

DOMIESZKOWANIE WARSTWY WIERZCHNIEJ CEGŁY WĘGLIKIEM TANTALU ZA POMOCĄ ŚWIATŁA LASERA RUBINOWEGO

Katarzyna KLEMM^{*}, Piotr KLEMM^{**}, Kazimierz ROŹNIAKOWSKI^{***}

**Politechnika Łódzka, Instytut Architektury i Urbanistyki*

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

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

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

Streszczenie: W pracy przedstawiono charakterystyczne wyniki badań domieszkowania warstwy wierzchniej cegły pochodzącej z obiektów zabytkowej Łodzi przemysłowej. Proces domieszkowania przeprowadzono za pomocą światła lasera rubinowego pracującego w układzie generacji swobodnej. Jako substancji domieszkującej użyto węgla tantanu w postaci proszku. Zaobserwowano w obszarze laserowego oddziaływania obszary w których węgiel tantanu został wtopiony w warstwę wierzchnią a także obszary, w których występuje zjawisko laserowego platerowania.

Słowa kluczowe: Laser rubinowy, cegła, węgiel tantanu, domieszkowanie, modyfikacja warstwy wierzchniej.

1. WPROWADZENIE

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

Wykorzystywanie promieniowania laserowego w inżynierii powierzchni i warstwy wierzchniej [2,3] zależy od bardzo wielu czynników, z których najważniejsze są różne właściwości materiałów podlegających obróbce laserowej oraz różne właściwości wiązki laserowej. Kombinacja różnych właściwości materiałów i wiązki pozwala na zastosowanie obróbki laserowej w wielu różnorodnych obszarach. Dzięki możliwości koncentracji ogromnych gęstości mocy na wybranych fragmentach obrabianych przedmiotów w bardzo krótkim czasie, obróbka laserowa powierzchni w większości przypadków umożliwia uzyskiwanie struktur odmiennych od równowagowych i w konsekwencji pozwala na

poprawę właściwości wytrzymałościowych. Należy jednak zawsze pamiętać o tym, iż zmiany właściwości warstwy wierzchniej dotyczą tylko miejsc oddziaływania wiązki laserowej na obrabiany materiał.

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

Drugim istotnym procesem w tej dziedzinie jest laserowe platerowanie realizowane przy parametrach laserowej wiązki zbliżonych do stopowania, polega na stopieniu grubej warstwy materiału natapianego (platerującego) i na podtopieniu bardzo cienkiej warstwy materiału podłoża (platerowanego). Celem platerowania nie jest wymieszanie materiału nakładanego z materiałem podłoża, lecz przetopienie naniesionego lub naniesienie i przetopienie materiału powłokowego dla uzyskania powłoki odporniejszej niż mate-

riał podłoża na erozję, korozję, ścieranie i inne narażenia eksploatacyjne. Przy tym materiał powłokowy może być rozpuszczalny lub nie rozpuszczalny w materiale podłoża [2].

Celem badań z tego obszaru, przedstawionych w tej pracy, jest zjawisko laserowo stymulowanego domieszkowania węglikiem tantalum cegły pochodzącej z obiektów zabytkowej Łodzi przemysłowej. Oczekuje się, że wprowadzony w warstwę wierzchnią tego materiału węglík tantalum w postaci drobnoziarnistego proszku wytworzy w podłożu kompozyt a na powierzchni warstwę platerowaną. Z badań literaturowych [4] wynika również, że temu zagadnieniu nie poświęcono praktycznie żadnych publikacji. Dlatego też należy sądzić, że badanie tego problemu jest całkowicie unikalne i może przynieść interesujące rezultaty poznawcze i praktyczne.

2. PODSTAWY TEORETYCZNE

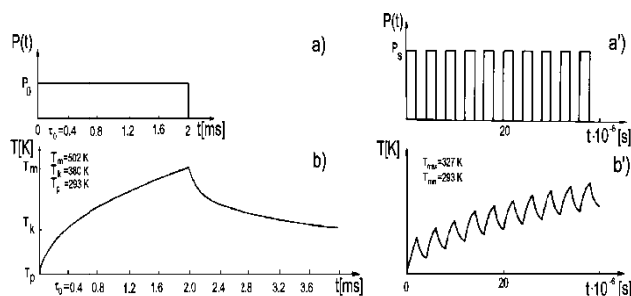
W omawianych w tej pracy badaniach stosowano laser rubinowy pracujący w układzie generacji swobodnej, a więc emitujący ciąg impulsów (spike's), których czas trwania wynosił około 3 μs, a całkowity czas trwania laserowego impulsu około 1 ms. Zwykle przyjmuje się, że obwiednia tego ciągu impulsów ma kształt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

$$P(t) = \begin{cases} P_0 & \text{dla } 0 < t < \tau, \\ 0 & \text{dla } t > \tau, \end{cases}$$

$$\Delta T(x,t) = \begin{cases} 2P_0(1-R)\sqrt{at}K^{-1}\text{ierfc}\left[\frac{x}{2(at)^{1/2}}\right] & \text{dla } 0 < t < \tau \\ 2P_0(1-R)K^{-1}\left[\sqrt{at}\cdot\text{ierfc}\left(\frac{x}{2\sqrt{at}}\right) - \sqrt{a(t-\tau)}\cdot\text{ierfc}\left(\frac{x}{2\sqrt{a(t-\tau)}}\right)\right] & \text{dla } t > \tau \end{cases}$$

gdzie P₀ – gęstość mocy impulsu laserowego, kierowanego na powierzchnię próbki, τ – czas trwania impulsu, R – współczynnik odbicia światła materiału, α – dyfuzyjność cieplna, K – przewodność cieplna, t – czas, oraz $\text{ierfc}(z) = \pi^{-1/2} \exp(-z^2) - z \text{erfc}(z)$.

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



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

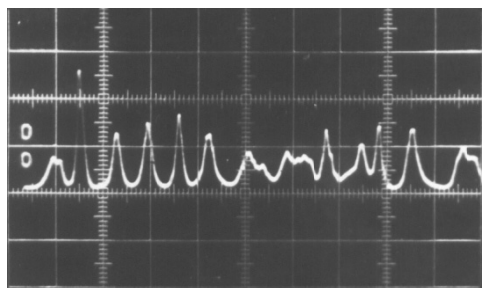
Fig.1. Models of density power and history of temperature.

Z przedstawionych na rys. 1 wykresów wynika, że dla prostokątnego rozkładu gęstości mocy temperatura na powierzchni materiału rośnie monotonicznie, osiągając maximum w chwili kiedy impuls laserowej energii jest wyłączony, rysunki a i b. Analogicznie, także monotonicznie maleje temperatura warstwy wierzchniej po wyłączeniu laserowego impulsu, osiągając minimum po czasie znacznie dłuższym niż czas trwania laserowego impulsu.

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

3. APARATURA, OBIEKT I METODYKA BADAŃ

W tej pracy źródłem impulsowej energii świetlnej był laser rubinowy, pracujący w układzie generacji swobodnej. Energia impulsu wynosiła E_i = 1,0J, całkowity czas trwania impulsu τ = 1,0 ms, a długości fali λ = 694 nm. Stosowano zbieżną wiązkę światła, Δf = 20mm. W ten sposób średnica obszaru oddziaływania na powierzchni próbki wynosiła około 3 mm. W powierzchnię warstwy wierzchniej oddano około kilkadziesiąt “strzałów”, tak by obszary oddziaływania zachodziły na siebie (powierzchnia przekrycia wynosiła około 20%). Struktura czasowa laserowego impulsu jest przedstawiona na rys. 2.

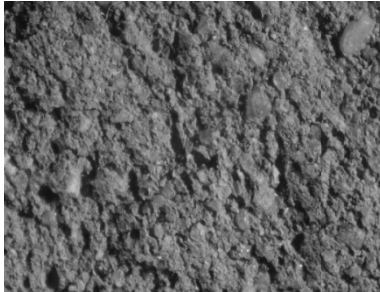


Rys.2. Struktura czasowa (oscylogram) impulsu energii lasera rubinowego w swobodnej generacji.

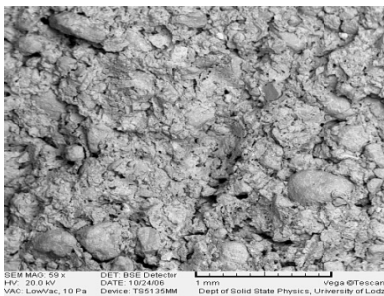
Fig.2. Oscillogram of laser ruby radiation in the free generation regime.

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

a)



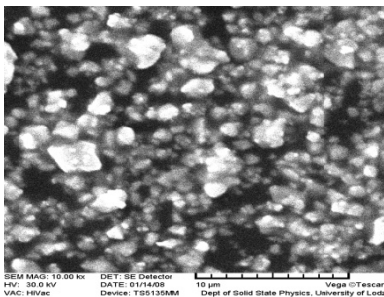
b)



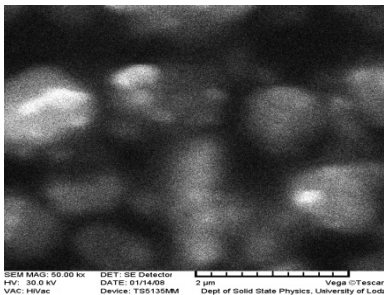
Rys. 3. Fotografie powierzchni cegły wykonane metodą optyczną oraz SEM.

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

a)



b)



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

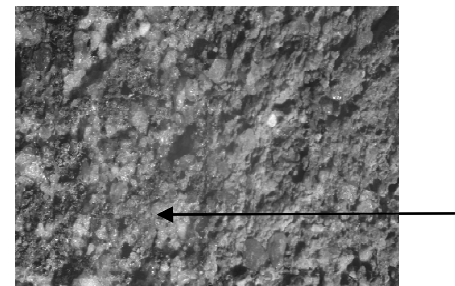
Fig.4. SEM photographs of powder of TaC.

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

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

4. WYNIKI BADAŃ

Jeden z charakterystycznych wyników badań laserowego domieszkania warstwy wierzchniej cegły przedstawiono na rys. 5. Jest to barwna fotografia powierzchni. Lewa strona fotografii przedstawia obszar laserowego oddziaływania z powierzchnią próbki pokrytej warstwą węgliku tantalum, natomiast prawa strona fotografii jest „czysta” (nie pokryta węglikami metalu i nie poddana działaniu laserowej energii). Na lewej stronie rysunku wyraźnie widoczne są dwa rodzaje obszarów w których warstwa węgliku metalu jest w dużej części usunięta z powierzchni próbki oraz zmieniona jest jej barwa. Za pomocą poziomej strzałki zaznaczono obszar, który jest poddany badaniom SEM oraz EDX. W obszarze laserowego oddziaływania widoczne są także ciemniejsze obszary, gruba warstwa węgliku tantalum.



TaC

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

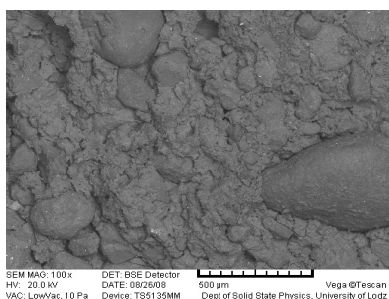
Fig.5. Colour photograph of surface brick after interaction of laser ruby radiation in free generation regime (left side).

Ten rozdział zawiera także wyniki badań SEM oraz mikroanalizy rentgenowskiej za pomocą sondy EDX. Przeprowadzono badania średniego składu chemicznego podłoża (a zwłaszcza poszukiwano tantalum, metalu wchodzącego w skład węgliku). Następnie przeprowadzono analogiczne badania z obszarów pokrytych węglikami tantalum i poddanych działaniu wiązki laserowej. Reasumując, te badania przeprowadzono zarówno dla powierzchni czystej - nie poddanej działaniu wiązki laserowej jak i z obszarów w których występowała warstwa węgliku na podłożu cegły, poddanego działaniu laserowej energii. Wyniki tak prze-

proszonych badań przedstawiono odpowiednio na rysunkach od 6 do 11 oraz w Tabelach 1 i 2.

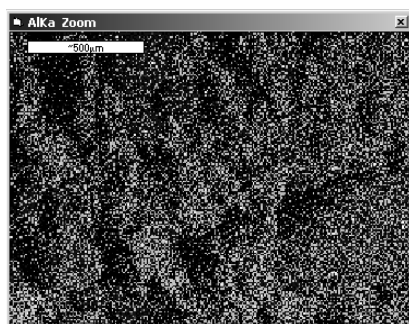
TABELA 1. Koncentracja składników w warstwie wierzchniej czystej cegły.

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



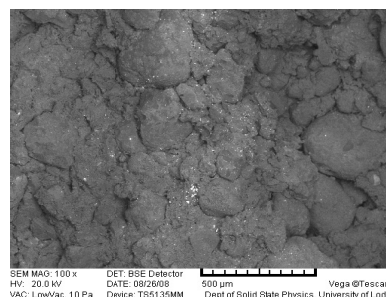
Rys. 6. Fotografia SEM cegły.
Fig.6. SEM photography of surface brick

Elmt	Spect. Type	Element %	Atomic %
O K	ED	57.81	71.83
Mg	ED	0.65	0.53
AlK	ED	6.22	4.58
SiK	ED	28.72	20.33
KK	ED	1.91	0.97
CaK	ED	0.47	0.23
TiK	ED	0.37	0.16
FeK	ED	3.85	1.37
TOTAL		100.00	100.00

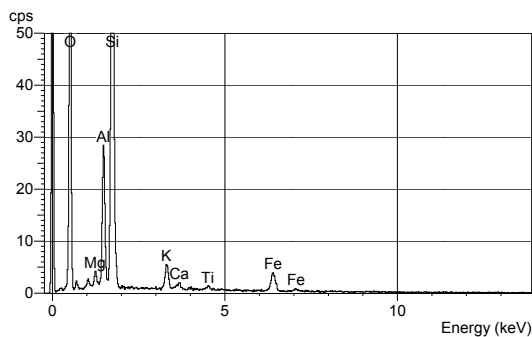


Ta- red Al- green Si- blue

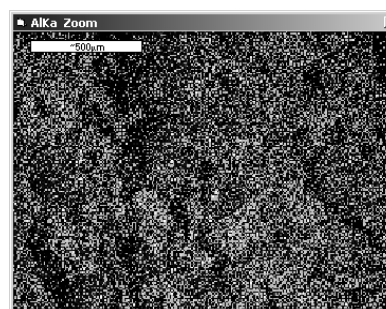
Rys. 7. Powierzchniowa koncentracja elementów w warstwie wierzchniej cegły.
Fig.7. Surface concentration of elements in the surface layer of brick.



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

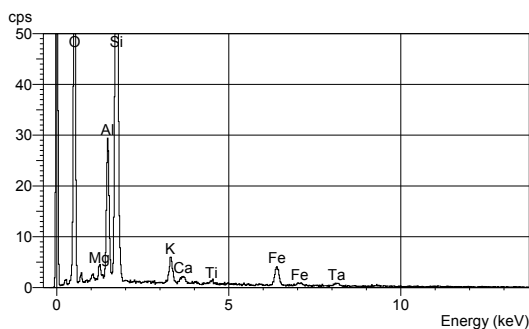


Rys. 8. Koncentracja składników w warstwie wierzchniej czystej cegły.
Fig. 8. Concentration of elements in the surface layer of clean brick.



Ta- red Al- green Si- blue

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



Rys. 11. Koncentracja składników w warstwie wierzchniej cegły domieszkowanej TaC.

Fig. 11 Concentration of elements in the surface layer of brick doped TaC.

TABELA 2. Koncentracja składników w warstwie wierzchniej cegły domieszkowanej TaC.

TABLE 2. Concentration of elements in the surface layer of brick doped TaC.

Elmt	Spect. Type	Element %	Atomic %
O K	ED	55.96	71.44
Mg	ED	0.59	0.50
AlK	ED	6.16	4.66
SiK	ED	27.86	20.26
KK	ED	1.86	0.97
CaK	ED	0.54	0.27
TiK	ED	0.34	0.15
FeK	ED	3.92	1.43
TaL	ED	2.77	0.31
TOTAL		100.00	100.00

5. WNIOSKI

W tej pracy przedstawiono wyniki badań dotyczące oddziaływania impulsów energii świetlnej z układem cienka warstwa węgliku tantalum na podłożu wykonanym z cegły. Użyty w badaniach laser rubinowy pracował w układzie generacji swobodnej, a więc badany materiał poddawano impulsowemu podgrzewaniu warstwy wierzchniej w ten sposób, że warstwa ta była podgrzewana szeregiem mikrosekundowych impulsów. Jak już powiedziano w części teoretycznej pracy, warstwa wierzchnia była nagrzewana w sposób monotoniczny, ale z jednoczesnym występowaniem fluktuacji temperatury. Ten sposób podgrzewania warstwy wierzchniej (domieszkowania) jest w literaturze problemem zagadnieniem unikalnym.

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

Obecnie na rynku istnieją w sprzedaży lasery, generujące ciąg impulsów o regulowanym czasie trwania. Mogą one z powodzeniem zastąpić chaotyczne w czasie impulsy energii emitowane przez laser rubinowy, którego zastosowanie dla celów praktycznych nie jest zbyt wygodne. Zastosowanie w tej dziedzinie współczesnych laserów impulsowych może być bardzo przydatne w celu wytworzenia określonej warstwy wierzchniej (kompozyt, platerowanie) mającej zastosowanie w inżynierii warstwy wierzchniej materiałów kapilarno-porowatych.

LASER RUBY DOPING OF THE SURFACE LAYER OF BRICK WITH THE TAC

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

Literatura

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

