysokoamplitudowymi sprzyja zarówno lokalnemu wzrostowi koncentracji wakansów, jak i ich uruchomieniu, co skutkować może zarówno wzrostowi ilości dyslokacji oraz ruchowi dyslokacji poprzez wspinanie. Dzięki temu mogą one omijać niektóre przeszkody na swojej drodze. Granice ziaren stanowią dla dyslokacji przeszkody trudne do ominięcia, dlatego też miejsca te są miejscami spiętrzeń dyslokacji i spiętrzeń naprężeń. Szczególną rolę w odkształcaniu nanokrystalicznych materiałów pełnią miejsca styku trzech ziaren, które pod wpływem pola naprężeń dyslokacji mogą stanowić miejsca ujść wakansów, być miejscami zakotwiczenia dyslokacji, jak sugerują w swoim modelu Gutkin i Ovid'ko [93], lub miejscami powstawania pierwszych szczelin pod wpływem naprężeń w materiale nanokrystalicznym, jak wykazały badania Kumara i in [149]. Zatem, wzrost entropii z jednej strony wzmacnia mechanizm dyslokacyjny, z drugiej przyczynia się do udziału mechanizmu dyfuzyjnego w całkowitym odkształceniu powłok nanokrystalicznych.

Przyjęto, że całkowite odkształcenie powłoki, ε^p , jest sumą odkształcenia spowodowanego procesami: (i) odkształcenia dyslokacyjnego w ziarnie, ε_z^p , np. tworzenie bliźniaków odkształcenia, rozmnażanie i ruch dyslokacji, (ii) poślizgu (ścinania) wzdłuż granic ziaren, ε_s^p , (iii), obrotu ziaren, ε_r^p , (iv) dyfuzji Nabarro-Herringa, ε_{N-H}^p , oraz (v) dyfuzji wakansów Coble'a, ε_C^p . Ponieważ obrót ziaren można uznać, jako konsekwencję procesu ścinania wzdłuż granic ziaren oraz procesów dyfuzyjnych, zatem całkowite odkształcenie powłoki będzie wynosić:

$$\varepsilon^p = \varepsilon_z^p + \varepsilon_s^p + \varepsilon_{N-H}^p + \varepsilon_C^p \quad (4.4)$$

Przyjmując, że powłoki wytwarzane metodą ARC PVD są materiałami sprężystymi oraz przyjmując najprostrzy jednowymiarowy model odkształcania uzyskujemy, że odkształcenie dyslokacyjne ziaren wynosi:

$$\varepsilon_z^p = \frac{\sigma}{E_p} \quad (4.5)$$

gdzie σ – naprężenie pochodzące od implodującego pęcherzyka, E_p – moduł sprężystości Young’a powłoki.

W analizowanym przypadku przyjęto, że ścinanie wzdłuż granic ziaren polega na odkształceniu granic ziaren w wyniku działania siły (naprężenia) tylko w kierunku osi z (wzdłuż grubości powłoki). Zatem, przyjmując, że moduł Younga granic ziaren w powłoce wynosi około 60% modułu Younga powłoki w związku z założoną jej mniejszą gęstością atomową, otrzymujemy:

$$\varepsilon_s^p = \frac{\sigma}{E_{GR}} = \frac{\sigma}{0,6E_p} \cong 1,7\varepsilon_z^p \quad (4.6)$$

Odształcenia wynikające z dyfuzji Nabarro-Herringa oraz dyfuzji Coble’a wynoszą odpowiednio [274]:

$$\varepsilon_{N-H}^p = 7 \frac{\mathbf{b}^3 \sigma}{kT} \frac{D_{N-H}}{d^2} t \quad (4.7)$$

$$\varepsilon_C^p = 50 \frac{\mathbf{b}^4 \sigma}{kT} \frac{D_C}{d^3} t \quad (4.8)$$

gdzie: k – stała Boltzmanna, D_{N-H} – współczynnik dyfuzji Nabarro-Herringa, D_C – współczynnik dyfuzji Coble’a, t – czas.

Zależności (4.7) i (4.8) oraz fakt, iż współczynnik dyfuzji Coble’a jest większy od współczynnika dyfuzji Nabarro-Herringa świadczą, że odkształcenie wynikające z dyfuzji Coble’a jest większe niż odkształcenie wynikające z dyfuzji Nabarro-Herringa, zwłaszcza w przypadku ziaren wielkości nanometrycznej. Fakt ten sprzyja poślizgowi wzdłuż granic ziaren. Niemniej, oba procesy dyfuzji są zależne od czasu. Ponieważ czas oddziaływania impulsów wysokoamplitudowych na powłokę jest bardzo krótki, rzędu μs , a częstota ich pojawiania się bardzo mała, zatem procesy dyfuzyjne rozwiną się w niewielkim stopniu, w szczególności Nabarro-Herringa, który ujawnia się w wyższych temperaturach niż dyfuzja Coble’a [274]. Z tego względu, można przyjąć, że odkształcenie nanokrystalicznej powłoki wynikające z mechanizmów dyfuzji jest dużo mniejsze niż odkształcenie wynikające z mechanizmów dyslokacyjnych, $\varepsilon_{N-H}^p + \varepsilon_C^p \ll \varepsilon_z^p + \varepsilon_s^p$. Zatem, w analizowanym przypadku obciążenia, dominującymi mechanizmami odkształcenia nanokrystalicznej powłoki stają się mechanizm dyslokacyjny i poślizgu (ścinania) wzdłuż granic ziaren:

$$\varepsilon^p \approx \varepsilon_z^p + \varepsilon_s^p = \varepsilon_z^p + 1,7\varepsilon_z^p = 2,7\varepsilon_z^p \quad (4.9)$$

Następstwem założenia, bezpośredniej styczności pęcherzyków kawitacyjnych z ciałem stałym w chwili implozji jest wysoka amplituda generowanych obciążeń rzędu 1 GPa lub więcej. Przyjmując, że moduł sprężystości powłok nanokrystalicznych mieści się w przedziale 250 - 500 GPa, zatem zgodnie z zależnością (4.9) lokalne odkształcenie powłoki od jednego wysokoamplitudowego impulsu jest rzędu 1 - 2%.

Zgodnie z zależnością (4.3) prędkość mikrostrugi cieczy, która spowoduje penetrację ciała stałego jest zależna od dynamicznej wytrzymałości tego ciała stałego, którym może być system składający się z powłoki i podłoża. Uwzględniając fakt, iż mikrostruga najpierw uderza w powłokę, gdzie traci znaczącą część swojej energii na jej deformację, można przyjąć, że dynamiczna wytrzymałość systemu jest w dominującym stopniu uzależniona od dynamicznej wytrzymałości powłoki. Przyjmując, że odkształcenie powłoki nanokrystalicznej w warunkach gwałtownego uderzenia mikrostrugi cieczy polega głównie na adiabatycznym ścinaniu wzdłuż granic ziaren, wnioskujemy, iż wytrzymałość granic ziaren powłoki na ścinanie jest wartością kluczową dla odkształcenia powłok o strukturze włóknistej (kolumnowej) w warunkach obciążania dynamicznego.

Uwzględniając teorię Tabora oraz zakładając, że dynamiczna wytrzymałość powłoki jest zależna do jej twardości, a wytrzymałość granic ziaren, podobnie jak moduł Younga, wynosi około 0,6 wytrzymałości powłoki uzyskujemy, że minimalna prędkość mikrostrugi, która w chwili uderzenia spowodowałaby penetrację nanostrukturalnej powłoki, powinna wynosić około 1500 m/s. Jest to prędkość dużo większa niż prędkość mikrostrugi uzyskana przez Lauterborna i Bolle'a (100 m/s) [151], czy Hammita (600 m/s) [100]. Wynika z tego, że uderzenia mikrostrug z prędkościami od 100 do 600 m/s powodują odkształcenia sprężysto-plastyczne. Uzyskana minimalna prędkość „strugi” powodująca penetrację powłoki nanokrystalicznej jest natomiast zbliżona do prędkości przemieszczania się fali uderzeniowej (1400 - 1600 m/s) [127, 196]. Oddziaływanie fali uderzeniowej (fali ciśnienia) na materiał jest odmienne od oddziaływania mikrostrugi cieczy. Przejście fali ciśnienia przez materiał przyczynia się, do zmiany tekstury krystalograficznej, wzrostu naprężeń własnych, nie jest jednak w stanie spowodować odkształcenia plastycznego w postaci wgłębienia. Można przyjąć, że przejście fali uderzeniowej przez materiał powoduje efekty jest zbliżone do odkształcenia wybuchowego. W pracy przyjęto, że fala uderzeniowa, która jako pierwsza oddziałuje na materiał, wstępnie przyczynia się do niszczenia tekstury materiału przyczyniając się w ten sposób do wzmocnienia oddziaływania mikrostrugi cieczy, którą uznano za główny czynnik degradujący materiał.

Gwałtownie odkształcana powłoka naciska na podłoże powodując w miejscu obciążenia odkształcenie sprężysto – plastyczne i generując ciepło w podłożu. Głównym mechanizmem odkształcenia materiałów mikrostrukturalnych jest mechanizm dyslokacyjny. Wygenerowane ciepło sprzyja zachodzeniu procesów dyfuzyjnych oraz ułatwiony zostaje ruch dyslokacji. Przyjęto, że w obszarze nacisku powłoki na podłoże, całkowite odkształcenie podłoża, ε^{pdl} , jest sumą odkształcenia wynikającego z ruchu dyslokacji w ziarnie, ε^{pdl}_z , oraz mechanizmów dyfuzyjnych, ε^{pdl}_D :

$$\varepsilon^{pdl} = \varepsilon^{pdl}_z + \varepsilon^{pdl}_D \quad (4.11)$$

Czas i obszar nacisku powłoki na podłoże jest zależny od czasy obciążania powłoki mikrostrugą cieczy oraz sztywnością samej powłoki. Sztywność powłoki jest funkcją jej sprężystości. Wysokie moduły sprężystości powłok nanokrystalicznych PVD sprawiają, że wzrasta czas nacisku powłoki na podłoże. Konsekwencją tego jest mniejsza prędkość odkształcania. Z kolei konsekwencją mniejszych szybkości odkształcania podłoża jest przyjęcie, że generowane temperatury w strefie odkształcania mieszczą się w zakresie do $0,5 T_t$, a więc procesy dyfuzyjne mogą mieć charakter pełzania niskotemperaturowego. Zatem:

$$\varepsilon^{pdl} = \varepsilon_z^{pdl} + c \cdot \ln(1+vt) \quad (4.12)$$

gdzie c , v – stałe materiałowe zależne od temperatury, t – czas.

Czas obciążenia podłoża za pośrednictwem powłoki jest dłuższy niż obciążenia powłoki mikrostrugą cieczy ze względu na sztywność i tarcie wewnętrzne powłoki. Przyjmując, że czas odkształcania podłoża od działania jednego uderzenia mikrostrugą cieczy wydłuży się do 1 s, to i tak jest to czas bardzo krótki. Zatem, składowa dyfuzyjna odkształcania będzie bliska zeru. Wobec tego przyjęto, że odkształcenie całkowite podłoża jest proporcjonalne do składowej dyslokacyjnej. Przyjmując jednoosiowy model odkształcania dla odkształceń w zakresie sprężystym, uzyskujemy:

$$\varepsilon^{pdl} = \frac{\sigma}{E_{pdl}} \quad (4.13)$$

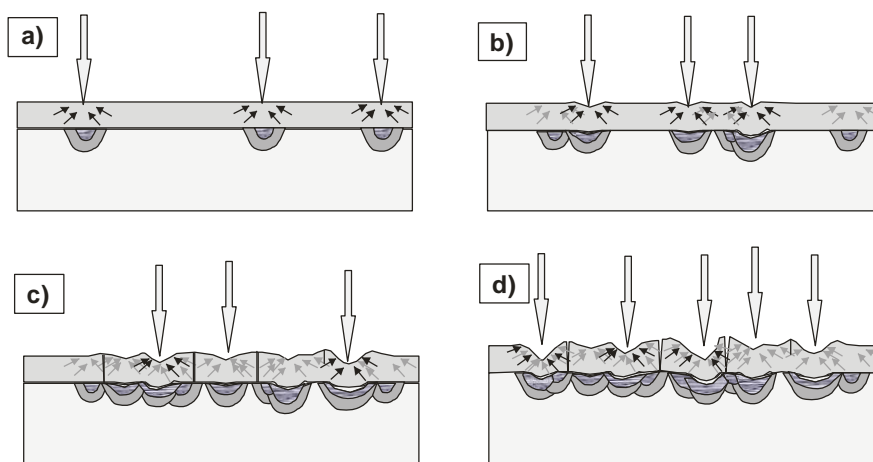
Stale, jako materiały plastyczne, pod wpływem obciążenia wyższego niż granica plastyczności ulegają trwałemu odkształceniu plastycznemu. W takich sytuacjach powyższa zależność (4.13) nie jest już prawdziwa. Granica plastyczności stalowego podłoża jest zależna od zastosowanej stali, przeprowadzonej obróbki cieplnej i może wahać się w bardzo szerokich przedziałach. Stosując stal austenityczną na podłoże ($R_e \approx 276$ MPa) uzyskujemy, że obciążenie powodowane przez impulsy wysokoamplitudowe (ok. 1 GPa) powoduje jej trwałe odkształcenie plastyczne. W takiej sytuacji podłoże słabo wspiera powłokę w wstawianiu oporu wobec atakującego impulsu wysokoamplitudowego i dochodzi do trwałego odkształcania powłoki lub jej przebiccia.

4.3.2. Impulsy zmęczenia wysokocyklowego

W założeniach w części 4.2.2 przyjęto, że impulsy wysokocyklowego zmęczenia powodują stopniową degradację systemu składającego się z twardej powłoki i podłoża. Na rys. 4.3 przedstawiono schemat niszczenia systemu twarda powłoka ARC PVD – stalowe podłoże impulsami tej grupy [W5].

Według przyjętych wcześniej założeń pojedynczy impuls z tej grupy działając na początkowo płaską powierzchnię systemu twarda powłoka – stalowe podłoże (rys. 4.3 a) powoduje powstanie odkształcania sprężystego, złożonego stanu naprężeń oraz

generuje ciepło. Ze względu na większy moduł Younga nanokrystalicznej powłoki niż stalowego podłoża [158, W7, W10], nanokrystaliczna powłoka pod wpływem działania impulsu wysokocyklowego zmęczenia będzie odkształcać się sprężysto, a podłoże w zależności od właściwości wytrzymałościowych sprężysto lub sprężysto-plastycznie. Siły przyczepności (adhezji) powłoki do podłoża sprawiają, że powłoka wspólnie z podłożem odkształca się, a następnie wspólnie powracają do stanu początkowego.



Rys. 4.3. Schemat niszczenia impulsami wysoko-cyklowego zmęczenia systemów twarda powłoka ARC PVD – stalowe podłoże [W5]

Kolejne impulsy (rys. 4.3 b-d) powtarzają cykl odkształcania. Cykliczne deformacje powłoki i podłoża sprawiają, że na skutek posuwisto-zwrotnego ruchu dyslokacji dochodzi do tworzenia pętli, dipoli i splotów dyslokacyjnych, trwałych pasm poślizgu, odkształcenia plastycznego. Część energii impulsów zostaje zużyta na tworzenie wspomnianych struktur dyslokacyjnych. Wraz z powiększającymi się zmianami struktury dyslokacyjnej podłoża i powłoki, powroty do stanu początkowego stają się coraz bardziej utrudnione. Każdy cykl obciążenia zmniejsza przyczepność powłoki do podłoża, powodując po pewnej liczbie cykli utratę przyczepności i odwarstwienie powłoki [W5, W7, W12]. Odwarstwiona nanokrystaliczna powłoka pod wpływem nawet niezbyt silnych impulsów ulega degradacji [W12]. W pracy [W7] wykazano, że odporność powłoki na niszczące działanie impulsów kawitacyjnych jest proporcjonalna do siły adhezji powłoki do podłoża. Zatem:

$$R_{CAV} \sim L_{C2} \quad (4.4)$$

gdzie R_{CAV} – odporność powłoki na niszczenie kawitacyjne, L_{C2} – siła adhezji np. wyznaczona metodą rysy.

Miejsca nieciągłości struktury są miejscami inicjacji mikropęknięć pod wpływem cyklicznych obciążeń [W12, W14]. Miejsce styku powłoki do podłoża jest największą nieciągłością struktury systemu powłoka – podłoże. Innymi miejscami nieciągłości są granice międzyfazowe i granice ziaren. Określenie wpływu granic międzyfazowych i granic ziaren na rozkład naprężeń w materiale jest bardzo trudne z powodu skomplikowanych zależności i wymaga złożonych badań. W niniejszej pracy, podobnie jak w pracy [W16] przyjęto najprostszy wariant proporcjonalności ilości miejsc inicjacji mikropęknięć do liczby faz w tej powłoce. Zatem, odporność nanokrystalicznych powłok na cykliczne obciążenia impulsowe będzie maleć wraz ze wzrostem liczby faz. Wynika z tego, jak wykazano w pracy [W7], że odporność nanokrystalicznych powłok wytwarzanych metodą ARC PVD na niszczenie kawitacyjne jest odwrotnie proporcjonalna do liczby faz w powłoce:

$$R_{CAV} \sim \frac{1}{p_c} \quad (4.5)$$

gdzie p_c – liczba faz w powłoce.

Pojedyncze uderzenie generuje w powłoce naprężenia ściskające w miejscu odkształcenia, przeciwdziałające odkształceniu (rys. 4.3 b). Ze wzrostem liczby uderzeń powłoka ulega mikropofalowaniu (rys. 4.3 b), a na szczytach pofalowań są generowane naprężenia rozciągające [164]. Dalszemu wzrostowi liczby uderzających mikrostrug cieczy (wraz ze wzrostem czasu ekspozycji) towarzyszy wzrost mikropofalowania powłoki, wzrasta również poziom naprężeń w powłoce (rys. 4.3 c). Zgodnie z występującymi w materiałach nanostrukturalnych mechanizmami deformacji, przyjętymi założeniami oraz modelem prezentowanym w pracy [W4], deformacja nanostrukturalnej powłoki ARC PVD zachodzi poprzez poślizg wzdłuż granic ziaren. Pod wpływem cyklicznych obciążeń zachodzi posuwisto-zwrotny ruch dyslokacji w ziarnach skutkujący powstaniem pętli dyslokacyjnych oraz posuwisto-zwrotny poślizg wzdłuż granic ziaren. Poślizg po granicy ziaren powoduje z jednej strony generowanie nowych nanopustek oraz powiększanie i łączenie pustek powstałych już w trakcie wytwarzania, a z drugiej przyczynia się do stopniowego dopasowania się sztywnej powłoki do odkształconego podłoża oraz relaksację części naprężeń. Łączenie się pustek wzdłuż granic ziaren prowadzi do tworzenia się mikroszczelin. Konsekwencją tego jest stopniowy spadek efektywnej grubości powłoki i zmniejszanie się wytrzymałości powłoki. Stały spadek wytrzymałości nanostrukturalnej powłoki na skutek wzrostu mikroszczelin wewnątrz powłoki oraz wzrost naprężeń rozciągających od uderzających impulsów prowadzi do rozwoju pęknięć w zdeformowanej powłoce w momencie, gdy wartość naprężeń rozciągających osiągnie wartość wytrzymałości powłoki na rozerwanie (rys. 4.4 d). W pracach [W6, W7] wykazano, że naprężenie krytyczne, σ_{kryt} , konieczne do spowodowania niekontrolowanego lub katastrofalnego wzrostu szczeliny jest

odwrotnie proporcjonalne do grubości powłoki, a odporność powłoki na niszczenie kawitacyjne (rozerwanie) jest proporcjonalna do:

$$R_{CAV} \sim \frac{1}{\sqrt{h/2}} \quad (4.6)$$

gdzie h oznacza grubość powłoki.

Kolejnym skutkiem cyklicznego obciążania impulsami kawitacyjnymi systemu nanostrukturalna powłoka PVD – stalowe podłoże jest oddziaływanie cieplne [W7]. Impulsy uderzając w powłokę generują ciepło, którego dalsze przekazywanie zależy od współczynnika przewodnictwa cieplnego. Część ciepła zostaje dostarczona do stalowego podłoża. W obszarze oddziaływania cieplnego zarówno powłoka jak i podłoże ulegają lokalnemu rozszerzeniu, w zależności od właściwego im współczynnika rozszerzalności cieplnej [W7]. Jednocześnie powierzchnia analizowanego systemu jest chłodzona przez opływającą ciecz. Mamy, zatem, do czynienia z szokiem termicznym prowadzącym do niedopasowania cieplnego powłoki do podłoża. W pracy [W7] wykazano, że wytrzymałość na cieplne niedopasowanie powłoki do podłoża można wyrazić wzorem:

$$R = \frac{k_c/k_s}{\alpha_c/\alpha_s} \cdot \frac{H_c}{H_s} \cdot \frac{E_s}{E_c} \quad (4.7)$$

gdzie k_c – współczynnik przewodnictwa cieplnego powłoki, k_s – współczynnik przewodnictwa cieplnego podłoża, α_c - współczynnik rozszerzalności cieplnej powłoki, α_s - współczynnik rozszerzalności cieplnej podłoża, H_c – twardość powłoki, H_s – twardość podłoża, E_c – moduł sprężystości powłoki, E_s – moduł sprężystości podłoża. Zatem, odporność systemu na cykliczne obciążanie impulsami wysokocyklowego zmęczenia jest proporcjonalna do zależności (4.7). Zatem:

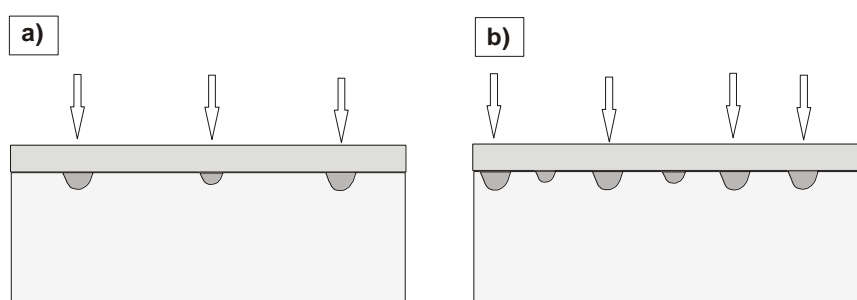
$$R_{CAV} \sim \frac{k_c/k_s}{\alpha_c/\alpha_s} \cdot \frac{H_c}{H_s} \cdot \frac{E_s}{E_c} \quad (4.8)$$

W pracy [W7] wykazano, że cykliczne obciążanie systemu składającego się z nanokrystalicznych powłok ARC PVD o strukturze kolumnowej i stalowego podłoża impulsami wysokocyklowego zmęczenia powoduje stopniową jego degradację, przy czym dobra przyczepność powłoki do podłoża, dobra odporność na niedopasowanie cieplne oraz mała grubość powłok o kolumnowej strukturze ziaren wpływają na spowolnienie procesu degradacji, co wyrażono zależnością:

$$R_{CAV} \cong \frac{k_c/k_s}{\alpha_c/\alpha_s} \cdot \frac{H_c}{E_c} \cdot \frac{E_s}{H_s} \cdot \frac{L_{C2}}{p_c \sqrt{h/2}} \quad (4.9)$$

4.3.3. Impulsy niskoamplitudowe

Konsekwencją przyjętych w rozdziale 4.2.3. założeń dotyczących amplitudy impulsów tej grupy oraz ich oddziaływań na system składający się z powłoki ARC PVD i stalowego podłoża jest następująca propozycja udziału impulsów niskoamplitudowych w procesie niszczenia kawitacyjnego przedstawiona na rys. 4.4 [W5].



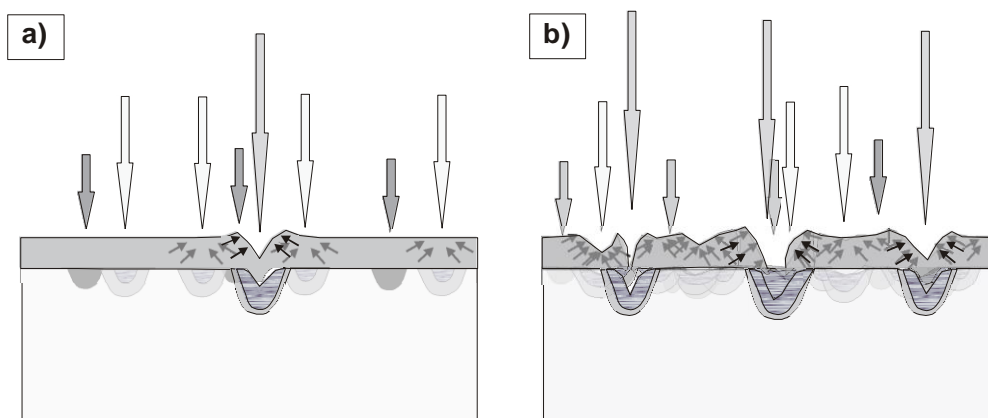
Rys. 4.4. Udział impulsów niskoamplitudowych w procesie niszczenia kawitacyjnego [W5]

Zgodnie z przyjętym w części 4.2.3. założeniem odkształcenia sprężystego powłoki i jej nacisku na podłoże, w odkształcanym podłożu w miejscach obciążeń powstaną zmiany struktury dyslokacyjnej oraz generowany będzie złożony stan naprężeń (rys. 4.4 a). Ze względu na wysoką częstotliwość pojawiania się impulsów tej grupy (przyjęto około 1 kHz) oraz losowość miejsc implozji pęcherzyków kawitacyjnych, można przyjąć, że wraz z czasem ekspozycji cała powierzchnia systemu znajdzie się pod ich działaniem (rys. 4.4 b). Pod wpływem cyklicznego odkształcania dyslokacje w podłożu ulegają ruchowi posuwisto – zwrotnemu sprzyjającemu powstaniu splotów dyslokacyjnych, a także lokalnym odkształceniom plastycznym w ziarnach o orientacji krystalograficznej zgodnej z kierunkiem łatwego poślizgu. Inną konsekwencją cykliczności obciążania jest ciągły dopływ energii odkształcenia powodujący powolny wzrost naprężeń w warstwie podłoża stykającej z powłoką.

4.3.4. Degradacja systemu twarda powłoka ARC PVD – stalowe podłoże impulsami kawitacyjnymi

Niszczenie kawitacyjne zachodzi na skutek nałożenia się oddziaływań wszystkich omówionych grup impulsów. Efekt nałożenia się poszczególnych grup ma charakter synergiczny. Przyjęto, że dominujący wpływ na proces niszczenia mają impulsy zmęczenia wysoko-cyklowego ze względu na częstotliwość ich oddziaływania oraz

wartość amplitudy. Z tego względu można przyjąć, że ich oddziaływanie ma zasadniczy wpływ na proces niszczenia nanokrystalicznych powłok ARC PVD. Niszczenie kawitacyjne w wyniku działania wszystkich wspomnianych frakcji impulsów kawitacyjnych przedstawiono schematycznie na rys. 4.5.



Rys. 4.5. Niszczenie kawitacyjne systemu twarda, nanostrukturalna powłoka ARC PVD – stalowe podłoże [W5]

Częstotliwość obciążania systemu impulsami kawitacyjnymi zależy od intensywności kawitacji, jednak ilość zarejestrowanych impulsów dających wgląd w proces niszczenia materiału istotnie zależy od zastosowanej metody i urządzeń pomiarowych. Z tego względu podawane przez mnie wartości należy traktować poglądowo. Pomiarów impulsów na stanowisku ze szczelinowym wzbudnikiem kawitacji znajdującym się w Instytucie Maszyn Przepływowych w Gdańsku [W15] wykazały, że w zależności od warunków przepływowych około od 1500 do 2500 impulsów o amplitudach od 2 MPa do 38 MPa uderza w eksponowaną powierzchnię o polu $23,7 \text{ mm}^2$ w ciągu 1 s.

W początkowo gładką powierzchnię uderzają mikrostrugi cieczy wprowadzając złożony stan naprężeń (rys. 4.5 a). Wraz z czasem ekspozycji poziom naprężeń w powłoce i podłożu wzrasta, przyczyniając się do odkształcenia powłoki i podłoża (rys. 4.5 b). Badania m.in. Cairney i in. [34] oraz Ma i in. [158] wykazały, że odkształcenie stalowego podłoża następuje szybciej niż twardej powłoki. Deformacja podłoża ma wpływ na osłabianie się sił adhezji powłoki do podłoża i ostatecznie odwarstwienie się (delaminację) powłoki. Dodatkowo w miejscach nieciągłości struktury, np. wzdłuż granic ziaren, dochodzi do spiętrzeń naprężeń, które prowadzą do powstania mikropęknięć [W13, W14]. Mikropęknięcia z czasem ekspozycji rozrastają się, łączą, co ostatecznie może prowadzić do wykruszeń mikrocząstek

powłoki. Efekt cieplny towarzyszący implozjom pęcherzyków kawitacyjnych oraz gwałtownemu odkształcaniu przyczyniają się do powstania zjawiska zmęczenia cieplnego i generowania dodatkowych naprężeń cieplnych.

Jak stwierdzono na podstawie analizy oddziaływania impulsów zmęczenia wysoko-cyklicznego, odporność systemów, składających się z nanokrystalicznej powłoki o budowie kolumnowej i stalowego podłoża, na cykliczne, impulsowe obciążenia jest zależna od odporności na szok termiczny, siły adhezji, grubości powłoki i liczby faz w powłoce. Udział impulsów wysoko- i niskoamplitudowych potęguje destrukcyjne działanie impulsów wysokocyklowego zmęczenia i fali uderzeniowej. W pracy [W7] uwzględniono odkształcenie objętościowe, co doprowadziło do uzyskania następującej zależności:

$$R_{CAV} \cong \frac{k_c/k_s}{\alpha_c/\alpha_s} \cdot \frac{H_c (1-v_c^2)}{E_c (1+v_c^2)} \cdot \frac{E_s (1+v_s^2)}{H_s (1-v_s^2)} \cdot \frac{L_{C2}}{p_c \sqrt{h/2}} \quad (4.10)$$

gdzie v_c – współczynnik Poissona powłoki, v_s – współczynnik Poissona podłoża.

Należy pamiętać, że wraz ze wzrostem grubości powłok ARC PVD zmienia się ich struktura z gęsto upakowanej włóknistych (kolumnowych) ziaren na ziarna sferyczne. Toteż po przekroczeniu grubości krytycznej, kiedy procesowi degradacji przestaną podlegać jedynie ziarna włókniste, wyprowadzona powyżej zależność nie może stanowić podstawy w pełni poprawnej oceny przebiegu procesu degradacji.

4.4. Podsumowanie

Proponowany model degradacji systemów składających się ze stalowego podłoża i nanokrystalicznych powłok ARC PVD o kolumnowej strukturze ziaren oparty jest na koncepcji zmęczeniowego charakteru niszczenia kawitacyjnego. Podstawą rozważań są zróżnicowane amplitudy impulsów kawitacyjnych oraz częstotliwość obciążeń wachająca się między kilka Hz a kilkaset Hz w zależności od wielkości amplitudy. Przy budowaniu modelu przyjęto założenie, że wartość amplitudy obciążenia determinuje sposób odkształcania ciała stałego. Impulsy kawitacyjne zostały podzielone na trzy zasadnicze grupy (frakcje):

- 1) impulsy wysokoamplitudowe – powodujące wgłębienie w badanym materiale bezpośrednio po uderzeniu lub po kilku powtarzających się uderzeniach;
- 2) impulsy wysokocyklowego zmęczenia, które powodują stopniową degradację eksponowanego materiału: mikro-pofalowanie powierzchni oraz inicjacja i rozwój mikropęknięcia wymaga działania tysięcy takich impulsów;
- 3) impulsy niskoamplitudowe, których amplituda jest niższa niż granica zmęczenia badanego materiału. Przyjmuje się, że impulsy trzeciej grupy są w stanie

uruchomić dyslokacje w warstwie wierzchniej i powodują zmianę stanu naprężeń w warstwie wierzchniej.

Wykazano, że impulsy wysokoamplitudowe mogą spowodować lokalne odkształcenie nanokrystalicznej powłoki rzędu 1 - 2%. Stwierdzono, że minimalna prędkość uderzenia mikrostrugi, która spowoduje penetrację twardej powłoki, powinna być nie mniejsza niż 1500 m/s. Uwzględniając podawane w literaturze prędkości uderzenia mikrostrug ciecży wywnioskowano, że mikrostrugi mogą spowodować odkształcenie sprężysto-plastyczne twardej powłoki. Z drugiej strony, według wiedzy autora, nie odnotowano tak dużych odkształceń powłok nanokrystalicznych. Zatem nie zostanie popełniony istotny błąd, jeśli przyjąć, że impulsy wysokoamplitudowe są w stanie spowodować pęknięcie (przebicie) cienkiej powłoki nanokrystalicznej.

Uzyskano ponadto, że odkształcenie twardej powłoki w wyniku działania impulsu wysokoamplitudowego jest zdominowane przez odkształcenie dyslokacyjne. Wykazano, że ze względu na kolumnową strukturę ziaren powłoki nanokrystalicznej wytrzymałość na ścinanie granic ziaren decyduje o odporności analizowanego systemu na niszczenie kawitacyjne. Bardzo krótki czas działania impulsów na powierzchnię powłoki (rzędu 10^{-5} s) sprawia, że mimo bardzo małych ziaren (rozmiary nanometryczne) odkształcenie dyfuzyjne nie odgrywa znaczącej roli w odkształcaniu powłoki nanokrystalicznej.

Impulsy zmęczenia wysokocyklowego odgrywają znaczącą rolę w procesie odkształcania i degradacji systemów powłoka - podłoże ze względu na wysokie amplitudy naprężenia (przyjęto, że przekraczają one granicę zmęczenia) i dużą częstotliwość obciążeń (przyjęto, że wynosi ona 100 Hz). Wykazano, że odporność powłoki na cykliczne obciążenia impulsami jest wprost proporcjonalna do siły adhezji powłoki do podłoża, natomiast odwrotnie proporcjonalna do pierwiastka połowy grubości powłoki. Gwałtowne odkształcanie oraz zróżnicowane właściwości cieplne sprawiają, że cykliczne odkształcanie impulsami może doprowadzić do niedopasowania cieplnego powłoki do podłoża i w konsekwencji do obniżenia odporności na niszczenie kawitacyjne.

Przyjęto, że impulsy niskoamplitudowe przyczyniają się do wzrostu poziomu naprężeń w podłożu oraz mogą powodować lokalne odkształcenie plastyczne w ziarnach o orientacji krystalograficznej zgodnej z kierunkiem łatwego poślizgu.

Niszczenie kawitacyjne wynika z nałożenia się oddziaływań wszystkich frakcji impulsów. Efekt nałożenia się poszczególnych grup ma charakter synergiczny. Wykazano, że odporność systemów składających się z powłok o budowie kolumnowej i stalowego podłoża na cykliczne, impulsowe obciążenia jest zależna od odporności na szok termiczny, siły adhezji, grubości powłoki i liczby faz w powłoce. Zaproponowano parametr odporności ww. systemów na niszczenie kawitacyjne w postaci (4.10).

5. *Badania doświadczalne*

Jak już wspomniano we wprowadzeniu, proces odkształcania systemów twarda powłoka – stalowe podłoże w warunkach obciążenia udarowego jest zależny od: (a) własności podłoża, (b) własności powłoki i (c) interakcji występujących między nimi. Celem przeprowadzonych badań było:

- (1) weryfikacja zaproponowanego modelu degradacji w warunkach niszczenia kawitacyjnego twardych, nanokrystalicznych powłok wytwarzanych metodą katodowego odparowania łukowego,
- (2) określenie zależności wytrzymałości powłok na lokalne obciążenia impulsowe od ich własności materiałowych oraz
- (3) weryfikacja proponowanego parametru, stanowiącego miernik odporności na lokalne obciążenia impulsowe analizowanych systemów.

Weryfikacja proponowanego modelu degradacji systemów twarda, nanokrystaliczna powłoka ARC PVD – stalowe podłoże przebiegała wieloetapowo. Na początku weryfikacji poddano systemy składające się z powłok posiadających taki sam skład chemiczny i fazowy niezależnie od warunków osadzania oraz taką samą grubość, natomiast własności mechaniczne zmieniane były poprzez zmianę parametrów wytwarzania powłok. Warunki te spełniały powłoki TiN osadzone metodą katodowego osadzania łukowego, ARC PVD. Wybór powłok TiN był korzystny także ze względu na fakt, iż powłoki te są w znaczącym stopniu zbadane oraz są szeroko stosowane. Wyniki innych badań mogły być wykorzystane przy weryfikacji proponowanego modelu.

Bardzo ważnym elementem badań był właściwy wybór podłoża podstawowego. Za istotne uznano poznanie procesu odkształcania i degradacji powłok w systemach o cechach najbardziej niekorzystnych, tj. takich, w których własności podłoża istotnie różnią się od powłoki. Wymagało to zastosowania plastycznego podłoża do twardych, nanokrystalicznych powłok ARC PVD. Kryterium to spełnia stal austenityczna X6CrNiTi18-10, którą w odniesieniu do powłok ARC PVD można określić, jako stal miękką.

W kolejnych etapach weryfikacji proponowanego modelu degradacji i parametru odporności systemów powłoka – podłoże sprawdzano poprawność analizy wpływu grubości powłoki, a następnie wpływu liczby faz w powłoce na jej odporność na lokalne obciążenia impulsowe. Etap prac dotyczący wpływu liczby faz był realizowany z wykorzystaniem powłok Cr-N wytwarzanych metodą katodowego odparowania łukowego ARC PVD. Powłoki te, podobnie jak powłoki TiN, są szeroko już przebadane. Ponadto azotek chromu CrN posiada taką samą strukturę krystalograficzną jak TiN. Skład powłok Cr-N jest zależny od parametrów osadzania, zatem stosując zróżnicowane parametry osadzania można wytwarzać powłoki o różnej

liczbie faz w powłoce. Dodatkowo przeprowadzono weryfikację proponowanego parametru dla systemu twarda powłoka ARC PVD – twarde, stalowe podłoże. Jako twarde stalowe podłoże zastosowano stal nierdzewną X39Cr13, którą poddano obróbce cieplnej w celu uzyskania zróżnicowanej twardości podłoża.

5.1 Materiał i metodyka badań

Weryfikacji proponowanego modelu i parametru wytrzymałościowego dokonano badając na początku systemy: powłoka TiN – podłoże ze stali X6CrNiTi18-10, oraz systemy: powłoka Cr-N – stal X6CrNiTi18-10. Następnie przeprowadzono badania systemów TiN – X39Cr13 i Cr-N – X39Cr13 o zróżnicowanej twardości podłoża. Dodatkowo przeprowadzono badania systemów składających się z nanokrystalicznych powłok wielowarstwowych TiN /Ti – stal X6CrNiTi18-10.

Podłoże

Stal X6CrNiTi18-10 poddano obróbce przesycania z temperatury 1050°C. Własności mechaniczne uzyskane po przeprowadzonej obróbce cieplnej przedstawiono w pracy [W7]. Wybór podłoża był podyktowany chęcią zdobycia jak największej ilości informacji o mechanizmie odkształcania i degradacji powłok. Użycie stali austenitycznej, jako podłoża znacznie bardziej miękkiego od twardych powłok TiN i Cr-N, pozwoliło osiągnąć pożądaną cel.

Skład chemiczny stali X39Cr13 przedstawiono w Tab. 5.1. Własności mechaniczne stali X39Cr13 silnie zależą od temperatury austenitacji, która powinna zapewnić rozpuszczenie w austenicie węglików występujących w stali w stanie wyjściowym. Równie ważne jak optymalne parametry austenitacji, są parametry odpuszczania, które w stali martenzytycznej muszą zapewnić wymagane własności antykorozyjne oraz własności mechaniczne. Niska temperatura odpuszczania (do 480°C) zapewnia dobrą odporność na korozję ogólną. W mikrostrukturze występuje odpuszczony martenzyt i wydzielenia węglików (Fe, Cr)₃C. Odpuszczanie w zakresie od 480 do 620°C powoduje przemianę węglika (Fe, Cr)₃C w węglík (Cr, Fe)₇C₃. Węglík (Cr, Fe)₇C₃ zawiera stosunkowo dużo chromu, w efekcie martenzyt odpuszczony ubożeje o ten pierwiastek stopowy i spada odporność stali na korozję.

Ze względu na potrzebę uzyskania różnych pod względem własności podłoży, stal X39Cr13 poddano następującym obróbkom cieplnym: (1) hartowaniu z 1030°C z chłodzeniem w oleju oraz odpuszczaniu w temperaturze 600°C przez 1,5 godziny i chłodzeniu na powietrzu; oraz (2) hartowaniu z 1030°C z chłodzeniem w oleju oraz odpuszczaniu w temperaturze 400°C przez 1,5 godziny i chłodzeniu na powietrzu. W rezultacie obróbki (1) uzyskano stal o mniejszej twardości i strukturze sorbitycznej,

natomiast obróbka (2) pozwoliła uzyskać stal o wyższej twardości i strukturze martenzytu odpuszczonego. Własności mechaniczne uzyskane po przeprowadzonych obróbkach cieplnych przedstawiono w Tab. 5.2.

Tab. 5.1. Skład chemiczny stali X39Cr13, zawartość %

C	Cr	Mn	Si, %	P	S
0,44	13,31	0,50	0,47	0,025	0,030

Tab. 5.2. Właściwości stali X39Cr13 po obróbce cieplnej

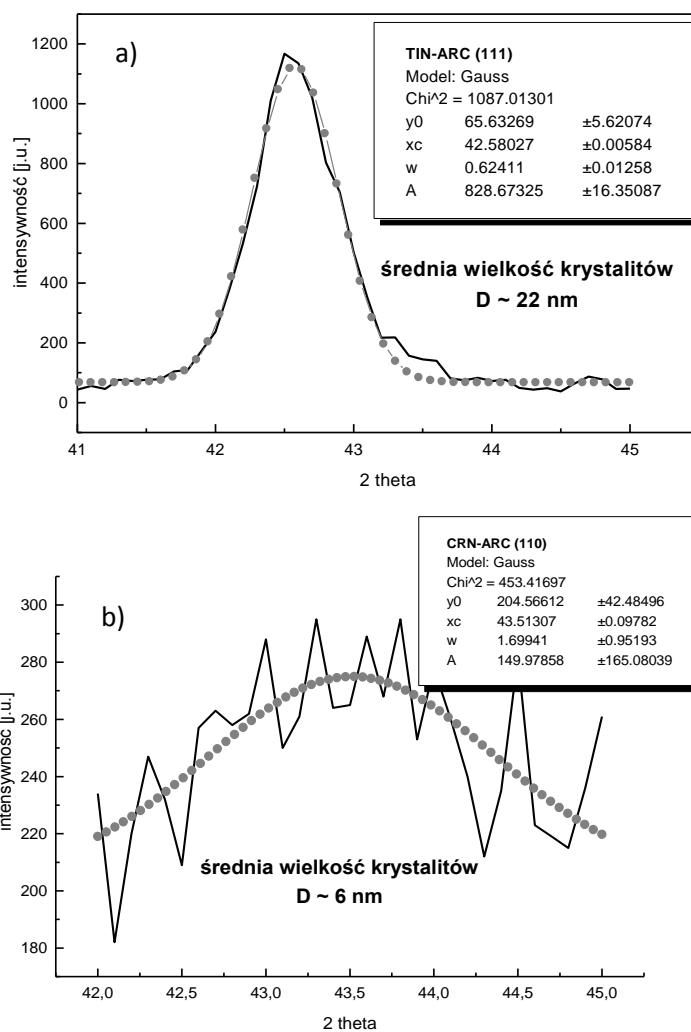
Temperatura odpuszczania [°C]	Twardość [GPa]	Moduł Younga [GPa]	R _m [MPa]	R _{0,2} [MPa]	A [%]
600	2,7 (36 HRC)	~ 216	1500	1400	11
400	4,8 (51 HRC)	~ 236	1650	-	3

Powłoki PVD

Powłoki TiN i CrN nakładano na stalowe podłoże metodą ARC PVD w Instytucie Mechatroniki, Nanotechnologii i Technik Próżniowych Politechniki Koszalińskiej. Własności powłok zależą nie tylko od składu chemicznego, lecz również od warunków osadzania. Metoda ARC PVD umożliwia uzyskanie zróżnicowanych własności mechanicznych tego samego rodzaju powłok, dzięki możliwości zmian w szerokim zakresie parametrów osadzania. Taki sposób postępowania pozwala zweryfikować wpływ poszczególnych własności powłok na ich wytrzymałość na obciążenia impulsowe. Wadą tej metody jest emisja mikrokropeł materiału targetu. Mikrokrople opuszczają target z prędkością do kilkuset m/s wbudowując się w narastającą powłokę i niekorzystnie wpływając na jej właściwości poprzez zwiększenie chropowatości oraz pogorszenie jednorodności mikrostruktury i składu chemicznego. Warunki osadzania powłok TiN i Cr-N podano w pracy [W7].

Badania twardości i modułu Younga przeprowadzono w Instytucie Technologii Eksploatacji w Radomiu. W Instytucie Mechatroniki, Nanotechnologii i Technik Próżniowych Politechniki Koszalińskiej przeprowadzono badania adhezji metodą rysy przy pomocy urządzenia Revetest® firmy CSEM. Przy pomocy dyfraktometru rentgenowskiego oszacowano wielkości ziaren powłok ARC PVD. Wielkości ziaren powłok TiN wyznaczone z wykorzystaniem metody Scherrera, stosując dopasowanie

gaussowskie wynosiły od 12 do 25 nm, natomiast wielkości ziaren powłok Cr-N mieściły się w przedziale od 2 do 24 nm. Przykładową analizę gaussowską refleksu (111) powłoki TiN wytworzonej na stali X6CrNiTi18-10 przedstawiono na rys. 5.1a, a refleksu (110) powłoki Cr-N na rys. 5.1b. Uwzględniając definicję nanomateriału podaną w rozdz. 1.1. oraz wyznaczone wielkości ziaren wytworzonych powłok uznano, że powłoki TiN i Cr-N można zaliczyć do powłok nanokrystalicznych. Własności powłok TiN i Cr-N podano w pracy [W7].



Rys. 5.1. Analiza gaussowska a) refleksu (111) powłoki TiN i b) refleksu (110) powłoki Cr-N wytworzonej na stali X6CrNiTi18-10 wraz z wyznaczoną średnią wielkością ziaren

Badania przeprowadzone przy użyciu dyfraktometru rentgenowskiego [W12, W13] wykazały, że powłoki TiN wytwarzane metodą ARC PVD mają skład chemiczny zbliżony do stechiometrycznej regularnej fazy δ - TiN o strukturze B1 (NaCl) i silnej orientacji krystalograficznej (111). W przypadku powłok Cr-N zmiana parametrów wytwarzania wpływała na zmianę struktury i składu chemicznego [W9, W14]. Powłoki Cr-N składały się głównie z faz CrN oraz Cr₂N, natomiast wytwarzane przy temperaturze podłoża wynoszącej 200°C składały się głównie z bardzo drobno-krystalicznej fazy β -Cr₂N, niewielkiej ilości fazy CrN oraz nieznacznej ilości fazy α -Cr [W9, W14].

Osadzanie powłok TiN i Cr-N przy zróżnicowanej temperaturze podłoża wykazało, że ma ona wyraźny wpływ na właściwości osadzanych powłok. Jedną z przyczyn tych zmian są własności cieplne podłoża: rozszerzalności cieplnej i przewodnictwa cieplnego. Z tego też względu należy się spodziewać, że właściwości systemów składających się z powłok TiN lub Cr-N osadzonych na stali X39Cr13 będą różnić się od tych, w których powłoki te są osadzone na stal X6CrNiTi 18-10. Właściwości powłok TiN i Cr-N osadzonych na stali X39Cr13 poddanej zróżnicowanej obróbce cieplnej przedstawiono w Tab. 5.3.

Tab. 5.3. Właściwości powłok TiN i CrN osadzonych na stali X39Cr13

Oznaczenie		TiN/ X39Cr13-1 *	CrN/ X39Cr13-1*	TiN/ X39Cr13-2**	CrN/ X39Cr13-2**
Parametry osadzania	U _b [V]	-100	-100	-100	-100
	t _p [°C]	350	350	350	350
Grubość powłoki [μm]		3,7	3,7	3,6	3,6
Skład fazowy		δ -TiN +Ti(N)	CrN+ Cr ₂ N+ Cr(N)	δ -TiN +Ti(N)	CrN+ Cr ₂ N+ Cr(N)
Wielkość ziaren, [nm]		16	6	16	6
Twardość H [GPa]		25,4	19,2	27,2	21,4
Moduł Younga E [GPa]		341	275	344	275
Adhezja, L _{c2} [N]		39	28	52	48
* podłoże X39Cr13 poddane hartowaniu i odpuszczaniu w temperaturze 600°C					
** podłoże X39Cr13 poddane hartowaniu i odpuszczaniu w temperaturze 400°C					

Mimo, że przedmiotem analizy mechanizmu niszczenia był system twarda, jednowarstwowa powłoka ARC PVD – stalowe podłoże, postanowiono przeprowadzić dodatkowo badania systemów wielowarstwowe powłoki Ti / TiN wytworzone metodą ARC PVD – stalowe podłoże w celu określenia wpływu liczby warstw w powłoce na wytrzymałość na cykliczne, lokalne, impulsowe obciążenia. Powłoki Ti / TiN wytwarzano, podobnie jak wcześniejsze, w Instytucie Mechatroniki, Nanotechnologii i Technik Próżniowych Politechniki Koszalińskiej. Tam też przeprowadzono badania adhezji metodą rysy przy pomocy urządzenia Revetest® firmy CSEM, określono skład fazowy, oszacowano wielkości ziaren w poszczególnych warstwach oraz wykonano mikrofotografie zglądów.

Tab. 5.4. Skład chemiczny i struktura warstw Ti i TiN

Warstwa	Skład chemiczny [% at.]	Skład fazowy	Struktura	
			Orientacja krystalograficzna	Wielkość krystalitów [nm]
TiN	Ti-48,9 N-49,0 O-2,1	δ - TiN + Ti(N)	(111)	~16
Ti	Ti-97,9 O-2,1	α - Ti	(010), (011)	~55

Tab. 5.5. Właściwości powłok Ti / TiN

Powłoka	Grubość [μm]	Grubość pojedynczej warstwy Ti / TiN [μm]	μHV [GPa]	Moduł Younga [GPa]	Adhezja L_{C2} [N]	R_a [μm]
Ti/TiN-4	3,7	0,925	17,08	307	19	0,3
Ti/TiN-12	3,7	0,31	16,07	348	19	0,34
Ti/TiN-40	3,6	0,09	11,06	286	15	0,36

Powłoki Ti/TiN były wytwarzane przy temperaturze podłoża $T_p = 350^\circ\text{C}$ i napięciu polaryzacji $U_b = -100\text{ V}$, pozostałe parametry osadzania podane są w pracy [W7]. Powłoki wytworzono w postaci wielowarstwowej, tzn. poprzez osadzanie na przemian warstw tytanu Ti i azotku tytanu TiN. Wszystkie warstwy były mniej więcej tej samej grubości, liczba warstw tytanu była taka sama jak azotku tytanu. Powłoki wytwarzano rozpoczynając od osadzania warstw Ti. Ostatnią warstwą, która jednocześnie była warstwą powierzchniową, była warstwa TiN. Powłoki Ti/TiN wytworzono jako cztero-, dwunasto- i czterdziestowarstwowe powłoki. Skład chemiczny i strukturę warstw Ti oraz TiN przedstawiono w Tab. 5.4. Własności powłoki Ti/TiN przedstawiono w Tab. 5.5.

Stanowisko badawcze

Badania wytrzymałości na lokalne, impulsowe obciążenia przeprowadzono na stanowisku z tunelem kawitacyjnym ze szczelinowym wzbudnikiem kawitacji. Stanowisko umożliwia dokonanie regulacji obciążenia poprzez zmianę ciśnienia na wlocie i wylocie komory oraz zmianę szerokości szczeliny. Schemat tunelu kawitacyjnego przedstawiono w pracy [W7]. Budowa tunelu umożliwia, poza badaniami erozyjnymi, przeprowadzanie pomiarów impulsów kawitacyjnych. Wymiary przekroju komory badawczej wynoszą $45 \times 50\text{ mm}$. Do badań zastosowano próbki o wymiarach $26 \times 45 \times 16\text{ mm}$.

Badania odporności kawitacyjnej przeprowadzono przy ciśnieniu przed komorą $p_1 = 1000\text{ kPa}$, ciśnieniu za komorą $p_2 = 130\text{ kPa}$, przy szerokości szczeliny $a = 5\text{ mm}$. W celu wyznaczenia krzywych erozyjnych przeprowadzono pomiary ubytków masy po określonych odstępach czasu ekspozycji. Przed rozpoczęciem badań oraz po każdej ekspozycji próbka była dokładnie czyszczona, suszona, a następnie ważona. Początkowo przez pierwsze 180 minut testu pomiary ubytków masy przeprowadzano co 30 minut, a następnie czasy ekspozycji na stanowisku wydłużono do 60 i 120 min. Całkowity czas trwania testu kawitacyjnego wynosił 600 min.

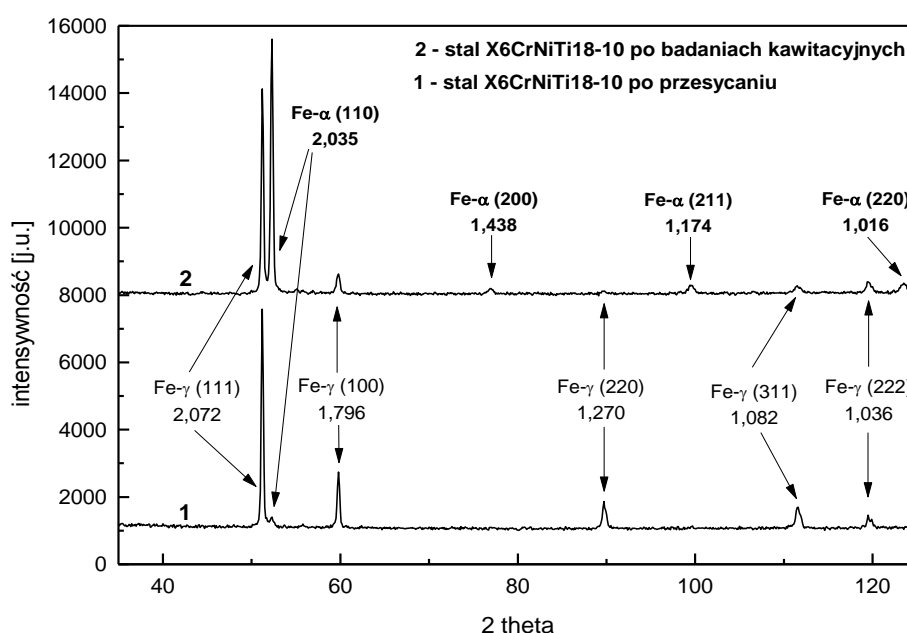
5.2 Weryfikacja doświadczalna modelu niszczenia i proponowanego parametru wytrzymałościowego

5.2.1 System powłoka TiN – podłoże X6CrNiTi 18-10

Weryfikacja modelu niszczenia i uzyskanego parametru wytrzymałościowego dokonywana była stopniowo. Najpierw na układzie najprostszym, tj. układzie powłoka TiN – podłoże X6CrNiTi18-10. W pracy [W14] wykazano, że niezależnie od zastosowanych parametrów osadzania powłoki TiN wytworzone metodą ARC PVD posiadały zwartą, nanokrystaliczną strukturę δ -TiN, w której obecne były mikrokrople

Ti(N). Faza kropelkowa występuje praktycznie zawsze, gdy stosuje się metodę katodowego odparowania łukowego.

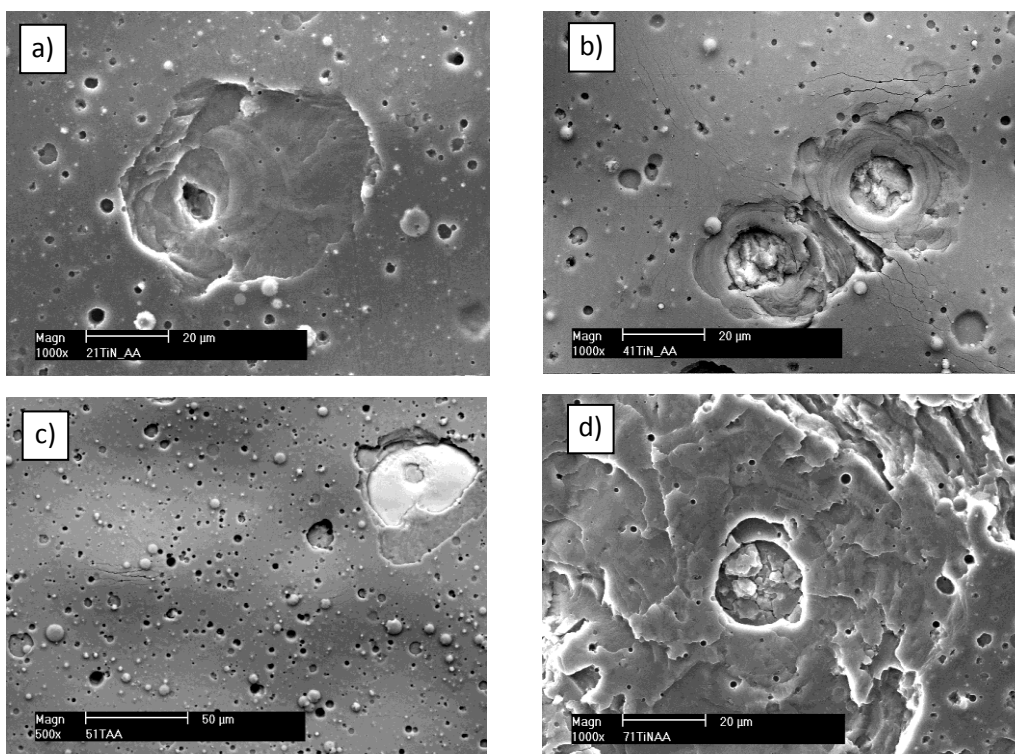
Krzywe erozyjne systemu powłoka TiN – austenityczne podłoże oraz samej stali austenitycznej X6CrNiTi18-10 uzyskane po przeprowadzonych badaniach przedstawiono w pracy [W6]. Rozrzut długości okresu inkubacyjnego (początkowy okres niszczenia, podczas którego nie rejestrowane są mierzalne ubytki masy przedstawiony na rys. 3.2) wynosił od 0 min do 180 min, a uzyskane ubytki masy po całym teście erozyjnym wynosiły od 4,1 mg do 7,45 mg.



Rys.5.2. Dyfraktogramy stali X6CrNiTi18-10 przed i po badaniach kawitacyjnych [W10]

Badania kawitacyjne wykazały, że w okresie przyspieszonego niszczenia (rys. 3.2.) w systemach twarda powłoka – miękkie podłoże, których czas inkubacji był mniejszy niż 180 min przez około jedną godzinę, nie rejestrowano wzrostu ubytków masy. Taką samą sytuację odnotowano badając samą stal austenityczną. Badania rentgenowskie zaprezentowane w pracy [W10] wykazały, że stal austenityczna w stanie przesyconym wykazuje strukturę austenityczną z niewielką ilością ferrytu, natomiast po badaniach kawitacyjnych wierzchnia warstwa stali X6CrNiTi18-10 odznaczała się znacznie większą zawartością ferrytu, o czym świadczył wysoki wzrost intensywności refleksu Fe-α (110) oraz pojawienie się dodatkowych refleksów

Fe- α (200), Fe- α (211) i Fe- α (220) oraz osłabienie refleksów od austenitu (rys. 5.2). Zmiany te były efektem odkształceń plastycznych, zachodzących w warstwie wierzchniej tej stali podczas oddziaływania impulsów kawitacyjnych, które z kolei prowadzą do częściowej przemiany austenitu w przestrzennie centrowany martenzyt stopowy. Procesy te często obserwuje się podczas niszczenia zmęczeniowego lub obróbki plastycznej na zimno. Ponieważ martenzyt stopowy ma wyższą wartość granicy plastyczności R_e niż austenit, więc w wyniku cyklicznych odkształceń plastycznych wzrasta R_e warstwy wierzchniej stali w stopniu większym niż wynikałoby to z samego odkształcenia (zgniotu). Efektem częściowej przemiany austenitu w martenzyt oraz odkształcenia plastycznego (zgniotu) jest umocnienie warstwy wierzchniej stali. Podczas testu kawitacyjnego znaczna część energii impulsów kawitacyjnych jest „zużywana” na odkształcenie plastyczne stali oraz przemianę austenit \rightarrow martenzyt, co tłumaczy dobrą odporność tej stali na zużycie kawitacyjne. Badania zaprezentowane w pracy [W10] wykazały, że zmiany fazowe podobne do tych opisanych dla stali X6CrNiTi18-10 zaobserwowano również dla systemu TiN powłoka – austenityczne podłoże (rys. 5.2).



Rys. 5.3. Przykładowe ślady degradacji systemów powłoki TiN – austenityczne podłoże; a) powłoka TiN-350 [W2], b) powłoka TiN-300, c) TiN-500, d) TiN-8; SEM

Badania mikroskopowe wykazały, że powłoka TiN w warunkach kawitacji uległa pofalowaniu, a w pojedynczych miejscach doszło do przebicia powłoki. Przedstawione na rys. 5.3 ślady degradacji systemów powłoka TiN – austenityczne podłoże sugerują, iż powstały one na skutek pojedynczych, dynamicznych obciążeń pochodzących od implodujących pęcherzyków kawitacyjnych, znajdujących się w bardzo małej odległości od powłoki lub w bezpośredniej styczności z nią. Pozostawione ślady uszkodzeń na powłoce, w szczególności ślady przedstawione na rys. 5.3 a i c wskazują, że pęcherzyki zanikając tworzyły mikrostrugi cieczy, które wbijały się w powłokę a następnie ją przebijały. Można, zatem uznać, iż powstały one w skutek działania impulsów wyskoamplitudowych. Obrazy degradacji powłoki TiN (rys. 5.3) wskazują, iż własności mechaniczne, które zmieniały się w zależności od zastosowanych parametrów osadzania, istotnie wpływały na mechanizm degradacji analizowanych systemów. Obrazy uszkodzeń systemu twarda powłoka – miękkie podłoże powstałe od obciążeń ww. impulsami potwierdzają poprawność proponowanego modelu niszczenia.

Tab. 5.6. Chropowatość systemów powłoka TiN-stal X6CrNiTi18-10 po przeprowadzonych testach kawitacyjnych

Powłoka							
□ □□ □ □□	-100 V 350°C	-100 V 200°C	-100 V 500°C	~ 0 V 350°C	-300 V 350°C	-100 V 350°C	-100 V 350°C
Grubość	4 μm	4 μm	4 μm	4 μm	4 μm	7.8 μm	11.9 μm
	1.92	2.00	1.65	2.43	2.10	1.86	2.84
	10.51	10.65	9.21	13.38	11.20	10.15	13.35

Pofalowanie powłoki widoczne na rys 5.3 c było obserwowane również we wszystkich pozostałych systemach powłoka TiN – podłoże X6CrNiTi18-10 [W2, W12], jednak stopień tego pofalowania był zróżnicowany w zależności od własności badanych powłok. Miarą pofalowania powłok mogą być parametry chropowatości Ra i Rz. Wartości chropowatości badanych systemów po przeprowadzonych badaniach kawitacyjnych przedstawione w Tab. 5.6 potwierdzają, że zamiana parametrów wytwarzania powłok wpływa na ich plastyczność. Powłoka oznaczona symbolem TiN-0 wykazująca najlepsze własności ochronne najlepiej była też w stanie dopasować się do odkształcanego podłoża, natomiast powłoka TiN-500 o niskiej odporności na niszczenie kawitacyjne charakteryzowała się dużą sztywnością. Słabe dopasowanie do odkształcanego podłoża sprawiało, że powłoka ta szybko ulegała odwarstwieniu

i kruchemu pękaniu. Pofalowanie systemów powłoka TiN – austenityczne podłoże odpowiada założonemu w modelu oddziaływaniu impulsów wysokocyklowego zmęczenia (rys. 4.3). Obserwowane na wierzchołkach fałd mikropęknięcia rozprzestrzeniające się wzdłuż szczytów (rys. 5.3 c) potwierdzają powstanie w tych miejscach naprężeń rozciągających przewyższających wytrzymałość powłoki.

Według proponowanego modelu degradacji cykliczne uderzenia przyczyniają się do stopniowego wzrostu naprężeń i stopniowego odkształcania całego systemu. Pojawienie się odkształceń plastycznych w podłożu przy odkształcaniej sprężystości powłocy prowadzi do odwarstwienia powłoki od podłoża, co zostało wykazane w pracy [W12]. W pracy [W4] wykazano, że ze względu na nanostrukturalną, włóknistą budowę powłok TiN ich deformacja przebiega głównie poprzez ścinanie wzdłuż granic ziaren, a przebicia powłoki dominują w miejscach delaminacji. Powyższe obserwacje potwierdzają przyjęte założenie, iż odwarstwiona powłoka łatwo ulega degradacji. Zatem, można uznać, że przyjęty mechanizm oraz model niszczenia są prawidłowe.

Weryfikacja parametru odporności kawitacyjnej

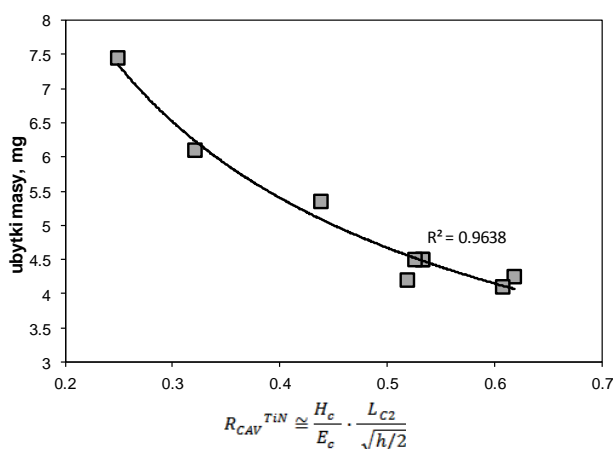
Rozpatrywany system twarda powłoka TiN – miękkie stalowe podłoże składa się z jednego rodzaju powłok posiadających taki sam skład fazowy niezależnie od zastosowanych parametrów wytwarzania i osadzonych na takim samym podłożu, zatem:

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{k_c/k_s}{\alpha_c/\alpha_s} = const, \\ \frac{(1-v_c^2)}{(1+v_c^2)} = const, \\ \frac{E_s(1+v_s^2)}{H_s(1-v_s^2)} = const, \\ p_c = const, \end{array} \right. \quad (5.1)$$

Uwzględniając równania (5.1) w pracy [W6] wykazano, że parametr odporności na impulsowe lokalne obciążenia (4.10) przyjmuje postać uproszczoną:

$$R_{CAV}^{TiN} \cong \frac{H_c}{E_c} \cdot \frac{L_{C2}}{\sqrt{h/2}} \quad (5.2)$$

Wzrostowi wartości zredukowanego parametru wytrzymałościowego, R_{CAV}^{TiN} towarzyszył ciągły spadek ubytków masy systemów: nanokrystaliczne powłoki TiN wytwarzane metodą ARC PVD – austenityczne podłoże (rys. 5.4). Wysoki współczynnik korelacji linii trendu do danych eksperymentalnych ($R^2 = 0,9638$) świadczy o poprawności proponowanego parametru dla tego rodzaju powłok.



Rys. 5.4. Zależność ubytków masy systemów TiN-X6CrNiTi18-10 od uproszczonego parametru R_{CAV} [W6]

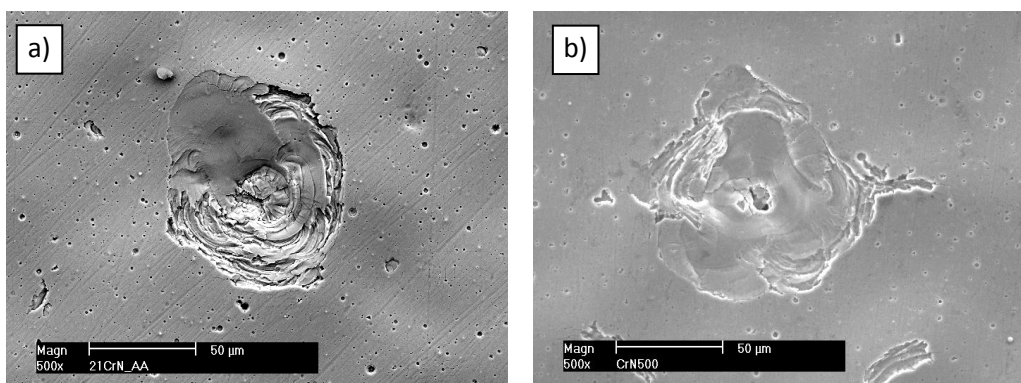
5.2.2. System powłoka Cr-N – podłoże X6CrNiTi18-10

System powłoka TiN - stalowe podłoże jest systemem prostym, bowiem niezależnie od warunków wytwarzania powłoki TiN posiadają taki sam skład fazowy. W celu sprawdzenia poprawności proponowanego modelu niszczenia i parametru wytrzymałościowego w kolejnych badaniach testowany był system powłoka Cr-N - stal X6CrNiTi18-10. Stal austenityczna została zastosowana na podłoże, aby wyraźnie widoczny był mechanizm odkształcania i degradacji nanokrystalicznej powłoki Cr-N w warunkach dynamicznych, lokalnych obciążeń.

Podobnie jak powłoki TiN, powłoki Cr-N wytworzone metodą ARC PVD cechują się nanokrystaliczną, zwartą, włóknistą mikrostrukturą. W przeciwieństwie do powłok TiN, warunki wytwarzania powłok Cr-N mają wpływ na skład fazowy uzyskiwanych powłok [W6, W14].

Krzywe erozyjne systemu powłoka Cr-N – austenityczne podłoże oraz stali austenitycznej X6CrNiTi18-10 uzyskane po przeprowadzonych badaniach przedstawiono w pracy [W7]. Rozrzut długości okresu inkubacyjnego mieścił się w przedziale od 60 min do 150 min, a uzyskanych po całym teście erozyjnym ubytków masy od 2,7 mg do 5,8 mg. Powstałe rozrzuty są mniejsze niż w przypadku wcześniej badanych systemów TiN – X6CrNiTi18-10. Podobnie jak przy badaniach systemów z powłokami TiN, odnotowano również około jednogodzinną przerwę we wzroście ubytków w okresie przyspieszonego niszczenia (rys. 3.2) podczas badań systemów z powłokami Cr-N [W7]. Prawdopodobnie, podobnie jak w przypadku systemów z powłokami TiN, był on związany z przemianą fazową zachodzącą w podłożu wykonanym z metastabilnej stali austenitycznej.

Obserwacje przeprowadzone na elektronowym mikroskopie skaningowym [W14] potwierdziły zgodność między proponowanym modelem niszczenia a degradacją systemów twarda powłoka PVD – stalowe podłoże. Zniszczenia systemów powłoka CrN – austenityczne podłoże odpowiadające działaniu impulsów wysoko-amplitudowych przedstawiono na rys. 5.5. Podobnie jak w przypadku degradacji systemów TiN – podłoże austenityczne, na powłoce widoczny jest odcisk implodującego pęcherzyka. Pozostawiony ślad powstał prawdopodobnie w wyniku uplastycznienia twardej powłoki podczas adiabaticznego odkształcania dynamicznego. Mikrostruga cieczy powstająca w ostatnim stadium implozji pęcherzyka kawitacyjnego wbijał się w ciekłą powłokę przebijając ją (rys. 5.5 b). Istnieje duże podobieństwo kształtu odcisniętych śladów na badanych powłokach z obrazem zaniku pęcherzyka prezentowanym w rozdz. 3.2 na rys. 3.1 przedstawiającym schemat zaniku pęcherzyka zarejestrowany przez Hammitta [100]. Potwierdza to przyjęte założenie, że ślady te powstały od pęcherzyków kawitacyjnych, które w chwili implozji znajdowały się w bezpośredniej styczności z powłoką. Zgodnie z pomiarami prowadzonymi przez Philippa i Lauterborna [209], pęcherzyki takie uderzają w materiał z maksymalną swoją prędkością.



Rys. 5.5. Degradacja systemów powłoki CrN – austenityczne podłoże spowodowana wysokoamplitudowym impulsem kawitacyjnym; a) powłoka CrN-350, b) powłoka CrN-200; SEM [W14]

Podobnie jak systemy powłoka TiN – stal X6CrNiTi18-10, również systemy powłoka Cr-N – stal X6CrNiTi18-10 uległy pofalowaniu [W14]. Stopień pofalowania systemów był zależny od własności powłoki Cr-N. Miejscami inicjacji mikropęknięć były wypukłości pofalowanej powłoki [W14], gdzie, zgodnie z proponowanym modelem niszczenia impulsami grupy 2 należy się spodziewać występowania naprężeń rozciągających. Wzrost naprężeń rozciągających powyżej lokalnej wytrzymałości powłoki powodował jej pękanie.

Weryfikacja parametru odporności kawitacyjnej

dla systemów powłoka CrN- austenityczne podłoże X6CrNiTi18-10

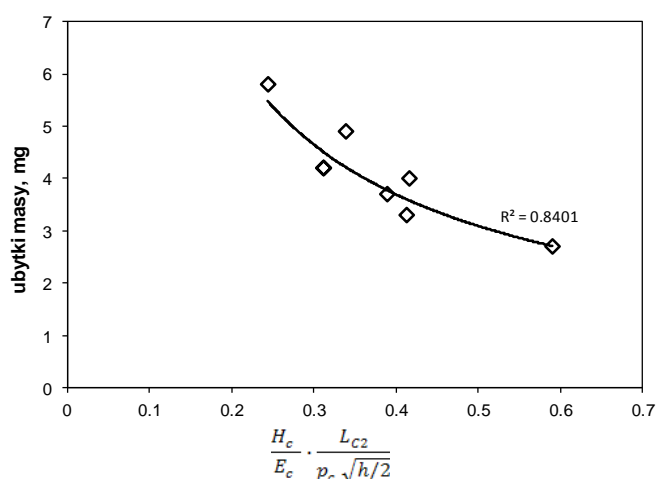
W przeciwieństwie do powłok TiN, warunki osadzania powłok CrN mają wpływ na ilość faz w wytwarzanej powłoce [W7]. Weryfikacja proponowanego parametru wytrzymałościowego ma z tego względu istotne znaczenie. Mimo, iż własności cieplne każdej fazy w powłokach CrN mogą się różnić, wstępnie przyjęto jedną wartość współczynnika rozszerzalności cieplnej, przewodnictwa cieplnego i współczynnika Poissona niezależnie od składu fazowego powłok CrN. Zatem:

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{k_c/k_s}{\alpha_c/\alpha_s} = const, \text{ (jeden rodzaj powłoki, takie same podłoże)} \\ \frac{(1-\nu_c^2)}{(1+\nu_c^2)} = const, \text{ (jeden rodzaj powłoki)} \\ \frac{E_s(1+\nu_s^2)}{H_s(1-\nu_s^2)} = const, \text{ (takie same podłoże)} \end{array} \right. \quad (5.3)$$

Uwzględniając zależności (5.3) parametr (4.10) dla badanych systemów powłoka Cr-N – stal X6CrNiTi18-10 przyjmie wartość uproszczoną:

$$R_{CAV}^{Cr-N} \cong \frac{H_c}{E_c} \frac{L_{c2}}{p_c \sqrt{h/2}} \quad (5.4)$$

Biorąc pod uwagę ubytki masy badanych systemów uzyskane w testach kawitacyjnych oraz własności powłok [W7], uzyskano dobrą korelację między ubytkami masy a proponowanym parametrem wytrzymałościowym (rys. 5.6).



Rys. 5.6. Zależność ubytków masy systemów CrN-X6CrNiTi18-10 od parametru R_{CAV}^{Cr-N}

Wzrostowi wartości parametru R_{CAV}^{Cr-N} towarzyszył stały spadek ubytków masy systemu składającego się z nanokrystalicznej powłoki CrN wytwarzanej metodą ARC PVD i austenitycznego podłoża. Wysoki współczynnik korelacji (R^2) linii trendu do danych eksperymentalnych świadczy o poprawności proponowanego parametru wytrzymałościowego powłok. Mniejsza, niż w przypadku systemów z powłoką TiN, wartość R^2 może wynikać z braku uwzględnienia różnych własności cieplnych poszczególnych faz w powłokach Cr-N.

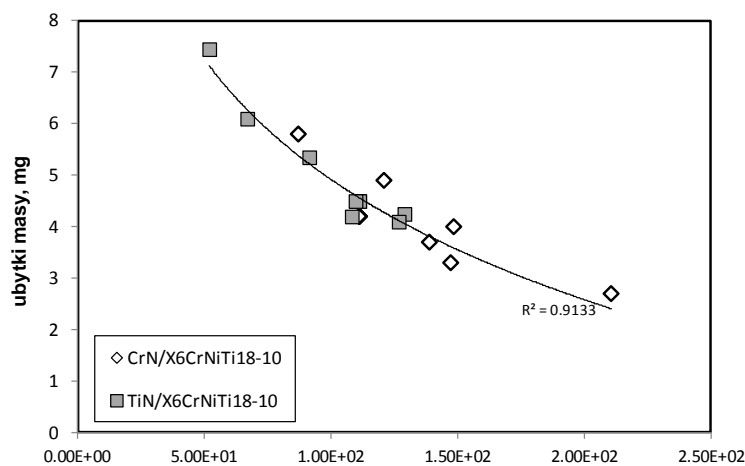
Weryfikacja parametru odporności kawitacyjnej dla systemów powłoka ARC PVD - austenityczne podłoże X6CrNiTi18-10

Pozytywna weryfikacja parametru (4.10) przeprowadzona oddzielnie dla badanych systemów zachęca do weryfikacji systemów nanokrystalicznych powłok wytwarzanych metodą ARC PVD bazujących na tym samym podłożu. W tym przypadku jedynie własności podłoża są stałe dla wszystkich systemów. Stąd:

$$\frac{E_s (1+v_s^2)}{H_s (1-v_s^2)} = const, \quad (5.5)$$

Zatem, zgodnie z pracą [W7] parametr wytrzymałości (4.10) przyjmuje postać:

$$R_{CAV} \cong \frac{k_c/k_s}{\alpha_c/\alpha_s} \frac{H_c(1-v_c^2)}{E_c(1+v_c^2)} \frac{L_{C2}}{p_c \sqrt{h/2}} \quad (5.6)$$



$$R_{CAV} \cong \frac{k_c/k_s}{\alpha_c/\alpha_s} \cdot \frac{H_c (1-v_c^2)}{E_c (1+v_c^2)} \cdot \frac{E_s (1+v_s^2)}{H_s (1-v_s^2)} \cdot \frac{L_{C2}}{p_c \sqrt{h/2}}$$

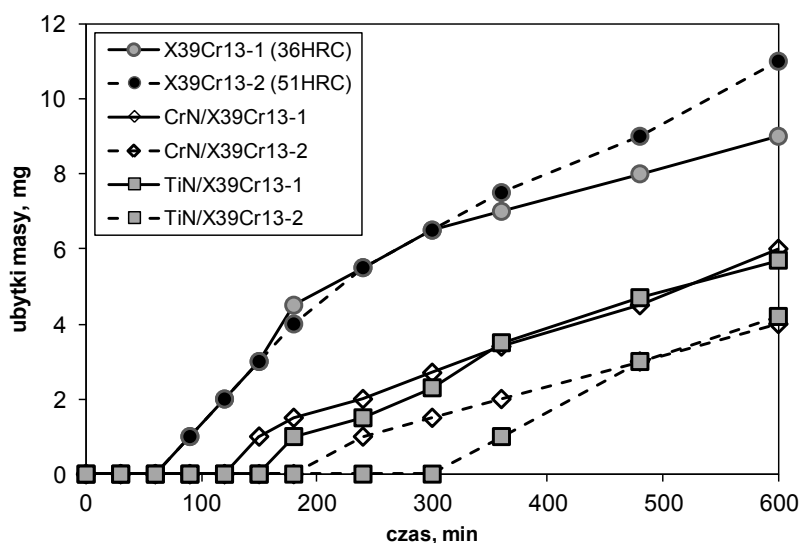
Rys. 5.7. Ubytki masy systemów nanokrystaliczna powłoka ARC PVD - austenityczne podłoże X6CrNiTi18-10 w funkcji uproszczonego parametru R_{CAV} [W7]

Uwzględniając ubytki masy badanych systemów oraz własności nanokrystalicznych powłok PVD, uzyskano dobrą korelację między danymi doświadczalnymi a proponowanym parametrem R_{CAV} (rys. 5.7) [W7].

Wzrostowi wartości R_{CAV} towarzyszył stały spadek ubytków masy po 600 min ekspozycji systemu nanokrystaliczne powłoka PVD – austenityczne podłoże X6CrNiTi18-10. Z przedstawionego wykresu wynika, że zależność $\Delta m / \Delta t = f(R_{CAV})$ jest funkcją malejącą o regresji typu logarytmicznego.

5.2.3. System powłoka ARC PVD – podłoże X39Cr13

Badania systemów typu twarda powłoka – różne podłoże stalowe można uznać za kluczowe w weryfikacji proponowanego parametru wytrzymałościowego. Badania kawitacyjne przeprowadzono w warunkach identycznych jak przy wcześniejszych testach.



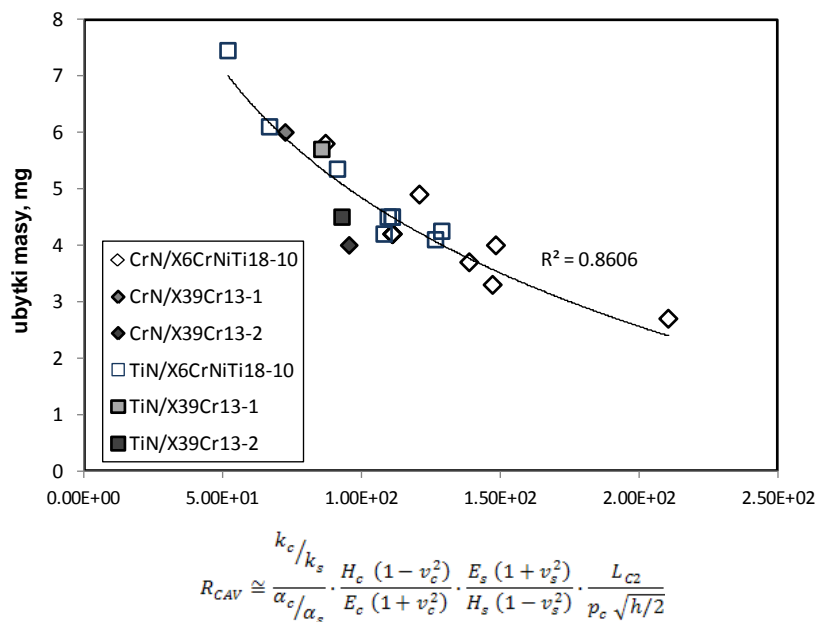
Rys. 5.8. Krzywe erozyjne

Osadzenie powłok TiN lub Cr-N na podłożu wykonanym ze stali X39Cr13 przyczyniło się do spadku całkowitego ubytku masowego, przy czym osadzenie powłok na twardszym podłożu przyczyniło się do wzmocnienia własności ochronnych powłok (rys. 5.8). Efekt osadzenia obu powłok był porównywalny, przy czym osadzenie powłok TiN na stal X39Cr13 wyraźnie wydłużyło okres inkubacyjny. Okres inkubacyjny systemu TiN/X39Cr13-2 jest ponad trzykrotnie dłuższy niż tej stali bez

powłoki ochronnej i około dwukrotnie dłuższy niż systemu Cr-N/X39Cr13-2. Podobny efekt uzyskano dla powłok TiN i Cr-N osadzonych na stali X39Cr13-1. Ze względu na długość okresu inkubacyjnego, powłoki TiN wykazały lepsze własności ochronne w warunkach lokalnych, dynamicznych obciążeń niż powłoki Cr-N. Okresy inkubacyjne niniejszych systemów są wyraźnie dłuższe w porównaniu z systemami składającymi się z powłok TiN i Cr-N osadzonymi na stali X6CrNiTi 18-10 [W7].

Obróbka cieplna zastosowana do stali X39Cr13 sprawiła, iż uzyskano podłoża o różnych własnościach mechanicznych, korozyjnych i strukturalnych. Można uznać, że zastosowanie obróbki cieplnej stali X39Cr13 pozwoliło, w pewnym stopniu, uzyskać dwa różne materiały podłoża. Dzięki temu możliwa stała się weryfikacja parametru odporności R_{CAV} podanego w równaniu (4.10) w pełnej formie. Chociaż struktura stali ma wpływ na własności cieplne, to w niniejszych obliczeniach przyjęto jednakowe własności cieplne stali X39Cr13 niezależnie od przeprowadzonej obróbki cieplnej.

Wzrostowi wartości parametru R_{CAV} towarzyszy stały spadek ubytków masy w badaniach kawitacyjnych systemów: twarda, nanokrystaliczna powłoka ARC PVD – stalowe podłoża (rys. 5.9). Wysoki współczynnik korelacji ($R^2 = 0,8665$) uzyskany dla ubytków masy wszystkich badanych systemów po 600 min ekspozycji i parametru R_{CAV} wskazuje na istnienie zależności $\Delta m / \Delta t = f(R_{CAV})$.



Rys. 5.9. Weryfikacja proponowanego parametru R_{CAV} z danymi doświadczalnymi

5.3. Degradacja systemów z powłokami nanokrystalicznymi wielowarstwowymi Ti / TiN w warunkach kawitacyjnych

Powłoki wielowarstwowe Ti / TiN stanowią ciekawą grupę powłok, bowiem łączą własności twardych powłok TiN z miękkimi warstwami Ti. Badania Wiklunda i in. [266] wykazały, że powłoki wielowarstwowe Ti / TiN posiadają wyższą odporność na pękanie w warunkach zginania niż powłoki jednowarstwowe TiN osadzone na stalowym podłożu. Maksymalne odkształcenie powłok wielowarstwowch Ti / TiN bez pojawienia się pęknięć wynosiło 0,35 %, podczas gdy powłok jednowarstwowch TiN - 0,12 %. Tak dobrą odporność na pękanie powłok wielowarstwowch Ti/TiN przypisano amortyzującemu działaniu miękkich warstw Ti. Również osadzenie powłok wielowarstwowch Ti / TiN na stop $Ti_5Al_2Sn_2Zr_4Mo_4Cr$ zwiększyło jego wytrzymałość na zmęczenie typu fretting o 275 % [282]. Pozytywne wyniki badań Wiklunda i in. [266] oraz Zhanga i in [282] świadczą, iż systemy takie powinny również charakteryzować się dobrą odpornością na lokalne obciążenia impulsowe. Z tego względu przeprowadzono dodatkowe badania odporności kawitacyjnej systemów składających się z powłok wielowarstwowch Ti / TiN osadzonych na stalowym podłożu. Mechanizm niszczenia każdego z systemów jest związany z jego budową. Dlatego też, wyników badań kawitacyjnych systemów z powłokami wielowarstwowymi nie można w sposób bezpośredni wykorzystać do weryfikacji proponowanego parametru wytrzymałościowego, R_{CAV} .

Degradacja systemów: powłoki wielowarstwowe Ti / TiN ARC PVD – stalowe podłoże

Degradacja systemów z powłokami wielowarstwowymi, podobnie jak systemów z powłokami jednowarstwowymi, zależy od energii uderzenia pojedynczych impulsów kawitacyjnych. Ze względu na przyjętą dominację impulsów wysokocyklowego zmęczenia, proces deformacji i degradacji zostanie zaproponowany dla tej grupy impulsów kawitacyjnych.

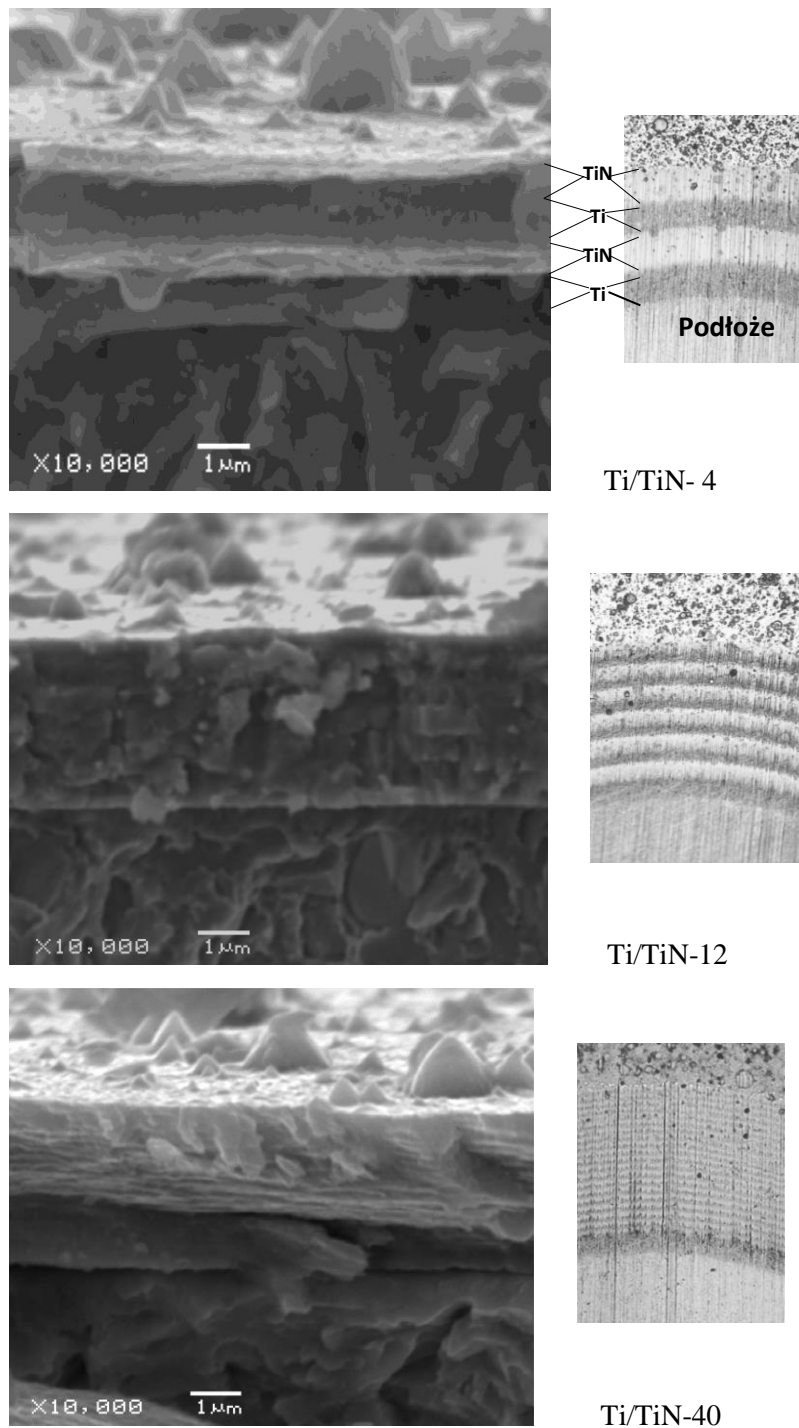
Impuls kawitacyjny uderzając w powłokę powoduje jej odkształcanie. Stopień i szybkość odkształcenia zależą od amplitudy i szybkości uderzenia mikrostrugi cieczy, co z kolei ma wpływ na ilość generowanego ciepła. Kumulacja energii cieplnej w miejscu uderzenia może spowodować lokalne zmiany strukturalne, a także lokalne zmiany własności materiału, np. lokalne zmiękczenie materiału ułatwiające deformacje. Dynamiczne obciążenie generuje na powierzchni systemu złożony stan naprężeń, który rozchodzi się w danym systemie jak fala. Naprężenia, z jednej strony, przechodząc przez poszczególne warstwy uruchamiają w nich istniejące dyslokacje, wakansy, jak również przyczyniają się do powstania nowych dyslokacji, błędów ułożenia, czy nowych wakansów. Z drugiej strony, ulegają spiętrzeniu na granicach

str. 104

międzyfazowych poszczególnych warstw. Ponieważ poszczególne warstwy mają budowę włóknistą (kolumnową) nanostrukturalną, należy się spodziewać, iż preferowanym mechanizmem deformacji w każdej warstwie będzie poślizg (ściananie) wzdłuż granic ziaren ze względu na ich mniejszą gęstość atomową, niższą wartość modułu Younga i niższą wytrzymałość na ściananie w porównaniu z odpowiednimi wartościami ziaren. Ze względu na mniejszy moduł Younga warstw Ti w stosunku do warstw TiN, warstwy Ti ulegać będą większemu odkształceniu pod działaniem impulsowego, lokalnego obciążenia.

Zmniejszająca się grubość poszczególnych warstw sprzyja odkształceniu z powodu zmniejszającej się sztywności. Z drugiej strony, bardzo cienkie warstwy mogą łatwo ulegać ściananiu ze względu na krótką drogę ścianania adiabatycznego przebiegającą wzdłuż kolumnowych granic ziaren. Należy się spodziewać, że istnieje pewne optimum grubości warstwy, przy którym poszczególne warstwy są podatne na deformacje, a jednocześnie ich grubość jest na tyle duża, że nie ulegają zbyt szybko ściananiu. Również wpływ generowanego ciepła podczas odkształcania powłok wielowarstwowych jest odmienny niż powłok jednowarstwowych ze względu na różne własności cieplne poszczególnych warstw. Ze względu na większą przewodność cieplną i rozszerzalność cieplną warstw Ti, należy się spodziewać, iż warstwy te będą pełnić rolę „przekazników cieplnych” całej warstwy powodując, że do podłoża przekazywana będzie większa ilość ciepła niż w przypadku pojedynczych powłok. Z tego względu należy się spodziewać, że w poszczególnych nanokrystalicznych warstwach jednocześnie z cięciem adiabatycznym może mieć miejsce dyfuzyjny przepływ wakansów w przestrzeniach międzykrystalicznych, jak również dyfuzja Nabarro-Herringa. Oddziaływanie cieplne może dodatkowo aktywować ruch dyslokacyjny, przy czym aktywacja ta będzie zróżnicowana w poszczególnych warstwach. Z chwilą, gdy obciążający impuls przestanie działać, system dąży do powrotu do stanu początkowego. Oznacza to, że podłoże i poszczególne warstwy w powłoce dążą do relaksacji naprężeń. Różne własności mechaniczne i cieplne poszczególnych warstw i podłoża sprawiają, że tempo relaksacji warstw i podłoża jest niejednakowe. Delaminacji poszczególnych warstw oraz powłoki od podłoża przeciwdziałają odpowiednie siły przyczepności. Wynika z tego, że mechanizm deformacji powłok wielofazowych jest dużo bardziej skomplikowany w porównaniu z powłokami jednowarstwowymi.

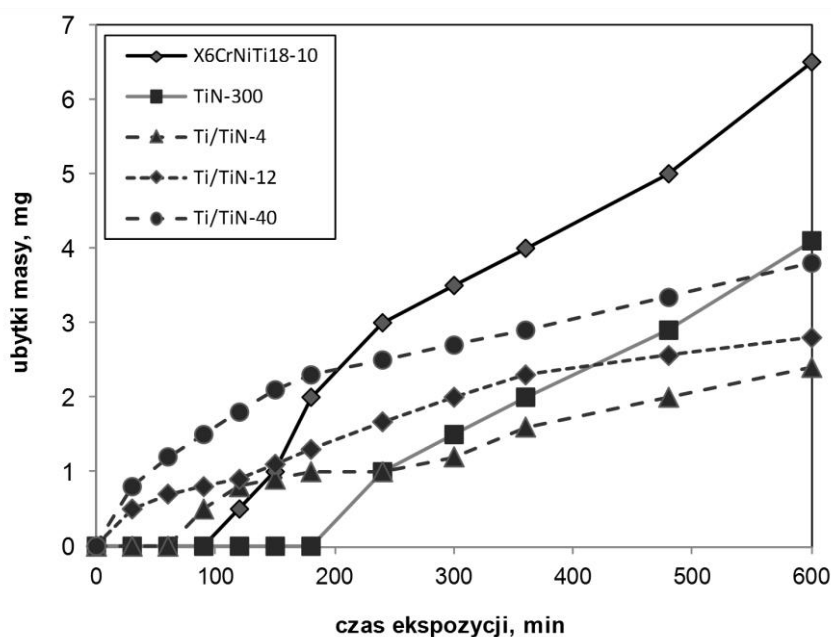
Powłoki wielowarstwowe Ti / TiN charakteryzują się drobnokrystaliczną mikrostrukturą (rys. 5.10). Widoczne na powierzchni powłok zanieczyszczenia są mikrokroplami tytanu, które praktycznie zawsze występują, gdy stosuje się metodę ARC PVD. Wraz ze wzrostem liczby warstw wzrastała liczba mikrokropele, co miało swój wyraz w wzroście początkowej chropowatości Ra (Tab. 5.5).



Rys. 5.10. Mikrofotografie powłok wielowarstwowych Ti/TiN

W celu poznania krytycznych własności procesu odkształcania i degradacji systemów powłoki wielowarstwowe ARC PVD – stalowe podłoże, równocześnie z prowadzonym testem kawitacyjnym przeprowadzane były pomiary chropowatości.

Krzywe erozyjne systemów wielowarstwowe powłoki Ti/TiN-4, Ti/TiN-12, Ti/TiN-40 osadzone na stali austenitycznej X6CrNiTi18-10, jak również systemu powłoka TiN-300 – stal X6CrNiTi18-10 posiadające najmniejsze ubytki masy oraz stali X6CrNiTi18-10 bez powłoki, przedstawione zostały na rys. 5.11.



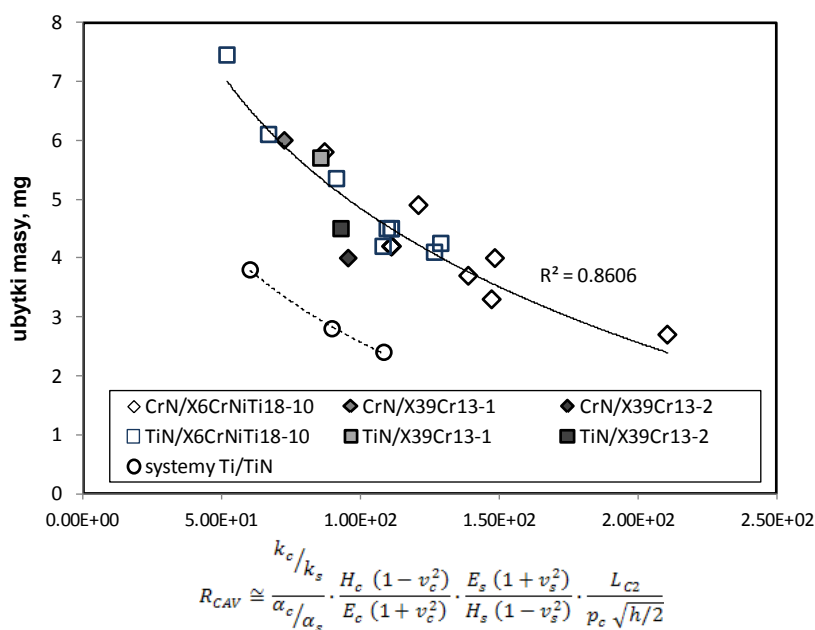
Rys. 5.11. Krzywe erozyjne systemów wielowarstwowych Ti/TiN – X6CrNiTi18-10

W początkowym okresie testu ubytki masy systemów z powłokami wielowarstwowymi były większe niż systemu z powłoką jednowarstwową (rys. 5.11), przy czym w początkowej fazie erozji największe ubytki masy odnotowano dla systemów z powłoką Ti / TiN-40, których poszczególne warstwy miały grubość około 90 nm. Oznacza to, że tak cienkie warstwy posiadały bardzo małą zdolność przenoszenia dynamicznych obciążeń i pod ich działaniem warstwy wierzchnie ulegały natychmiastowemu uszkodzeniu.

Nachylenie krzywych erozyjnych, co odpowiada tempu niszczenia, systemów z powłokami wielowarstwowymi Ti / TiN było dużo mniejsze niż systemu z powłoką jednowarstwową TiN-300, co zaskutkowało ostatecznie mniejszymi ubytkami masy systemów z powłokami wielowarstwowymi niż systemu z powłoką jednowarstwową

(rys. 5.11). Inny kąt nachylenia krzywych erozyjnych systemów z powłokami wielowarstwowymi Ti / TiN w stosunku do systemów z powłoką jednowarstwową TiN świadczy o zmianie mechanizmu niszczenia. Uzasadnia to przyjęte założenie, że systemy te nie mogą być uwzględnione przy „sztywnej” weryfikacji proponowanego parametru ze względu na inny mechanizm degradacji powłok związany z ich budową.

Mimo, iż mechanizm deformacji i degradacji systemów z wielowarstwowymi powłokami ARC PVD jest inny niż systemów z jednowarstwowymi powłokami ARC PVD, to jednak czynnik degradujący jest taki sam. W związku z tym, zdecydowano się sprawdzić, czy proponowany parametr wytrzymałości może wstępnie opisać wytrzymałość systemów z powłokami wielowarstwowymi PVD. Właściwości cieplne badanych systemów ustalono na poziomie wartości średnich dla TiN i Ti. Na podstawie tak wyznaczonych stałych, wyliczono wartości parametrów R_{CAV} dla systemów z powłokami wielowarstwowymi i wyznaczono zależność ubytków masy w funkcji parametru R_{CAV} (rys. 5.12).



Rys. 5.12. Zależność ubytków masy badanych systemów od parametru R_{CAV}

Z przedstawionej na rys. 5.10 zależności ubytków masy systemów Ti-TiN / X6CrNiTi18-10 od parametru R_{CAV} wynika, że proponowany parametr R_{CAV} pozwala oszacować wytrzymałość systemów składających się z powłok wielowarstwowch osadzanych metodą ARC PVD – stalowe podłoże. Linia trendu uzyskana dla

systemów z powłokami wielowarstwowymi jest równoległa do systemów z powłokami jednowarstwowymi ARC PVD. Z przedstawionej zależności (rys. 5.12) wynika, iż systemy z powłokami wielowarstwowymi posiadają duże lepsze własności ochronne, bowiem dla takich samych wartości R_{CAV} systemy z wielowarstwowymi powłokami wykazują mniejsze ubytki masy niż systemy z powłokami jednowarstwowymi.

6. Podsumowanie

Niniejsza praca poświęcona jest odkształceniu i degradacji systemów składających się z nanostrukturalnej powłoki i stalowego podłoża zachodzącej w warunkach skumulowanego obciążenia dynamicznego na przykładzie niszczenia kawitacyjnego.

W wyniku spadków ciśnienia cieczy, poniżej ciśnienia parowania tej cieczy w danej temperaturze powstają w przepływie pęcherzyki kawitacyjne. Pęcherzyki te, po dostaniu się w obszar o podwyższonym ciśnieniu zanikają implozyjnie wytwarzając udarową falę ciśnienia, mikrostrugę, falę akustyczną oraz generują ciepło. Uderzenia mikrostrug oraz udarowych fal ciśnienia w materiał nazywane są impulsami z powodu bardzo krótkiego czasu działania, wysokich prędkości uderzenia, dużej siły i niewielkiego obszaru działania.

Niszczenie kawitacyjne zachodzi na skutek cyklicznych obciążeń materiału impulsami kawitacyjnymi. Z tego względu często jest ono porównywane do niszczenia zmęczeniowego, a wytrzymałość zmęczeniowa jest uważana, jako wstępna miara odporności materiału na niszczenie kawitacyjne. Zasadniczą różnicę między obydwojema rodzajami niszczenia stanowi sposób obciążania. W niszczeniu zmęczeniowym uznaje się, że obciążenie działa na całą powierzchnię eksponowanego materiału, a w przypadku niszczenia kawitacyjnego – na powierzchnię rzędu dziesiątek μm^2 lub kilku mm^2 . W niszczeniu kawitacyjnym zakres amplitud obciążenia mieści się w bardzo szerokim przedziale od kilku kPa do kilku GPa. Częstotliwość obciążania dochodzi do kilku kHz w przypadku obciążeń o niższych amplitudach, natomiast w przypadku wyższych amplitud obciążeń do kilku Hz [103, 104, W15]. Proponowane w przeszłości zależności między odpornością kawitacyjną materiałów konstrukcyjnych a ich własnościami mechanicznymi i wytrzymałościowymi mają ograniczone zastosowania do poszczególnych grup materiałowych lub stanowisk badawczych.

Badania odporności stali martenzytycznych na niszczenie kawitacyjne wykazały, że wraz ze wzrostem twardości tych stali, wzrastała ich odporność. Z drugiej strony wykazano [W10], że udział pęknięcia plastycznego stali martenzytycznych w procesie niszczenia poprawia jej odporność kawitacyjną. Podczas obciążania kawitacyjnego

metastabilnych stali austenitycznych dochodzi do przemiany fazowej austenitu w martenzyt [W10]. Płasko centrowana struktura austenitu γ ulega przemianie w przestrzennie centrowaną strukturę martenzytu α' i heksagonalną zwartą strukturę martenzytu ϵ . Dominującą przemianą austenitu w martenzyt jest przemiana $\gamma \rightarrow \alpha'$. Stale, w których wystąpiła przemiana fazowa austenitu w martenzyt wykazują wyższą odporność na erozję kawitacyjną niż stale austenityczne, w których przemiana fazowa nie wystąpiła lub była nieznaczna. W początkowym etapie niszczenia kawitacyjnego w stalach austenitycznych powstają pasma poślizgu oraz bliźniaki deformacji. W intruzjach pasm poślizgu inicjowane są mikropęknięcia.

Jak już wspomniano, wytrzymałość zmęczeniowa jest miarą odporności materiału na niszczenie kawitacyjne. Badania eksperymentalne wykazały, że osadzenie powłok TiN na austenitycznym podłożu przyczyniło się do wzrostu wytrzymałości zmęczeniowej o około 20%. Badania odporności kawitacyjnej powłok TiN, Cr-N ARC PVD wykazały, że wszelkie defekty w strukturze powłok, takie jak wtrącenia lub mikrokrople powstałe w trakcie osadzania powłok były miejscami inicjacji mikropęknięć, przyczyniając się do redukcji czasu inkubacji i przyspieszenia procesu degradacji. Powłoki posiadające niską adhezję szybko ulegały odpryśnięciu w miejscach obciążeń impulsami kawitacyjnymi. Własności ochronne powłok TiN i Cr-N można poprawić przez odpowiedni dobór parametrów wytwarzania. Najwyższą odporność na niszczenie kawitacyjne wykazywały powłoki TiN i Cr-N o grubości 4 μm wytworzone przy napięciu polaryzacji podłoża -300 V i temperaturze podłoża 350°C.

W pracy zaprezentowano model degradacji systemów typu powłoka nanokrystaliczna wytwarzana metodą ARC PVD – stalowe podłoże. Proponowany model oparty jest na idei zmęczeniowego charakteru niszczenia kawitacyjnego. Uwzględnia on specyfikę impulsów kawitacyjnych, nawiązuje do budowy i struktury ww. systemu oraz możliwych do aktywowania mechanizmów odkształcania. Podstawą rozważań są zróżnicowane amplitudy impulsów kawitacyjnych oraz częstotliwość obciążeń wahająca się między kilka Hz a kilkaset Hz w zależności od wielkości amplitudy. Przy budowaniu modelu przyjęto założenie, że wartość amplitudy obciążenia determinuje deformację ciała stałego. Stało się to podstawą podziału impulsów kawitacyjnych na trzy zasadnicze grupy:

- 1) impulsy wysokoamplitudowe – powodujące wgłębienie w badanym materiale bezpośrednio po uderzeniu lub po kilku powtarzających się uderzeniach;
- 2) impulsy zmęczenia wysokocyklowego, które powodują stopniowe niszczenie eksponowanego materiału;
- 3) impulsy niskoamplitudowe, których amplituda jest niższa niż granica zmęczenia badanego materiału, ale są one w stanie uruchomić dyslokacje i przyczynić się do zmiany stanu naprężeń w warstwie wierzchniej.

W oparciu o przyjęte założenia wykazano, że impulsy wysokoamplitudowe są w stanie spowodować lokalne sprężysto - plastyczne odkształcenie nanokrystalicznej powłoki lub jej przebicie. Ze względu na kolumnową strukturę ziaren nanokrystalicznej powłok, odkształcenie twardej powłoki w wyniku działania impulsu wysoko-amplitudowego jest zdominowane przez poślizg (ściananie) wzdłuż granic ziaren i mechanizm dyslokacyjny. Wykazano, że wytrzymałość granic ziaren na ściananie decyduje o odporności powłok oraz systemu powłoka - podłoże na niszczenie kawitacyjne. Uznano, że przejście fali uderzeniowej przez system powoduje zmianę tekstury powłoki i podłoża, jednak to uderzenia mikrostrug cieczy prowadzą do degradacji powłoki i całego systemu powłoka - podłoże.

Impulsy zmęczenia wysokocyklowego odgrywają znaczącą rolę w procesie odkształcenia i niszczenia systemów powłoka - podłoże ze względu na wysokie amplitudy naprężenia (przyjęto, że mieszczą się one powyżej granicy zmęzeniowej) i wysoką częstotliwość obciążeń (przyjęto do 100 Hz). Wykazano, że odporność powłoki na cykliczne obciążenia impulsami jest wprost proporcjonalna do siły adhezji powłoki do podłoża, natomiast odwrotnie proporcjonalna do pierwiastka połowy grubości powłoki. Gwałtowne odkształcanie oraz zróżnicowane właściwości cieplne sprawiają, że cykliczne odkształcanie impulsami może prowadzić do niedopasowania cieplnego powłoki do podłoża i w konsekwencji do obniżenia odporności na niszczenie kawitacyjne.

Przyjęto, że impulsy niskoamplitudowe przyczyniają się do wzrostu poziomu naprężeń w podłożu oraz mogą powodować lokalne odkształcenie plastyczne w ziarnach o orientacji krystalograficznej zgodnej z kierunkiem łatwego poślizgu.

Niszczenie kawitacyjne jest efektem jednoczesnego działania impulsów wszystkich frakcji. Efekt nałożenia się poszczególnych grup ma charakter synergiczny. Wykazano, że odporność systemów składających się z powłok o budowie kolumnowej i stalowego podłoża na cykliczne, impulsowe obciążenia jest zależna od odporności na niedopasowanie cieplne, siły adhezji, grubości powłoki i liczby faz w powłoce. Zaproponowano parametr R_{CAV} odporności ww. systemów na niszczenie kawitacyjne.

Zarówno model degradacji, jak i parametr wytrzymałości poddano eksperymentalnej weryfikacji. Badania doświadczalne wykazały poprawność proponowanego modelu. Zaobserwowano obecność uszkodzeń pochodzących od poszczególnych grup impulsów, tj. przebicie powłoki powodowane prawdopodobnie przez pojedynczy impuls kawitacyjny, pofalowanie powłoki, rozwój pęknięć wzdłuż wypukłości pofalowanej powłoki, delaminację powłoki i jej degradację w tych miejscach. Wysokie współczynniki korelacji uzyskiwane dla kolejnych coraz bardziej skomplikowanych systemów świadczą o istnieniu zależności między ubytkami masy rejestrowanymi w czasie testu kawitacyjnego a właściwościami termo-mechanicznymi oraz strukturalnymi analizowanego systemu.

7. **Wnioski**

1. Parametry wytwarzania powłok TiN i Cr-N metodą ARC PVD wpływają na ich strukturę, właściwości oraz na ich odporność na niszczenie kawitacyjne. Wszelkie defekty w strukturze powłok, takie jak mikrokrople powstałe w trakcie wytwarzania powłok są miejscami inicjacji mikropęknięć. Powłoki o niskiej adhezji do podłoża ulegają usuwaniu wraz z rozpoczęciem badań kawitacyjnych. Wśród badanych powłok najlepszą odporność posiadały powłoki o grubości 4 μm wytwarzane przy napięciu polaryzacji podłoża -300 V i temperaturze podłoża 350°C.
2. Odkształcenie powłoki o strukturze nanokrystalicznej w warunkach gwałtownego uderzenia mikrostrugą cieczy polega głównie na adiabatycznym ścinaniu wzdłuż granic ziaren. Uznano, zatem, że wytrzymałość granic ziaren powłoki na ścinanie jest wartością kluczową w degradacji powłok.
3. Jednoczesne oddziaływanie impulsów kawitacyjnych o zróżnicowanych amplitudach na materiał ma charakter synergiczny, przy czym dominującą rolę w procesie odkształcania i niszczenia systemów powłoka - podłoże odgrywają impulsy zmęczenia wysokocyklowego.
4. Przeprowadzone badania i analizy wykazały, że odporność systemów na cykliczne obciążenia impulsami jest wprost proporcjonalna do siły adhezji powłoki do podłoża, natomiast odwrotnie proporcjonalna do pierwiastka połowy grubości powłoki nanokrystalicznej o kolumnowej strukturze ziaren.
5. Cykliczne odkształcanie mikrostrugami cieczy może prowadzić do zmęczenia cieplnego, generowania naprężeń cieplnych na granicy powłoki i podłoża, a w konsekwencji do obniżenia odporności na niszczenie kawitacyjne.
6. Badania odporności kawitacyjnej stali martenzytycznej wykazały, że udział pęknięcia plastycznego w procesie niszczenia poprawia ich odporność kawitacyjną. Przemiana fazowa austenitu w martenzyt $\gamma \rightarrow \alpha'$ przyczynia się do wzrostu odporności kawitacyjnej stali austenitycznych metastabilnych.
7. Odporność kawitacyjna systemów powłoka – podłoże zależy od właściwości termo-mechanicznych powłoki i podłoża, adhezji powłoki do podłoża oraz od budowy strukturalnej powłok. Zaproponowano parametr wytrzymałościowy, R_{CAV} , który wiąże wszystkie wspomniane właściwości. Wysokie współczynniki korelacji uzyskiwane dla kolejnych coraz bardziej skomplikowanych systemów świadczą o istnieniu zależności między ubytkami masy po określonym czasie ekspozycji a właściwościami termo-mechanicznymi oraz strukturalnymi analizowanych systemów.

Literatura

1. Aifantis, E.C., "Deformation and failure of bulk nanograined and UFG materials" *Mater. Sci. Eng. A* 503 (2009) 190
2. Allen W.A., Rogers J.W., Penetration of a rod into a semi-infinite target, *Journal of the Franklin Institute* 272 (1961) 275-284
3. Arndt R.E.A., Keller A.P., Water quality effects on cavitation inception in a trailing vortex, *Transaction of the ASME* 114 (1992) 430
4. Arndt R.E.A., Paul S., Ellis Ch.R., Application of piezoelectric film in cavitation research, *Journal of Hydraulic Engineering* June (1997) 539
5. Arora M., Ohl C.-D., Morch K.A., Cavitation inception on microparticles: a self-propelled Particle Accelerator, *Physical Review Letters* 92 (2004) 174501-1
6. Asaro RJ, Krysl P, Kad B., Deformation mechanism transitions in nanoscale fcc metals. *Philos Mag Lett.* 83 (2003) 733
7. Avellan F., Farhat M., Shock pressure generated by cavitation vortex collapse, *International Symposium on Cavitation Noise and Erosion in Fluid Systems*, ASME 88 (1989) 119
8. Barata A., Cunha L., Moura C., Characterisation of chromium nitride films produced by PVD techniques, *Thin Solid Films*, 398-399 (2001) 501
9. Batista J.C.A., Godoy C., Buono V.T.L., Matthews A., Characterisation of duplex and non-duplex (TiN, Al)N and Cr-N PVD coatings, *Mat Sci Eng A* 336 (2002) 39
10. Będkowski W., Gasiak G., Lachowicz C., Lichtarowicz A., Lagoda T., Macha E., Relations between cavitation erosion resistance of materials and their fatigue strength under random loading, *Wear* 230 (1999) 201
11. Benedavid A, Martin P.J., Netterfeld R.P., Kinder T.J., The properties of TiN films deposited by filtered arc evaporation, *Surf. Coat. Technol.*, 70 (1994) 97
12. Benjamin, T.B. and Ellis, A.T. The collapse of cavitation bubbles and the pressures thereby produced against solid boundaries. *Phil. Trans. Roy. Soc., London, Ser. A*, 260 (1966) 221
13. Berrios J.A., Teer D.G., Puchi-Cabrera E.S., Fatigue properties of 316L stainless steel coated with different TiNx deposits, *Surf. Coat. Technol.* 148 (2001) 179
14. Berthe L., Fabbro R., Peyre P., Tollier L., Bartnicki E., Shock waves from a water-confined laser-generated plasma, *J. Appl. Phys.* 82 (1997) 2826
15. Bertrand G., Mahdjoub H., Meunier C., A study of the corrosion behaviour and protective quality of sputtered chromium nitride coatings, *Surf. Coat. Technol.*, 126 (2000) 199
16. Bielawski M., Seo D., Residual stress development in UMS TiN coatings, *Surf. Coat. Technol.* 200 (2005) 1476
17. Billgren P., The use of nitride and carbide coatings on high speed steel tools, *Speed steel*, Technical Report, SP 22/84, Short Course on Nitride and Carbide Coatings, September 1985, Neuchetel, Switzerland
18. Blake J.R., Tomita Y., Tong R.P., The Art, Craft and Science of Modelling Jet Impact in a Collapsing Cavitation Bubble, *Applied Scientific Research* 58 (1998) 77
19. Bobylev S.V., Gutkin M. Yu., Ovid'ko I.A., Transformations of grain boundaries in deformed nanocrystalline materials, *Acta Mater.* 52 (2004) 3793
20. Bogachev I.N., Mints R.I., Cavitation erosion and means for its prevention, *Israel Program for Scientific Translations*, Jerusalem, 1966.
21. Bourne N.K., On the collapse of cavities, *Shock wave* 11 (2002) 447
22. Bourne N.K., Millett J.C.F., Gray III G.T., On the shock compression of polycrystalline metals, *J. Mater. Sci.* 44 (2009) 3319

23. Bregliozzi G., Schino A. Di, Ahmed S.I.-U., Kenny J.M., Haefke H., Cavitation wear behaviour of austenitic stainless steels with different grain sizes, *Wear* 258 (2005) 503
24. Brennen Ch. E., Cavitation and bubble dynamics. Oxford University Press 1995
25. Broszeit E., Friedrich C., Berg G., Deposition, properties and applications of PVD Cr_xN coatings, *Surf. Coat. Technol.*, 115 (1999) 9
26. Buecken B., Leonhardt G., Wilberg R., Hoeck K., Spies H.J., Direct combination of plasma nitriding and PVD hardcoating by a continuous process, *Surf. Coat. Technol.*, 68/69 (1994) 244
27. Bull S.J., Jones A.M., Multilayer coatings for improved performance, *Surf. Coat. Technol.* 78 (1998) 173
28. Bull S.J., Rickerby D.S., Robertson T., Hendry A., The abrasive wear resistance of sputter ion plated titanium nitride coatings, *Surf. Coat. Technol.*, 36 (1988) 743
29. Buogo S., Cannelli G.B., Implosion of underwater spark-generated bubble and acoustic energy evaluation using the Rayleigh model, *J. Acoust. Soc. Am.* 111 (2002) 2594
30. Burakowski T., Wierzchoń T., *Inżynieria powierzchni metali*, WNT, Warszawa 1995
31. Burakowski T., *Areologia. Powstanie i rozwój*, Wydawnictwo Instytutu Technologii Eksploatacji PIB, Radom 2007
32. Burnett P.J., Rickerby D.S., The relationship between hardness and scratch adhesion, *Thin Solid Films*, 154 (1987) 403
33. Cai B., Kong Q.P., Lu L., Lu K., Interface controlled diffusional creep of nanocrystalline pure copper, *Scripta Materialia* 41 (1999) 755
34. Cairney J.M., Tsukano R., Hoffman M.J., Yang M., Degradation of TiN coating under cyclic loading, *Acta Mater.* 52 (2004) 3229
35. Capolungo L., Cherkaoui M., Qu J., On the elastic–viscoplastic behavior of nanocrystalline materials, *Int J Plasticity* 23 (2007) 561
36. Capolungo L., Jochum C., Cherkaoui M., Qu J., Homogenization method for strength and inelastic behavior of nanocrystalline materials, *Int J Plasticity* 21 (2005) 67
37. Carlton C.E., Ferreira P.J., What is behind the inverse Hall–Petch effect in nanocrystalline materials? *Acta Mater.* 55 (2007) 3749
38. Carsley J.E., Ning J., Millian W.W., Hackney S.A., Aifantis E.C., A simple, mixtures-based model for the grain size dependence of strength in nanophase metals, *Nanostructured Materials* 5 (1995) 441
39. Chang J.T., Yeh C.H., He J.L. Chen K.C., Cavitation erosion and corrosion behavior of Ni–Al intermetallic coatings, *Wear* 255 (2003) 162
40. Černý R., Kužel R., Valvoda V., Kadlec S., Musil J., Microstructure of titanium nitride thin films controlled by ion bombardment in a magnetron-sputtering device, *Surf. Coat. Technol.*, 64 (1994) 111
41. Chen D., Structural modeling of nanocrystalline materials, *Computational Materials Science* 3 (1995) 327
42. Chen J.-Y., Yu G.-P., Huang J.-H., Corrosion behaviour and adhesion of ion-plated films on AISI 304 steel, *Mat. Chem. Phys.* 65 (2000) 310
43. Chen M., Ma E., Hemker K.J., Sheng H., Wang Y., Cheng X., Deformation Twinning in Nanocrystalline Aluminum, *Science* 300, (2003) 1275
44. Chen S., Liu L., Wang T., Investigation of the mechanical properties of thin films by nanoindentation, considering the effects of thickness and different coating-substrate combinations, *Surf. Coat. Technol.* 191 (2005) 25
45. Chokshi A.H., An analysis of creep deformation in nanocrystalline materials, *Scripta Mater.* 34 (1996) 1905

46. Chokshi, AH, Rosen, A., Karch, J. and Gleiter, H., On the Validity of the Hall-Petch Relationship in Nanocrystalline Materials, *Scripta Mater.* 23 (1989) 1679
47. Chou W.-J., Yu G.-P. Huang J.-H., Mechanical properties of TiN film coatings on 304 stainless steel, *Surf. Coat. Technol.* 149 (2002) 7
48. Chow, G.-M.; Gonsalves, K.E., *Nanotechnology: Molecularly Designed Materials*, ACS, Washington 1996, DC,
49. Chung J., Waas A.M., Compressive response of circular cell polycarbonate honeycombs under inplane biaxial static and dynamic loading. Part I: experiments, *Int J Impact Eng* 27 (2002) 729
50. Coble R.L., A Model for Boundary Diffusion Controlled Creep in Polycrystalline Materials, *Journal of Applied Physics* 34 (1963) 1679
51. Combadiere L., Machet J., Reactive magnetron sputtering deposition of TiN films. I. Influence of the substrate temperature on structure, composition and morphology of the films, *Surf. Coat. Technol.*, 88 (1996), 17
52. Conrad H., Narayan J., On the grain size softening in nanocrystalline materials, *Scripta mater.* 42 (2000) 1025
53. Curtis, A.; Wilkinson, Ch.; *Nanotechniques and approaches in biotechnology*, *Trends in Biotechnology* 3, (2001) 97
54. Czyżniewski A., Powłoki Ti-C:H wytwarzane metodą impulsowego reaktywnego rozpylania magnetronowego, *Inżynieria Materiałowa* 6 (2000) 258
55. Czyżniewski A., Wytwarzanie i właściwości powłok nanokrystalicznych WC i Nanokompozytowych WC/a-C:H, 13th International Summer School „Modern Plasma Surface Technology”, Koszalin 2002
56. Dalla Torre F., Van Swygenhoven H., Victoria M.. 2002, Nanocrystalline electrodeposited Ni: microstructure and tensile properties, *Acta Materialia* 50 (2002) 3957
57. Danielewski M., Gil A., Wendler B., Żurek Z., 2003, Powłoki hybrydowe dziś i jutro, *Inżynieria Materiałowa* 6 (2003) 439
58. Defense Nanotechnology Research and Development program, 2007, <http://www.nano.gov/html/res/pdf/DefenseNano2007.pdf>
59. Demkowicz M.J., Argon A.S., Farkas D., Frary M., Simulation of plasticity in nanocrystalline silicon, *Philosophical magazine* 87 (2007) 4253
60. Dobrzański L.A., Współczesne tendencje rozwojowe nauki o materiałach i inżynierii materiałowej, *Inżynieria Materiałowa* 6 (2003) 271
61. Dobrzański L.A., Kwaśny W., Pakula D., Kriz A., Wpływ warunków nanoszenia na własności powłok Ti+Ti(C_xN_{1-x}) uzyskanych w procesie PVD na podłożu ze spiekanej stali szybkotnącej, 13th International Summer School „Modern Plasma Surface Technology”, Koszalin 2002
62. Dobrzański L.A., Polok M., Adamiak M., Structure and properties of wear resistance PVD coatings deposited onto X37CrMoV5-1 type hot work steel, *Journal of Materials Processing Technology* 164–165 (2005) 843
63. Dobrzański, L.A., *Materiały inżynierskie i projektowanie materiałowe*, WNT, Warszawa 2006
64. Drexler K.E., *Engines of Creation: The Coming Era of Nanotechnology*, Anchor Press/Doubleday, New York 1986
65. Dugue C., Fruman D.H., Billard J-Y., Cerrutti P., Dynamic criterion foe cavitation of bubbles, *Transactions of the ASME* 114 (1992) 250
66. Duncan J.H., Calculations of the collapse of a cavity in the vicinity of a compliant wall, *International Symposium on Cavitation Noise and Erosion in Fluid Systems*, ASME 88 (1989) 127

67. Edelstein, A.S., Cammarata, R.C., *Nanomaterials: Synthesis, Properties and Applications*, IOP 1996, Bristol, UK,
68. Eisenberg Ph., Preiser H.S., Thiruvengadam A., On the mechanisms of cavitation damage and methods of protection, *Trans SNAME* 73 (1965)
69. Elstner F., Erlich A., Giegengack H., Kupfer H., Richter F., 1994, Structure and properties of titanium nitride thin films deposited at low temperatures using direct current magnetron sputtering. *J. Vac. Sci. Technol. A*, 12(1994) 476
70. Endo K., Okada T., Baba Y.: *Fundamental Studies on Cavitation Erosion*. Bulletin of the JSME 12 (1969) 729
71. Fan G.J., Chooa H., Liawa P.K., Lavernia E.J., A model for the inverse Hall–Petch relation of nanocrystalline materials, *Mat Sci Eng A* 409 (2005) 243
72. Farkas D., Fracture Resistance of Nanocrystalline Ni, *Metallurgical and Materials Transactions A* 38 (2007) 2168
73. Fedorov A.A., Gutkin M.Yu., Ovid’ko I.A., Transformations of grain boundary dislocation pile-ups innano- and polycrystalline materials, *Acta Materialia* 51 (2003) 887
74. Fedotkin I., Yachno O., Some problems of development of cavitation technologies for industry applications, CAV2001, session A4.004
75. Feller H.G., Kharrazi Y., Cavitation erosion of metals and alloys, *Wear* 93 (1994) 249
76. Feynman, R.P., There’s Plenty of Room at the Bottom, *Engineering and Science* (California Institute of Technology, 1960), www.zyvex.com/nanotech/feynman.html
77. Final Report, 2004, “Nanoscience and nanotechnologies: opportunities and uncertainties” –The Royal Society & The Royal Academy of Engineering, <http://www.nanotec.org.uk/finalReport.htm>
78. Forrest P.G., *Fatigue of metals*, Pergamon Press 1962
79. Fortes Patella R., Reboud J-L., A new approach to evaluate the cavitation erosion power, *J.Fluids Eng., Trans. ASME* 120 (1998) 335
80. Friedrich C., Berg G., Broszeit E., Rick F., Holland J., PVD Cr_xN coatings for tribological application on piston rings, *Surf. Coat. Technol.* 97 (1997) 661
81. Fu W., Zheng Y., He X., Resistance of a high nitrogen austenitic steel to cavitation erosion, *Wear* 249 (2001) 788
82. Fujikawa S., Akamatsu T., Effects of non-equilibrium condensation of vapour on the pressure wave produced by collapse of a bubble in liquid, *J Fluid Mech* 97-3 (1980) 481
83. Garcia R., Hammitt F.G., Cavitation damage and correlations with material and fluid properties, *J Basic Eng.* 89 (1967) 753
84. Gautier C. Moussaoui H. Elstner F., Machet J., Comparative study of mechanical and structure properties of CrN by d.c. magnetron sputtering and vacuum arc evaporation, *Surf. Coat. Technol.*, 86-87 (1996) 254
85. Geng J., Schuler A., Oelhafen P., Gantenbein P., Changing TiN film morphology by „plasma biasing”, *J. Appl. Phys.* 86 (6) (1999) 3460
86. Gleiter H., Nanostructured materials: basic concepts and microstructure, *Acta Mater.* 48 (2000) 1
87. Gomółka E. Szajnok A., *Chemia wody*. Arkady, Warszawa 1987
88. Grabski M.W., *Struktura granic ziarn w metalach*, Katowice, Wyd. Śląsk 1969
89. Grant W.K., Loomis C., Moore J.J., Olson D.L., Mishra B., Perry A.J., Charakteryzation of hard chromium nitride coatings deposited by cathodic arc vapor deposition, *Surf. Coat. Technol.* 86-87 (1996) 788
90. Gryaznov V.G., Polonsky I.A., Romanov A.E., Trusov L.I., Size effects of dislocation stability in nanocrystals, *Phys.Rev. B* 44 (1991) 42

91. Gu P., Kad B.K., Dao M., A modified model for deformation via partial dislocations and stacking faults at the nanoscale, *Scripta Materialia* 62 (2010) 361
92. Guruvenkt S., Mohan Rao G., Effect of ion bombardment and substrate orientation on structure and properties of titanium nitride films deposited by unbalanced magnetron sputtering, *J. Vac. Technol. A* 20(3) (2002) 678
93. Gutkin M.Yu., Ovid'ko I.A., *Plastic Deformation in Nanocrystalline Materials*, edi. R.Hull, Springer-Verlag Berlin 2004
94. Gutkin M.Yu., Ovid'ko I.A., Pande C.S., Theoretical models of plastic deformation processes in nanocrystalline materials, *Rev. Adv. Mater. Sci.* 2 (2001) 80
95. Hahn H., Mondal P., Padmanabhan K.A., Plastic deformation of nanocrystalline materials, *NanoStructured Materials*, 9 (1997) 603
96. Hahn H., Padmanabhan K.A., Mechanical response of nanostructured materials, *NanoStructured Materials* 6 (1995) 191
97. Haibach E., The allowable stresses under variable amplitude loading of welded joints, *Proc. Fatigue of Welded Structures* 6 (1970) 328
98. Hall E.O., The deformation and ageing of mild steel: III Discussion of results, *Proceedings of the Physical Society. Section B* 64 (1951) 747
99. Hallander J.F.E., Bark G., Influence of time displacement and other parameters on the interaction between neighbouring cavities in the generation of propeller cavitation noise, *ASME Fluids Engineering Division Summer Meeting, June 22-26, Vancouver, BC, Canada. ASME, New York, NY, USA. (1997) Paper no. FEDSM97-3238, 1997*
100. Hammit F.G., *Cavitation and multiphase flow phenomena*, McGraw-Hill Inc., 1980
101. Han S., Lin J.H., Kuo J.J., He J.L., Shih H.C., The cavitation-erosion phenomenon of chromium nitride coatings deposited using cathodic arc plasma deposition on steel, *Surf. Coat. Technol.* 161 (2002) 20
102. Hattori S., Hirose T., Sugiyama K., Prediction method for cavitation erosion based on measurement of bubblecollapse impact loads, *Wear* 269 (2010) 507
103. Hattori S., Ishikura R., Revision of cavitation erosion database and analysis of stainless steel data, *Wear* 268 (2010) 109
104. Hattori S., Mori H., Okada T., Quantitative evolution of cavitation erosion, *Journal of Fluids Engineering* 120 (1998) 179
105. Hattori S., Nakao E., Cavitation erosion mechanisms and quantitative evaluation based on erosion particles, *Wear* 249 (2002) 839
106. He X-m., Baker N., Kehler B.A., Walter K.C., Nastasi M., Nakamura Y., Structure, hardness, and tribological properties of reactive magnetron sputtered chromium nitride films, *J. Vac. Sci. Technol., A* 18(1) (2000) 30
107. Heathcock C.J., Protheroe B.E., Ball A., Cavitation erosion of stainless steels, *Wear* 81 (1982) 311
108. Helmersson U. Johanson B.-O., Sundgren J.-E., Hentzell H.T.G., Billgren P., Adhesion of titanium nitride coatings on high-speed steels *J. Vac. Sci. Technol. A*, 3(2) (1985) 308
109. Herr W., Matthes B., Broszeit E., Kloos K. H., Fatigue performance and tribological properties of r.f. sputtered TiN coatings, *Surf. Coat. Technol.* 57 (1993) 43
110. Hillert H., On the theory of normal and abnormal grain growth, *Acta Metallica* 13 (1965) 227
111. Hobbs J.M., Experirnce with a 20-kc cavitation erosion test, *ASTM* 408 (1967) 159
112. Hogmark S., Hedenqvist P., Jacobsen S., Tribological properties of thin hard coatings: demands and evaluation, *Surf. Coat. Technol.* 90 (1997) 247
113. Hotta S., Itou Y., Saruki K., Arai T., Fatigue strength AT a number of cycles of thin hard coated steel with quench-hardened substrates, *Surf. Coat. Technol.*, 73 (1995) 5

114. Huang H.L., A study of dislocation evolution in polycrystalline copper during low cycle fatigue at low strain amplitudes, *Mat Sci Eng A* 342 (2003) 38
115. Huang J., Zhang H., Level set method for numerical simulation of a cavitation bubble, its growth, collapse and rebound near a rigid wall, *Acta Mech Sin* 23 (2007) 645
116. Huang S., Mahamad A.A., Modeling of cavitation bubble dynamics in multicomponent mixtures, *Journal of Fluids Engineering* 131 (2009) 031301-1
117. Hugo R.C., Kung H., Weertman J.R., Mitra R., Knapp J.A., Follstaedt D.M., In-situ TEM tensile testing of DC magnetron sputtered and pulsed laser deposited Ni thin films, *Acta Mater.* 51 (2003) 1937
118. Hurkmans T. Lewis D.B., Brooks J.S., Münz W.-D., Chromium nitride coatings grown by unbalanced magnetron (UBM) and combined arc/unbalanced magnetron (ABSTM) deposition techniques, *Surf. Coat. Technol.*, 86-87 (1996) 192
119. Hurkmans T. Lewis D.B., Paritong H., Brooks J.S., Münz W.-D., Influence of ion bombardment on structure and properties of unbalanced magnetron grown CrN coatings, *Surf. Coat. Technol.*, 114 (1999) 52
120. Ichikawa S., Miyazawa K., Ichinose H., Ito K., The microstructure of deformed nanocrystalline Ag and Ag/Fe alloy, *Nanostructured Materials*, 11 (1999) 1301
121. Iwai Y., Honda T., Yamaa H., Matsumura T., Larsson M., Hogmark S.: Evaluation of wear resistance of thin hard coatings by a new solid particle impact test, *Wear* 251 (2001) 861
122. Jakubowicz A., Orłoś Z., Wytrzymałość materiałów, *WNT* 1984
123. Jayaram V., Bhowmick S., Xie Z.-H., Math S., Hoffman M., Biswas S.K., Contact deformation of TiN coatings on metallic substrates, *Mat Sci Eng A* 423 (2006) 8
124. Jeong D.H., Erb U., Aust K.T., Palumbo G., The relationship between hardness and abrasive wear resistance of electrodeposited nanocrystalline Ni-P coatings, *Scripta Materialia* 48 (2003) 1067
125. Jia D., Ramesh K.T., Ma E., Effects of nanocrystalline and ultrafine grain sizes on constitutive behavior and shear bands in iron, *Acta Materialia* 51 (2003) 3495
126. Jiang, B., Weng, G.J., A theory of compressive yield strength of nano-grained ceramics. *Int. J. Plast.* 20 (2004) 2007
127. Jones I.R., Edwards D.H., 1960, An experimental study of the forces generated by the collapse of transient cavities in water, *Journal of Fluid Mechanics* 7 (1960) 596
128. Jurczyk M., Jankowska E., Nowak M., Jakubowicz J., 2002, Nanocrystalline titanium-type metal hydride electrodes prepared by mechanical alloying, *Journal of Alloys and Compounds* 336 (2002) 265
129. Kanthale P.M., Gogate P.R., Pandit A.B., Wilhelm A.M. Dynamics of cavitation bubbles and design of a hydrodynamic cavitation reactor: cluster approach, *Ultrasonics Sonochemistry* 12 (2005) 441
130. Karimi A., Avellan F., Comparison of erosion mechanisms in different types of cavitation, *Wear* 113 (1986) 305
131. Karimi A., Leo W.R., Phenomenological model for cavitation erosion rate computation, *Mat Sci Eng A* 95 (1987) 1
132. Kato H., Recent Advances and Future Proposal on Cavitation Erosion Research, International STG/HSVVA Symposium on Propulsors and Cavitation, Hamburg, June 1992
133. Ke M., Hackney S.A., Milligan W.W., Aifantis E.C., Observation and measurement of grain rotation and plastic strain in nanostructured metal thin films, *Nanostructured Materials* 5 (1995) 689
134. Kim H.S., A composite model for mechanical properties of nanocrystalline materials, *Scripta Materialia*, 39 (1998) 1057

135. Kim H.S., Bush M.B., The effects of grain size and porosity on the elastic modulus of nanocrystalline materials, *NanoStructured Materials* 11 (1999) 361
136. Kim H.S., Estrin Y., Phase mixture modeling of the strain rate dependent mechanical behavior of nanostructured materials. *Acta Mater.* 53 (2005) 765
137. Kim H.S., Estrin Y., Bush M.B., Plastic deformation behaviour of fine-grained materials, *Acta Mater.* 48 (2000) 493
138. Kim S.S., Han J.G., Lee S.Y., Deposition behaviours of CrN films on the edge area by cathodic arc plasma deposition process, *Thin Solid Films* 334 (1998) 133
139. Knapp R. T., Daily J. W., Hammit F.G., *Cavitation*, McGraw-Hill, New York 1970
140. Kobayashi Sh., Tsurekawa S., Watanabe T., Roles of structure-dependent hardening at grain boundaries and triple junctions in deformation and fracture of molybdenum polycrystals, *Mat Sci Eng A* 483-484 (2008) 712
141. Kocańda S., *Zmęczeniowe pękanie metali*, WNT, Warszawa 1985
142. Kocańda S., Szala J., *Podstawy obliczeń zmęczeniowych*, PWN, Warszawa 1997
143. Koch C. C. Structural nanocrystalline materials: an overview, *J Mater Sci* 42 (2007) 1403
144. Koch C.C., Scattergood R.O., Murty K.L., The Mechanical Behavior of Multiphase Nanocrystalline materials – overview, *JOM* 59 (2007) 66
145. Kong X.; Qiao L.; Liu Y. Wear behavior of nanocrystalline Cu-Zn alloy, *Journal of Materials Engineering and Performance* 12 (2003) 312
146. Kozirew S.P., On cumulative collapse of cavitation cavities, *Transaction of the ASME* 90 (1968) 116
147. Krause H., Mathias M., Investigation of cavitation erosion using x-ray residual stress analysis, *Wear* 119 (1987) 343
148. Kula P., *Inżynieria warstwy wierzchniej*, Wydawnictwo Politechniki Łódzkiej, Łódź 2000
149. Kumar K.S., Suresh S., Chisholm M.F., Horton J.A., Wang P., Deformation of electrodeposited nanocrystalline nickel, *Acta Mater.* 51 (2003) 387
150. Kyziół L., Świątek K., Modelowanie i weryfikacja doświadczalna przebijalności tarczy pociskami, *Zeszyty Naukowe Akademii Marynarki Wojennej Rok XLX Nr 2 (177) 2009*
151. Lauterborn W., Bolle H., Experimental investigation of cavitation-bubble collapse in the neighbourhood of a solid boundary, *J Fluid Mech.* 72 (1975) 391
152. Lebedev A.A., Kosarchuk V.V., Influence of phase transformations on the mechanical properties of austenitic stainless steels, *Int. J. Plast.* 16 (2000) 749
153. Li, J., Weng, G.J., A secant-viscosity composite model for the strain-rate sensitivity of nanocrystalline materials. *Int. J. Plast.* 23 (2007) 2115
154. Liao X. Z., Zhou F., Lavernia E. J., Srinivasan S. G., Baskes M. I., He D. W., Zhu Y. T., Deformation mechanism in nanocrystalline Al: Partial dislocation slip, *Applied Physics Letters* 83 (2003) 632
155. Lima M.M., Godoy C., Modenesi P.J., Avelar-Batista J.C., Davoson A., Matthews A., Coating fracture toughness determined by Vickers indentation: an important parameter in cavitation erosion resistance of WC-Co thermally sprayed coatings, *Surf. Coat. Technol.* 177-178 (2004) 489
156. Liu C., Bi Q., Ziegele H., Leyland A., Matthews A., Structure and corrosion properties of PVD Cr-N coatings, *J. Vac. Sci. Technol. A* 20(3) (2002) 772
157. Lousa A., Romero J., Martinez E., Esteve J., Montala F., Carreras L., Multilayered chromium/ chromium nitride coatings for use in pressure die-casting, *Surf. Coat. Technol.*, 146-147 (2001) 268
158. Ma L.W., Cairney J.M., Hoffman M., Munroe P.R., Deformation mechanisms operating during nanoindentation of TiN coatings on steel substrates, *Surf. Coat. Technol.* 192 (2005) 11

159. Maheo D., Poitevin J.-M., Microstructure and electrical resistivity of TiN films deposited on heated and negatively biased silicon substrates, *Thin Solid Films*, 237 (1994) 78
160. Mann B.S., Arya V., An experimental study to correlate water jet impingement erosion resistance and properties of metallic materials and coatings, *Wear* 253 (2002) 650-661
161. Mann B.S., Boronizing of cast martensitic chromium nickel stainless steel and its abrasion and cavitation-erosion behaviour, *Wear* 208 (1997) 125
162. Markmann J., Bunzel P., Rosner H., Liu K.W., Padmanabhan K.A., Birringer R., Gleiter H., Weissmuller J., Microstructure evolution during rolling of inert-gas condensed palladium, *Scripta Materialia* 49 (2003) 637
163. Marschall H.B., Morch K.A., Keller A.P., Kjeldsen M., Cavitation inception by almost spherical solid particles in water, *Physics of fluids*, 15 (2003) 545
164. Martineau R.L., Prime M.B., Duffey T., Penetration of HSLA-100 steel with tungsten carbide spheres at striking velocities between 0.8 and 2.5 km/s, *International Journal of Impact Engineering* 30 (2004) 505
165. Martinez E., Romero J., Lousa A., Esteve J., Wear behaviour of nanometric CrN/Cr multilayers, *Surf. Coat. Technol.*, 163-164 (2003) 571
166. Marynin V. H., Erosion of vacuum-ARC Ti-N coatings, *Materials Science* 39 (2003) 447
167. Masumura R. A., Hazzledine P. M., Pande C. S., Yield stress of fine grained materials, *Acta Mater.* 46 (1998) 4527
168. Mathias M., Gocke A., Pohl M., The residual stress, texture and surface changes in steel induced by cavitation, *Wear* 150 (1991) 11
169. Matthews A., Leyland A., Holmberg K., Ronkainen H., Design aspects for tribological surface coatings, *Surf. Coat. Technol.* 100-101 (1998) 1
170. Matula T.J., Single-bubble sonoluminescence in microgravity, *Ultrasonics* 38 (2000) 559
171. Matula T.J., Roy R.A., Mourad P.D., Comparison of multibubble and single-bubble sonoluminescence spectra, *Physical Review Letters* 75 (1995) 2602
172. Mayerhofer P.H., Kunc F., Musil J., Mitterer C., A comparative study on reactive and non-reactive unbalanced magnetron sputter deposition of TiN coatings, *Thin Solid Films* 415 (2002) 151
173. Mayerhofer P.H., Tichler G., Mitterer C., Microstructure and mechanical/thermal properties of Cr-N coatings deposited by reactive unbalanced magnetron sputtering, *Surf. Coat. Technol.*, 142-144 (2001) 78
174. Mendala B., Swadźba L., Hetmańczyk M., Otrzymywanie i własności powłok z azotku chromu na stalach martenzytycznych, *Inżynieria Materiałowa* 5 (1999) 314
175. Meng L.-J., dos Santos M.P., Characterisation of titanium nitride films prepared by d.c. reactive magnetron sputtering at different nitrogen pressures, *Surf. Coat. Technol.*, 90 (1997) 64
176. Mercier S., Molinari A., Y. Estrin, Grain size dependence of strength of nanocrystalline materials as exemplified by copper: an elastic-viscoplastic modelling approach, *J Mater Sci* 42 (2007) 1455
177. Meyers M.A., Mishra A., Benson D.J., Mechanical properties of nanocrystalline materials, *Progress in Materials Science* 51 (2006) 427
178. Michalczewski R., Piekoszewski W., Szczerek M., Tuszyński W., Badanie zdolności do przenoszenia obciążeń testowej przekładni zębatej z kołami pokrytymi powłoką TiN, *Problemy Eksploatacji* 1 (2003) 247
179. Michalski A., Binh H.T., Nanokrystaliczne warstwy żelaza otrzymywane metodą impulsowo plazmową, *Inżynieria Materiałowa* 5 (1999) 288
180. Mishra R. S., McFadden S. X., Valiev R. Z., Mukherjee A. K., Deformation mechanisms and tensile superplasticity in nanocrystalline materials, *JOM* 51 (1999) 37

181. MNiSW - Raport, Nanonauka i nanotechnologia – Narodowa Strategia dla Polski – Raport, Warszawa 2006
182. Mori T., Fukuda S., Takemura Y., Improvement of mechanical properties of Ti/TiN multilayer film deposited by sputtering, *Surf. Coat. Technol.* 140 (2001) 122
183. Münsterer S., Kohlhof K.: Cavitation protection by low temperature TiCN coatings, *Surf. Coat. Technol.* 74-75 (1995) 642
184. Nalwa, H.S., *Handbook of Nanostructured Materials and Nanotechnology*, Academic Press 2000
185. Navinšek B. Panjan P., Milošev I., Industrial applications of CrN (PVD) coatings, deposited at high and low temperatures, *Surf. Coat. Technol.*, 97 (1997) 182
186. Nieh T.G., Wadsworth J., Hall–Petch relation in nanocrystalline Solids. *Scr Metall Mater* 25 (1991) 955
187. Nieh T.G., Wang J.G., Hall–Petch relationship in nanocrystalline Ni and Be–B alloys, *Intermetallics* 13 (2005) 377
188. NNI- Nanotech Facts, <http://www.nano.gov>
189. Nobre J.P., Dias A.M., Gras R., Resistance of a ductile steel surface to spherical normal impact indentation; use of pendulum machine, *Wear* 211 (1997) 226
190. Nogués, J.; Rao, K.V.; Inoue, A.; Suzuki, K., A STM study of the microstructure of amorphous and nanocrystalline Fe-Zr-B-Cu ribbons, *NanoStruct Mater* 5 (1995) 281
191. Noskova N.I., Deformation of nanocrystalline pure metals and alloys based on Fe and Al, *Journal of Alloys and Compounds* 434–435 (2007) 307
192. Numachi F. An experimental study of accelerated cavitation induced by ultrasonics, *Journal of Basic Engineering* 87 (1965) 967
193. Odén M., Almer J., Håkansson G., The effect of bias voltage and annealing on the microstructure and residual stress of arc-evaporated Cr-N coatings, *Surf. Coat. Technol.* 120-121 (1999) 272
194. Odén M., Ericsson C., Håkansson G., Ljungcrantz H., Microstructure and mechanical behaviour of arc-evaporated Cr-N coatings, *Surf. Coat. Technol.* 114 (1999) 39
195. Oettel H. Wiedemann R., Residual stress in PVD hard coatings. *Surf. Coat. Technol.*, 76-77 (1995) 265
196. Okada T. , Hattori S., Shimizu M., A fundamental study of cavitation erosion using a magnesium oxide single crystal (intensity and distribution of bubble collapse impact loads) *Wear* 186-187 (1995) 437
197. Okada, T., Iwai, Y., Hattori, S., Tanimura, N., Relation between impact load and the damage produced by cavitation bubble collapse, *Wear* 184 (1995) 231
198. Ovid'ko I. A., Deformation of nanostructures, *Science* 295 (2002) 2386
199. Ovid'ko I. A., Review on the fracture processes in nanocrystalline materials, *J Mater Sci* 42 (2007)1694
200. Ovid'ko I.A., Sheinerman A.G., Triple junction nanocracks in deformed nanocrystalline materials, *Acta Materialia* 52 (2004) 1201
201. Padilla H. A.; Boyce B. L., A Review of Fatigue Behavior in Nanocrystalline Metals *Experimental Mechanics* 50 (2010) 5
202. Padmanabhan K.A., Gleiter H., Optimal structural superplasticity in metals and ceramics of microcrystalline- and nanocrystalline-grain sizes, *Mat Sci Eng A* 381 (2004) 28
203. Pakieła Z., Mikrostrukturalne uwarunkowania właściwości mechanicznych nanokrystalicznych metali, *Inżynieria Materiałowa* 4 (2005) 175
204. Palumbo G., Thorpe S.J., Aust K.T., On the contribution of triple junctions to the structure and properties of nanocrystalline materials, *Scripta Metallurgica et Materialia* 24 (1990) 1347

205. Paris PC, Gomez RE, Anderson WE., A rational analytic theory of fatigue. *Trend Eng* 13 (1961) 9
206. Patsalas P., Charitidis C., Logothetidis S., The effect of substrate temperature and biasing on the mechanical properties and structure of sputtered titanium nitride thin films, *Surf. Coat. Technol.* 125 (2000) 335
207. Perry A.J., Valli J., Steinmann P.A., Adhesion scratch testing: a round-robin experiment. *Surf. Coat. Technol.*, 36 (1988) 559
208. Petch N.J., 1953, The cleavage strength of polycrystals, *Journal of the Iron Steel Institute* 174 (1953) 25
209. Philipp A., Lauterborn W., Cavitation erosion by single laser-produced bubbles, *J. Fluid Mech.* 361 (1998) 75
210. Piekoszewski W., Wpływ powłok na zmęczenie powierzchniowe smarowanych stalowych węzłów tarcia, Wydawnictwo Naukowe Instytutu Technologii Eksploatacji – PIB, Radom 2011
211. Plesset M.S., The pulsation method for generating cavitation damage, *Trans. ASME Journal of Basic Engineering* 85 (1963) 360
212. Plesset M.S., Devine R.E., Effect of exposure time on cavitation damage, *Trans. ASME Journal of Basic Engineering* 88 (1966) 691
213. Pradhan, S.K.; Chakraborty, T.; Gupta, S.P. Sen; Suryanarayana, C.; Frefer, A.; Froes, F.H. X-ray powder profile analyses on nanostructured niobium metal powders *Nanostructured Materials* 5 (1995) 53
214. Precht W, Łunarska E, Czyżniewski A, Pancielejko M, Walkowiak W, Corrosion resistance, structure and mechanical properties of PVD TiCxN1-x coatings, *Vacuum* 47 (6-8) (1996) 867
215. Precht W., Czyżniewski A., Wytwarzanie i niektóre właściwości warstw nanokrystalicznych i nanokompozytowych typu XC/a-C:H dla zastosowań tribologicznych, 13th International Summer School Mielno'2002, Modern Plasma Surface technology, Koszalin 2002
216. Precht W., Czyżniewski A., Rylski A, Pancielejko A., Walkowiak W, Właściwości warstw TiCxN1-x nanoszonych na podłoża stalowe trzema metodami PVD, *Materiały I Ogólnopolskiej Konferencji Naukowej Łódź '94 nt. Nowoczesne Technologie w Inżynierii Powierzchni*, Łódź, wrzesień 1994, 191
217. Puchi-Cabrera E.S., Matinez F., Herrera I., Berrios J.A., Dixit S., Bhat D, On the fatigue behavior of an AISI 316 L stainless steel coated with a PVD TiN deposit. *Surf. Coat. Technol.* 182 (2004) 276
218. Qing X., Xingming G., The scale effect on the yield strength of nanocrystalline materials, *International Journal of Solids and Structures* 43 (2006) 7793
219. Qu R., Patankar R., Rao M.D., Stochastic modeling of fatigue crack propagation by collective motion of dislocations, *International Journal of Fatigue* 29 (2007) 181
220. Rebholz C., Ziegele H., Leyland A., Matthews A., Structure, mechanical and tribological properties of nitrogen-containing chromium coatings prepared by reactive magnetron sputtering, *Surf. Coat. Technol.*, 115 (1999) 222
221. Remington B. A., Bazan G., Belak J., Bringa E., Colvin J. D., Edwards M. J., Glendinning S. G., et. al., Materials science under extreme conditions of pressure and strain rate, *Metallurgical and Materials Transactions A* 35 (2004) 2587
222. Richman R.H., McNaughton W.P., 1990, Correlation of cavitation erosion behaviour with mechanical properties of metals, *Wear* 140 (1990) 63

223. Richtert M, Richtert J, Zastosowanie metody cyklicznego wyciskania ściskającego (CWS) do wytwarzania materiałów o niekonwencjonalnych własnościach – część II, *Inżynieria Materiałowa* 2 (2001) 73
224. Richtert M, Richtert J, Zasadziński J., Hawrylkiewicz S., Nanomateriały metaliczne kształtowane dużymi odkształceniami plastycznymi, *Inżynieria Materiałowa* 2 (2003) 59
225. Rickerby D.S., Burnet P.J., The wear and erosion resistance of hard PVD coatings, *Surf. Coat. Technol.*, 33, (1987) 191
226. Roco M.C., Bainbridge W.S., 2001, Societal Implications of Nanoscience and Nanotechnology, NSET Workshop report, <http://www.wtec.org/nanoreports/nanosi.pdf>
227. Rodak K., Wrożyna A., Wpływ intensywnego odkształcania plastycznego na kształtowanie struktury i właściwości stali austenitycznej, *Inżynieria Materiałowa* 6 (2009) 525
228. Rosner H., Markmann J., Weissmuller J., Deformation twinning in nanocrystalline Pd, *Philosophical Magazine Letters* 84 (2004) 321
229. Schijve J., Fatigue of structures and materials in the 20th century and the state of the art, *International Journal of Fatigue* 25 (2003) 679
230. Schiller S., Beister G., Reschke J., Hoetzsch G., TiN hard coatings deposited on high-speed steel substrate by reactive direct current magnetron sputtering, *J. Vac. Sci. Technol. A*, 5(4) (1987) 2180
231. Sencer B.H., Maloy S.A., Gray III G.T., The influence of shock pulse shape on the structure/property behaviour of copper and 316L austenitic stainless steel, *Acta Materialia* 53 (2005) 3293
232. Shiao M.-H., Kao S.-A., Shieu F.-S., Effects of processing parameters on microstructure and hardness of the arc ion-plated TiN on a type 304 stainless steel. *Thin Solid Films* 375 (2000) 163
233. Siegel R.W., Fougere G.E., Mechanical properties of nanophase metals, *NanoStructured Materials*, 6. (1995) 205
234. Sobczak J., Wybrane aspekty nanotechnologii i nanomateriałów, *Kompozyty* 3 (2003) 385
235. Sproul W.D., Rudnik P.J., Graham M.E., The effect of N₂ partial pressure, deposition rate and substrate bias potential on the hardness and texture of reactively sputtered TiN coatings, *Surf. Coat. Technol.*, 39-40 (1989) 355
236. Staśkiewicz J., Czyżniewski A., Warstwy azotku tytanu otrzymywane zmodyfikowaną metodą reaktywnego stałoprądowego rozpylania magnetronowego, *Materiały Konferencji Naukowo-Technicznej „Techniki wytwarzania warstw powierzchniowych metali”*, Rzeszów 1988, 99
237. Su Y.L., Yao S.H., Wei C.S., Kao W.H., Wu C.T., Influence of single- and multilayer TiN films on the axial tension and fatigue performance of AISI 1045 steel, *Thin Solid Films* 338 (1999) 177
238. Sundgren J.-E., Johansson B.-O., Karlsson S.E., Hetzel T.G., Mechanisms of reactive sputtering of titanium nitride and titanium carbide. II: Morphology and structure, *Thin Solid Films* 105 (1983) 367
239. Sundgren J.-E., Johansson B.-O., Karlsson S.E., Hetzel T.G., Mechanisms of reactive sputtering of titanium nitride and titanium carbide. III: Influence of substrate bias on composition and structure, *Thin Solid Films*, 105 (1983) 385
240. Suryanarayana C., Koch C.C., Nanocrystalline materials – Current research and future directions, *Hyperfine Interactions* 130 (2000) 5
241. Suslick K.S., Didenko Y., Fang M. M., Hyeon T., Kolbeck K. J., McNamara III W. B., Mdeleleni M. M., Wong M., Acoustic cavitation and its chemical consequences. *Phil. Trans. R. Soc. Lond. A* 357 (1999) 335

242. Szlufarska, I.; Nakano, A.; Vashista, P., A crossover in the mechanical response of nanocrystalline ceramics, *Science* 309 (2005) 911
243. Tabor D., A theory of static and dynamic hardness. *Engineering* 165 (1948) 289
244. Tagarielli V.L., Fleck N.A., Colella A., Matteazzi P., Mechanical properties and deformation mechanisms of nanocrystalline Fe/Cu 60/40 composites, *J Mater Sci* 46 (2011) 385
245. Taniguchi, N.; On the Basic Concept of NanoTechnology, Proc. Intl. Conf. Prod. Eng. Tokyo, (Tokyo: Japan Society of Precision Engineering, 1974)
246. Tian L., Zhu X., Tang B., Pan J., He J., Microstructure and mechanical properties of Cr-N coatings by ion-beam-assisted magnetron sputtering, *Mat Sci Eng A* 483-484 (2008) 751
247. Tilbrook M. T., Paton D. J., Xie Z., Hoffman M., Microstructural effects on indentation failure mechanisms in TiN coatings: Finite element simulations, *Acta Materialia* 55 (2007) 2489
248. Tjong S.C., Chen H., Nanocrystalline materials and coatings, *Mat Sci Eng R* 45 (2004) 1
249. Travena D.H., Cavitation and tension in liquids. IOP Publishing Ltd 1987
250. Trapezon A. G., Lyashenko B. A. Effect of the deposition and thickness parameters of titanium nitride (TiN) coatings on the fatigue strength, *Strength of Materials* 42 (2010) 675
251. Tschopp M.A., McDowell D.L., Grain boundary dislocation sources in nanocrystalline copper, *Scripta Materialia* 58 (2008) 299
252. Valli J., Mäkelä U., Matthews A., Murawa V., TiN coatings adhesion studies using the scratch test method, *J. Vac. Sci. Technol. A*, 3(6) (1985) 2411
253. Valli J., Molarius J., Korhonen A.S., The effect of nitrogen content on the critical normal force in scratch testing of Ti-N films, *Thin Solid Films*, 154 (1987) 351
254. Van Swygenhoven H., Caro A., Farkas D., Grain boundary structure and its influence on plastic deformation of polycrystalline FCC metals at the nanoscale: a molecular dynamics study, *Scripta mater.* 44 (2001) 1513
255. Van Swygenhoven H., Derlet P. M., Frøseth A. G., Stacking fault energies and slip in nanocrystalline metals, *Nature Materials* 3 (2004) 399
256. Van Swygenhoven H., Spaczer M., Farkas D., Caro A., The role of grain size and the presence of low and high angle grain boundaries in the deformation mechanism of nanophase ni: a molecular dynamics computer simulation, *NanoStru Mater* 12 (1999) 323
257. Vershinin N., Filonov K., Straumal B., Gust W., Wiener I., Rabkin E., Kazakevich A., Corrosion behaviour of protective and decorative TiN coatings on large area steel strips, *Surf. Coat. Technol.* 125 (2000) 229
258. Voevodin A.A., Bantle R., Matthews A., Dynamic impact wear of TiC_xN_y and Ti-DLC composite coatings, *Wear* 185 (1995) 151
259. Vogel A., Lauterborn W., Timm R., Optical and acoustic investigations of the dynamics of laser-produced cavitation bubbles near a solid boundary, *J.Fluid mech.* 206 (1989) 299
260. Von Neumann J., Discussion – shape of metals grains, *Metal Interfaces*, ASM, Cleveland, Ohio, USA 1952, 108
261. Vyas B., Preece C.M., Stress produced in a solid by cavitation, *Journal of Applied Physics* 47 (1976) 5133
262. Wang N., Wang Z., Aust K.T., Erb U., Effect of grain size on mechanical properties of nanocrystalline materials, *Acta Metallurgica et Materialia* 43 (1995) 519
263. Warren H., Hunt Jr., Nanomaterials: Nomenclature, Novelty, and Necessity, *JOM* 56 (2004) 13
264. Wendorff Z., Kula P., Badanie zjawiska zachodzących w staliwie Hadfielda podczas odkształcania statycznego i dynamicznego, IX Konferencja Metaloznawcza Kraków 1977

265. Wiklund U., Hedenqvist P., Hogmark S., Multilayer cracking resistance in bending, *Surf. Coat. Technol.* 97 (1997) 773
266. Wining M., Stress-induced migration of tilt grain boundaries, *Acta Mater.* 58 (2008) 85
267. Wining M., Gottstein G., Shvindlerman L.S., Stress induced grain boundary motion, *Acta Materialia* 49 (2001) 211
268. Wnuk M.P., *Podstawy mechaniki pękania*, Wydawnictwo Naukowe AKAPIT, Kraków 2008
269. Wójs K., *Kawitacja w cieczach o różnych właściwościach reologicznych*. Oficyna Wydawnicza Politechniki Wrocławskiej 2004
270. Wood G.M., Knudsen L. K., Hammitt F.G., Cavitation damage studies with rotating disk in water, *Trans. ASME Journal of Basic Engineering* 89 (1967) 98
271. Wu X., Zhu Y.T., Chen M.W., Ma E., Twinning and stacking fault formation during tensile deformation of nanocrystalline Ni, *Scripta Materialia* 54 (2006) 1685
272. Wyrzykowski J.W., *Wpływ właściwości granic ziarn na granicę plastyczności metali*, Wyd. Politechniki Warszawskiej 1987
273. Wyrzykowski J.W., Pleszakow E., Sieniawski J., *Odształcanie i pękanie metali*, WNT Warszawa 1999
274. Xiaojun Z., Procopiak L.A.J., Souza N.C., d'Oliveira A.S.C.M., Phase transformation during cavitation erosion of a Co stainless steel, *Materials Science and Engineering A358* (2003) 199
275. Yakovleva T. Yu., Matokhnyuk L. E., Prediction of fatigue characteristics of metals at different loading frequencies, *Strength of Mater.* 36 (2004) 442
276. Ye D., Matsuoka S., Nagashima N., Suzuki N., The low-cycle fatigue, deformation and final fracture behaviour of an austenitic stainless steel, *Mat Sci Eng A* 415 (2006) 104
277. Yoon S.Y., Yoon S.Y., Chung W.S., Kim K.H., Impact-wear behaviors of TiN and Ti–Al–N coatings on AISI D2 steel and WC–Co substrates, *Surf. Coat. Technol.* 177–178 (2004) 645
278. Youssef K.M., Scattergood R.O., Murty K.L., Koch C.C., Nanocrystalline Al–Mg alloy with ultrahigh strength and good ductility, *Scripta Materialia* 54 (2006) 251
279. Zhang Q., Wang X., Huang, Fenglei Ch. L., Guo X., An experimental and numerical study of the dynamic response of a free–free aluminium beam under high velocity transverse impact, *Int. J Impact Eng.* 36 (2009) 1385
280. Zhang S., Duncan J. H., Chahine G.L., The final stage of the collapse of a cavitation bubble near a rigid wall, *J Fluid Mech.* 257 (1993) 147
281. Zhang X.H., Liu D.X., Tan H.B., Wang X.F., Effect of TiN/Ti composite coating and shot peening on fretting fatigue behaviour of TC17 alloy at 350 °C, *Surf. Coat. Technol.* 203 (2009) 2315
282. Zhang Y. S.; Han Z., Fretting wear behavior of nanocrystalline surface layer of pure copper under oil lubrication, *Tribology Letters* 27 (2007) 53
283. Zhang Y., Wang Z. Cui Y., The cavitation behavior of a metastable Cr–Mn–Ni steel, *Wear* 240 (2000) 231
284. Zhou J., Li Y., Zhu R., Zhang Z., The grain size and porosity dependent elastic moduli and yield strength of nanocrystalline ceramics. *Mater. Sci. Eng. A* 445–446 (2007) 717
285. Zhou J., Xu N., Zhu R., Zhang Zh., He T., Cheng L., A polycrystalline mechanical model for bulk nanocrystalline materials using the energy approach, *J Mater Process Tech.* 209 (2009) 5407
286. Zhou J., Zhu R., Zhang Z., A constitutive model for the mechanical behaviors of bcc and fcc nanocrystalline metals over a wide strain rate range. *Mater. Sci. Eng. A* 480 (2008) 419

287. Zhou Y., Erb U., Aust K.T., Palumbo G., The effects of triple junctions and grain boundaries on hardness and Young's modulus in nanostructured Ni-P, *Scripta Materialia* 48 (2003) 825
288. Zhou Y.-K., Hammit F.G., Cavitation erosion incubation period, *Wear* 86 (1983) 299
289. Zou D., Yan D., Xiao L., Dong Y., Characterization of nanostructured TiN coatings fabricated by reactive plasma spraying, *Surf. Coat. Technol.* 202 (2008) 1928

Publikacje własne:

- W1. Krella A., Influence of cavitation intensity on X6CrNiTi18-10 stainless steel performance in the incubation period, *Wear* 258 (2005) 1723-1731
- W2. Krella A., The influence of TiN coatings properties on cavitation erosion resistance, *Surface & Coatings Technology* 204 (2009) 263-270
- W3. Krella A., Cavitation resistance of TiN nanocrystalline coatings with various thickness, *Advances in Materials Science* 9 (2009)12-24
- W4. Krella A., Degradacja powłok TiN w warunkach kawitacji, *Inżynieria Materiałowa* 4/160 (2009) 245-248
- W5. Krella A., 2010, Cavitation degradation model of hard thin PVD coatings, *Advances in Materials Science* 10 (2010) 27-36
- W6. Krella A., An experimental parameter of cavitation erosion resistance for TiN coatings, *Wear* 270 (2011) 252-257
- W7. Krella A., The new parameter to assess cavitation erosion resistance of hard PVD coatings, *Engineering Failure Analysis* 18 (2011) 855-867
- W8. Krella A., Mechanizmy odkształcenia nanostrukturalnych materiałów, *Inżynieria Materiałowa* 5/183 (2011) 844-850
- W9. Krella A., Czyżniewski A., Cavitation erosion resistance of Cr-N coating deposited on stainless steel. *Wear* 260 (2006) 1324-1332
- W10. Krella A., Czyżniewski A., Influence of the substrate hardness on the cavitation erosion resistance of TiN coating, *Wear* 263 (2007) 395-401
- W11. Krella A., Czyżniewski A., Wpływ osadzania nanostrukturalnych powłok na odporność kawitacyjną stali austenicznej X6CrNiTi18-10, *Problemy Eksploatacji* 4/2007; 167-174
- W12. Krella A., Czyżniewski A., Investigation concerning the cavitation resistance of TiN coatings deposited on stainless steel at various temperatures, *Wear* 265 (2008) 72-80
- W13. Krella A., Czyżniewski A. Cavitation erosion resistance of TiN coating deposited on stainless steel. *Wear* 265 (2008) 963-970
- W14. Krella A., Czyżniewski A., Cavitation resistance of Cr-N coatings deposited on austenitic stainless steel at various temperature, *Wear* 266 (2009) 800-809
- W15. Krella A., Steller J., Obciążenie kawitacyjne na stanowisku z szczelinowym wzbudnikiem kawitacji, *Problemy Eksploatacji* 76/1 (2010) 71-82
- W16. Steller J., Krella A., On fractional approach to assessment of material resistance to cavitation, *Wear* 263 (2007) 402-411