Załącznik nr 2

# AUTOREFERAT

Dr inż. Natalia Makuch-Dziarska

Poznań 2021

Spis treści

1. Imię i nazwisko	3
2. Dyplomy i stopnie naukowe	3
3. Informacja o dotychczasowym zatrudnieniu w jednostkach naukowych	3
4. Omówienie osiągnięć, o których mowa w art. 219 ust. 1 pkt. 2 Ustawy	3
4.1. Tytuł osiągnięcia	3
4.2. Publikacje wchodzące w skład osiągnięcia naukowego (H1-H15)	3
4.3. Szczegółowy opis osiągnięcia	5
4.4. Podsumowanie	31
4.5. Literatura	32
5. Informacja o wykazywaniu się istotną aktywnością naukową realizowaną w więc	ej niż
jednej uczelni lub instytucji naukowej, w szczególności zagranicznej	33
6. Informacja o osiągnięciach dydaktycznych, organizacyjnych oraz popularyzując	ych
naukę	34
6.1. Opracowywanie programów, przygotowywanie i prowadzenie	zajęć
dydaktycznych	34
6.2. Kierowanie laboratorium	36
6.3. Nadzór nad studentami i promotorstwo prac dyplomowych	36
6.4. Osiągnięcia organizacyjne	39
6.5. Popularyzacja nauki	39
7 Pozostala osiagniacia	

## 1. Imię i nazwisko: Natalia Makuch-Dziarska

## 2. Dyplomy i stopnie naukowe:

5.07.2013	stopień doktora nauk technicznych		
0.07.2015	dyscyplina: inżynieria materiałowa; przyznany przez Radę Wydziału		
	Budowy Maszyn i Zarządzania, Politechnika Poznańska, na podstawie		
	uchwały z <b>5.07.2013.</b>		
	Tytuł rozprawy doktorskiej: Dwustopniowy proces borowania gazowego		
	w atmosferze N <sub>2</sub> -H <sub>2</sub> -BCl <sub>3</sub>		
	Promotor: dr hab. inż. Michał Kulka, Prof. PP		
	Recenzenci: prof. dr hab. inż. Leszek Klimek, dr hab. inż. Jarosław		
	Jakubowicz, prof. PP		
30.06.2009	<u>stopień magistra inżyniera:</u>		
50.00.2007	kierunek studiów: inżynieria materiałowa		
	Wydział Budowy Maszyn i Zarządzania, Politechnika Poznańska		
	Tytuł pracy magisterskiej: Struktura i właściwości azotowanej stali		
	42CrMo4 po laserowym stopowaniu borem		
	Promotor: dr hab. inż. Aleksandra Pertek-Owsianna, prof. PP		

## 3. Informacja o dotychczasowym zatrudnieniu w jednostkach naukowych

1.01.2020 – obecnie:	Adiunkt, Politechnika Poznańska, Wydział Inżynierii Materiałowej i Fizyki Technicznej, Instytut Inżynierii Materiałowej, Zakład Metaloznawstwa i Inżynierii Powierzchni
1.10.2015 - 31.12.2019:	Adiunkt, Politechnika Poznańska, Wydział Budowy Maszyn i Zarządzania, Instytut Inżynierii Materiałowej, Zakład Metaloznawstwa i Inżynierii Powierzchni
1.10.2012 - 30.09.2015:	Asystent, Politechnika Poznańska, Wydział Budowy Maszyn i Zarządzania, Instytut Inżynierii Materiałowej, Zakład Metaloznawstwa i Inżynierii Powierzchni

## 4. Omówienie osiągnięć, o których mowa w art. 219 ust. 1 pkt. 2 Ustawy

## 4.1. Tytuł osiągnięcia

## "MIKROSTRUKTURA I WŁAŚCIWOŚCI BOROWANYCH STOPÓW NIKLU"

## 4.2. Publikacje wchodzące w skład osiągnięcia naukowego (H1-H15)

Moim najważniejszym osiągnięciem naukowym po uzyskaniu stopnia doktora nauk technicznych jest cykl 15 publikacji powiązanych tematycznie pod wspólnym tytułem: "*Mikrostruktura i właściwości borowanych stopów niklu*". Cykl ten obejmuje 3 oryginalne autorskie artykuły opublikowane w czasopismach z listy JCR posiadających współczynnik Impact Factor, 10 oryginalnych współautorskich artykułów opublikowanych w czasopismach z listy JCR posiadających współczynnik Impact Factor, oraz 2 oryginalne artykuły współautorskie opublikowane w czasopismach bez współczynnika Impact Factor.

Ze względu na zastosowane i opisane techniki borowania, publikacje podzielono na 3 grupy, zawierające artykuły dotyczące: borowania gazowego, borowania plazmowego z zastosowaniem pasty jako źródła boru, nazywanego w skrócie w niniejszym opracowaniu borowaniem plazmowym z pasty, oraz laserowego stopowania powierzchni borem, zwanego często borowaniem laserowym. Pierwsza z wymienionych metod zaliczana jest do metod cieplno-chemicznych borowania, a dwie kolejne – do metod fizycznych.

Seria "*Mikrostruktura i właściwości borowanych stopów niklu*" obejmuje następujące publikacje:

## A) W zakresie borowania gazowego:

H1. Makuch N., Kulka M., Piasecki A.

The effects of chemical composition of Nimonic 80A-alloy on the microstructure and properties of gas-borided layer, Surface and Coatings Technology 276 (2015) 440-455 Impact Factor 2015: 2.139; MNiSW 2015: 35 pkt

### H2. Makuch N., Kulka M., Paczkowska M.

Nanomechanical properties of gas-borided layer produced on Nimonic 80A-alloy, Ceramics International 43 (11) (2017) 8255-8261 Impact Factor 2017: 3.057; MNiSW 2017: 40 pkt

## H3. Makuch N., Kulka M.

*Fracture toughness of hard ceramic phases produced on Nimonic 80A-alloy by gas boriding,* Ceramics International 42 (2) (2016) 3275-3289 **Impact Factor 2016: 2.986; MNiSW 2016: 40 pkt** 

## H4. Makuch N.

Nanomechanical properties and fracture toughness of hard ceramic layer produced by gas boriding of Inconel 600 alloy, Transactions of Nonferrous Metals Society of China (English Edition) 30 (2) (2020) 428-448

Impact Factor 2019: 2.615; MNiSW 2020: 100 pkt

## H5. Makuch N., Kulka M., Mikołajczak D.

Corrosion behavior of hard boride layer produced on Nimonic 80A-alloy by gas boriding, Transactions of the Indian Institute of Metals 70 (10) (2017) 2509-2527 Impact Factor 2017: 0.910; MNiSW 2017: 20 pkt

## H6. Dziarski P., Makuch N., Kulka M.

Influence of gas boriding on corrosion resistance of Inconel 600-alloy, Archives of Materials Science and Engineering 84 (1) (2017) 23-33. Impact Factor 2017: -; MNiSW 2017: 13 pkt

## H7. Makuch N., Kulka M.

Microstructural characterization and some mechanical properties of gas-borided Inconel 600-alloy, Applied Surface Science 314 (2014) 1007-1018. Impact Factor 2014: 2.711; MNiSW 2014: 35 pkt

## H8. Makuch N.

Influence of nickel silicides presence on hardness, Young's modulus and fracture toughness of gas-borided layer produced on Nisil-alloy, Transactions of Nonferrous Metals Society of China (English Edition) 31/3 (2021) 764-778.

Impact Factor 2019: 2.615; MNiSW 2019: 100 pkt

## B) W zakresie borowania plazmowego z pasty:

H9. Makuch N., Kulka M., Dziarski P., Taktak S.

The influence of chemical composition of Ni-based alloys on microstructure and mechanical properties of plasma paste borided layers, Surface and Coatings Technology 367 (2019) 187-202

## Impact Factor 2019: 3.784; MNiSW 2019: 100 pkt

## H10. Makuch N.

The importance of phase composition for corrosion resistance of borided layers produced on Nickel alloys, Materials 13(22) (2020) 5131 Impact Factor 2019: 3.057; MNiSW 2020: 140 pkt

C) W zakresie laserowego stopowania powierzchni borem:
H11. Kulka M., Dziarski P., Makuch N., Piasecki A., Miklaszewski A. *Microstructure and properties of laser-borided Inconel 600-alloy*, Applied Surface Science, 284 (2013) 757-771
Impact Factor 2013: 2.538; MNiSW 2013: 35 pkt

H12. Kulka M., Makuch N., Dziarski P., Piasecki A.

A study of nanoindentation for mechanical characterization of chromium and nickel borides' mixtures formed by laser boriding, Ceramics International 40 (4) (2014) 6083-6094 Impact Factor 2014: 2.605; MNiSW 2014: 40 pkt

## H13. Makuch N., Dziarski P., Kulka M.

The effect of laser treatment parameters on temperature distribution and thickness of laseralloyed layers produced on Nimonic 80A-alloy, Journal of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering 83 (2) (2017) 67-78

## Impact Factor 2017: -; MNiSW 2017: 12 pkt

## H14. Makuch N., Piasecki A., Dziarski P., Kulka M.

Influence of laser alloying with boron and niobium on microstructure and properties of Nimonic 80A-alloy, Optics and Laser Technology 75 (2015) 229-239 Impact Factor 2015: 2.879; MNiSW 2015: 30 pkt

H15. Makuch N., Dziarski P., Kulka M., Piasecki A., Tuliński M., Majchrowski R. Influence of niobium and molybdenum addition on microstructure and wear behavior of laser-borided layers produced on Nimonic 80A-alloy, Transactions of Nonferrous Metals Society of China (English Edition) 29 (2) (2019) 322-337 Impact Factor 2019: 2.615; MNiSW 2019: 100 pkt

## 4.3. Szczegółowy opis osiągnięcia

## Wstęp

Stopy niklu są dobrze znane ze znakomitej odporności korozyjnej i odporności na utlenianie. Dlatego ta grupa stopów jest często stosowana w warunkach, w których spodziewane są czynniki korozyjne bądź wysoka temperatura. W konsekwencji zastosowanie stopów niklu obserwuje się głównie w przemyśle naftowym, lotnictwie, przemyśle jądrowym czy kosmicznym, w przemyśle chemicznym (np. budowa aparatury, zbiorniki), a także

w budowie turbin [1,2]. Jednak ze względu na małą odporność na zużycie przez tarcie i dużą skłonność do zacierania, stopy niklu wymagają odpowiedniej ochrony przed zużyciem.

Zwiększenie odporności stopów niklu na zużycie przez tarcie możliwe jest przy zastosowaniu odpowiedniej obróbki powierzchniowej. Obróbka ta prowadzi do wytworzenia warstw powierzchniowych, wśród których możemy wyróżnić technologiczne warstwy wierzchnie i powłoki. Technologiczne warstwy wierzchnie wytwarza się metodami ubytkowymi lub bezubytkowymi, a powłoki metodami przyrostowymi. Warstwy powierzchniowe opisane w niniejszym osiągnięciu zaliczane są do technologicznych warstw wierzchnich wytwarzanych metodami bezubytkowymi.

Skuteczna poprawa twardości i odporności na zużycie stopów niklu przez borowanie stała się zadowalająca praktyka, opisywana w wielu publikacjąch. W zależności od składu chemicznego stopu niklu, borowanie skutkuje powstaniem różnego rodzaju borków: niklu, chromu, żelaza lub złożonych substytucyjnych borków np. (Cr,Co)<sub>2</sub>B lub (Ni,Co)<sub>2</sub>B. Do obróbki niklu i jego stopów można stosować ogólnie znane metody borowania: borowanie proszkowe [3,4,5], w pastach [6], złożu fluidalnym [7], borowanie elektrochemiczne [8], plazmowe [H9,H10], laserowe [H11-H15] i gazowe [H1-H8]. Niemniej jednak, komercyjnie stosowane ośrodki borujące zawierające SiC jako wypełniacz nie mogą być stosowane do borowania stopów niklu z powodu jednoczesnego krzemowania [4]. W trakcie takiego procesu wytwarzana jest dwustrefowa warstwa zawierająca: zewnętrzną warstwę porowatych krzemków oraz wewnętrzną warstwę borków. Dlatego do borowania niklu i jego stopów opracowano specjalny proszek i pastę nie zawierającą SiC. Jednak konwencjonalne metody borowania proszkowego i borowania w pastach wymagają wysokiej temperatury i długiego czasu trwania procesu, co powoduje, że metody te są czasochłonne i energochłonne. Ponadto borowane elementy wymagają czyszczenia po zakończeniu procesu. Jednocześnie, ograniczona jest możliwość kontroli aktywności źródła boru. Metody borowania opisane w niniejszym cyklu publikacji "Mikrostruktura i właściwości borowanych stopów niklu" zostały opracowane przy moim znacznym udziale i nie zostały wybrane przypadkowo.

Pierwsza z opracowanych metod, **borowanie gazowe** w atmosferze N<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>-BCl<sub>3</sub>, jest metodą dyfuzyjną zapewniającą uzyskanie warstw o dużej grubości w niższej temperaturze i krótszym czasie procesu w porównaniu do warstw wytworzonych w procesach borowania proszkowego [5] czy też w paście [6]. Kolejną zaletą tej metody jest możliwość łatwej automatyzacji procesu borowania. W przeciwieństwie do metody proszkowej [3,4,5], podczas procesu borowania gazowego skład medium borującego można kontrolować i utrzymywać na stałym poziomie. Zapewnia to stabilność strumienia dyfuzji boru z ośrodka borującego, co pozwala na lepszą kontrolę kinetyki wzrostu warstw borkowych.

Druga metoda dyfuzyjna, **borowanie plazmowe z pasty**, została przeze mnie wybrana ze względu na możliwość obniżenia temperatury procesu. W trakcie tego procesu obrabiana powierzchnia i zastosowane gazy są aktywowane w warunkach wyładowania jarzeniowego, dzięki czemu temperatura procesu jest obniżona. Metoda borowania wspomaganego plazmą stała się interesująca w zastosowaniach przemysłowych ze względu na zmniejszenie zużycia gazu przy niskim ciśnieniu.

Trzecią metodą, w której opracowaniu miałam znaczący wkład, jest **laserowe** stopowanie powierzchni borem. Metoda ta po raz pierwszy została zastosowana do wytwarzania warstw borowanych na stopach niklu, a jej efekty opisałam we współautorskich publikacjach [H11-H15]. Podczas laserowego stopowania powierzchni materiał stopujący (pierwiastki metaliczne i niemetaliczne, węgliki, tlenki, azotki itp.) jest mieszany z materiałem podłoża. Intensywne topienie i mieszanie materiałów odbywa się w stopionym jeziorku pod wpływem ruchów konwekcyjnych i grawitacyjnych, ciśnienia hydrostatycznego i prężności par powstających w wyniku oddziaływania wiązki laserowej z obrabianym materiałem. Laserowe stopowanie powierzchni wiąże się z dużymi szybkościami nagrzewania/chłodzenia i gradientami, które tworzą metastabilne fazy, co prowadzi do powstania szerokiej gamy mikrostruktur o nowych właściwościach, których nie można wytworzyć żadnymi konwencjonalnymi technikami. Poprzez laserowe stopowanie warstwy powierzchniowej obrabianego materiału można uzyskać drobnoziarnistą mikrostrukturę. Laserowe stopowanie powierzchni borem polega na jednoczesnym topieniu i mieszaniu materiału stopującego (zawierającego bor amorficzny) oraz materiału stopowanego (materiał podłoża).

Oczywiście dobór odpowiedniej metody borowania do niklu i jego stopów jest istotnym czynnikiem wpływającym na grubość i jakość wykonanej warstwy. Jednak najważniejszymi czynnikami decydującym o możliwości zastosowania wybranej metody borowania są uzyskane właściwości wytworzonej warstwy. Warstwy borowane wytworzone na niklu i jego stopach powinny zapewniać dużą twardość i dobrą odporność na zużycie przez tarcie. Jednak bardzo ważne jest, aby poprawie twardości i właściwości tribologicznych borowanych stopów niklu towarzyszyła ich dobra odporność w środowiskach korozyjnych.

## Cele naukowe

Warstwy borowane na niklu i jego stopach można wytwarzać różnymi metodami. W przedstawionym cyklu artykułów wybrano trzy metody wytwarzania warstw borowanych na czystym niklu i jego stopach. Wybrane i opracowane przy moim znaczącym udziale metody borowania charakteryzowały się wieloma zaletami, m.in.: obniżoną temperaturą procesu, skróconym czasem trwania procesu, przyspieszeniem nasycenia atomami boru, możliwością sterowania procesem pod kątem stabilności strumienia dyfuzyjnego atomów boru.

Pierwszym celem naukowym przeprowadzonych badań było opracowanie metod borowania i dobór parametrów procesu w celu uzyskania warstw borowanych na niklu i jego stopach, charakteryzujących się korzystnymi właściwościami.

Drugim celem naukowym przeprowadzonych badań było szczegółowe określenie zależności między składem chemicznym i fazowym wytwarzanych warstw borowanych a ich właściwościami.

Z tego powodu przeprowadzono następujące badania:

- analiza składu fazowego wytworzonych warstw;
- charakterystyka mikrostruktury;
- pomiary twardości;
- pomiary właściwości nanomechanicznych;
- wyznaczenie kohezji;
- badanie odporności na zużycie;
- pomiary odporności na kruche pękanie;
- badanie odporności korozyjnej.

### Szczegółowe omówienie przeprowadzonych badań i uzyskanych wyników

Nowa metoda **borowania gazowego w atmosferze N<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>-BCl<sub>3</sub>**, której jestem współautorem, została opracowana w celu przyspieszenia nasycania borem i jego dyfuzji w głąb stopów niklu [H1-H8]. Jako kierownik projektu "*Mikrostruktura i właściwości warstwy borowanej wytworzonej na stopie Nimonic 80A*" finansowanego przez NCN, brałam aktywny udział w opracowaniu koncepcji oraz budowie stanowiska badawczego do borowania gazowego w atmosferze N<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>-BCl<sub>3</sub>. Aktywnie uczestniczyłam również

w doborze parametrów procesu oraz opracowaniu technologii borowania ciągłego oraz dwustopniowego.

Nowatorski charakter, opracowanej przy moim znaczącym udziale, metody borowania gazowego polega na:

- Zastosowaniu bezpieczniejszej mieszanki gazowej, składającej się z azotu, ograniczonej zawartości wodoru (około 25% obj.) i trójchlorku boru zamiast atmosfery H<sub>2</sub> BCl<sub>3</sub> stosowanej wcześniej do borowania gazowego [9];
- Uzyskaniu wyższego stosunku BCl<sub>3</sub> do wodoru niż stosowano wcześniej, co powoduje przyspieszenie procesu nasycania borem;
- Stosunkowo niskim (ok. 2% obj.) stężeniu trójchlorku boru w stosunku do całej zastosowanej atmosfery (N<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>-BCl<sub>3</sub>) co spowodowało, że proces ten jest bardziej ekonomiczny w zużyciu BCl<sub>3</sub>;
- Obniżeniu temperatury procesu i skróceniu czasu trwania procesu w porównaniu z metodą borowania proszkowego;
- Organizacji procesu jako borowanie ciągłe lub dwustopniowe.

Ciągły proces borowania gazowego zastosowałam do wytworzenia warstw borowanych na stopach Nimonic 80A i Inconel 600. Szczegółowy opis urządzeń i parametrów stosowanych w tym procesie został przedstawiony w pracy [H1] (The effects of chemical composition of Nimonic 80A-alloy on the microstructure and properties of gas-borided layer). Atmosfera gazowa składała się z N<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>-BCl<sub>3</sub>, a proces został przeprowadzony w temperaturze 920°C przez 2 h. Mikrostruktura warstw borowanych wytworzonych na stopach Inconel 600 i Nimonic 80A została przedstawiona na rys. 1. Na podstawie zdjęć wykonanych przy użyciu skaningowego mikroskopu elektronowego zidentyfikowałam obecność strefy dyfuzyjnej, składającej się ze zwartej warstwy borków (1) oraz obszaru z borkami występującymi na granicach ziaren (2). Materiał bazowy (podłoże) występował poniżej strefy dyfuzyjnej i został oznaczony na rys. 1 jako (3). Podobny skład fazowy charakteryzował zarówno borowany gazowo Inconel 600 (rys. 1a), jak i borowany gazowo Nimonic 80A (rys. 1b). Na podstawie dyfraktogramów zostały zidentyfikowane wszystkie fazy występujące w układzie równowagi Ni-B, tj. borki niklu Ni<sub>3</sub>B, Ni<sub>2</sub>B, Ni<sub>4</sub>B<sub>3</sub> i NiB, a także faza Ni oraz borki chromu (Cr2B i CrB). W przypadku stopu Inconel 600 grubość zwartej warstwy borków osiągneła około 86 µm, podczas gdy głębokość całej warstwy dyfuzyjnej wynosiła około 112 µm. Wyższa zawartość chromu w stopie Nimonic 80A była przyczyną zmniejszenia grubości zwartej strefy borków do ok. 71 µm. Natomiast cała warstwa dyfuzyjna charakteryzowała się grubością 105 µm.

Zaobserwowałam, że skład chemiczny materiału podłoża wpłynął na niektóre właściwości mechaniczne warstw borowanych. Większa mikrotwardość (1450–1925 HV) charakteryzowała warstwę borowaną wytworzoną na stopie Nimonic 80A, ze względu na większy udział objętościowy twardszych borków chromu. Ograniczone stężenie żelaza w tym stopie wpłynęło korzystnie na odporność na zużycie przez tarcie warstwy borowanej. Brak porowatości również wpłynął korzystnie na właściwości tribologiczne. W przypadku próbek borowanych gazowo, po testach odporności na zużycie, zidentyfikowałam występowanie śladów mechanizmu zużycia ściernego, podczas gdy dla nieborowanego stopu Nimonic 80A zaobserwowałam bardziej złożony mechanizm zużycia, obejmujący zużycie ścierne, adhezyjne i przez utlenianie.



*Rys. 1. Mikrostruktura warstw borowanych gazowo wytworzonych na stopie Inconel 600 (a) i Nimonic 80A (b). Trawienie odczynnikiem Marble'a; 1 — zwarta strefa borków; 2 — strefa z borkami na granicach ziaren; 3 — podłoże (materiał bazowy) [H1].* 

Skład chemiczny wytworzonych warstw borowanych gazowo został również zbadany stosując punktową mikroanalizę rentgenowską metodą EDS. Punkty pomiarowe dla borowanego stopu Inconel 600 i Nimonic 80A przedstawiono na rys. 2. W celu identyfikacji rozłożenia borków niklu i borków chromu na przekroju warstw zastosowałam specjalny odczynnik trawiący składający się z kwasów H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> i HNO<sub>3</sub>. W obu przypadkach, wyniki uzyskane dla ciemniejszych obszarów w zwartej strefie borków wykazały podwyższone stężenie boru i niklu oraz stosunkowo niską zawartość chromu (punkty: A i C na rys. 2a, b, d, e). Wskazało to na występowanie w tych miejscach mieszaniny borków niklu (Ni<sub>3</sub>B, Ni<sub>2</sub>B, Ni<sub>4</sub>B<sub>3</sub>, NiB). Obszary jaśniejsze charakteryzowały się podwyższoną zawartością chromu i boru oraz bardzo niską zawartością niklu (punkty: B i D na rys. 2a, b, d, e). Odpowiadało to obecności borków chromu (CrB lub Cr<sub>2</sub>B). Pomiary przeprowadzono również w strefie (2) w celu identyfikacji borków na granicach ziaren (rys. 2c,f). Skład chemiczny uzyskany z jasnoszarej fazy (punkt E) był typowy dla mieszaniny borków niklu, a ciemniejszą fazę (punkt F) można było zidentyfikować jako mieszaninę borków chromu.

Na podstawie wykonanych badań stwierdziłam, że warstwy borowane gazowo wytworzone na stopach Nimonic 80A i Inconel 600 charakteryzowały się wielofazową drobnoziarnistą mikrostrukturą. W tego typu mikrostrukturze nie występuje strefowość. Z tego powodu borki niklu i borki chromu obserwowano tylko pod postacią mieszanin. Różne rodzaje borków pojawiały się naprzemiennie na przekroju całej warstwy borowanej. Towarzyszyły temu duże wahania stężeń niklu i chromu na przekroju warstwy.



Rys. 2. Mikrostruktura warstwy borowanej gazowo wytworzonej na stopie Nimonic 80A i wyniki punktowej mikroanalizy rentgenowskiej blisko powierzchni (a), na końcu zwartej strefy borków (b), w strefie z borkami występującymi na granicach ziaren (c). Mikrostruktura warstwy borowanej gazowo wytworzonej na stopie Inconel 600 i wyniki punktowej mikroanalizy rentgenowskiej blisko powierzchni (d), na końcu zwartej strefy borków (e), w strefie z borkami występującymi na granicach ziaren (f)[H1].

Ocena właściwości nanomechanicznych (modułu Younga i twardości) warstwy borowanej gazowo wytworzonej na stopie Nimonic 80A została przedstawiona w pracy [H2] (*Nanomechanical properties of gas-borided layer produced on Nimonic 80A-alloy*). Mikrostruktura warstwy borowanej gazowo wytworzonej na stopie Nimonic 80A charakteryzowała się drobnoziarnistą mikrostrukturą. Z tego powodu właściwości nanomechaniczne zbadałam przy zastosowaniu stosunkowo niewielkiego obciążenia (50 mN). Twardość ( $H_{IT}$ ) zmierzyłam bezpośrednio za pomocą nanoindentera i wahała się ona od 19,95 do 36,26 GPa. Obliczyłam również moduł Younga ( $E_{IT}$ ) w zwartej strefie borków, uzyskując wartości z przedziału 273,13–354,76 GPa. Stwierdziłam, że uzyskane wartości twardości i modułu Younga zależały od składu fazowego mierzonego obszaru, tj. zawartości procentowej borków chromu i borków niklu. Wpływ udziału borków chromu w mikrostrukturze warstwy borowanej na twardość i moduł Younga został przedstawiony na rysunku 3. W obszarach, w których występowała większa zawartość borków chromu uzyskano zarówno większą twardość jak i moduł Younga.



*Rys. 3. Twardość*  $H_{IT}$  i moduł Younga  $E_{IT}$  w funkcji udziału procentowego borków chromu  $A_{CrB}$  [H2].

Uzyskane wyniki badań pozwoliły mi stwierdzić, że zmienny skład fazowy, a zwłaszcza zmienny udział procentowy mieszaniny borków niklu i mieszaniny borków chromu, powoduje różnice w twardości i module Younga. Dlatego spodziewałam się, że będzie to również miało wpływ na kruchość warstwy borowanej wytworzonej na stopie Nimonic 80A. Z tego powodu wyznaczyłam odporność na kruche pękanie wytworzonej warstwy, a wyniki badań szczegółowo opisałam w pracy [H3] (Fracture toughness of hard ceramic phases produced on Nimonic 80A-alloy by gas boriding). Do wytworzenia pęknięć w warstwie borowanej gazowo wytworzonej na stopie Nimonic 80A zastosowano test mikroindentacji metodą Vickersa pod obciążeniem 0,98 N. Pomiary odporności na kruche pękanie przeprowadziłam na przekroju poprzecznym próbki w celu określenia różnic w rozkładzie kruchości. Obrazy odcisków Vickersa, wykonanych na czterech różnych głebokościach od powierzchni, zostały przedstawione na rys. 4. Precyzyjne określenie udziału ilościowego poszczególnych faz (Ni<sub>3</sub>B, Ni<sub>2</sub>B, Ni<sub>4</sub>B<sub>3</sub>, NiB, Cr<sub>2</sub>B i CrB) w obszarze odcisku Vickersa było w tym przypadku bardzo trudne, ze względu na charakterystyczną drobnoziarnistą mikrostrukturę. Jednak na rys. 4 jest wyraźnie zauważalne, że procentowy udział powierzchni ciemniejszych (mieszanina borków chromu) i jaśniejszych (mieszanina borków niklu) zmieniał się na przekroju warstwy borowanej gazowo. Aby uwidocznić szczegóły mikrostruktury, do trawienia zastosowano odczynnik Marble'a. Z uwagi na zastosowanie innego odczynnika, kolor poszczególnych faz w mikrostrukturze jest inny niż ten zaprezentowany w pracy [H1] (The effects of chemical composition of Nimonic 80A-alloy on the microstructure and properties of gas-borided layer). Każdy odcisk Vickersa obeimował obszary, w których wystepowały różne rodzaje borków (niklu i chromu). Jednak analiza obrazów wykonanych z użyciem skaningowego mikroskopu elektronowego (rys. 4) i wykonanie mikroanalizy rentgenowskiej EDS pozwoliło na ujawnienie obszarów występowania mieszaniny borków niklu, a także mieszaniny borków chromu. Odporność na kruche pękanie ( $K_C$ ) warstwy borowanej gazowo wytworzonej na stopie Nimonic 80A silnie zależała od odległości od powierzchni. Przyczyną takiej sytuacji były różnice w mikrostrukturze, a zwłaszcza zmienny skład fazowy na mierzonych głębokościach od powierzchni. Udział borków chromu i borków niklu w badanym obszarze miał wpływ na obliczone wartości K<sub>C</sub>. Przy większych odległościach od powierzchni w warstwie borowanej udział procentowy twardszej (a przez to bardziej kruchej) mieszaniny borków chromu malał. Dlatego też największą kruchość (minimalna wartość  $K_C = 0.61$  MPa·m<sup>1/2</sup>) uzyskano blisko powierzchni (na głębokości 15 µm). Maksymalna odporność na kruche pękanie ( $K_C = 4.44$  $MPa \cdot m^{1/2}$ ) została zmierzona na końcu zwartej strefy borków (63 µm od powierzchni).



Rys. 4. Mikrostruktura warstwy borowanej gazowo wytworzonej na stopie Nimonic 80A z widocznymi odciskami Vickersa i pęknięciami uzyskanymi na odległości od powierzchni: 15  $\mu$ m (a), 27,5  $\mu$ m (b), 41  $\mu$ m (c), 63  $\mu$ m (d) [H3].

Odciski Vickersa wykonane blisko powierzchni na głębokości 16 µm (rys. 4a) i 27,5 µm (rys. 4b) charakteryzowały się wyższym procentowym udziałem ciemniejszych obszarów (zidentyfikowanych jako mieszanina borków chromu), odpowiednio 52,35% i 47,65%. Tym dwóm odciskom odpowiadały długie pęknięcia, przez co uzyskano dla nich małe wartości odporności na kruche pękanie wyrażone współczynnikiem  $K_C$ , odpowiednio 0,61 MPa·m<sup>1/2</sup> i 0,89 MPa·m<sup>1/2</sup>. W wiekszej odległości od powierzchni, udział procentowy mieszaniny borków chromu w warstwie borowanej zmniejszał się. Odcisk Vickersa wykonany na głębokości 41  $\mu$ m (rys. 4c), charakteryzował się większa wartością współczynnika  $K_C$  (3,68 MPa·m<sup>1/2</sup>) z powodu mniejszego udziału borków chromu (43,53%) w tym obszarze. W obszarze granicy między zwartą strefą borków i strefą z borkami występującymi na granicach ziaren, uzyskany odcisk Vickersa (rys. 4d) zawierał 33,53% mieszaniny borków chromu. Jednak odporność na kruche pękanie w tym obszarze była równa 3,43 MPa·m<sup>1/2</sup> z uwagi na dużą twardość zmierzoną w tym obszarze. Podsumowując, uzyskane wyniki badań odporności na kruche pękanie oraz szczegółowa analiza mikrostruktury w badanych obszarach, pozwoliły stwierdzić, że większy procentowy udział borków chromu powoduje spadek odporności na kruche pekanie warstw borowanych gazowo wytworzonych na stopie Nimonic 80A.

Spodziewałam się, że w przypadku warstwy borowanej gazowo wytworzonej na stopie Inconel 600 właściwości mechaniczne (twardość, moduł Younga, odporność na kruche pekanie) beda również uzależnione od udziału borków chromu w badanym obszarze. Z tego powodu wykonałam badania właściwości nanomechanicznych oraz odporności na kruche pękanie tej warstwy, a wyniki szczegółowo opisałam w pracy [H4] (Nanomechanical properties and fracture toughness of hard ceramic layer produced by gas boriding of Inconel 600 alloy). Nanoindentację przeprowadziłam za pomocą diamentowego wgłębnika Berkovicha pod obciążeniem 50 mN. Warstwa borowana gazowo charakteryzowała się dużą twardością w zakresie od 16,66 GPa do 24,07 GPa oraz dużym modułem sprężystości E<sub>IT</sub> od 226,9 GPa do 296,4 GPa. Stwierdziłam, że przyczyną wzrostu wartości  $H_{IT}$  i  $E_{IT}$  był większy udział borków chromu w badanym obszarze. Odporność na kruche pękanie ( $K_C$ ) została wyznaczona techniką mikroindentacji Vickersa pod obciążeniem 0,98 N. Obecność dużych napreżeń ściskajacych w kierunku normalnym do powierzchni spowodowała silna anizotropie warstwy borowanej pod względem odporności na kruche pękanie. Uzyskano dużą różnicę między najmniejszą (0,58 MPa $\cdot$ m<sup>1/2</sup>) a największą (4,58 MPa $\cdot$ m<sup>1/2</sup>) wartością współczynnika  $K_C$ . Sytuacja ta była spowodowana różnicami w składzie chemicznym i fazowym badanych obszarów, występowaniem porowatości i naprężeniami szczątkowymi. Ogólnie, udział borków chromu w badanym obszarze silnie wpływał na odporność na kruche pękanie. Zmniejszona odporność na kruche pękanie w obszarach o zwiększonym udziale borków chromu była związana z ich właściwościami mechanicznymi. Borki chromu charakteryzują się większą twardością i modułem sprężystości w porównaniu z borkami niklu. Duża sztywność borków chromu powoduje, że faza ta nie jest podatna na odkształcenia plastyczne podczas indentacji. Z tego powodu podczas testu twardości sposobem Vickersa, gdy wgłębnik napotkał borki chromu, energia pękania nie została przekształcona w odkształcenie plastyczne. W efekcie pęknięcia rozchodziły się w większych odległościach od naroży odcisku. Taka sytuacja spowodowała zmniejszenie odporności na kruche pękanie mierzonej w obszarze o większej zawartości borków chromu.

W wyniku ciagłego borowania gazowego w atmosferze N<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>-BCl<sub>3</sub> wytworzyłam warstwy borowane na stopach niklu (Inconel 600, Nimonic 80A), które charakteryzowały się dużą grubością, dużą twardością, dużym modułem Younga, dużą odpornością na zużycie przez tarcie. Jednak poprawie twardości i odporności na zużycie powinna towarzyszyć dobra odporność na korozję borowanych stopów niklu. Oczekiwałam, że odporność korozyjna wytworzonych warstw borowanych gazowo powinna być co najmniej tak dobra, jak odporność na korozję nieborowanych stopów niklu. W związku z tym porównałam odporność korozyjną warstw borowanych gazowo na stopie Nimonic 80A i stopie Inconel 600 z wynikami uzyskanymi dla materiałów niepoddanych borowaniu. Wyniki badań odporności korozyjnej borowanego gazowo i nieborowanego stopu Nimonic 80A opisałam w pracy [H5] (Corrosion behavior of hard boride layer produced on Nimonic 80A-alloy by gas boriding). W celu oceny odporności korozyjnej zastosowano dwie metody badań: potencjodynamiczna próbe korozyjna w 5% roztworze NaCl oraz zanurzeniowa próbe korozyjna we wrzacym roztworze składającym się z H<sub>2</sub>O, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> i Fe<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>. Krzywe polaryzacji dla borowanego stopu Nimonic 80A i niebororowanego stopu Nimonic 80A zarejestrowane w 5% roztworze NaCl pokazano odpowiednio na rys. 5a, b. Obie próbki w rozpatrywanym środowisku korozyjnym wykazuja na wykresie obecność obszarów: odporności korozyjnej, aktywnego, pasywnego i transpasywnego. Dla próbki borowanej gazowo (rys. 5a) obszar odporności korozyjnej (1) jest szerszy w porównaniu z nieborowanym stopem Nimonic 80A (rys. 5b). Jednocześnie region aktywnego roztwarzania (2) również jest szerszy, natomiast obszar pasywny jest węższy, ze względu na znaczny wzrost odporności warstwy borowanej na utlenianie. Istotnym aspektem ochrony antykorozyjnej jest tworzenie się pasywnej warstwy na badanych powierzchniach. Wyższą wartość potencjału korozyjnego tlenku zaobserwowałam dla próbki borowanej gazowo. Odpowiada to większemu obszarowi odporności korozyjnej. Generalnie, im niższa obliczona gęstość prądu korozyjnego, tym lepsza odporność korozyjna badanego materiału. Niższą gęstość prądu korozyjnego  $I_{corr}$  zmierzono dla borowanego gazowo stopu Nimonic 80A i wynosiła ona 9,55·10<sup>-8</sup> A/cm<sup>2</sup>. Próbka nieborowana charakteryzowała się wyższą wartością  $I_{corr}$  (2,05·10<sup>-6</sup> A/cm<sup>2</sup>). Analiza uzyskanych wyników wskazuje, że borowany gazowo stop Nimonic 80A wykazuje lepszą odporność na korozję w 5% roztworze NaCl w porównaniu z nieborowanym stopem Nimonic 80A.



Rys. 5. Krzywe polaryzacji zarejestrowane w 5% roztworze NaCl dla borowanego gazowo stopu Nimonic 80A (a) i nieborowanego stopu Nimonic 80A (b);  $E_{corr}$  - potencjał korozyjny;  $I_{corr}$  - gęstość prądu korozyjnego;  $E_p$  - potencjał pierwotnej pasywacji;  $E_F$  - potencjał Flade'a;  $E_{tp}$  - potencjał transpasywny;  $E_{sp}$  - potencjał wtórnej pasywacji;  $E_{oe}$  - potencjał wydzielania tlenu [**H5**].

Powierzchnie badanych próbek po teście korozyjnym wykonanym metodą potencjodynamiczną zostały przedstawione na rys. 6. Zgodnie z wyznaczonymi krzywymi polaryzacji, pasywna warstwa tlenkowa jest widoczna na badanych powierzchniach zarówno dla borowanego, jak i niebororowanego stopu Nimonic 80A. Jednak w przypadku próbki nieborowanej, korozja przebiega jak typowa korozja lokalna przez przebicie warstwy pasywnej (rys. 6b). Na badanej powierzchni nieborowanego stopu Nimonic 80A można zaobserwować charakterystyczne wżery korozyjne (rys. 6b). Natomiast powierzchnia borowanego gazowo stopu Nimonic 80A była wolna od wżerów korozyjnych (rys. 6a). Na podstawie tych obserwacji można stwierdzić, że proces borowania gazowego w atmosferze N<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>-BCl<sub>3</sub> zapewnia odpowiednią ochronę przed korozją wżerową.



*Rys. 6. Powierzchnia próbek po potencjodynamicznym teście korozyjnym: borowany gazowo stop Nimonic 80A* (*a*) *i nieborowany stop Nimonic 80A* (*b*) [**H5**].

Drugą metodą oceny odporności na korozję były badania przeprowadzone metodą immersyjną. Szybkość korozji obliczono jako ubytek przekroju wyrażony w milimetrach na rok. Badaniom poddano trzy typy próbek: próbkę częściowo borowaną gazowo, próbkę całkowicie borowaną gazowo oraz nieborowany stop Nimonic 80A. Bardzo istotne wnioski z przeprowadzonych badań dotyczą porównania odporności korozyjnej materiałów borowanych selektywnie i całkowicie. Nigdy wcześniej w literaturze dotyczącej borowanych stopów niklu nie opisano wpływu stanu borowanej powierzchni na odporność korozyjną. Zaobserwowałam znaczną różnicę w szybkości korozji pomiędzy częściowo borowaną i całkowicie borowaną próbką, a także nieborowanym stopem Nimonic 80A. Na podstawie uzyskanych wyników wydaje się, że selektywne borowanie gazowe skutkuje obniżeniem odporności korozyjnej, uzyskując bardzo dużą szybkość korozji (515,92 mm/rok). Jednak problem ten jest bardziej złożony, a istotna różnica między zachowaniem korozyjnym tych próbek wynika ze stanu powierzchni. W przypadku próbki nieborowanej lub całkowicie borowanej, cała powierzchnia jest identycznie przygotowana, natomiast próbka częściowo borowana obejmuje dwa rodzaje obszarów: obszary z warstwą borowaną i obszary nieborowane. Wpływa to zdecydowanie na uzyskane wyniki badań.

W celu wyjaśnienia wpływu stanu powierzchni na zachowanie w środowisku korozyjnym wykonałam obserwacje mikrostruktury próbek po immersyjnym teście korozyjnym. Na rys. 7a, b została przedstawiona mikrostruktura nieborowanego stopu Nimonic 80A. W celu wykrycia skutków ewentualnej korozji międzykrystalicznej próbkę najpierw poddano jedynie wypolerowaniu (bez wytrawiania), a następnie obserwowano również wytrawioną mikrostrukturę. W stopie Nimonic 80A nietrawionym (rys. 7a), jak również wytrawionym (rys. 7b) nie został wykryty zlokalizowany atak korozyjny na granicach ziaren. Obserwuje się tylko równomierną korozję tego stopu. Obliczona szybkość korozji tej próbki wynosiła 0,555 mm/rok.



*Rys.* 7. *Mikrostruktura po immersyjnym teście korozyjnym: (a) nieborowany i nietrawiony stop Nimonic 80A; (b) nieborowany i trawiony odczynnikiem Marble'a stop Nimonic 80A [H5].* 

W pełni borowaną próbkę charakteryzowała szybkość korozji (1,352 mm/rok) nieznacznie większa w porównaniu do nieborowanego stopu Nimonic 80A. Nieznacznie zwiększona szybkość korozji całkowicie borowanego stopu może wynikać z wielofazowej struktury, w tym z różnych rodzajów borków obecnych w warstwie borowanej gazowo. Po immersyjnym teście korozyjnym całkowicie borowanej próbki obserwuje się jedynie efekty mikrostrukturalne związane z korozją równomierną (rys. 8).



*Rys.* 8. *Mikrostruktura całkowicie borowanego stopu Nimonic* 80*A po immersyjnym teście korozyjnym: (a) obraz OM, (b) obraz SE [H5].* 



Rys. 9. Mikrostruktura borowanego gazowo stopu Nimonic 80A po immersyjnym teście korozyjnym i szlifowaniu na głębokość D2 (1,72 mm od powierzchni 4): (a,b) mikrostruktura w pobliżu zewnętrznej powierzchni próbki (powierzchnia boczna); (c) mikrostruktura w pobliżu wewnętrznej powierzchni próbki; (d) schemat próbki borowanej gazowo z zaznaczoną głębokością szlifowania i powierzchniami; powierzchnia 1 — nieborowana wewnętrzna powierzchnia próbki; powierzchnia 3 — borowana powierzchnia boczna próbki; powierzchnia 2 i 4 — nieborowana powierzchnia czołowa próbki [**H5**].

Obserwacje mikrostruktury częściowo borowanego gazowo stopu Nimonic 80A po immersyjnym teście korozyjnym zostały przeprowadzone w pięciu różnych odległościach od powierzchni czołowej próbki. Reprezentatywną mikrostrukturę tej próbki przedstawiono na rys. 9. Na rys. 9a wyraźnie widać, że tylko warstwa borowana charakteryzuje się obecnością ubytków spowodowanych korozją. Natomiast nie występuje korozja materiału podłoża. Jednakże, w niektórych obszarach (rys. 9b) zaobserwowano intensywnie skorodowane podłoże. W wyniku intensywnego roztwarzania podłoża od strony nieborowanej powierzchni oznaczonej jako 4, warstwa borowana wytworzona na powierzchni 3 traci przyczepność z materiałem podłoża. Dlatego w tych obszarach występuje nieciągłość warstwy borowanej, czego skutkiem jest intensywna korozja materiału podłoża. Wyraźnie widać, że ubytki w ziarnach podłoża pod warstwą borowaną gazowo powodują rozwarstwienie. Mikrostruktura analizowana w pobliżu nieborowanej powierzchni wewnętrznej (rys. 9c) charakteryzowała się równomierną korozją.

Szczegółowa analiza zachowania się borowanych stopów niklu w środowisku korozyjnym nie była wcześniej opisywana w literaturze. Dlatego uzyskane przeze mnie wyniki przedstawione w pracy [H5] (Corrosion behavior of hard boride layer produced on Nimonic 80A-alloy by gas boriding) sa unikalne i innowacyjne. Ponadto na podstawie uzyskanych wyników zaproponowałam wyjaśnienie zasady pracy mikroogniw korozyjnych dla częściowo i całkowicie borowanego stopu Nimonic 80A (rys. 10). Dotąd w literaturze dotyczacej borowanych stopów niklu nie wyjaśniono tego zagadnienia, co potwierdza nowatorski charakter przeprowadzonych przeze mnie badań. Borki chromu i niklu zostały oznaczone jako fazy MexBy, w których Me to metal (Cr lub Ni). W próbce częściowo borowanej mikroogniwa powstają między warstwą borowaną a podłożem (rys. 10a). Metal (Cr lub Ni) oddając elektrony walencyjne, przechodzi do roztworu w postaci jonów (utlenianie). Elektrony w metalu migruja do obszaru katodowego (borki chromu lub borki niklu Me<sub>x</sub>B<sub>y</sub>). Następnie łaczą się z depolaryzatorem (D), czyli jonem posiadającym zdolność przyłączania elektronów. Podobny mechanizm obserwuje się w przypadku próbki w pełni borowanej gazowo. Jednak różne rodzaje borków (MexBy) o różnych potencjałach elektrochemicznych powodują powstawanie mikrokoogniw w samej warstwie borowanej, a nie pomiędzy warstwą borowaną a podłożem (rys. 10b). Z tego powodu materiał podłoża nie ulega w tym przypadku korozji.



*Rys.* 10. Schemat pracy mikroogniwa korozyjnego dla częściowo borowanego (a) i całkowicie borowanego (b) stopu Nimonic 80A [**H5**].

Na podstawie immersyjnych badań korozyjnych możliwe było zbadanie wpływu borowania selektywnego na zachowanie w korozyjnym środowisku. W takim procesie (selektywnym) borowaniu poddano tylko wybrane powierzchnie próbki. Wyniki wskazują, że borowanie gazowe zapewnia dobrą odporność na korozję, pod warunkiem, że cała powierzchnia stopu Nimonic 80A jest pokryta ciągłą warstwą borowaną. Z tego powodu największą szybkość korozji (515,92 mm/rok) odnotowano dla częściowo borowanego stopu Nimonic 80A. W tym przypadku zarówno warstwa borowana, jak i podłoże miały kontakt z roztworem powodującym korozję. Istotna różnica w ich potencjałach elektrochemicznych była przyczyną przyspieszonej korozji równomiernej materiału podłoża, a w konsekwencji stosunkowo dużej szybkości korozji próbki. Stąd, należy stwierdzić, że borowanie selektywne (częściowe) nie stanowi odpowiedniego zabezpieczenia przed korozją stopu Nimonic 80A.

Stop Inconel 600 jest odporny na korozję w roztworach organicznych i nieorganicznych. Jednocześnie materiał ten jest podatny na międzykrystaliczne pękanie korozyjne [15]. Stąd ważną informacją jest wpływ borowania gazowego na odporność korozyjną tego stopu. Z tego powodu w pracy [H6] (*Influence of gas boriding on corrosion resistance of Inconel 600-alloy*) został przedstawiony wpływ borowania gazowego w atmosferze N<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>-BCl<sub>3</sub> na odporność korozyjną stopu Inconel 600. Ważnym aspektem badań zachowania korozyjnego była analiza zmian mikrostruktury próbek borowanych i nieborowanych. Podobnie jak w przypadku stopu Nimonic 80A, wytworzono dwa rodzaje próbek: całkowicie borowaną i częściowo borowaną. Wyniki uzyskane dla próbek borowanych gazowo porównano z nieborowanym stopem Inconel 600. Wykonano immersyjny test korozyjny we wrzącym roztworze H<sub>2</sub>O, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> i Fe<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>.

Mikrostruktura nieborowanego stopu Inconel 600 została przedstawiona na rysunku 11. Najpierw obserwowałam mikrostrukturę próbki bez wytrawienia w celu ujawnienia mechanizmu korozji (rys. 11a). Obserwacje potwierdziły obecność intensywnej korozji międzykrystalicznej. Głębokość ataku międzykrystalicznego wynosiła około 160 μm. W pobliżu górnej powierzchni część ziaren została oddzielona od stopu Inconel 600. Mikrostruktura wytrawionej próbki (rys. 11b) potwierdziła dominującą korozję międzykrystaliczną stopu Inconel 600. Na rys. 11c pokazano granice ziaren z widocznymi wydzieleniami w tym obszarze. Wiadomo było, że w stopach niklu, takich jak Inconel 600, w mikrostrukturze na granicach ziaren mogą występować węgliki Cr<sub>23</sub>C<sub>7</sub> lub Cr<sub>7</sub>C<sub>3</sub> [15]. Wydzielanie się tych bogatych w chrom węglików na granicach ziaren ma znaczący wpływ na podatność stopu Inconel 600 na korozję międzykrystaliczną.

Oczekiwałam, że zachowanie borowanego stopu Inconel 600 w korozyjnym środowisku będzie podobne do opisanego dla stopu Nimonic 80A. Uzyskane wyniki potwierdziły, że częściowe borowanie gazowe stanowiło nieskuteczną ochronę przed korozją stopu niklu. W obszarach, w których występowały nieborowane powierzchnie zaobserwowano silną korozję podłoża. W konsekwencji warstwa została oddzielona od podłoża i uzyskano dużą szybkość korozji. Jednocześnie, jeśli cała powierzchnia próbki była borowana gazowo, materiał podłoża (stop Inconel 600) został skutecznie zabezpieczony przed korozją. Niezależnie od gatunku badanego stopu niklowo-chromowego (Nimonic 80A lub Inconel 600) wytworzona na jego powierzchni warstwa borowana stanowi skuteczną barierę przeciw korozji materiału tylko wówczas, gdy cała powierzchnia zostanie poddana borowaniu gazowemu. Jakakolwiek nieciągłość warstwy borowanej jest powodem intensywnej korozji materiału podłoża, wielokrotnie większej w porównaniu do nieborowanego stopu niklu.



*Rys.* 11. Mikrostruktura nieborowanego stopu Inconel 600 po immersyjnym teście korozyjnym: (a) bez trawienia, (b) po trawieniu odczynnikiem Marble'a, (c) mikrostruktura z widocznymi węglikami na granicach ziaren [**H6**].

Dotychczas opisane wyniki badań dotyczyły stopów niklu borowanych gazowo w atmosferze N<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>-BCl<sub>3</sub> w sposób ciągły [H1-H6]. Interesującym wariantem procesu borowania gazowego jest opracowany przy moim znacznym udziale proces dwustopniowy. Proces ten składa się z dwóch na przemian powtarzanych etapów: nasycania borem i wyżarzania dyfuzyjnego. W pierwszym etapie do atmosfery N<sub>2</sub>-H<sub>2</sub> dodawano BCl<sub>3</sub>. W celu ograniczenia ilości porów w warstwie zastosowałam stosunkowo niewielki udział trójchlorku boru w atmosferze. W drugim etapie (wyżarzanie dyfuzyjne) dodawanie BCl3 było przerwane, a materiał był wyżarzany w celu dalszej dyfuzji boru w kierunku rdzenia próbki. Taki dwustopniowy proces borowania gazowego zastosowałam w celu przyspieszenia nasycania borem i jego dyfuzji w głąb materiału obrabianego. Mikrostruktura i wybrane właściwości mechaniczne warstwy borowanej gazowo metodą dwustopniową wytworzonej na stopie Inconel 600 zostały opisane w pracy [H7] (Microstructural characterization and some mechanical properties of gas-borided Inconel 600-alloy). Mikrostruktura warstwy borowanej gazowo w procesie dwustopniowym wytworzonej na stopie Inconel 600 została przedstawiona na rys. 12. Do trawienia użyłam dwóch różnych odczynników trawiących, stąd widoczne różnice w mikrostrukturze pokazanej na rys. 12a i 12b. Strefa dyfuzyjna składała się ze zwartej warstwy borków (1) i obszaru z borkami występującymi na granicach ziaren (2). Pod strefą dyfuzyjną widoczny jest materiał podłoża oznaczony jako (3). Grubość zwartej warstwy borków wynosiła średnio około 64 µm, podczas gdy głębokość całej warstwy dyfuzyjnej wynosiła około 110 µm. Analiza fazowa wykazała obecność borków niklu Ni<sub>2</sub>B, Ni<sub>3</sub>B, Ni<sub>4</sub>B<sub>3</sub> i NiB oraz borków chromu (Cr<sub>2</sub>B i CrB). Borki te występowały w postaci mieszaniny na przekroju całej warstwy. Twardość zmierzona w zwartej strefie borków mieściła się w przedziale od 1390 do 2180 HV. Mikrostruktura, składająca się z mieszaniny borków niklu i chromu, spowodowała wystepowanie różnic w uzyskanych wartościach twardości. Mniejsze wartości twardości odpowiadały obszarom z przeważającym udziałem borków niklu, a większe wynikały ze zwiększonego udziału borków chromu. Odporność na zużycie przez tarcie warstwy borowanej gazowo metodą dwustopniową była około 10-krotnie większa w porównaniu z odpornością nieborowanego stopu Inconel 600. Obecność mechanizmu zużycia ściernego została potwierdzona dla próbki borowanej, natomiast mechanizm zużycia stopu nieborowanego był bardziej złożony, obejmujący zużycie ścierne, adhezyjne i przez utlenianie.



Rys. 12. Mikrostruktura borowanego gazowo stopu Inconel 600 przy zastosowaniu procesu dwustopniowego (zdjęcia wykonane z użyciem skaningowego mikroskopu elektronowego): (a) mikrostruktura po trawieniu odczynnikiem Marble'a, (b) mikrostruktura po trawieniu odczynnikiem składającym się z  $H_3PO_4$ ,  $H_2SO_4$  i HNO<sub>3</sub>; 1 – zwarta strefa borków; 2 – strefa z borkami występującymi na granicach ziaren; 3 – podłoże (stop Inconel 600) [**H**7].

Dwustopniowe borowanie gazowe w atmosferze N<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>-BCl<sub>3</sub> zastosowałam również do wytworzenia dwustrefowej warstwy borowanej na stopie Nisil **[H8]** (*Influence of nickel silicides presence on hardness, Young's modulus and fracture toughness of gas-borided layer produced on Nisil-alloy*). Celem pracy było wyznaczenie wpływu obecności krzemków niklu na właściwości mechaniczne warstwy borowanej wytworzonej na stopie Nisil. Proces przeprowadziłam w temperaturze 910°C w czasie 2 h. Mikrostruktura warstwy składała się

z dwóch stref różniących się składem fazowym (Rys. 13). Zewnętrzna strefa zawierała mieszaninę borków niklu (Ni<sub>2</sub>B, Ni<sub>3</sub>B). Wewnętrzna strefa oprócz borków niklu zawierała również krzemki niklu (Ni<sub>2</sub>Si, Ni<sub>3</sub>Si) występujące razem z borkami. Twardość i moduł Younga wyznaczyłam stosując do badania nanoindenter wyposażony we wgłębnik Berkovicha pod obciążeniem 50 mN. Średnie wartości  $H_{IT}$  i  $E_{IT}$  uzyskane w zewnętrznej strefie wynosiły odpowiednio 16,32 GPa i 232,15 GPa. Obecność krzemków niklu w strefie wewnętrznej spowodowała zmniejszenie twardości (6,80-12,54 GPa) i modułu Younga (111,79-153,99 GPa).



Rys. 13. Mikrostruktura warstwy borowanej gazowo wytworzonej na stopie Nisil (a) i wyniki badania składu chemicznego metodą EDS (a); 1 – zewnętrzna strefa zawierająca tylko mieszaninę borków niklu (Ni<sub>2</sub>B, Ni<sub>3</sub>B), 2 – strefa wewnętrzna zawierająca krzemki niklu (Ni<sub>2</sub>Si, Ni<sub>3</sub>Si) występujące razem z borkami niklu [**H8**].



*Rys. 14. Mikrostruktura warstwy borowanej gazowo wytworzonej na stopie Nisil wraz z widocznymi odciskami Vickersa i pęknięciami wygenerowanymi podczas badania odporności na kruche pękanie [H8].* 

Badanie odporności na kruche pękanie warstwy borowanej przeprowadziłam metodą Vickersa stosując obciążenie 0,981N. Mikrostrukturę warstwy borowanej wytworzonej na stopie Nisil wraz z widocznymi odciskami Vickersa i pęknięciami zostały przedstawione na rys. 14. Dwa odciski (1 i 2) wykonano w strefie zewnętrznej składającej się z mieszaniny borków niklu (Ni<sub>2</sub>B, Ni<sub>3</sub>B), dwa kolejne (3 i 4) wykonano w strefie wewnętrznej zawierającej mieszaninę borków niklu i krzemków niklu (Ni<sub>2</sub>Si, Ni<sub>3</sub>Si). W przypadku strefy zewnętrznej średnia wartość współczynnika  $K_C$  wynosiła 3,12 MPa·m<sup>1/2</sup> i 2,45 MPa·m<sup>1/2</sup> odpowiednio dla kierunku badania ( $0^{\circ}$ ) i ( $90^{\circ}$ ). Na podstawie uzyskanych wyników stwierdziłam, że obecność krzemków niklu w wewnętrznej strefie warstwy borowanej znacząco zredukowała jej odporność na kruche pękanie. Wartości współczynnika  $K_C$  obliczone w strefie zawierającej krzemki niklu były o około 40% mniejsze w porównaniu do tych obliczonych dla zewnętrznej warstwy zawierającej tylko borki niklu.

Drugą metodą borowania wybraną przeze mnie do wytwarzania warstw borowanych na niklu i jego stopach było borowanie plazmowe z pasty. Dobór tej metody do wytwarzania warstw borowanych na stopach niklu był efektem mojej współpracy z Uniwersytetem Afyon Kocatepe University (Turcja) w ramach stażu naukowego, który odbywałam w roku 2014. Metoda ta charakteryzuje się niższą temperaturą procesu w porównaniu do borowania gazowego, ze względu na aktywację obrabianej powierzchni oraz stosowanych gazów w warunkach wyładowania jarzeniowego. Jako źródło boru została użyta pasta zawierająca boraks (Na<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub>). Do borowania plazmowego z pasty wybrałam trzy materiały różniące się składem chemicznym (zwłaszcza zawartością chromu): czysty nikiel techniczny (Nickel 201) i stopy niklowo-chromowe (Nimonic 80A, Inconel 600). Dzieki zastosowaniu trzech różnych stopów niklu mogłam zbadać wpływ składu chemicznego stopu na mikrostrukturę, skład fazowy i właściwości warstw borowanych. W pracy [H9] (The influence of chemical composition of Ni-based alloys on microstructure and mechanical properties of plasma paste borided layers) opisałam wpływ składu chemicznego materiału podłoża na mikrostrukturę i właściwości mechaniczne warstw borowanych plazmowo z pasty. Borowanie plazmowe zostało przeprowadzone w temperaturze 800°C przez 3 godziny stosując mieszanine gazów 50% Ar+50% H<sub>2</sub> pod stałym ciśnieniem 5 mbar. Przed procesem próbki zostały pokryte pastą zawierającą boraks. Mikrostruktura warstw borowanych plazmowo wytworzonych na stopach Nickel 201, Inconel 600 i Nimonic 80A, została przedstawiona na rys. 15. Zwarta strefa borków była wyraźnie widoczna w pobliżu górnej powierzchni każdej próbki. Wszystkie wytworzone warstwy borowane były wolne od pęknięć i porowatości. Zauważone zostały istotne różnice w morfologii warstwy na granicy warstwa borowanapodłoże. Na rys. 15a przedstawiono mikrostrukturę stopu Nickel 201 po borowaniu plazmowym z pasty. Średnia grubość tej warstwy wynosiła 54,24 µm. Granica między zwartą warstwa borków a materiałem podłoża charakteryzowała się morfologia przypominająca igły. W przypadku warstw borowanych wytworzonych na stopie Inconel 600 (rys. 15b) i Nimonic 80A (rys. 15c), gładka morfologia była charakterystyczna dla granicy między warstwa borowaną a materiałem podłoża. Przyczyną takiej sytuacji był skład chemiczny materiału podłoża. Przeanalizowałam wpływ zawartości chromu w stopach niklu na grubość warstw borowanych plazmowo. Największą średnią głębokość zwartej strefy borowanej (około 54,24 µm) uzyskano dla borowanego czystego niklu. W przypadku materiałów podłoża o wyższym stężeniu chromu, wytworzone warstwy borowane były cieńsze. Średnie grubości tych warstw wynosiły odpowiednio: 44,41 µm i 41,31 µm dla borowanego plazmowo stopu Inconel 600 i stopu Nimonic 80A. Ponadto, warstwy różniły się składem fazowym. Warstwa borowana wytworzona na czystym niklu, który nie zawierał chromu, składała się wyłącznie z mieszaniny borków niklu (Ni2B i Ni3B). Natomiast w warstwach borowanych, wytworzonych na stopach Inconel 600 (15,72 % Cr) i Nimonic 80A (19,52 % Cr),

mikrostruktura składała się z mieszaniny borków niklu (Ni<sub>2</sub>B, Ni<sub>3</sub>B i Ni<sub>4</sub>B<sub>3</sub>) oraz borków chromu (CrB i Cr<sub>2</sub>B).

Oprócz zauważalnego wpływu zawartości chromu na skład fazowy warstw borowanych, stwierdziłam, że wzrostowi stężenia chromu w materiale podłoża towarzyszył wzrost twardości i modułu Younga. Najmniejsze średnie wartości  $H_{IT}$  i  $E_{IT}$  (odpowiednio 17,97 GPa i 217,89 GPa) charakteryzowały warstwę borowaną plazmowo wytworzoną na czystym niklu (Nickel 201), niezawierającym chromu. Obecność chromu w stopie Inconel 600 (15,72% wag.) skutkowała większymi średnimi wartościami  $H_{IT}$  i  $E_{IT}$  (odpowiednio 19,41 GPa i 274,32 GPa). Dalszemu wzrostowi zawartości Cr do 19,52% wag. w stopie Nimonic 80A towarzyszyły największe średnie wartości twardości (22,96 GPa) oraz modułu Younga (291,95 GPa).



*Rys.* 15. *Mikrostruktura warstw borowanych plazmowo z pasty wytworzonych na: (a) czystym niklu (Nickel 201), (b) stopie Inconel 600, (c) stopie Nimonic 80A [H9].* 

Przeanalizowano również wpływ zawartości chromu na odporność na kruche pekanie warstw borowanych plazmowo wytworzonych na stopach niklu. Odciski Vickersa z widocznymi pęknięciami powstałe na przekroju warstwy borowanej wytworzonej na czystym niklu, stopie Inconel 600 i stopie Nimonic 80A, zostały przedstawione na rys. 16. Warstwa borowana plazmowo, w której zidentyfikowano tylko borki niklu, charakteryzowała się największą średnią odpornością na kruche pękanie wynosząca 1,48 MPa·m<sup>1/2</sup>. Wzrost stężenia chromu w stopach niklu spowodował wzrost kruchości (czyli spadek odporności na kruche pękanie) warstw borowanych plazmowo z pasty. Z tego powodu średnia odporność na kruche pekanie, mierzona w warstwie borowanej wytworzonej na stopie Inconel 600 (15,72% wag. Cr), wynosiła 0,72 MPa·m<sup>1/2</sup>. Natomiast dalszy wzrost zawartości chromu w materiale podłoża do 19,52% wag. (stop Nimonic 80A) powodował uzyskanie najmniejszej średniej odporności na kruche pękanie ( $K_C$ =0,53 MPa·m<sup>1/2</sup>). Stwierdzono, że zwiększone stężenie chromu w stopach niklu spowodowało wzrost twardości i modułu Younga. Jednocześnie obecność borków chromu w warstwach wykonanych na stopach Inconel 600 i Nimonic 80A była przyczyną zwiększonej podatności warstw borowanych na kruche pękanie. Zwiększeniu zawartości chromu w stopie niklu towarzyszyło zmniejszenie odporności na kruche pękanie.



*Rys.* 16. Odciski Vickersa z widocznymi pęknięciami powstałymi w trakcie badania odporności na kruche pękanie warstw borowanych plazmowo z pasty wytworzonych na stopach: (a) Nickel 201, (b) Inconel 600, (c) Nimonic 80A [**H9**].

W pracy [H9] (The influence of chemical composition of Ni-based alloys on *microstructure and mechanical properties of plasma paste borided layers*) opisałam wpływ zawartości chromu na skład fazowy, grubość oraz wybrane właściwości mechaniczne warstw borowanych plazmowo wytworzonych na różnych stopach niklu. Natomiast ważnym zagadnieniem jest wpływ składu fazowego warstwy borowanej na jej odporność korozyjną. Generalnie nikiel i jego stopy charakteryzują się dużą odpornością na korozję [10,11]. Z tego powodu wytworzenie twardych warstw borowanych nie powinno pogarszać tej wiodącej właściwości stopów niklu. Celem podjętych przeze mnie badań było wskazanie znaczenia obecności chromu w składzie chemicznym dla odporności na korozję stopów nieborowanych, jak również wskazanie wpływu składu fazowego warstw borowanych plazmowo na ich odporność korozyjną. Z tego powodu w pracy [H10] (The importance of phase composition for corrosion resistance of borided layers produced on nickel alloys) porównałam odporność korozyjną warstw borowanych plazmowo wytworzonych na czystym niklu i stopach Ni-Cr. Proces borowania plazmowego z pasty zastosowałam do wytworzenia warstw borowanych na stopach niklu, które różniły się zawartością chromu: Nikiel 201 (0% wag. Cr), Inconel 600 (15,72% wag. Cr) i Nimonic 80A (19,52% wag. Cr). Odporność na korozję określiłam na podstawie krzywych polaryzacji uzyskanych w 3,5 % roztworze NaCl oraz topografii skorodowanych powierzchni.

Porównanie krzywych polaryzacji dla borowanego i nieborowanego czystego niklu (Nickel 201) przedstawiono na rys. 17. Obie krzywe polaryzacji mają podobny przebieg z widocznymi obszarami pasywnym i transpasywnym. Ponadto położenie obszaru pasywnego na krzywej jest w obu przypadkach podobne. Jednak większą szerokość obszaru odporności korozyjnej obserwuje się dla borowanego plazmowo niklu. Z tego powodu wartość potencjału

korozyjnego była również wyższa dla próbki borowanej ( $E_{corr}$ =-0,853 V), w porównaniu do nieborowanej ( $E_{corr}$ =-0,889 V). Średnia wartość gęstości prądu pasywacji ( $I_{pas}$ =1,5·10<sup>-6</sup> A/ cm<sup>2</sup>) była dla obu próbek zbliżona. Wyniki uzyskane dla czystego niklu wskazują, że obecność warstwy borowanej powoduje nieznacznie zmniejszoną korozję. Obie próbki wskazują na skłonność do pasywacji w zastosowanym roztworze.



*Rys. 17. Krzywe polaryzacji zarejestrowane podczas testu korozyjnego w 3,5 % roztworze NaCl dla borowanego plazmowo i nieborowanego czystego niklu (Nickel 201)* [*H10*].

Krzywe polaryzacji zarejestrowane dla stopu Inconel 600 borowanego plazmowo i nieborowanego zostały przedstawione na rys. 18. Widoczne są różnice pomiędzy obiema krzywymi. Szerokość obszaru odporności na korozję była większa dla próbki borowanej w porównaniu z próbką nieborowaną. Wyższa wartość potencjału korozyjnego ( $E_{corr}$ =-0,953 V) jest charakterystyczna dla borowanego plazmowo stopu Inconel 600. Próbka nieborowana wykazała niższą wartość  $E_{corr}$ =-1,002 V. Mniejszą gęstość prądu korozyjnego  $I_{corr}$  (1,1·10<sup>-6</sup> A/cm<sup>2</sup>) zmierzono dla borowanego plazmowo stopu Inconel 600. Próbka nieborowana charakteryzowała się wyższą wartością  $I_{corr}$  (9,8·10<sup>-6</sup> A/cm<sup>2</sup>). Porównując szerokość obszaru pasywnego, stwierdzono, że nieborowany stop Inconel 600 był pasywny w szerokim zakresie potencjału (od -0,489 V do 0,762 V), podczas gdy próbka borowana charakteryzowała się zmniejszoną szerokością obszaru pasywnego w zakresie potencjału od -0,508 do 0,237 V. Wyniki te wskazują, że nieborowany stop Inconel 600 ma większą podatność na pasywację w 3,5% roztworze NaCl.



*Rys.* 18. Krzywe polaryzacji zarejestrowane podczas testu korozyjnego w 3,5 % roztworze NaCl dla borowanego plazmowo i nieborowanego stopu Inconel 600 [*H10*].

Krzywe polaryzacji zarejestrowane dla borowanego plazmowo i nieborowanego stopu Nimonic 80A zostały przedstawione na rys. 19. W tym przypadku widoczna jest największa różnica między szerokością obszaru odporności korozyjnej dla próbki borowanej i nieborowanej. Z tego powodu stop Nimonic 80A borowany plazmowo charakteryzuje się wyższą wartością potencjału korozyjnego ( $E_{corr}$ =-0,902 V). Próbka nieborowana wykazuje mniejszą wartość  $E_{corr}$ =-1,003 V. Mniejszą gęstość prądu korozyjnego  $I_{corr}$  (1,9·10<sup>-6</sup> A/cm<sup>2</sup>) zmierzono dla borowanego stopu Nimonic 80A. Próbka nieborowana charakteryzuje się wyższą wartością  $I_{corr}$  (9,7·10<sup>-6</sup> A/cm<sup>2</sup>). Porównując szerokość obszaru pasywnego, stwierdziłam, że nieborowany stop Nimonic 80A jest w stanie pasywnym w szerokim zakresie potencjału (od -0,687 V do 0,028 V), podczas gdy próbka borowana charakteryzuje się węższym zakresem występowania stanu pasywnego, który rozciąga się od wartości potencjału -0,505 V do -0,085 V.



*Rys. 19. Krzywe polaryzacji zarejestrowane podczas testu korozyjnego w 3,5 % roztworze NaCl dla borowanego plazmowo i nieborowanego stopu Nimonic 80A [H10].* 

Spośród wszystkich badanych materiałów niepoddanych borowaniu plazmowemu największą odporność na korozję, określoną na podstawie wartości potencjału  $E_{corr}$ , oraz jednocześnie największą odporność na korozję wżerową (określoną na podstawie badań topografii powierzchni po teście korozyjnym) charakteryzował się czysty nikiel (Nickel 201). Wysokie stężenie chromu w stopach Inconel 600 i Nimonic 80A było powodem dużej podatności tych stopów na korozję wżerową, gdyż obecność jonów chromu powodowała obniżenie wartości pH na dnie wżerów [12]. W związku z tym zaobserwowano intensywne rozpuszczanie się materiału. Ważną informacją była również szerokość regionu pasywnego. Ze względu na dużą zawartość chromu stopy Inconel 600 i Nimonic 80A były bardziej podatne na pasywację w 3,5% roztworze NaCl niż czysty nikiel.

Generalnie wszystkie stopy niklu borowane plazmowo z pasty charakteryzowały się większą odpornością na korozję w 3,5% roztworze NaCl w porównaniu z materiałami niebororowanymi. Porównanie krzywych polaryzacji, а także parametrów elektrochemicznych z niej uzyskanych, wskazuje na pewne różnice w zachowaniu korozyjnym stopów niklu borowanych plazmowo. Najwyższą wartością Ecorr i jednocześnie najniższą wartością Icorr charakteryzował się borowany plazmowo czysty nikiel. Natomiast dla warstw borowanych wytworzonych na stopach niklowo-chromowych potencjał korozyjny był o około 14% niższy. Sytuacja ta wymaga wyjaśnienia. Nickel 201 nie zawiera chromu w swoim składzie chemicznym. Dlatego warstwa borowana składała się tylko z borków niklu (Ni<sub>2</sub>B, Ni<sub>3</sub>B, Ni<sub>4</sub>B<sub>3</sub>). Natomiast w przypadku stopów niklowo-chromowych (Inconel 600, Nimonic 80A) ze względu na wysoką zawartość Cr wytworzone warstwy borowane składały się z mieszaniny borków niklu (Ni4B3, Ni3B, Ni2B) i borków chromu (CrB, Cr2B). Wieloskładnikowy charakter tych warstw może być przyczyną powstawania mikroogniw Uprzywilejowanymi obszarami powstawania mikroogniw korozyjnych korozvinych. w borowanych stopach Inconel 600 i Nimonic 80A były te, w których występują różne rodzaje borków obok siebie: borki niklu i borki chromu. Fazy te wykazują różne właściwości fizyczne i chemiczne, a także różnią się potencjałem elektrochemicznym. W wyniku tych różnic mikrostruktura warstw borowanych plazmowo wytworzonych na stopach niklowochromowych (Inconel 600, Nimonic 80A) została podzielona na obszar anodowy i katodowy. Z tego powodu podczas potencjodynamicznego testu korozyjnego między różnymi typami powstały mikroogniwa. Obecność takich mikroogniw była przyczyną borków intensywniejszej korozji wieloskładnikowych warstw borowanych, w których anoda rozpuszczała się w elektrolicie. Należy zauważyć, że artykuł [H9] (The influence of chemical composition of Ni-based alloys on microstructure and mechanical properties of plasma paste borided layers) jest pierwszym opublikowanym artykułem, w którym szczegółowo opisano wpływ zawartości chromu w materiale podłoża na mikrostrukturę, grubość i wybrane właściwości mechaniczne warstw borowanych wytwarzanych na stopach niklu. Na podstawie uzyskanych wyników badań określono przyczyny różnic w twardości, module Younga i odporności na kruche pękanie wytworzonych warstw borowanych. Natomiast w pracy [H10] (The importance of phase composition for corrosion resistance of borided layers produced on nickel alloys) po raz pierwszy tak obszernie opisano wpływ zawartości chromu w stopach niklu na ich odporność korozyjną oraz szczegółowo przeanalizowano wpływ składu fazowego warstw borowanych na ich odporność korozyjną.

Bardzo ważnym elementem dorobku naukowego przedstawionego w cyklu publikacji "*Mikrostruktura i właściwości borowanych stopów niklu*" jest opracowanie i zastosowanie techniki laserowego stopowania borem do wytwarzania warstw borkowych na stopach niklu. Laserowe stopowanie borem jest procesem nowatorskim, nie stosowanym oraz nie opisywanym wcześniej literaturze w odniesieniu do wytwarzania warstw borkowych na stopach niklu. W badaniach tych brałam aktywny udział nie tylko w opracowaniu koncepcji technologii borowania laserowego, ale również uczestniczyłam w doborze parametrów procesu, opracowaniu techniki nakładania pasty z borem amorficznym. Byłam również prekursorem zastosowania modelu opracowanego przez Ashby'ego i Esterlinga [13, 14] do prognozowania grubości warstw wytwarzanych techniką laserowego stopowania borem.

Pierwszym opublikowanym artykułem dotyczącym borowania laserowego stopów niklu była praca [H11] (Microstructure and properties of laser-borided Inconel 600-alloy), której jestem współautorem. W celu wytworzenia warstw borowanych na stopie Inconel 600 została opracowana metoda laserowego stopowania borem z użyciem polialkoholu winylowego jako spoiwa. Dobrane przy moim udziale parametry laserowego stopowania zapewniły uzyskanie dużego stopnia zachodzenia na siebie sąsiednich ścieżek laserowych (86%), co spowodowało powstanie warstwy stopowanej laserowo jednolitej pod względem grubości. Dodatkowo otrzymane tą techniką warstwy borowane były znacznie grubsze (346-467 µm, w zależności od mocy zastosowanej wiązki lasera) niż te otrzymane w przypadku borowania dyfuzyjnego. Uzyskaną mikrostrukturę charakteryzowały trzy strefy: strefa przetopiona (warstwa borowana laserowo), strefa wpływu ciepła oraz podłoże. Przykładowa mikrostruktura warstwy borowanej laserowo wytworzonej na stopie Inconel 600 została przedstawiona na rys. 20. Mikrostruktura strefy przetopionej składała się z borków niklu, borków chromu i borków żelaza (Ni<sub>3</sub>B, Ni<sub>2</sub>B, CrB, Cr<sub>2</sub>B, Fe<sub>3</sub>B) oraz osnowy Ni-Cr-Fe (przetopiony materiał podłoża). Moc wiązki laserowej wpłynęła na grubość strefy przetopionej oraz grubość poszczególnych obszarów różniących się mikrostruktura. Strefę wpływu ciepła charakteryzowała natomiast rozdrobniona mikrostruktura w porównaniu z podłożem. Obecność różnego rodzaju borków

(borki niklu, chromu czy żelaza) była przyczyną wzrostu twardości, zwłaszcza w obszarze tuż przy powierzchni, której twardość była porównywalna z twardością warstw borowanych dyfuzyjnie. Zgodnie z oczekiwaniami, wyniki wskazały na większą twardość warstwy borowanej wytworzonej przy zastosowaniu mniejszej mocy wiązki lasera (1,56 kW). W tym przypadku twardość wzdłuż osi ścieżki laserowej była równa 1660 HV. W strefie zwartych borków uzyskano twardość w zakresie od 1540 do 1740. Pod koniec strefy przetopionej twardość spadła do 1430 HV, a następnie do około 260-310 HV w strefie wpływu ciepła. Warstwa borowana laserowo, wytworzona na stopie Inconel 600 przy zastosowaniu mocy wiązki lasera 1,95 kW, charakteryzowała się mniejszą twardością ze względu na większy udział materiału podłoża w strefie przetopionej. Zaobserwowano znaczny wzrost odporności na zużycie przez tarcie warstw borowanych laserowo w porównaniu z nieobrobionym stopem Inconel 600. Ocena współczynnika intensywności zużycia masowego  $I_{mw}$ , a także względnego ubytku masy próbek i przeciwpróbek pozwoliła stwierdzić, że odporność na zużycie przez tarcie warstw borowanych laserowo była dziesięciokrotnie większa niż uzyskana w przypadku nieborowanego stopu Inconel 600. Zwiększona adhezja podczas testu czterogodzinnego była przyczyną stosunkowo małego zużycia masowego stopu Inconel 600. Oddzielone cząstki węglików (WC, TiC, TaC, NbC) pochodzących z przeciwpróbki były widoczne na powierzchni próbki po teście tribologicznym, co potwierdziło występowanie adhezji pomiędzy materiałem przeciwpróbki i próbki.



Rys. 20. Mikrostruktura warstwy borowanej laserowo wytworzonej na stopie Inconel 600 przy zastosowaniu mocy wiązki lasera 1,56 kW: (a) widok całej strefy przetopionej, (b) strefa kompaktowa z borkami niklu i chromu (1a), (c, d) obszary o zwiększonej zawartości procentowej osnowy Ni-Cr-Fe (1b), (e) granica między zwartą strefą borków (1a), obszarem o zwiększonym udziale procentowym osnowy Ni-Cr-Fe (1b), obszarem o dominującym udziale osnowy Ni-Cr-Fe (1c) i strefą wpływu ciepła (2); (f) granica między obszarem o zwiększonym osnowy Ni-Cr-Fe (1b), obszarem o dominującym udziale osnowy Ni-Cr-Fe (1c), i strefą wpływu ciepła (2) [H11].

W kolejnym etapie zostały zbadane właściwości nanomechaniczne, a wyniki zostały opisane w pracy [H12] (*A study of nanoindentation for mechanical characterization of chromium and nickel borides' mixtures formed by laser boriding*). Właściwości nanomechaniczne mieszanin borków chromu i borków niklu zostały zbadane z użyciem nanoindentera wyposażonego we wgłębnik Berkovicha. Dzięki zastosowaniu mikroanalizy rentgenowskiej EDS możliwe było zidentyfikowanie mieszaniny borków chromu (CrB +  $Cr_2B$ ), a także mieszaniny borków niklu (Ni<sub>3</sub>B + Ni<sub>2</sub>B) w mikrostrukturze warstwy borowanej

laserowo. Na tej podstawie, możliwe było wyznaczenie twardości i modułu Younga dla poszczególnych mieszanin borków. Większe średnie wartości modułu Younga ( $E_{II}$ =355,11 GPa) i twardości ( $H_{II}$ =28,25 GPa) charakteryzują mieszaninę borków chromu. W przypadku mieszaniny borków niklu średni moduł Younga wynosił 287,91 GPa, a zmierzona twardość wynosiła 13,51 GPa.

Laserowe stopowanie jest obiecującą metodą, którą można zastosować w celu wytworzenia twardych warstw o dużej grubości na powierzchni stopów niklu. Uzyskana mikrostruktura, grubość i właściwości silnie zależą od parametrów obróbki laserowej, takich jak średnica wiązki laserowej, moc wiązki laserowej, szybkość skanowania, a także od rodzaju materiału stopującego, jego grubości czy rodzaju materiału podłoża. Celem pracy [H13] (The effect of laser treatment parameters on temperature distribution and thickness of laser-alloyed layers produced on Nimonic 80A-alloy) było określenie wpływu parametrów obróbki laserowej na rozkład temperatury i grubość warstw stopowanych laserowo borem wytworzonych na stopie Nimonic 80A. Wytworzone warstwy składały się wyłącznie ze strefy przetopionej (warstwy borowanej) i charakteryzowały się dużą twardością (od 788 do 1431 HV). Wzrost mocy wiązki laserowej spowodował zwiększenie grubości i jednocześnie zmniejszenie twardości warstwy borowanej laserowo. Rozkład temperatury w osi ścieżki laserowej był silnie zależny od parametrów obróbki laserowej i właściwości fizycznych materiału. Większa moc wiązki lasera, zastosowana podczas stopowania laserowego borem, spowodowała wzrost grubości warstwy i temperatury uzyskanej na powierzchni materiału. Dodatek Mo lub Nb do pasty stopującej spowodował zmiany warunków topienia.

Analizując dane literaturowe dostrzegłam, że koniecznym byłoby zweryfikowanie czy model zaproponowany przez Ashby'ego i Esterlinga [13, 14] sprawdziłby się do predykcji grubości warstw borowanych laserowo wytwarzanych na stopach niklu. Do tej pory model ten stosowano w celu określenia rozkładu temperatury na przekroju ścieżek laserowych powstałych w wyniku hartowania laserowego stali. Z tego powodu model opracowany przez Ashby'ego i Esterlinga zaadaptowałam do obliczenia prognozowanej grubości warstw borowanych laserowo wytworzonych na stopie niklowo-chromowym, co jest istotną nowością tych badań. Teoretyczna grubość warstwy borowanej laserowo została oceniona na podstawie rozkładu temperatury w osi ścieżki laserowej oraz punktu, w którym osiągnięto temperaturę topnienia materiału podłoża (stop Nimonic 80A). Obliczone przewidywane grubości warstwy Wyniki laserowo porównałam z danymi eksperymentalnymi. borowanej zostały przedstawione w formie wykresów i obrazów mikrostruktury na rys. 21. Wykazałam, że grubość warstwy borowanej laserowo zależała od dwóch rodzajów zmiennych procesowych. Pierwszą z nich były właściwości fizyczne materiału stopującego (wstępnie naniesionej pasty zawierającej bor amorficzny): jego gęstość, przewodność cieplna, ciepło właściwe i dyfuzyjność cieplna. Drugim rodzajem zmiennych były parametry obróbki laserowej: średnica wiązki laserowej, moc wiązki laserowej, absorpcyjność powierzchni, szybkość skanowania i grubość wcześniej naniesionej pasty. Uzyskana dobra korelacja między teoretyczną i doświadczalną grubością warstwy borowanej laserowo wskazuje, że przedstawiony model pozwalający na obliczenie rozkładu temperatury umożliwia oszacowanie teoretycznej przewidywanej grubości warstwy borowanej laserowo wytworzonej na stopach niklu.



*Rys.* 21. Mikrostruktura oraz rozkład temperatury wzdłuż osi ścieżki laserowej uzyskanej dla laserowo borowanych warstw wytworzonych na stopie Nimonic 80A z zastosowaniem mocy wiązki lasera: (a) 1,3 kW, (b) 1,56 kW i (c) 1,82 kW [H13].

Zastosowanie lasera do wytwarzania warstw powierzchniowych daje możliwość łatwej modyfikacji składu chemicznego otrzymanej warstwy. Wynika to z możliwości zastosowania materiałów stopujących o różnym składzie chemicznym. W pracy [H14] (Influence of laser alloying with boron and niobium on microstructure and properties of Nimonic 80A-alloy) warstwy borowane laserowo poddałam modyfikacji dzięki dodatkowi niobu. Konsekwencją dużego zachodzenia na siebie sąsiednich ścieżek laserowych (86%) było wytworzenie warstwy stopowanej laserowo równomiernej pod względem grubości (średnia grubość około 470 µm). Mikrostruktura strefy przetopionej składała się z borków niklu (Ni<sub>3</sub>B, Ni<sub>2</sub>B, Ni<sub>4</sub>B<sub>3</sub> i NiB), borków chromu (CrB i Cr<sub>2</sub>B), borków niobu (NbB<sub>2</sub> i NbB) oraz fazy Ni. Obecność twardych borków w strefie przetopionej powodowała wzrost twardości do 1000 HV. Zmierzone wartości były jednak mniejsze niż wartości charakterystyczne dla borków niobu, chromu i niklu otrzymanych podczas borowania dyfuzyjnego. Wysoka zawartość niklu pochodzącego z podłoża (stop Nimonic 80A) była przyczyną zmniejszonej twardości. Zaobserwowano znaczny wzrost odporności na zużycie przez tarcie próbki laserowo stopowanej w porównaniu z nieobrobionym stopem Nimonic 80A. Niższy współczynnik intensywności zużycia masowego uzyskano dla próbek stopowanych laserowo (Imw=1,889 mg/(cm<sup>2</sup>·h)). Nieobrobiony stop Nimonic 80A charakteryzował się 11-krotnie mniejszą odpornością na zużycie przez tarcie ze względu na znacznie wyższy współczynnik intensywności zużycia masowego ( $I_{mw}=21,04 \text{ mg/(cm}^2 \cdot h)$ ). Obliczone wartości względnego ubytku masy próbek i przeciwpróbek również potwierdziły zwiększoną odporność na zużycie próbek laserowo stopowanych borem i niobem.

W pracy [H15] (Influence of niobium and molybdenum addition on microstructure and wear behavior of laser-borided layers produced on Nimonic 80A-alloy) laserowe stopowanie borem i wybranymi pierwiastkami metalicznymi zastosowałam do wytwarzania grubych warstw na powierzchni stopu Nimonic 80A. Do laserowej modyfikacji powierzchni zastosowano trzy rodzaje materiałów stopujących w formie pasty: z borem amorficznym, borem amorficznym i molibdenem oraz borem amorficznym i niobem. Szczegółowo zbadano mikrostrukturę, twardość i odporność na zużycie wytworzonych warstw. Laserowa modyfikacja stopu Nimonic 80A z dodatkiem boru i molibdenu lub boru i niobu spowodowała zmiany w mikrostrukturze w porównaniu z warstwą laserowo stopowaną wyłącznie borem. W każdej próbce pojawiły się borki niklu i borki chromu jako skutek obecności boru w paście stopującej, oraz niklu i chromu w obrabianym materiale. Dodatek molibdenu spowodował również powstanie borków Mo2B, Mo2B<sub>5</sub> i MoB, natomiast w przypadku próbek stopowanych laserowo borem i niobem dodatkowo zidentyfikowano borki niobu (NbB<sub>2</sub> i NbB). Obecność twardych borków w strefie przetopionej spowodowała wzrost twardości do około 1000 HV dla każdej próbki. Wytworzone warstwy charakteryzowały się zwiększoną odpornością na zużycie przez tarcie w porównaniu z nieborowanym stopem Nimonic 80A. Warstwy laserowo stopowane borem oraz borem i molibdenem wykazywały zbliżone współczynniki intensywności zużycia masowego: odpowiednio 2,382 i 2,029 mg/(cm<sup>2</sup>·h). Większą odpornością na zużycie przez tarcie charakteryzował się stop Nimonic 80A laserowo stopowany z dodatkiem boru i niobu, uzyskując stosunkowo małą wartość  $I_{mw}$  (1,234 mg/(cm<sup>2</sup>·h)). Szczegółowa analiza topografii powierzchni oraz mikroanaliza EDS ujawniły znaczne różnice w zachowaniu się badanych par ciernych podczas testu tribologicznego. Nieborowany stop Nimonic 80A charakteryzował się obecnością silnego odkształcenia plastycznego, podczas gdy w przypadku warstw stopowanych laserowo przeważał mechanizm zużycia ściernego. W przypadku próbki laserowo stopowanej borem i niobem wystąpiły również oznaki utlenienia. Analiza fazowa XRD tej próbki po teście zużycia wykazała obecność tlenków na powierzchni, stąd próbka ta charakteryzowała się najmniejszą utratą masy.

## 4.4. Podsumowanie

Powiązany tematycznie cykl artykułów "*Mikrostruktura i właściwości borowanych stopów niklu*" dotyczy szczegółowego opisu i analizy wpływu wybranych technik borowania na mikrostrukturę i właściwości warstw borowanych wytwarzanych na niklu i jego stopach. Zastosowano trzy różne metody procesu: borowanie gazowe w atmosferze N<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>-BCl<sub>3</sub>, borowanie plazmowe z pasty oraz laserowe stopowanie powierzchni borem.

Za najważniejsze osiągnięcia i elementy innowacji naukowej, istotne dla rozwoju dyscypliny naukowej inżynieria materiałowa, zawarte w powiązanym tematycznie cyklu artykułów "*Mikrostruktura i właściwości borowanych stopów niklu*" można uznać:

I. W zakresie opracowania metod borowania:

- istotny wkład w rozwój metody borowania gazowego stosowanej do wytwarzania warstw borowanych na stopach niklu, w tym współudział w zaprojektowaniu i budowie stanowiska do borowania gazowego,
- opracowanie nowej metody borowania gazowego stopów niklu polegającej na dwustopniowym procesie realizowanym w atmosferze N<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>-BCl<sub>3</sub>, obejmującym etap nasycania borem oraz etap wyżarzania dyfuzyjnego,
- przyspieszenie kinetyki wzrostu warstw borkowych na stopach niklu przez proponowane borowanie gazowe w atmosferze N<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>-BCl<sub>3</sub>,
- zastosowanie metody borowania plazmowego z pasty do wytwarzania warstw borowanych na niklu i jego stopach,
- opracowanie nowatorskiej metody laserowego stopowania borem zastosowanej po raz pierwszy do stopów niklu,
- dobór odpowiednich parametrów laserowego stopowania powierzchni borem z zastosowaniem wstępnie nałożonej pasty zawierającej bor amorficzny i polialkohol winylowy jako spoiwo,
- zaadaptowanie modelu opracowanego przez Ashby'ego i Esterlinga do obliczenia prognozowanej grubości warstw borowanych uzyskanych w wyniku laserowego stopowania powierzchni stopów niklu borem,
- uzyskanie dobrej korelacji pomiędzy modelowaną (teoretyczną) i eksperymentalną grubością warstw borowanych laserowo wytworzonych na stopach niklu.

II. W zakresie uzyskanych wyników badań:

- wykazanie wpływu stężenia chromu w stopach niklu na mikrostrukturę, grubość, skład fazowy i właściwości mechaniczne (twardość, moduł Younga) warstw borowanych,
- wykazanie zależności między składem fazowym warstw borowanych a odpornością na kruche pękanie tych warstw,
- wskazanie przyczyn zwiększonej podatności stopów Ni-Cr na korozję wżerową,
- wykazanie znaczenia obecności borków chromu dla odporności korozyjnej borowanych stopów niklu,
- szczegółowa analiza znaczenia stanu powierzchni warstw częściowo i całkowicie borowanych gazowo dla odporności korozyjnej we wrzącym kwasowym roztworze,
- wyjaśnienie zasady pracy mikroogniw korozyjnych dla częściowo i całkowicie borowanego stopu Nimonic 80A,
- wyjaśnienie różnic między odpornością korozyjną stopów niklu różniących się zawartością chromu,
- znaczny wzrost twardości i odporności na zużycie borowanych stopów niklu przy zachowaniu ich odpowiedniej odporności korozyjnej.

## 4.5. Literatura

[1] Pollock T.M., Tin S., Nickel-based superalloys for advanced turbine engines: chemistry, microstructure, and properties, Journal of Propulsion and Power 22 (2) (2006) 361–374.

[2] Sunulahpa R., Oru M., Effect of temperature on mechanical properties and type of fracture of superalloys Nimonic 80A, Metalurgija 50 (3) (2011) 155–158.

[3] Ozbek I., Akbulut H., Zeytin S., Bindal C., Ucisik A. H., The characterization of borided 99.5% purity nickel, Surface and Coatings Technology 126 (2000) 166–170.

[4] Lou D. C., Akselsen O. M., Solberg J. K., Onsoien M. I., Berget J., Dahl N., Siliconboronising of Nimonic 90 superalloy, Surface and Coatings Technology 200 (2006) 3582–3589.

[5] Petrova R. S., Suwattananont N., Samardzic V., The effect of boronizing on metallic alloys for automotive applications, Journal of Materials Engineering and Performance 17 (2008) 340–345.

[6] Lou D. C., Solberg J. K., Akselsen O, M,, Dahl N., Microstructure and property investigation of paste boronized pure nickel and Nimonic 90 superalloy, Materials Chemistry and Physics 115 (2009) 239–244.

[7] Anthymidis K. G., Zinoviadis P., Roussos D., Tispas D. N., Boriding of nickel in a fluidized bed reactor, Materials Research Bulletin 3 (2002) 515–522.

[8] Sista V., Kahvecioglu O., Kartal G., Zeng Q. Z., Kim J. H., Eryilmaz O. L., Erdemir A., Evaluation of electrochemical boriding of Inconel 600, Surface and Coatings Technology 215 (2013) 452–459.

[9] Pertek-Owsianna A., Kształtowanie struktury i właściwości warstw borków żelaza otrzymywanych w procesie borowania gazowego, Rozprawa nr 365, Wydawnictwo Politechniki Poznańskiej, 2001.

[10] Craig B. D., Anderson D. B., Handbook of Corrosion Data, ASM International, Ohio, 1995.

[11] Cramer S. D., Covino B. S., ASM Handbook. Volume 13B Corrosion: Materials, ASM International, Ohio, 2005.

[12] Shreir L.L., Jarman R.A., Burstein G.T., Corrosion. Vol I: Metal/ Environment Reactions; Butterworth Heinemann, Oxford UK, 1994.

[13] Ashby M.F., Esterling K.E., The transformation hardening of steel surfaces by laser beams – I. Hypoeutectoid steels, Acta Metallurgica 32/11 (1984) 1935-1948.

[14] Ion J.C., Esterling K.E., Ashby M.F., A second report on diagrams of microstructure and hardness for heat-affected zones in welds, Acta Metallurgica 32/11 (1984) 1949-1962.

[15] Fontana M.G., Staehle R.W. (Eds.), Advances in corrosion science and technology, Pleneum Press, New York, 1975.

# 5. Informacja o wykazywaniu się istotną aktywnością naukową realizowaną w więcej niż jednej uczelni lub instytucji naukowej, w szczególności zagranicznej.

Moja działalność naukowa związana jest ze stażami naukowymi realizowanymi w instytucjach krajowych i zagranicznych. W niektórych przypadkach udział w stażu naukowym zaowocował długotrwałą współpracą, co potwierdzają opublikowane artykuły.

12 00 2014	Kraj: Turcja			
27.09.2014	Instytucja: Afyon Kocatepe University, Faculty of Technology			
27.09.2014	Mentor: prof. dr Şükrü Taktak			
	Podczas stażu zrealizowano następujące zadania:			
	– Wybór parametrów borowania plazmowego oraz przygotowanie			
	stanowiska do borowania plazmowego.			
	- Przeprowadzenie procesów borowania plazmowego na stopach niklu			
	(Nimonic 80A, Inconel 600, Nickel 201), tytanu i stali.			
	– Wygłoszenie wykładów: "Laser alloying of non-ferrous alloys"			
	"Continuous and two-stage gas boriding in N <sub>2</sub> -H <sub>2</sub> -BCl <sub>3</sub> atmosphere".			
	Uzyskane wyniki badan zostały opublikowane w następujących artykułach			
	naukowych:			
	1. Makuch N., The Importance of Phase Composition for Corrosion			
	Resistance of Borided Layers Produced on Nickel Alloys, Materials 13(22)			
	(2020) 5131			
	<b>2. Makuch N.,</b> Kulka M., Dziarski P., Taktak S., <i>The influence of chemical</i>			
	composition of Ni-based alloys on microstructure and mechanical properties			
	of plasma paste borided layers, Surface and Coatings Technology 36/			
	(2019) 18/-202 <b>3 Makuah N</b> Kulka M Kaddam M Taktak S Ataihia V Driarski D			
	Growth kinetics and some mechanical properties of two-phase boride layers			
	produced on commercially pure titanium during plasma paste horiding. Thin			
	Solid Films 626 (2017) 25-37			
	4. Keddam M., Chegroune R., Kulka M., Makuch N., Panfil D., Siwak P.,			
	Taktak S., Characterization, Tribological and Mechanical Properties of			
	Plasma Paste Borided AISI 316 Steel, Transactions of the Indian Institute of			
	Metals 71 (2018) 79–90			
18 08 2014	Kraj: Polska			
02 09 2014	Instytucja: Politechnika Łódzka			
02.09.2014	Mentor: prof. dr hab. inż. Leszek Klimek			
	Podczas stażu zrealizowano następujące zadania:			
	- Szkolenie z technik analizy składu chemicznego i fazowego (w tym			
	metodą EDS).			
	– Zapoznanie się z techniką nanoindentacji stosowaną w badaniach			
	właściwości mechanicznych.			

01 08 2014	Kraj: Polska
14.08.2014-	Instytucja: Instytut Mechaniki Precyzyjnej
14.00.2014	Mentor: prof. dr hab. inż. Jerzy Michalski
	Podczas stażu zrealizowano następujące zadania:
	– Zapoznanie się z technologią i wyposażeniem stosowanym w procesach
	azotowania.
	<ul> <li>Realizacja procesów azotowania stali 42CrMo4.</li> </ul>
	Uzyskane wyniki badan zostały opublikowane w następujących artykułach naukowych:
	1. Panfil-Pryka D., Kulka M., Makuch N., Michalski J., Dziarski P., The
	Effect of Temperature Distribution during Laser Heat Treatment of Gas-
	Nitrided 42CrMo4 Steel on the Microstructure and Mechanical Properties,
	Coatings 10(9) (2020) 824

# 6. Informacja o osiągnięciach dydaktycznych, organizacyjnych oraz popularyzujących naukę.

Rok	Nazwa przedmiotu	Forma zajęć	Kierunek studiów
akademicki			
2020/2021	Obróbka cieplna i spawalnictwo	Wykład	Edukacja techniczno- informatyczna
2020/2021	Obróbka cieplna i spawalnictwo	Wykład Laboratorium	Zarządzanie i inżynieria produkcji
2020/2021	Podstawy nauki o materiałach	Ćwiczenia	Inżynieria materiałowa
2020/2021	Podstawy nauki o materiałach	Ćwiczenia	Inżynieria biomedyczna
2020/2021	Komputerowe wspomaganie w inżynierii materiałowej	Wykład Ćwiczenia	Inżynieria materiałowa
2020/2021	Termodynamika techniczna	Ćwiczenia	Inżynieria materiałowa
2020/2021	Optymalizacja właściwości i zastosowań stali	Wykład	Inżynieria materiałowa
2020/2021	Obróbka cieplna i spawalnictwo	Laboratorium	Mechatronika
2019/2020	Obróbka cieplna i spawalnictwo	Wykład	Edukacja techniczno- informatyczna
2019/2020	Obróbka cieplna i spawalnictwo	Wykład	Zarządzanie i inżynieria produkcji
2019/2020	Podstawy nauki o materiałach	Ćwiczenia	Inżynieria materiałowa
2019/2020	Podstawy nauki o materiałach	Ćwiczenia	Inżynieria biomedyczna
2019/2020	Komputerowe wspomaganie w inżynierii materiałowej	Wykład Ćwiczenia	Inżynieria materiałowa
2019/2020	Termodynamika techniczna	Ćwiczenia	Inżynieria materiałowa
2019/2020	Inżynieria powierzchni metali i stopów	Wykład Laboratorium	Mechanika i budowa maszvn
2019/2020	Optymalizacja właściwości i zastosowań stali	Wykład	Inżynieria materiałowa
2019/2020	Stopy odporne na korozję	Wykład Laboratorium	Inżynieria materiałowa
2018/2019	Obróbka cieplna i spawalnictwo	Wykład	Edukacja techniczno-

## 6.1. Opracowywanie programów, przygotowywanie i prowadzenie zajęć dydaktycznych.

			informatyczna
2018/2019	Obróbka cieplna i spawalnictwo	Wykład	Zarządzanie i inżynieria
			produkcji
2018/2019	Podstawy nauki o materiałach	Ćwiczenia	Inżynieria materiałowa
2018/2019	Podstawy nauki o materiałach	Ćwiczenia	Inżynieria biomedyczna
2018/2019	Komputerowe wspomaganie w	Wykład	Inżynieria materiałowa
	inżynierii materiałowej	Ćwiczenia	
2018/2019	Termodynamika techniczna	Ćwiczenia	Inżynieria materiałowa
2018/2019	Inżynieria powierzchni metali i	Wykład	Mechanika i budowa
	stopów	Laboratorium	maszyn
2018/2019	Optymalizacja właściwości i	Wykład	Inżynieria materiałowa
	zastosowań stali	Projekt	
2018/2019	Podstawy nauki o materiałach II	Laboratorium	Inżynieria materiałowa
2017/2018	Obróbka cieplna i spawalnictwo	Wykład	Edukacja techniczno-
			informatyczna
2017/2018	Obróbka cieplna i spawalnictwo	Wykład	Zarządzanie i inżynieria
			produkcji
2017/2018	Podstawy nauki o materiałach	Ćwiczenia	Inżynieria materiałowa
2017/2018	Podstawy nauki o materiałach	Ćwiczenia	Inżynieria biomedyczna
2017/2018	Komputerowe wspomaganie w	Wykład	Inżynieria materiałowa
	inżynierii materiałowej	Ćwiczenia	
2017/2018	Termodynamika techniczna	Ćwiczenia	Inżynieria materiałowa
2017/2018	Inżynieria powierzchni metali i	Wykład	Mechanika i budowa
	stopów	Laboratorium	maszyn
2016/2017	Obróbka cieplna i spawalnictwo	Wykład	Edukacja techniczno-
			informatyczna
2016/2017	Obróbka cieplna i spawalnictwo	Wykład	Zarządzanie i inżynieria
		Laboratorium	produkcji
2016/2017	Podstawy nauki o materiałach	Cwiczenia	Inżynieria materiałowa
2016/2017	Podstawy nauki o materiałach	Cwiczenia	Inżynieria biomedyczna
2016/2017	Komputerowe wspomaganie w	Wykład	Inżynieria materiałowa
	inżynierii materiałowej	Cwiczenia	
2016/2017	Termodynamika techniczna	Cwiczenia	Inżynieria materiałowa
2015/2016	Obróbka cieplna i spawalnictwo	Wykład	Edukacja techniczno-
2015/2016		XX7 1 1 1	informatyczna
2015/2016	Obrobka cieplna i spawalnictwo	Wykład	Zarządzanie i inżynieria
2015/2016			produkcji
2015/2016	Podstawy nauki o materiałach	Cwiczenia	Inzynieria materiałowa
2015/2016	Podstawy nauki o materiałach	Cwiczenia	Inzynieria biomedyczna
2015/2016	Komputerowe wspomaganie w	Wykład	Inżynieria materiałowa
2015/2016	Inzynierii materiałowej	Cwiczenia	τ
2015/2016	I ermodynamika techniczna	Cwiczenia	Inzynieria materiałowa
2014/2015	Nauka o materiałach z elementami	Laboratorium	Mechanika i budowa
2014/2015	Cnemii	T -1	maszyn
2014/2015	Nauka o materiałach z elementami	Laboratorium	Larządzanie i inzynieria
2014/2015	Chefilia cientra i merel inter	W-1-1-1	produkcji
2014/2015	Obrobka ciepina i spawalnictwo	wykład	Edukacja techniczno-
		Laboratorium	mormatyczna

2014/2015	Obróbka cieplna i spawalnictwo	Wykład	Zarządzanie i inżynieria
		Laboratorium	produkcji
2014/2015	Materiałoznawstwo	Laboratorium	Mechatronika
2013/2014	Nauka o materiałach z elementami	Laboratorium	Mechanika i budowa
	chemii		maszyn
2013/2014	Nauka o materiałach z elementami	Laboratorium	Zarządzanie i inżynieria
	chemii		produkcji
2013/2014	Obróbka cieplna i spawalnictwo	Wykład	Edukacja techniczno-
		Laboratorium	informatyczna
2013/2014	Obróbka cieplna i spawalnictwo	Wykład	Zarządzanie i inżynieria
		Laboratorium	produkcji
2013/2014	Materiałoznawstwo	Laboratorium	Mechatronika
2012/2013	Procesy i techniki produkcji:	Laboratorium	Zarządzanie i inżynieria
	Obróbka cieplna i spawalnictwo		produkcji
2012/2013	Materiałoznawstwo	Laboratorium	Fizyka techniczna
2012/2013	Nauka o materiałach z elementami	Laboratorium	Mechanika i budowa
	chemii		maszyn
2012/2013	Materiałoznawstwo	Laboratorium	Zarządzanie

## 6.2. Kierowanie laboratorium

Od 23.12.2018 nadzoruję laboratorium badań właściwości nanomechanicznych. Zakup aparatury (Nanoindenter NHT<sup>3</sup>, Anton Paar) sfinansowało Narodowe Centrum Nauki w ramach projektu "*Analiza możliwości borowania gazowego z zastosowaniem niekonwencjonalnych źródeł boru -związków organicznych*" (numer grantu UMO-2016/23 /D/ST8/02697), którego byłam kierownikiem. Jako kierownik laboratorium odpowiadam za udzielanie dostępu do laboratorium, szkolenia i nadzór użytkowników, kontrole stanu technicznego, kalibrację, opracowywanie nowatorskich rozwiązań problemów.

## 6.3. Nadzór nad studentami i promotorstwo prac dyplomowych

	······································	
Rok objęcia	Nazwisko studenta, tytuł pracy	Dyscyplina
promotorstwa		
2019	Piotr Kieruj, Wytwarzanie użytkowych części	budowa i
	maszyn ze stopu Nimonic 80A w warunkach	eksploatacja maszyn
	laserowego wspomagania toczenia	
2018	Paweł Grobelny, Ocena wybranych parametrów	budowa i
	topografii powierzchni materiałów metalowych	eksploatacja maszyn
	otrzymanych technikami przyrostowymi	

## Trzeci stopień studiów - studia doktoranckie (promotor pomocniczy)

## Drugi stopień studiów (studia magisterskie)

Rok	Tytuł pracy	Kierunek studiów
2020	1. Wpływ zawartości węgla i chromu w stalach na	Inżynieria
	mikrostrukturę, morfologię i wybrane właściwości warstw	materiałowa
	borowanych	
	2. Wpływ rozkładu temperatury i szybkości chłodzenia	
	podczas laserowej obróbki cieplnej na mikrostrukturę stali	
	C20, C45 i C90	
	3. Odporność na korozie borowanego proszkowo stopu	

	Inconel 600 w roztworach kwaśnych, zasadowych i solach	
	4. Ocena możliwości przewidywania grubości warstw	
	borowanych laserowo wykonanych na stopie Nimonic 80A	
	przy zastosowaniu różnych parametrów obróbki	
	5. Wybrane właściwości eksploatacyjne powłok nakładanych	
	na frezy do obróbki aluminium	
	6. Wpływ zawartości chromu w stopach niklu na odporność	
	korozyjną warstw borowanych plazmowo	
	7. Właściwości nanomechaniczne i odporność na kruche	
	pękanie warstwy anodowanej wykonanej na stopie al EN AW	
	5083	
2019	Wpływ stężenia chromu w stopach niklu na mikrostrukturę i	Mechanika i
	wybrane właściwości warstw borowanych	budowa maszyn
2019	Obróbka powierzchniowa duraluminium z użyciem lasera	Inżynieria
	$CO_2$	materiałowa
2018	Wpływ zawartości węgla w stali na efekty mikrostrukturalne i	Inżynieria
	twardość po przetapianiu laserowym	materiałowa
2017	1. Mikrostruktura i wybrane właściwości powłok DLC	Inżynieria
	modyfikowanych Ti i W.	materiałowa
	2. Wpływ borowania i boroaluminiowania na odporność	
	korozyjną stopu Inconel 600	
2016	1. Wpływ składu fazowego na wybrane właściwości warstw	Inżynieria
	borowanych wytwarzanych na stopach niklu	materiałowa
	2. Wpływ metody borowania na mikrostrukturę i właściwości	
	warstw wytworzonych na stopie Nimonic 80A	
2015	1. Mikrostruktura i odporność na zużycie ścierne warstw	Inżynieria
	borowanych plazmowo wytwarzanych na tytanie	materiałowa
	2. Borowanie plazmowe stopu Nimonic 80A	
	3. Odporność na kruche pękanie i mikrotwardość warstw	
	borowanych gazowo wytworzonych na stopie Nimonic 80A	
2014	1. Proces produkcyjny warstw borowanych na żelazie Armco	Zarządzanie i
	2. Aspekty organizacyjne borowania gazowego stopu Nimonic	inżynieria
	80A	produkcji
2014	Laserowe borowanie stali 316L	Inżynieria
		materiałowa

## Pierwszy stopień studiów (studia inżynierskie)

Rok	Tytuł pracy	Kierunek studiów
2021	1. Twardość, moduł Younga i rozkład naprężeń na przekroju	Inżynieria
	warstwy borowanej wytworzonej na żelazie	materiałowa
	2. Wpływ składu chemicznego odlewniczych stopów	
	aluminium na mikrostrukturę, twardość i odporność korozyjną	
	3. Właściwości ochronne i dekoracyjne galwanicznych powłok	
	niklowych oraz niklowo-chromowych	
	4. Mikrostruktura, twardość, kohezja i odporność na kruche	
	pękanie warstw azotowanych wytworzonych na stali	
	5. Porównanie struktury i właściwości stali 316L	
	wytworzonych metodą konwencjonalną oraz metodą	
	selektywnego laserowego spiekania	

2020	<ol> <li>Wpływ wielkości odcisku na właściwości nanomechaniczne warstwy borowanej wytworzonej na stopie Nimonic 80A</li> <li>Analiza możliwości zastosowania związków organicznych do borowania gazowego żelaza Armco</li> <li>Wpływ parametrów obróbki cieplnej na twardość i odporność na zużycie stali N9E</li> <li>Mikrostruktura i mikrotwardość warstwy borowanej wytworzonej na stopie Inconel 600 po wysokotemperaturowym wyżarzaniu bez atmosfery ochronnej</li> <li>Wphyw borowania Jaserowego na twardość i odporność na</li> </ol>	Inżynieria materiałowa Mechanika i
2017	<ul> <li>2. Mikrostruktura i wybrane właściwości anodowanego stopu aluminium</li> </ul>	budowa maszyn
2019	<ol> <li>Mikrostruktura i właściwości warstwy borowanej metodą kąpielową wytworzonej na tytanie</li> <li>Wpływ krzemków niklu na odporność na kruche pękanie warstw borowanych wytworzonych na stopie Nisil</li> <li>Laserowe stopowanie stopu Inconel 600 cząstkami WC</li> <li>Wpływ obciążenia na twardość i kruchość warstw borowanych wytworzonych na stopie Inconel 600</li> </ol>	Inżynieria materiałowa
2018	<ol> <li>Twardość i moduł Younga warstw borowanych wytworzonych na stali austenitycznej 316</li> <li>Właściwości powłok galwanicznych wytworzonych na brązie</li> <li>Mikrostruktura i odporność na kruche pękanie warstw borowanych wytworzonych na stali AISI D2</li> </ol>	Inżynieria materiałowa
2018	<ol> <li>Wpływ anodowania na odporność korozyjną stopu aluminium</li> <li>Wpływ parametrów obróbki laserowej na rozkład temperatury i wybrane właściwości warstw wytworzonych na stopach niklu</li> </ol>	Mechanika i budowa maszyn
2017	Mikrostruktura i wybrane właściwości mechaniczne warstw borowanych wytworzonych na stopie Nimonic 80A	Mechanika i budowa maszyn
2017	<ol> <li>Wpływ mikrostruktury warstwy borowanej gazowo wytworzonej na stopie Inconel 600 na twardość i moduł Younga</li> <li>Odporność na zużycie przez tarcie i kohezja warstw borowanych plazmowo wytworzonych na stopie Nimonic 80A</li> </ol>	Inżynieria materiałowa
2016	<ol> <li>Mikrostruktura i odporność na kruche pękanie gazowo borowanego astopu Inconel 600</li> <li>Wpływ parametrów borowania laserowego na mikrostrukturę i twardość stopu Inconel 600</li> </ol>	Inżynieria materiałowa
2015	<ol> <li>Mikrostruktura i właściwości warstwy borowanej laserowo wytworzonej na stopie Nimonic 80A</li> <li>Mikrostruktura i właściwości stopu Nimonic 80A po laserowym stopowaniu borem, molibdenem i niobem</li> </ol>	Inżynieria materiałowa

Sumarycznie liczba wypromowanych studentów: - I-go stopnia: 27 - II-go stopnia: 20 - III-go stopnia: 2

## 6.4. Osiągnięcia organizacyjne

2020-2024	Członek dziekańskiego zespołu ds. promocji i mediów społecznościowych Wydziału Inżynierii Materiałowej i Fizyki Technicznej		
1.01.2020- 30.09.2020	Członek Rady Wydziału Inżynierii Materiałowej i Fizyki Technicznej		
30.06.2020	Współorganizator (po stronie Politechniki Poznańskiej) warsztatów z możliwości badawczych optycznego profilometru Profilm 3D (Filmetrics), organizowanych przez firmę Technolutions w Instytucie Inżynierii Materiałowej.		
23.09.2016- 31.12.2019	Członek Dziekańskiej Komisji ds. Naukowych (Wydział Budowy Maszyn i Zarządzania Politechniki Poznańskiej)		
9.04.2019	Współorganizator (po stronie Politechniki Poznańskiej) warsztatów z możliwości badawczych mikroskopu sił atomowych Core AFM (Nanosurf), organizowanych przez firmę PIK-Instruments w Instytucie Inżynierii Materiałowej.		
15-16.11.2018	Współorganizator (po stronie Politechniki Poznańskiej) warsztatów <i>"Badania materiałów dla przemysłu</i> ", organizowanych przez firmy: PIK- Instruments, Technolutions, Anton Paar w Instytucie Inżynierii Materiałowej. Podczas warsztatów zaprezentowano możliwości badawcze następujących urządzeń: Tribotouch (simulator zużycia ściernego elementów w warunkach rzeczywistych), NHT <sup>2</sup> nanoindenter, MST <sup>2</sup> (scratch tester), Quasar 2,5 kN (maszyna wytrzymałościowa), Profilm3D (optyczny profilometr), Phenom (mikroskop skaningowy nastołowy).		
23.10.2018	Współorganizator (po stronie Politechniki Poznańskiej) warsztatów z możliwości badawczych cyfrowego mikroskopu VHX6000 (Keyence), organizowanych przez firmę Keyence w Instytucie Inżynierii Materiałowej.		
18-21.07.2017	Członek Komitetu Organizacyjnego XXII Seminarium Polskiego Towarzystwa Materiałoznawczego.		
24-25.09.2015	Współorganizator (po stronie Politechniki Poznańskiej) warsztatów z możliwości badawczych nanoindentera NHT <sup>2</sup> , organizowanych przez firmę Technolutions w Instytucie Inżynierii Materiałowej.		

## 6.5. Popularyzacja nauki

Promowanie nowej technologii borowania gazowego z użyciem związków organicznych podczas Forum Inteligentnego Rozwoju (26-27.11.2020). Jako kierownik projektu "*Analiza możliwości borowania gazowego z zastosowaniem niekonwencjonalnych źródeł boru -związków organicznych*" (numer grantu UMO-2016/23/D/ST8/02697) byłam nominowana do Nagrody Inteligentnego Rozwoju w kategorii Naukowiec Przyszłości.

Od 7.09.2020 pełnię funkcję pełnomocnika Dziekana ds. Promocji Wydziału Inżynierii Materiałowej i Fizyki Technicznej. Obecnie moja rola skupia się na promocji Wydziału w mediach społecznościowych, organizowaniu specjalnych internetowych form promocji np. cykl wykładów dla młodzieży.

Promocja dyscypliny inżynieria materiałowa podczas warsztatów "*Badania materiałów dla przemysłu*", organizowanych przez firmy: PIK-Instruments, Technolutions, Anton Paar w Instytucie Inżynierii Materiałowej (15-16.11.2018).

Udział w charakterze prelegenta w Festiwalu Nauki i Sztuki w Poznaniu pod patronatem Kolegium Rektorów Miasta Poznania i Wojewody, Marszałka Województwa Wielkopolskiego i Prezydenta Miasta Poznania: XV (29.03.2012) i XVII (10.04.2014).

#### 7. Pozostałe osiągnięcia

Wszystkie inne moje osiągnięcia naukowe opisane są w osobnym dokumencie: Załącznik nr. 3, "*Lista osiągnięć naukowych stanowiących istotny wkład w rozwój dyscypliny Inżynieria Materiałowa*".

Wabalia Maland-Diasha