

Ewa Dryzek

**Badania warstwy wierzchniej w aluminium
i stopach aluminium za pomocą anihilacji
pozytonów i metod komplementarnych**

(rozprawa habilitacyjna)

Kraków 2008

Streszczenie

Praca prezentuje wyniki badań warstwy wierzchniej powstałej w aluminium i jego stopach wskutek tarcia ślizgowego, ale także innych procesów modyfikujących powierzchnię. Podjęto zupełnie nową tematykę stanowiącą udaną próbę zastosowania w tym celu technik anihilacji pozytonów, które ze względu na wyjątkową czułość, pozwalają wyznaczyć profil defektów w warstwie wierzchniej. Pomiary te skorelowano z badaniami przeprowadzonymi metodami komplementarnymi stosowanymi standardowo w badaniach tribologicznych tj. pomiarem profilu mikrotwardości, obserwacjami za pomocą skaningowej mikroskopii elektronowej lub dyfrakcją promieniowania X, także w szczególnym przypadku z rozkładem naprężeń obliczonym teoretycznie.

Wykazano, że spektroskopia anihilacji pozytonów jest skutecznym narzędziem do profilowania warstwy wierzchniej powstałej w wyniku tarcia nawet w przypadku lekkich metali i ich stopów, a także kompozytów. Pozwoliła ona określić całkowity zasięg takiej warstwy, który kształtował się w zależności od badanego materiału i sposobu modyfikacji powierzchni w granicach od 50 μm do 450 μm . Informacja ta wzbogaca jest o wskazanie typu defektów, który dominuje w takiej warstwie. Zastosowanie wiązki powolnych pozytonów do badania próbek czystego aluminium poddanych tarcu ślizgowemu umożliwiło określenie koncentrację defektów typu wakancji na głębokości mniejszej niż 1 μm oraz skorelowanie jej z wielkością krystalitów, co pozwoliło wyciągnąć wnioski o procesie zdrowienia w tej warstwie. Podjęto także próby zastosowania koincydencyjnej spektroskopii poszerzenia dopplerowskiego do badań próbek stopu i kompozytu na osnowie stopu aluminium.

Ze względu na interdyscyplinarny charakter praca zawiera również przegląd podstawowych zagadnieniach z dziedziny tribologii, metodach badania warstwy wierzchniej i technikach eksperymentalnych spektroskopii anihilacji pozytonów.

Abstract

There are presented the results of the studies of the subsurface zone created in aluminium and its alloys during sliding or other surface modification treatments. The application of the positron annihilation techniques due to their high sensitivity to crystal lattice defects enabled to determine defects profiles in the subsurface zone. The positron annihilation studies were correlated with other conventional measurements applied in tribology, i.e. microhardness measurements, scanning electron microscopy, X-ray diffraction and in a special case stress distribution calculated theoretically.

It was shown that the positron annihilation spectroscopy is a useful tool for profiling of the subsurface zone created during sliding even for light metals their alloys and composites. The total range of the subsurface zone detected by the positron annihilation extends from 50 μm to 450 μm depending on the material studied and surface modification treatment. Additionally, the type of the main defects can be determined. The studies of the pure aluminium samples after dry sliding enabled to find the defect concentration of vacancy type in the depth less then 1 μm and to correlate its value with the size of crystallites. It supports the conclusion on recovery processes taking place in this layer. There was made the attempt to apply the Doppler broadening coincidence spectroscopy to the studies of aluminium alloy and composite.

In view of the interdisciplinary character the present thesis enclose also the review of the basic issues of tribology, measurement methods applied to the subsurface zone studies and positron annihilation experimental techniques.

Spis treści

1 Wprowadzenie.....	7
2 Początki badań zjawiska tarcia.....	11
3 Zjawisko tarcia	13
3.1 Tarcie ślizgowe.	14
3.1.1 Teorie tarcia suchego.....	14
3.1.2. Przemiany energii w procesie tarcia.....	17
3.1.3 Mikro- i nanotribologia – zjawisko tarcia w skali atomowej.....	18
3.2 Zużycie.....	20
3.2.1 Zużycie adhezyjne	21
3.2.2 Zużycie ściernie	22
3.2.3 Zużycie zmęczeniowe.....	23
3.3.4 Zużycie korozyjne	25
3.3 Warstwa wierzchnia powstająca w wyniku tarcia	26
3.4 Laboratoryjny pomiar tarcia i zużycia	27
3.5 Wybrane metody badania warstwy wierzchniej	28
3.5.1 Skaningowa mikroskopia elektronowa.....	28
3.5.2 Transmisyjna mikroskopia elektronowa.....	29
3.5.3 Pomiar mikrotwardości.....	31
3.5.4 Dyfrakcja promieniowania X.	36
4 Metody badawcze anihilacji pozytonów	42
4.1 Procesy, którym podlega pozyton w materii.....	42
4.1.1 Termalizacja	42
4.1.2 Dyfuzja	44
4.1.3 Funkcja falowa pozytonu	45
4.1.4 Charakterystyki anihilacyjne	46
4.1.5 Wychwytyt pozytonu.....	47
4.1.6 Model wychwytyt. Równania kinetyczne.....	48
4.1.7 Współczynnik wychwytyt	50
4.2 Techniki eksperymentalne anihilacji pozytonów stosowane w badaniach defektów.....	52
4.2.1 Spektroskopia czasu życia pozytonów	52
4.2.2 Metody pomiaru rozkładu pędu kwantów anihilacyjnych	55
4.2.3 Spektroskopia poszerzenia dopplerowskiego linii anihilacyjnej.....	56
4.2.4 Koicydencyjna spektroskopia poszerzenia dopplerowskiego linii anihilacyjnej ...	60

4.2.5 Pomiar profilu defektów z wykorzystaniem profilu implantacji pozytonów	63
4.2.6 Wiązki powolnych pozytonów	66
5. Badania warstwy wierzchniej w aluminium i jego stopach za pomocą anihilacji pozytonów i metod komplementarnych	69
5.1 Klasyfikacja stopów aluminium	69
5.2 Anihilacja pozytonów w aluminium i jego stopach.....	73
5.3 Profil defektów powstający w wyniku wciskania w powierzchnię kulistego wgłębnika i piaskowania.....	76
5.3.1 Rozkład naprężeń Hertza w materiale pod kulistym wgłębnikiem	76
5.3.3 Przygotowanie próbek i procedura pomiarowa	80
5.3.2 Czyste aluminium	82
5.3.3 Stop aluminium 6082 (AlMgSi1Mn)	87
5.4 Profil defektów powstający w wyniku tarcia suchego i ściskania	91
5.4.1 Czyste aluminium	91
5.4.2 Stopy do przeróbki plastycznej.....	97
5.4.3 Stopy odlewnicze i kompozyty.....	109
5.5 Pomiary za pomocą koincydencyjnego spektrometru poszerzenia dopplerowskiego..	120
5.6 Pomiary za pomocą wiązki powolnych pozytonów i dyfrakcji promieniowania X.	125
6. Podsumowanie	131
7. Literatura	135

1 Wprowadzenie

Pierwsza praca dotycząca zastosowania spektroskopii anihilacji pozytonów do badania defektów w warstwie wierzchniej materiału poddanego tarcia ślizgowemu została opublikowana w 1995 [1]. Dotyczyła ona głębokościowego rozkładu defektów punktowych powstających w procesie tarcia w próbkach dobrze wygrzanej miedzi. Miedź została wybrana jako przedmiot badań, gdyż jest to materiał modelowy, niewykazujący przemian fazowych dobrze przebadany różnymi metodami, w szczególności za pomocą technik spektroskopii anihilacji pozytonów. Podjęcie i rozszerzenie tej tematyki na inne materiały m.in. aluminium, pozwoliło na wykorzystanie możliwości, jakie daje ta metoda badawcza i zwrócenie uwagi również na obecność i rozkład defektów punktowych, w tym wakancji i skupisk wakancji, w warstwie wierzchniej, zwłaszcza, że czułość metody anihilacji pozytonów pozwala wykryć koncentrację wakancji na poziomie nawet 10^{-7} . Może to rzucić nowe światło na procesy tarcia i zużycia.

Wydaje się to interesujące nie tylko w kontekście badań warstwy wierzchniej w próbkach poddanych tarcia w warunkach makroskopowych, w których odkształcenie plastyczne implikuje obecność różnego rodzaju defektów. W przypadku badań zjawiska tarcia w nanoskali za pomocą mikroskopu sił atomowych przeprowadzanych w ultrawysokiej próżni, kiedy obszar styku obejmuje mniej niż 20 atomów, taki styk, uważany za całkowicie bezzużyciowy, charakteryzuje się ogromnym naprężeniem ścinającym, rzędu 10^9 N/m², niezbędnym do utrzymania ślizgania. Zjawiskiem tłumaczącym tak ogromne rozpraszanie energii może być tworzenie defektów punktowych, w tym wakancji [2].

Nowoczesne techniki anihilacji pozytonów polegające na wykorzystaniu skolimowanych monoenergetycznych wiązek powolnych pozytonów, czy mikroskopia pozytonowa, są krokiem w kierunku uzyskiwania informacji z obszarów o coraz mniejszych rozmiarach, w szczególności w pobliżu powierzchni. W naszych badaniach za pomocą wiązki powolnych pozytonów próbek złota, które zostały potarte o siebie z niewielkim obciążeniem wyznaczyliśmy koncentrację wakancji na głębokości do 350 nm, która wynosiła 2.3×10^{-5} [3]. Podobne badania wykonane dla miedzi poddanej tarcia ślizgowemu w obecności środka smarnego wykazały obecność na powierzchni badanych próbek warstwy [4], która może mieć związek z przenoszeniem materiału próbki.

Niniejsza praca prezentuje wyniki badań warstwy wierzchniej powstałej w aluminium i jego stopach wskutek tarcia ślizgowego, ale także innych procesów modyfikujących tę warstwę. Wybór stopów aluminium jako przedmiotu badań z uwzględnieniem również kompozytów na osnowie stopów aluminium, związany był z szerokimi zastosowaniami praktycznymi tych materiałów oraz z wkładem, jaki w ostatnich kilku latach spektroskopia anihilacji pozytonów wniosła w zrozumienie pierwszych etapów powszechnie stosowanego procesu technologicznego utwardzania wydzieleniowego stopów aluminium do przeróbki plastycznej [5], [6].

Ponieważ badania, których wyniki prezentowane są w pracy mają charakter interdyscyplinarny, pierwsza część rozprawy ma charakter przeglądowny. W zwarty sposób przybliży zagadnienia z zakresu tribologii dotyczące tarcia ślizgowego i zużycia w oparciu o najnowszą literaturę z tej dziedziny. Omówione są również wybrane metody badania warstwy wierzchniej, które w znacznej mierze zostały wykorzystane w tej pracy jako metody komplementarne w stosunku do spektroskopii anihilacji pozytonów w przeprowadzonych badaniach. Rozdział poświęcony samej spektroskopii anihilacji pozytonów zawiera opis procesów, którym podlega pozyton w materii ze szczególnym uwzględnieniem wychwytu pozytonów w defektach struktury krystalicznej i technik eksperymentalnych z uwzględnieniem wkładu w rozwój tych technik, jaki został dokonany w wyniku prac przeprowadzonych w Pracowni Anihilacji Pozytonów w IFJ PAN w Krakowie. Dotyczy to w szczególności aparatury do pomiaru profilu implantacji pozytonów, która umożliwia w sposób całkowicie nieniszczący pomiar profilu defektów. Zagadnienia związane z technikami eksperymentalnymi spektroskopii anihilacji pozytonów zostały potraktowane na tyle szczegółowo, aby czytelnik niemający na co dzień do czynienia z tą tematyką mógł uzyskać podstawowe informacje na ten temat. Wszystkie prezentowane przykładowe widma zostały zmierzone w Pracowni Anihilacji Pozytonów w IFJ PAN w Krakowie lub w laboratoriach, z którymi prowadzona jest współpraca. Część z nich np. widmo energetyczne pozytonów emitowanych z powierzchni moderatora wolframowego lub profil implantacji pozytonów uzyskanych ze źródła ^{48}V otrzymanego w cyklotronie AIC-144 nie były dotychczas publikowane, a mogą stanowić punkt wyjścia do dalszych badań.

Główna część pracy odzwierciedla starania autorki, aby zaprezentować w sposób jak najbardziej pełny możliwości, jakie stwarza spektroskopia anihilacji pozytonów w badaniach materiałów, w tym przypadku metali i stopów z wykorzystaniem wszystkich dostępnych obecnie technik anihilacji pozytonów. Praca prezentuje wyniki pomiarów przeprowadzonych za pomocą tzw. metod konwencjonalnych, czyli spektroskopii czasu życia pozytonów

i spektroskopii poszerzenia dopplerowskiego. Wykorzystano również wiązkę powolnych pozytonów i koincydencyjną spektroskopię poszerzenia dopplerowskiego. Pozwoliło to przeprowadzić badania warstwy wierzchniej w całym zakresie głębokości, która w przypadku czystego aluminium poddanego tarcia może sięgać nawet kilkuset mikrometrów, jak również zbadać warstwę przypowierzchniową do głębokości kilku mikrometrów. Starano się znaleźć związek między obrazem warstwy wierzchniej otrzymanym za pomocą spektroskopii anihilacji pozytonów a innymi jej własnościami oraz zużyciem.

Szczegółowe cele pracy:

- Sprawdzenie, czy zmiany charakterystyk anihilacyjnych w aluminium i stopach tego metalu mogą służyć do określenia rodzaju i/lub zmian koncentracji defektów w warstwie wierzchniej powstałych w procesie tarcia lub w wyniku innych modyfikacji powierzchni próbek.
- Przeprowadzenie pomiarów anihilacji pozytonów w warstwie wierzchniej nie tylko dla układu modelowego, jakim jest pozbawione defektów, wygrzane aluminium wysokiej czystości, lecz przede wszystkim dla technicznych stopów tego metalu, które mają zastosowania praktyczne, a ich skomplikowana mikrostruktura związana zarówno ze składem chemicznym jak i procesem utwardzania wydzieleniowego może być przeszkodą w interpretacji otrzymanych wyników
- Porównanie zależności odzwierciedlających profile defektów otrzymanych w warstwie wierzchniej dla próbek poddanych tarcia, ścisaniu, piaskowaniu lub wciskaniu kulistego wgłębnika.
- Powiązanie otrzymanych zależności czasów życia pozytonów lub wartości parametru S z innymi wielkościami charakteryzującymi warstwę wierzchnią standardowo stosowanymi w tego typu badaniach, takimi jak mikrotwardość, wartość odkształcenia przy ścinaniu poniżej powierzchni lub wielkość krystalitów otrzymana z pomiarów za pomocą dyfrakcji promieniowania X, porównanie z obrazami przekrojów poprzecznych warstwy wierzchniej otrzymanymi za pomocą skaningowej mikroskopii elektronowej SEM lub wartościami naprężeń otrzymanymi w wyniku obliczeń teoretycznych.
- Zastosowanie bardziej zaawansowanych technik pomiarowych takich jak koincydencyjna spektroskopia poszerzenia dopplerowskiego do badań próbek stopów i kompozytów na osnowie stopów aluminium poddanych tarcia i sprawdzenie, czy

otrzymane wyniki pozwalają uzyskać bardziej szczegółowe informacje o otoczeniu chemicznym miejsc, w których anihilują pozytony.

- Przeprowadzenie badań najbardziej zewnętrznej warstwy (o do głębokości kilku mikrometrów) próbek aluminium poddanych tarcia za pomocą wiązki powolnych pozytonów i sprawdzenie, jakie informacje można uzyskać z tego typu badań w odniesieniu do tego metalu.

2 Początki badań zjawiska tarcia

Tarcie potocznie rozumiane jest jako siła przeciwdziałająca ruchowi, w szczególności, dotyczy to ślizgania względem siebie powierzchni dwóch ciał stykających się ze sobą. Towarzystwo człowiekowi od zarania dziejów, jest obecne zarówno w mikro jak i makroświecie. Jest niezmiernie istotne, ponieważ związane jest z mechanizmem rozpraszania energii. Ma ogromne znaczenie w gospodarce, która opiera się na wykorzystaniu maszyn i urządzeń, gdzie zachodzi ruch i współdziałanie różnych elementów. Pomimo swojego znaczenia, po kilku wiekach badań, ciągle brak jest kompletnego fizycznego wyjaśnienia tego zjawiska, w którym podstawowe są dwa zagadnienia: sama natura siły tarcia i mechanizm rozpraszania energii.

Pierwsze obserwacje dotyczące siły tarcia zostały poczynione przez Leonarda da Vinci. Nie uchodzi on jednak za ojca nauki o tarcu, ponieważ nie opublikował wyników swoich badań i pozostały one nieznanne aż do XX w. Reguły te zostały ponownie odkryte i opublikowane 150 lat po śmierci Leonarda da Vinci przez Guillaume Amontonsa [7].

Zjawisko tarcia podlega zatem następującym prawom:

1. Siła tarcia jest wprost proporcjonalna do obciążenia, czyli siły normalnej (pierwsze prawo Amontonsa, sformułowane także przez Leonarda da Vinci, $F = \mu N$, gdzie μ określa współczynnik, który jest stały dla danej pary materiałów w szerokim zakresie wartości siły normalnej N , a który został nazwany współczynnikiem tarcia).
2. Siła tarcia nie zależy od nominalnej powierzchni styku (drugie prawo Amontonsa, sformułowane także przez Leonarda da Vinci).
3. Siła tarcia kinetycznego nie zależy od prędkości (prawo Coulomba).
4. Siła tarcia kinetycznego jest mniejsza niż siła tarcia statycznego.

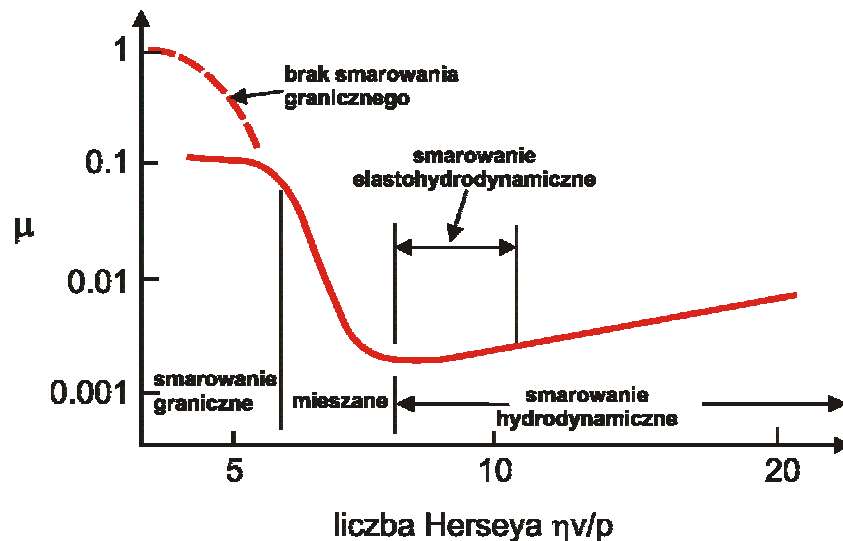
Podjęto wiele wysiłków zmierzających do wyjaśnienia tych praw na poziomie bardziej fundamentalnym. Badania rzeczywistych powierzchni sugerują, że powierzchnia styku między indywidualnymi mikronierównościami ma średnicę kilku mikrometrów, zatem miliony atomów oddziałują ślizgając się względem siebie. Oczywiście istotne jest, jak zachowują się indywidualne atomy i do tego celu zastosowanie mikroskopu sił atomowych jest niezastąpione, ale równie istotne jest poznanie makroskopowej natury zjawiska tarcia, a zrealizowanie tego celu poprzez scharakteryzowanie, jak miliony punktów styku ewoluują

jako mikroskopowe chropowatości ślizgających się powierzchni wydaje się niezmiernie trudne.

3 Zjawisko tarcia

Tarcie jest zjawiskiem bardzo rozpowszechnionym w przyrodzie i niezwykle istotnym z technicznego punktu widzenia. Jak wiele zjawisk ma nie tylko ogólnie znany aspekt negatywny związany z oporami ruchu podczas ślizgania lub toczenia, którym próbuje się przeciwdziałać smarując współpracujące elementy, ale również jest wykorzystywane np. w układach hamulcowych.

W związku z ogromną różnorodnością istnieje szereg klasyfikacji tego zjawiska. Ze względu na stan ruchu tarcie dzieli się na statyczne, gdy przemieszczenie się ciał względem siebie polega jedynie na występowaniu częściowo odwracalnych przemieszczeń w obszarze zetknięcia (mikroślizg) w przeciwieństwie do tarcia kinetycznego, dla którego obserwowany jest poślizg w skali makroskopowej. Ze względu na rodzaj ruchu wyróżnia się tarcie ślizgowe i toczone. Występowanie oporu w przypadku względnego przemieszczania się dwóch lub więcej ciał jest określane jako tarcie zewnętrzne. Jeżeli mamy do czynienia z oporami ruchu elementów tego samego ciała, któremu towarzyszy wydzielanie ciepła, jest to tarcie wewnętrzne lub lepkość w przypadku płynów.



Rys. 1 Zależność współczynnika tarcia μ od bezwymiarowej wielkości $\eta\nu/p$ zwanej liczbą Herseya (η współczynnik lepkości smaru wyrażony w [Pa·s], ν ilość obrotów na sekundę, p ciśnienie wyrażone w [Pa]) dla smarowanych łożysk ślizgowych [8].

Tarcie zewnętrzne suche zachodzi, gdy powierzchnie przemieszczających się ciał stałych stykają się bezpośrednio. Tarcie płynne występuje przy całkowitym przedzieleniu powierzchni trących się ciał stałych warstwą środka smarnego. Tarcie graniczne jest

przypadkiem tarcia zewnętrznego zachodzącego pomiędzy warstewkami środka smarnego zaadsorbowanymi na powierzchniach ciał stałych. Warstewki te charakteryzują się własnościami odmiennymi niż własności środków smarnych w całej objętości. Jeżeli warstwa środka smarnego nie rozdziela całkowicie trących się powierzchni oprócz tarcia płynnego w miejscach styku powierzchni, w których dochodzi do przerwania zaadsorbowanej warstewki środka smarnego, występuje tarcie suche, na innych mikropowierzchniach styku może występować tarcie graniczne. Występowanie równocześnie różnych rodzajów tarcia określa się jako tarcie mieszane.

Zachowanie współczynnika tarcia w przypadku smarowania obserwowane w praktyce ilustruje tzw. krzywa Stribeck [8] (Rys. 1).

3.1 Tarcie ślizgowe.

3.1.1 Teorie tarcia suchego.

Pomimo różnorodnych prób opisu zjawiska tarcia, żadna z istniejących teorii nie jest na tyle ogólna, aby opisać każdy proces tarcia. Mogą być one stosowane przy określonych warunkach tarcia: małych lub dużych obciążeniach i prędkościach, określonych rodzajach materiałów implikujących rodzaj styku: plastyczny lub sprężysty i określonej chropowatości powierzchni.

Umownie istniejące teorie tarcia suchego można podzielić na cztery grupy wg [9]:

- teorie mechaniczne,
- teorie molekularne,
- teorie molekularno-mechaniczne,
- teorie energetyczne.

Wczesne próby opisu tarcia pochodzące z XVIII i XIX w. istotę tego zjawiska przypisywały chropowatości i szepianiu mikronierówności powierzchni ciał ślizgających się względem siebie. Takie określenie źródeł oporu ruchu umiejscawiają te modele w pierwszej grupie teorii mechanicznych. Do tej grupy zalicza się również powstałą znacznie później, bo w połowie XX w., adhezyjną teorię tarcia Bowdena i Tabora [10], pomimo, że rozpatrywane w niej opory tarcia wywołane są oddziaływaniem molekularnym powierzchni. Podstawową ideą tej teorii jest założenie, że rzeczywisty mikroskopowy obszar styku jest znacznie mniejszy (czynniki rzędu 10^{-4}) niż nominalna powierzchnia styku między dwiema powierzchniami. Teoria ta przypisuje tarcie tworzeniu, ścinaniu i rozrywaniu styków adhezyjnych między mikronierównościami pary powierzchni w połączeniu tarciovym

włączając w to deformację plastyczną zachodzącą w wyniku bruzdowania jednej powierzchni przez mikronierówności drugiej. Jeżeli pole rzeczywistej powierzchni styku, A , średnio pozostaje stałe a wszystkie połączenia tarciove mają taka samą wytrzymałość na ścinanie, s , siła tarcia może być opisana wg Bowdena i Tabora następującym wzorem:

Equation Chapter (Next) Section 3

$$F = As + F_b, \quad (3.1)$$

gdzie F_b jest składową siły tarcia spowodowaną bruzdowaniem na ogół przyjmującą wartości znacznie mniejsze niż pierwszy człon w równaniu (3.1). Zakładając, że obciążenie (siła normalna) N jest przenoszone przez wszystkie połączenia tarciove, średni nacisk w obszarze połączenia wynosi $p = N/A$. Zaniedbując F_b we wzorze (3.1) wartość współczynnika tarcia jest zatem w przybliżeniu określona następująco:

$$\mu = \frac{F}{N} = \frac{As}{Ap} = \frac{s}{p}, \quad (3.2)$$

Jeżeli nacisk w styku, p , nie zależy od obciążenia, N , to spełnione jest pierwsze prawo Amontonsa. Zatem żeby ustalić zakres stosowania teorii Bowdena i Tabora należałoby zbadać, czy rzeczywiście nacisk w całym obszarze styku nie zależy od obciążenia. Eksperymentalne zbadanie tego zagadnienia jest trudne i ograniczone przez szereg czynników. Natomiast opierając się na różnych modelach bazujących na mechanice styku [11] można oszacować, że dla styku między dwiema kulami w przypadku idealnego odkształcenia sprężystego: $A \sim N^n$, $n = 2/3$, a w przypadku idealnego odkształcenia plastycznego: $A \sim N^n$, $n = 1$. Eksperymentalne badania styku dwóch kul wykazały, że zależność $A \sim N^n$ można przyjąć za ogólną, a n dla pewnego rodzaju materiałów takich jak guma, drewno, plastik, jest bliższe $2/3$, a dla materiałów kruchych jak szkło, diament sól kamienna jest bliskie jedności [2].

Rzeczywiste powierzchnie nie są jednak zbudowane z jednorodnych chropowatości o takich samych promieniach i wysokościach. Zarówno wysokości jak i promienie chropowatości powierzchni wykazują rozrzut statystyczny. Pierwsza statystyczna teoria styku szorstkich powierzchni została zaprezentowana przez Greenwooda i Williamsona [12] w 1966 roku. Nawet w przypadku odkształcenia sprężystego stykających się chropowatości powierzchni (dla pojedynczego styku $A \sim N^{2/3}$) dla rozkładu pojawia się zależność liniowa. Wynika to z faktu, że przy wzroście obciążenia, wzrasta nie tylko rozmiar pojedynczego obszaru styku, ale także liczba stykających się chropowatości. Średnie pole powierzchni styku pozostaje w ten sposób stałe tak jak i nacisk. Dokładna liniowa relacja ($n = 1$) została

otrzymana dla rozkładu wykładniczego wysokości chropowatości, przybliżona dla rozkładu Gaussa. Model ten można rozszerzyć na geometrię fraktalną powierzchni otrzymując podobny wynik.

Wychodząc z liniowej relacji między powierzchnią styku i obciążeniem można powiązać wartość współczynnika tarcia (3.2) z własnościami materiałów. Dla metali przy odkształceniu całkowicie plastycznym $p \approx 3Y$, $s \approx Y/2$, gdzie Y jest wytrzymałością plastyczną bardziej miękkiego metalu, wartości współczynnika tarcia nie powinny przekraczać 0.2. Jednak dla wielu metali, także plastycznych, obserwuje się wyższe wartości. Tabor próbował tę rozbieżność wytłumaczyć dodając mechanizm bruzdowania, gdyż zwykle wysokie zużycie i bruzdowanie towarzyszy wysokim współczynnikom tarcia. Nie jest to jednak regułą.

Teoria tłumacząca z pierwszych zasad przyczyny tarcia, któremu nie towarzyszy zużycie, została podana przez Tomlinsona [13]. Teorię tę można zaliczyć do teorii molekularnych. Źródłem tarcia są według niej są fonony i drgania sieci krystalicznej, które powstają w wyniku oddziaływania cząsteczek znajdujących się na wysuniętych nierównościach dwóch przesuwających się względem siebie powierzchni. Ciągła zmiana par oddziałujących cząsteczek prowadzi do rozproszenia energii. Teorie molekularne mogą służyć do opisu tarcia bardzo gładkich powierzchni lub elastycznych materiałów np. polimerów, nie opisują natomiast wszystkich zjawisk zachodzących podczas tarcia powierzchni chropowatych np. metali.

Przykładem teorii molekularno-mechanicznej jest adhezyjno-odkształceniowa teoria tarcia Kragielskiego. Uwzględnia ona zarówno opory wywołane oddziaływaniem molekularnym jak i mechaniczne zaczepianie nierówności powierzchni trących i ich wzajemne wgłębianie się. Teoria ta stwarza możliwości prognozowania wartości oporów tarcia. Ma jednak pewne ograniczenia. Wymaga przyjęcia określonego modelu chropowatości powierzchni i dotyczy głównie tarcia statycznego, ponieważ zmiana stanu warstwy wierzchniej podczas ruchu ciał może zmienić wartości współczynnika tarcia.

Rozważania procesów energetycznych zachodzących podczas tarcia stanowiły punkt wyjścia do sformułowania energetycznych teorii tarcia. Według jednej z tych teorii sformułowanej przez Kosteckiego [14] istnieje bilans energetyczny procesów tarcia zewnętrznego, w którym praca sił tarcia jest sumą wydzielonego ciepła i przyrostu energii węzła tarcia, a siła tarcia jest sumą sił składowych powodujących zachodzenie procesów mechanicznych, fizycznych i chemicznych w danych warunkach styku ślizgowego.

3.1.2. Przemiany energii w procesie tarcia

Proces strat energetycznych podczas tarcia został podzielony na następujące etapy [20]:

1. Wykonanie pracy w obrębie styku tarciovego – tworzenie nowej powierzchni styku.
2. Przemiany energii mechanicznej w pracę wydatkowaną na:
 - odkształcenie sprężyste,
 - odkształcenie plastyczne,
 - adhezję.
3. Rozpraszanie energii:
 - a) kumulacja
 - generowanie dyslokacji i innych defektów,
 - kumulowanie energii odkształcenia,
 - b) emisja
 - emisja fal akustycznych,
 - fotoemisja (triboluminescencja),
 - emisja elektronów,
 - c) przemiana w ciepło.

Mechanizm rozpraszania energii w konkretnych przypadkach tarcia może być różny, chociaż końcowym efektem jest wzrost energii wewnętrznej lub ciepła, który powoduje wzrost temperatury ciał. Niektórzy badacze sądzą, że procesy przemiany energii zachodzą w obszarze realnego styku pomiędzy dwoma ciałami będącymi we względnym ruchu poprzez oddziaływania w skali atomowej w obrębie kilku najbardziej zewnętrznych warstw atomowych [18]. Inni uważają, że rozpraszanie energii w dużej części zachodzi poprzez procesy odkształcenia plastycznego w obszarach makroskopowych poniżej styku [19].

Odształcenie plastyczne i ścinanie powoduje powstanie w materiale struktury dyslokacji, których gęstość jest tym większa im większa jest wartość siły normalnej. Chociaż odkształcenie plastyczne jest związane z generowaniem defektów sieci krystalicznej, jednakże na skutek wzrostu temperatury defekty w warstwie wierzchniej mogą ulegać wygrzewaniu, tzw. wygrzewanie poślizgowe.

Emisja energii podczas tarcia związana jest z faktem, że po odciążeniu styku obszary odkształcone plastycznie odprężając się generują drgania sieci krystalicznej. Najczęściej spotykanym przejawem tego zjawiska jest emisja dźwięku. Prawie we wszystkich procesach tarcia ślizgowego część energii mechanicznej jest rozpraszana przez drgania, emitowany

dźwięk jest często uciążliwy dla otoczenia. Istotną rolę odgrywają tu tzw. procesy *stick-slip*. Przy teoretycznie stałej prędkości ruchu, dla małych wartości prędkości, rzeczywista prędkość zmienia się w sposób skokowy. Proces ruchu systemu składa się z dwóch etapów: względnego spoczynku i skoku po pokonaniu siły tarcia spoczynkowego. Podstawowym warunkiem wystąpienia procesu *stick-slip* jest duża różnica wartości współczynników tarcia kinetycznego i spoczynkowego.

Interesującym zjawiskiem jest triboluminescencja. Niektóre materiały, np. minerały: fluoryt (CaF_2), sfaleryt (ZnS), a także cukry (w tym sacharoza) emitują światło przy zarysowaniu, kruszeniu lub tarcia. Wydaje się, że warunkiem występowania triboluminescencji jest brak symetrii (asymetryczne wiązania chemiczne lub obecność domieszek) i słabe przewodnictwo elektryczne kryształu.

W badaniach tribologicznych metali zaobserwowano również emisję elektronów. W przypadku izolatorów i półprzewodników mogą być emitowane nie tylko elektrony, ale także jony dodatnie i ujemne. Intensywność triboemisji elektronów i jonów zmniejsza się przechodząc od izolatorów przez półprzewodniki do metali [21]. W metalach emisja elektronów jest wynikiem oddziaływania świeżo startej powierzchni i otaczających molekuł gazu. Elektrony są emitowane podczas tworzenia się tlenków lub azotków. Mogą one odgrywać istotną rolę w reakcjach tribochemicznych w przypadku tarcia granicznego [22]. W izolatorach i przewodnikach energia emitowanych elektronów jest wystarczająco wysoka do powstania lawiny prowadzącej do tworzenia mikroplazmy.

Jednakże głównym sposobem rozpraszania energii jest jej przemiana w ciepło. Powoduje to wzrost temperatury ciał trących, szczególnie w obszarach mikrostryków, gdzie jest on najwyższy, ale krótkotrwały. Temperatury lokalne w mikrostryku (tzw. temperatury błysku) mogą przekraczać nawet 1000°C . Te temperatury mogą mieć krytyczny wpływ na charakterystyki tarcia i zużycia powierzchni z powodu zmian właściwości mechanicznych, chemicznych i cieplnych powierzchni trących.

3.1.3 Mikro- i nanotribologia – zjawisko tarcia w skali atomowej

Nawet w tak skrótowej prezentacji zagadnień związanych z tarciami nie może zabraknąć informacji o bardzo prężnie rozwijających się dziedzinach tej nauki, jakimi są mikro, a w szczególności nanotribologia. Badają one procesy tarcia i zużycia na poziomie mikroskopowym i atomowym, podczas, gdy klasyczna tribologia i reologia zajmują się ciałami o dużych objętościach traktowanymi jako ośrodki ciągłe. Rozwój badań na poziomie atomowym nastąpił dzięki postępom w dziedzinie fizyki powierzchni, które datują się od lat

siedemdziesiątych XX w., kiedy to udoskonalenie techniki próżniowej umożliwiło otrzymywanie dobrze zdefiniowanych powierzchni krystalicznych. W kolejnych latach techniki eksperymentalne takie jak mikrowaga kwarcowa (QCM – Quartz Crystal Microbalance), aparatura do pomiaru sił powierzchniowych (SFA – Surface Forces Apparatus), czy wynaleziony w 1986 roku mikroskop sił atomowych (AFM – Atomic Force Microscope) zostały zastosowane do badań zjawisk tribologicznych. Przyrządy te umożliwiły rejestrację tarcia w znacznie prostszej geometrii np. pojedynczego ostrza stykającego się z powierzchnią, lub badania reologiczne warstw cieczy molekularnej grubości pomiędzy dwiema gładkimi powierzchniami. Równie istotny był rozwój symulacji komputerowych modelujących procesy tribologiczne na poziomie atomowym.

Badania za pomocą mikroskopu sił atomowych wskazują, że siła tarcia wykazuje silnie nieliniowe zachowanie w funkcji wartości siły normalnej. Płynące z tego faktu wnioski można podsumować następująco [15]:

- Obserwowana siła tarcia jest proporcjonalna do pola powierzchni styku, co stoi w sprzeczności z drugim prawem Amontonsa. W przypadku styku Hertza (omówionego w Rozdz. 5.3.1) prowadzi to do proporcjonalności $F : N^{2/3}$.
- Napężenie ścinające zdefiniowane jako stosunek siły tarcia do pola powierzchni styku, F/A , zależy jedynie od rodzaju materiału i warunków środowiska, np. temperatury, wilgotności, nie zależy od nacisku, $p = N/A$, w styku. Stwierdzenie to stoi w sprzeczności z pierwszym prawem Amontonsa.

Z punktu widzenia pomiarów dotyczących punktowego styku, bezużyteczne jest definiowanie współczynnika tarcia, ponieważ zależy on od specyficznej geometrii styku. Zamiast niego np. dla styku Hertza o rozmiarze nanometrowym wprowadza się tzw. efektywny współczynnik tarcia, który zależy od właściwości ostrza i próbki. Jednak przechodząc od pojedynczego styku do sytuacji makroskopowej otrzymuje się liniową zależność siły tarcia od obciążenia jak było to wspomniane w Rozdz. 3.1.1.

Inne z wymienionych urządzeń, należących do arsenału środków nanotribologii – mikrowaga kwarcowa pracuje skali czasowej pozwalającej zarejestrować fonony, których czas życia nie przekracza kilku dziesiątych nanosekundy. Po raz pierwszy dowód doświadczalny istnienia fononowego mechanizmu tarcia w skali atomowej został przedstawiony w 1991 roku [16]. Za pomocą mikrowagi kwarcowej przeprowadzono badania tarcia monowarstw kryptonu przesuujących się po Au(111). Analiza otrzymanych wyników musiała być jednak poparta dodatkowo symulacjami dynamiki molekularnej [17]. Nie

uwzględniała ona wkładu mechanizmu elektronowego do siły tarcia, który bierze pod uwagę opór, jaki odczuwają elektrony przewodnictwa w przewodniku, a którego źródłem są siły wywierane przez ślizgającą się przeciwpowierzchnię. Badania tarcia warstwy atomów azotu ślizgającej się po powierzchni ołowiu w stanie normalnym i nadprzewodzącym wskazują, że udział elektronowy w sile tarcia jest istotny dla pierwszej zaadsorbowanej warstwy atomów na przewodzącym podłożu metalicznym.

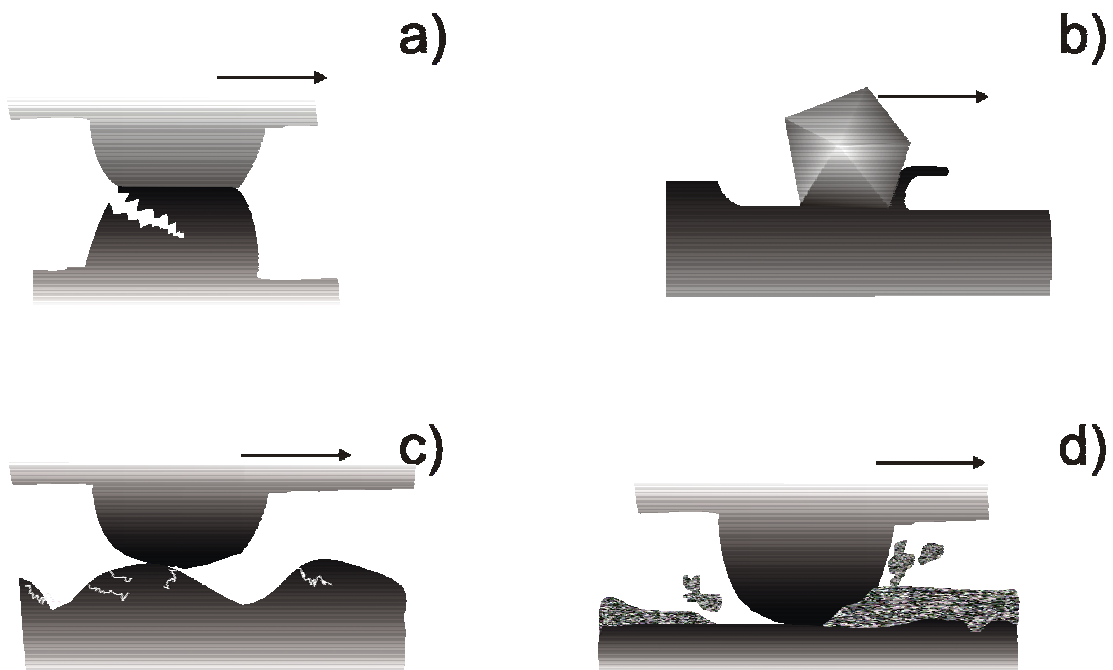
3.2 Zużycie.

Zużycie definiuje się jako proces zmian w warstwie wierzchniej charakteryzujących się ubytkiem masy lub trwałym odkształceniem powierzchni. Na zużywanie tribologiczne składają się procesy mechaniczne, fizyczne i chemiczne. Zużycie towarzyszy zawsze tarcia suchemu oraz granicznemu, w pewnych warunkach może wystąpić przy tarcia płynnym. Przykładem zużycia nietribologicznego może być korozja lub kawitacja.

Wśród mechanizmów zużycia powierzchni w połączeniu tarciovym wyróżnia się:

- zużycie adhezyjne,
- zużycie ściernie,
- zużycie zmęczeniowe,
- zużycie korozyjne.

Wymienione mechanizmy zostały schematycznie przedstawione na Rys. 2.



Rys. 2 Szkice czterech rodzajów zużycia: a) zużycie adhezyjne, b) zużycie ściernie, c) zużycie zmęczeniowe, d) zużycie korozyjne. Strzałki pokazują kierunek ruchu jednego z trących ciał [25].

3.2.1 Zużycie adhezyjne

Zużycie adhezyjne zachodzi w warunkach styku plastycznego. Silne oddziaływanie między przylegającymi powierzchniami ma miejsce zwłaszcza w przypadku podobnych materiałów. Pęknięcie materiału jest rezultatem silnej adhezji, a wynikające z tego zużycie nazwane zostało zużyciem adhezyjnym, Rys. 2 a).

Jedną z najwcześniejszych teorii zużycia opracował Archard [23], który zdefiniował objętość zużytego materiału jako funkcję prędkości ślizgania, nacisku w miejscu złącza adhezyjnego między mikronierównościami ślizgających się powierzchni i wytrzymałości plastycznej bardziej miękkiego materiału. Teoria ta rozważa wyidealizowane warunki ślizgania a wpływ mikrostruktury materiału na zużycie uwzględniony jest jedynie poprzez zależność od wytrzymałości plastycznej. Bazuje ona na mechanizmie szepiania adhezyjnego mikronierówności na powierzchni ciał ślizgających się a proces zużycia związany jest z utratą spójności odkształconego materiału. Przy założeniu, że rzeczywisty styk między dwoma ciałami następuje w n punktach o jednakowych rozmiarach oraz że każdy nowy mikrotyk jest tworzony po zerwaniu poprzedniego, całkowita liczba punktów styku jest stała. Jeżeli usuwane z powierzchni cząstki mają półkulisty kształt o promieniu a takim jak promień pola powierzchni mikrotyku zachodzącego na poszczególnych mikronierównościach, przy przesunięciu na odległość $2a$ następuje oderwanie półkuli o objętości $\frac{2\pi a^3}{3}$. Objętość zużycia przy przesunięciu na odległość L jest dana przez zależność:

$$V = n \cdot \frac{2}{3} \pi a^3 \cdot \frac{L}{2a}. \quad (3.3)$$

Nacisk dla styku z odkształceniem plastycznym jest równy w przybliżeniu twardości używanego materiału H . Całkowite pole powierzchni mikrotyków można wyrazić przez:

$$\pi n a^2 = \frac{N}{H}, \quad (3.4)$$

gdzie N jest obciążeniem (siłą normalną). Zatem objętość zużycia jest określona przez zależność:

$$V = \frac{1}{3} \frac{NL}{H}. \quad (3.5)$$

Zakładając, że średnie rozmiary obszarów styku i produkowanych cząstek są stałe, szybkość zużycia jest proporcjonalna do zastosowanego obciążenia oraz nie zależy od nominalnego pola powierzchni styku ślizgowego. Natomiast zwiększenie odporności na zużycie można osiągnąć przez wzrost wytrzymałości plastycznej. Zarówno ten wniosek jak i proporcjonalność między zużyciem i obciążeniem nie zawsze są spełnione w rzeczywistości. W praktyce rozmiar cząstek zużycia nie zawsze odpowiada w prosty sposób polu powierzchni

mikrostyku. Zużyciu ulega nie tylko bardziej miękki materiał, cząstki mogą się odrywać od powierzchni obu materiałów, a także prawdopodobieństwo powstania cząstek zużycia dla poszczególnych mikrostyków nie musi być równe. Aby to uwzględnić zmodyfikowano wzór (3.5) wprowadzając współczynnik zużycia adhezyjnego K_{ad} :

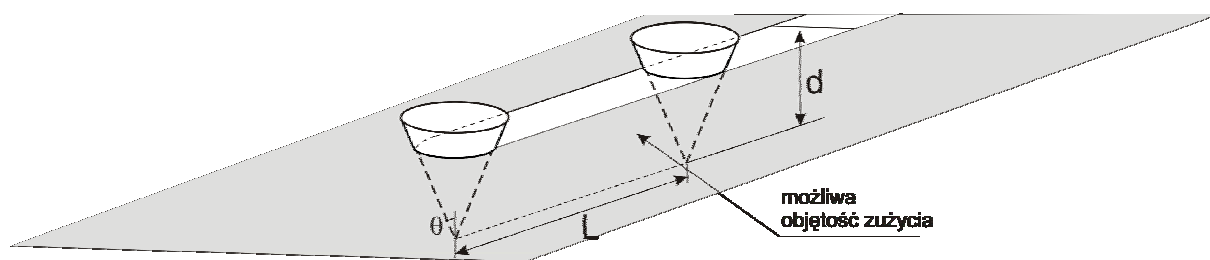
$$V = K_{ad} \frac{NL}{H}. \quad (3.6)$$

Archard stwierdził, że w zależności od warunków tarcia ślizgowego współczynnik zużycia zwykle mieści się w zakresie $10^{-2} - 10^{-7}$ [24]. Oznacza to, że tylko jedno na dziesięć do stu tysięcy złącz adhezyjnych produkuje cząstkę zużycia jako wynik zmęczenia materiału. Innymi słowy, pojedyncza mikronierówność musi być poddana naprężeniu $1/K_{ad}$ razy zanim powstanie cząstka zużycia w wyniku zmęczenia materiału.

3.2.2 Zużycie ściernie

W przypadku plastycznego styku między materiałami o dużej różnicy twardości należy oczekiwać, że mikronierówności ciała twardszego będą ścierały poprzez bruzdowanie lub mikroskrawanie powierzchnię ciała bardziej twardego, Rys. 2 b). Chociaż bruzdowanie nie powoduje bezpośrednio przenoszenia masy, może powodować umocnienie bruzdowanej powierzchni i w konsekwencji powstawanie cząstek zużycia w wyniku przekroczenia lokalnie wytrzymałości na pękanie. Nawet w przypadku styku gładkich powierzchni tego samego plastycznego materiału można znaleźć na nich równoległe rowki, co oznacza, że twarde chropowatości powstają na współpracujących powierzchniach w wyniku umocnienia, przejść fazowych i tworzenia się produktów zużycia. Twarde zanieczyszczenia lub produkty zużycia współpracujących materiałów przedostające się do środków smarnych albo pomiędzy powierzchnie trące również mogą powodować zużycie ściernie. Zużycie ściernie jest zatem najpowszechniejszym rodzajem zużycia. Podobnie jak w przypadku zużycia adhezyjnego mikrostruktura materiału ma istotny wpływ na zużycie ściernie jak również i pozostałe rodzaje zużycia.

W przypadku zużycia ściernego materiałów plastycznych można zastosować prosty model, w którym twarda nierówność w kształcie stożka o kącie tworzącym θ wgłębia się w plastyczną przeciwpowierzchnię na głębokość d (Rys. 3).



Rys. 3 Model zużycia ściernego przy mikroskrawaniu przez ostrą chropowatość w kształcie stożka zagłębiającą się w plastyczną powierzchnię [25].

Opierając się na tym założeniu można oszacować objętość materiału usuniętą z rowka jako cząstka zużycia przy ślizganiu się na drodze L :

$$V = d^2 \operatorname{tg} \theta \cdot L. \quad (3.7)$$

Zakładając, że przypadku styku plastycznego naprężenie normalne może być przybliżone przez wartość twardości H materiału, który ulega zużyciu, przyjmując rzeczywiste pole powierzchni styku $\pi (d \operatorname{tg} \theta)^2 / 2$ otrzymujemy:

$$\frac{1}{2} \pi (d \operatorname{tg} \theta)^2 = \frac{N}{H}, \quad (3.8)$$

gdzie N jest siłą normalną. Zatem objętość zużycia przy przesunięciu na odległość L jest opisana wzorem:

$$V = \frac{2}{\pi \operatorname{tg} \theta} \cdot \frac{NL}{H}. \quad (3.9)$$

Ogólnie objętość zużycia dla różnych geometrii cząstek zużycia można zapisać:

$$V = K_{sc} \frac{NL}{H}. \quad (3.10)$$

Jest to taka sama zależność jak równanie Archarda (3.6), jednak współczynnik proporcjonalności K_{sc} dla metali przyjmuje wartości znacznie większe wartości $10^{-4} - 10^{-1}$ [25].

Zużycie ściernie materiałów plastycznych jest zdominowane przez odkształcenie plastyczne. W przypadku materiałów kruchych (np. materiały ceramiczne) podstawowym mechanizmem jest pęknięcie.

3.2.3 Zużycie zmęczeniowe

Cykliczne obciążenia warstwy wierzchniej trących elementów powodują ich zmęczenie, a w jego wyniku zużycie, Rys. 2 c).

W niskocyklicznym zużyciu zmęczeniowym podobnie jak w zużyciu odkształceniowym w przypadku styku plastycznego metali istotną rolę odgrywa płynięcie plastyczne warstwy powierzchniowej [26]. Ślizgające się powierzchnie metaliczne dostosowują swój kształt w wyniku stopniowego powierzchniowego płynięcia plastycznego i zużycia. Zużycie występuje, gdy zakumulowane odkształcenie przekracza wartość krytyczną powodując pęknięcie. Do opisu pęknięcia zmęczeniowego zastosowano relację Coffina-Mansona, która pozwala wyznaczyć współczynnik zużycia [27] analogiczny do współczynników K_{ad} i K_{sc} we wzorach (3.6) i (3.10). Współczynnik ten zmienia się w zakresie 10^{-10} do 10^0 w zależności od współczynnika tarcia i kąta natarcia chropowatości.

Zależności określające współczynnik zużycia, czy też zużycie właściwe dla przypadku niskocyklicznego jak i wysokocyklicznego bazują na doświadczalnym wykładniczym prawie pęknięcia zmęczeniowego. Jednak mechanizm zużycia zmęczeniowego może być do pewnego stopnia analizowany na bazie procesów inicjacji i propagacji pęknięć prowadzących do powstania cząstki zużycia. Przykładem jest tutaj delaminacyjna teoria zużycia zmęczeniowego zaproponowana przez Suha [28]. Według niej przy małych prędkościach ślizgania, tworzenie cząstek zużycia może być opisane za pomocą mechanizmu zużycia przez odwarstwienie. Procesy takie jak zużycie adhezyjne, korozja cierna, zmęczenie są oparte na tym samym mechanizmie, według którego zużycie zachodzi w określonych krokach:

- Cykliczne odkształcenie plastyczne warstwy wierzchniej przez prostopadłe i styczne do powierzchni siły nacisku.
- Powstawanie pęknięć i nukleacja mikropustek na wtrąceniach lub cząstkach innej fazy w odkształconej warstwie.
- Propagacja pęknięć prawie równoległe do powierzchni.
- Tworzenie cienkich, długich cząstek i ich usuwanie przez ekspansję pęknięć w kierunku powierzchni.

Aby wyjaśnić odkształcenie i pęknięcie powierzchni na skutek styku ślizgowego Suh bazując na modelu dyslokacyjnym odkształcenia przewidział istnienie miękkiej warstwy powierzchniowej, która nie ulega utwardzeniu w styku ślizgowym, a na określonej głębokości poniżej powierzchni wstępowanie spiętrzeń dyslokacji, które na skutek nukleacji mogą stanowić jedno ze źródeł powstawania pęknięć. Oryginalna teoria została następnie zmodyfikowana tak, aby uwzględniając rolę mikrostruktury i odkształcenia, mogła opisać np.

powstawanie twardszej warstwy powierzchniowej wynikające z akumulacji odkształcenia plastycznego [29].

Pomimo kilku prób skonstruowania modelu tarcia metali w oparciu o proces zmęczenia ich wyniki nie są zadawalające zarówno w przypadku propagacji pęknięć zmęczeniowych w warstwie wierzchniej jak i usuwania chropowatości powierzchni w wyniku makroskopowego plastycznego niskocyklicznego zużycia. Istnieją dowody doświadczalne pęknięcia zmęczeniowego w warstwie wierzchniej w pewnych materiałach poddanych tarcia ślizgowemu w określonych warunkach. Nie ma natomiast prostej korelacji między szybkościami zużycia a właściwościami zmęczeniowymi metali.

3.3.4 Zużycie korozyjne

Jeżeli ruch ślizgowy odbywa się w środowisku cieczy lub gazu powodujących korozję, na powierzchniach trących powstają produkty reakcji chemicznych lub elektrochemicznych. Jeżeli przylegają silnie do powierzchni, a mechanizm ich zużycia różni się od mechanizmu zużycia litych materiałów, staje się on dominujący.

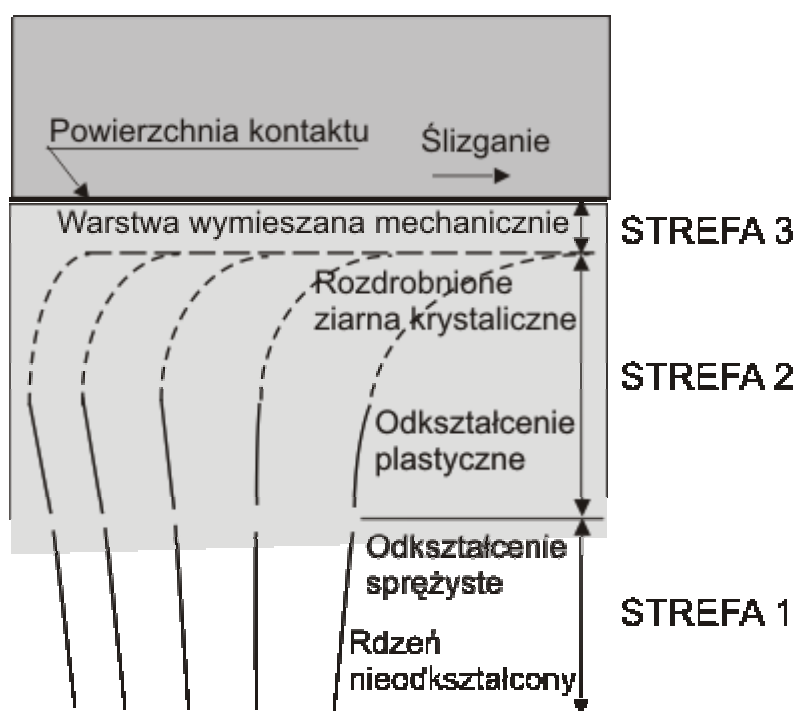
Przykładem zużycia korozyjnego jest zużycie utleniające. Charakteryzuje się ono stopniowym usuwaniem i odtwarzaniem warstewek tlenkowych na powierzchni metali, Rys. 2 d). W próżni lub w atmosferze gazu obojętnego zużycie utleniające nie zachodzi i dominują procesy związane z odkształceniem plastycznym. Istotną rolę w procesie tarcia utleniającego odgrywa temperatura. Już przy umiarkowanych prędkościach poślizgu tzw. temperatury błysku mogą powodować znaczące utlenianie powierzchniowe dla większości metali, np. dla stali temperatura 700°C jest osiągnięta przy prędkości ślizgania 1 m/s, co powoduje wzrost zużycia.

Istotną rolę we wszystkich omówionych rodzajach zużycia odgrywa pierwotny mechanizm deformacji plastycznej i pęknięcia. Niemniej istotny jest fakt, że pod trącą powierzchnią powstaje warstwa wierzchnia, która ma inne właściwości niż rdzeń materiału. Określenie roli mikrostruktury w kształtowaniu odpowiedzi warstwy wierzchniej na deformację jest zatem kluczowe w zrozumieniu zjawiska zużycia. Mikrostruktura, której elementami mogą być granice ziaren, błędy ułożenia, wydzielenia innych faz (koherentne lub niekoherentne), stopień chemicznego uporządkowania stopu, typ struktury krystalicznej, jest podstawowym parametrem wpływającym na ruch i rozkład dyslokacji podczas deformacji i pęknięcia materiału. Ponieważ deformacja wywołana przez zużycie jest zjawiskiem złożonym a badania struktury i własności warstwy wierzchniej powstałej w wyniku tarcia i zużycia są

istotne z praktycznego punktu widzenia, stosuje się tu różnorodne metody badawcze i wydaje się, że dołączenie do nich spektroskopii anihilacji pozytonów pozwoli uzyskać dodatkowe informacje, których nie mogą dostarczyć inne metody.

3.3 Warstwa wierzchnia powstająca w wyniku tarcia

Rys. 4 prezentuje schemat przekroju poprzecznego warstwy wierzchniej metalu poddanego tarcia ślizgowemu. Wyróżnione tu zostały trzy podstawowe obszary, których morfologia i skład zależy od materiałów próbki i przeciwpróbki, geometrii i środowiska tarcia oraz warunków mechanicznych styku. Strefa pierwsza reprezentuje oryginalny materiał próbki w niezaburzonym stanie. Podczas styku ślizgowego mogą występować w tym obszarze odkształcenia sprężyste i cykliczny wzrost temperatury. Przyjmuje się jednakże, że właściwości strefy pierwszej po tarcia są identyczne z tymi przed tarcia.



Rys. 4 Schemat pokazujący odkształcenie plastyczne w warstwie wierzchniej metalu poddanego tarcia [30].

Podobnie jak w strefie pierwszej, w strefie drugiej materiał pochodzi całkowicie z oryginalnej próbki, ale w wyniku powtarzającego się styku ślizgowego uzyskał nową strukturę i właściwości. Materiały plastyczne wykazują znaczące odkształcenie plastyczne, zniekształcenie ziaren krystalicznych szczególnie widoczne w przypadku wydzielen innej fazy. Materiał w tej strefie może stać się twardszy lub bardziej miękki. Mogą tam powstawać mikropustki i następować nukleacja pęknięć. Zwykle występuje reorientacja i niszczenie ziaren krystalicznych szczególnie w pobliżu powierzchni. Głębokość tej warstwy może sięgać

nawet do kilkuset mikrometrów np. w czystym aluminium. Strefa druga nie występuje w przypadku tarcia bardzo kruchych materiałów.

Strefa trzecia jest warstwą powierzchniową, która powstaje *in situ*. Składa się z oryginalnego materiału próbki, lecz zwykle zawiera związki chemiczne pochodzące z przeciwpowierzchni i ze środowiska, w którym zachodziło tarcie. Strefa trzecia jest zwykle homogeniczna i ma bardzo drobnokrystaliczną strukturę. Jej granice można wizualnie określić na mikrografii, jednakże dokładne jej wyznaczenie wymaga analizy składu pierwiastkowego. Materiał w pobliżu górnej granicy strefy drugiej i w strefie trzeciej ma często strukturę płytkową, co wynika z zorientowania ścian komórek dyslokacji lub podziaren równoległe do kierunku ślizgania. Ta mikrostruktura przypomina mikrostrukturę metali poddanych silnemu odkształceniu plastycznemu przy ścinaniu jak w przypadku prób skręcania. Przy dużym zlokalizowanym odkształceniu pęknięcia, które mogą powstawać w tym obszarze, mogą być odpowiedzialne za powstawanie cząstek zużycia. Strefa trzecia nie zawsze występuje (być może poza cienką warstwą tlenku), może ona być usuwana z powierzchni w wyniku zużycia. Wyniki badań np. za pomocą dyfrakcji promieniowania X wskazują, że cząstki zużycia mają strukturę taką jak materiał w strefie trzeciej.

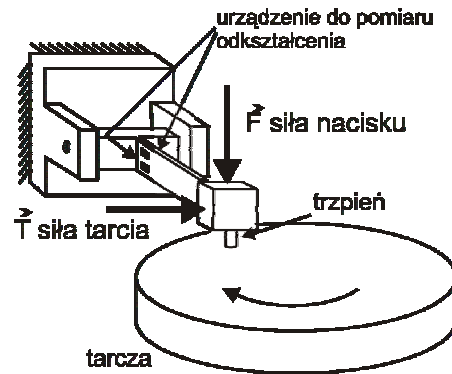
Jest to tylko ogólny obraz warstwy wierzchniej powstałej w metalu poddanym tarciau ślizgowemu. Różne metody badawcze pozwalają określić dokładniej mikrostrukturę i właściwości warstwy wierzchniej dla metali poddanych tarciau w określonych warunkach.

3.4 Laboratoryjny pomiar tarcia i zużycia

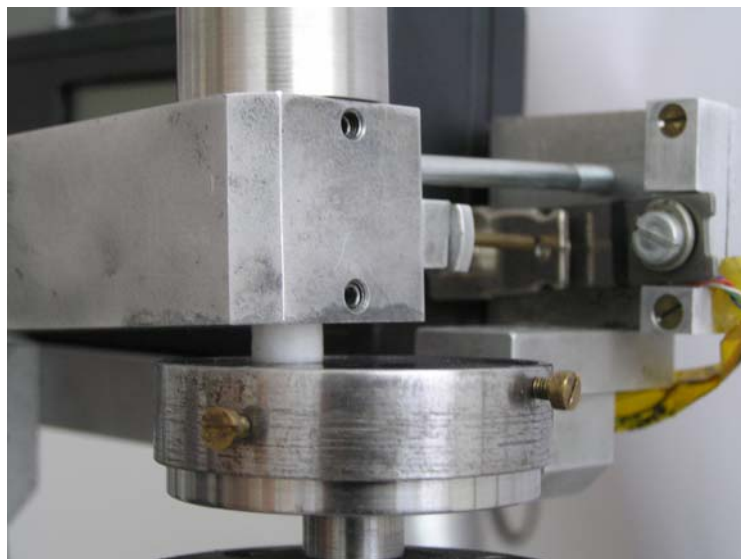
Opracowano szereg metod i przyrządów do badania tarcia suchego zarówno pod kątem analizy mechanizmów tego zjawiska jak i symulowania praktycznych zastosowań w celu uzyskania danych dotyczących szybkości zużycia i współczynników tarcia pomocnych przy projektowaniu konkretnych urządzeń. W obu zastosowaniach bardzo istotna jest kontrola i pomiar zmiennych wpływających na zużycie. Jednym z często spotykanych przyrządów stosowanych do tego celu jest tribometr trzpień-tarcza (*pin-on-disc*), którego geometria przedstawiona jest schematycznie na Rys. 5. Siła nacisku jest przyłożona bezpośrednio do uchwytu trzpienia. Obracająca się tarcza sprawia, że na trzpień działa siła tarcia skręcająca wspornik, którego odkształcenie może być mierzone.

Jest to układ asymetryczny, w którym dwa ślizgające się ciała nawet z tego samego materiału charakteryzują się różnymi szybkościami zużycia [11]. Wynika to np. z różnych warunków rozpraszania energii, a co za tym idzie różnych rozkładów temperatury, oraz

różnych naprężeń w trzpieniu i tarczy. Trzpień jest w sposób ciągły poddawany działaniu sił nacisku i tarcia, różne obszary tarczy poddawane są działaniu tych sił cyklicznie. Na ogół trzpień jest traktowany jako badana próbka, a tarcza jako przeciwpowierzchnia.



Rys. 5 Geometria stosowana w pomiarach zużycia w tarcu ślizgowym w tribometrze trzpień-tarcza.



Rys. 6 Zdjęcie tribometru trzpień-tarcza używanego do przygotowania próbek.

3.5 Wybrane metody badania warstwy wierzchniej

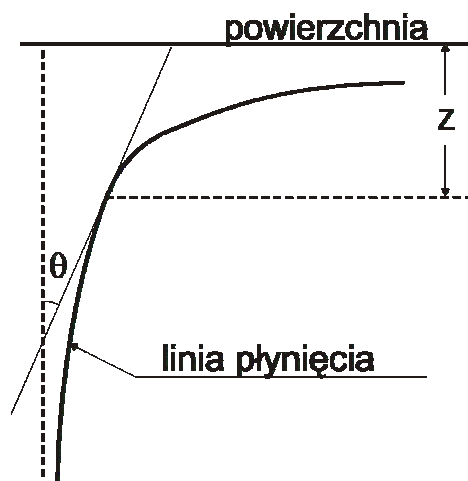
3.5.1 Skaningowa mikroskopia elektronowa

Jest to rutynowa metoda charakteryzowania powierzchni poddanych tarcu i cząstek zużycia, która dla materiałów metalicznych nie wymaga specjalnych technik przygotowania próbek. Analiza charakterystycznego promieniowania X, wzbudzanego wiązką bombardujących powierzchnię elektronów, pozwala określić skład warstwy mechanicznie wymieszanej i kierunek transferu materiału.

Mikroskopię elektronową stosuje się również do badania przekrojów warstwy wierzchniej. Obserwacja zakrzywienia linii płynięcia pozwala oszacować odkształcenie przy ścinaniu w funkcji głębokości na podstawie kąta zakrzywienia. Wykorzystuje się tu elementy mikrostruktury takie jak granice ziaren lub wydzielena drugiej fazy. Linie płynięcia w głębi materiału prostopadłe do powierzchni zakręcają w kierunku ślizgania i ostatecznie biegną równoległe do niej. Ekwiwalentne odkształcenie plastyczne ε na głębokości z może być określone jako funkcja kąta ścinania θ [31] (Rys. 7):

$$\varepsilon(z) = \frac{\sqrt{3}}{3} \tan[\theta(z)] \quad (3.11)$$

przy założeniu odkształcenia ścinającego równoległego do powierzchni i zaniedbaniu udziału pochodzącego od ściskania i rotacji warstw powierzchniowych.



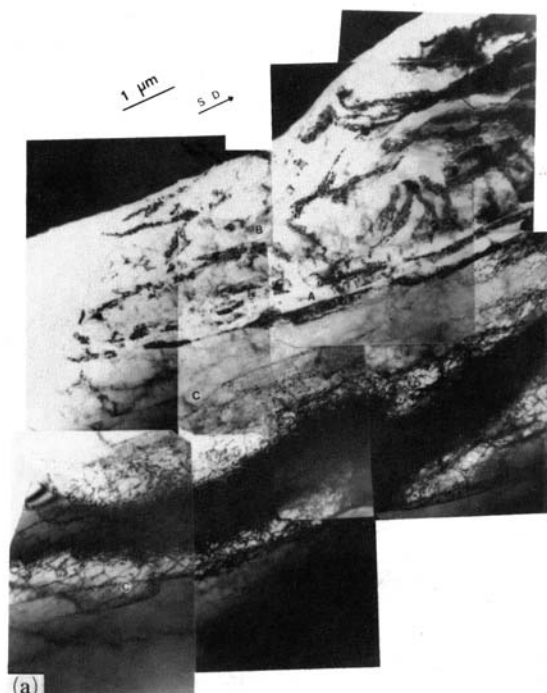
Rys. 7 Schemat ilustrujący metodę oszacowania odkształcenia przy ścinaniu poniżej powierzchni zużycia za pomocą linii płynięcia.

3.5.2 Transmisyjna mikroskopia elektronowa

Transmisyjna mikroskopia elektronowa (TEM) jest używana do badania materiałów przy bardzo dużych powiększeniach, praktycznie z atomową zdolnością rozdzielczą. Jednakże objętość badana jest bardzo mała i szczególnie ostrożnie należy wyciągać wnioski dotyczące całej próbki. Równie istotną rzeczą jest odpowiednie przygotowanie próbki, która musi być przezroczysta dla elektronów. Standardowe przygotowanie próbki wymaga kilku etapów. Kończącym etapem jest ścienienie próbki np. za pomocą trawienia jonowego do grubości ok. 100 nm lub mniejszej i poprzez bombardowanie jonami argonu pod małym kątem wykonanie otworu w próbce. Materiał w pobliżu tego otworu jest wystarczająco cienki, aby elektrony mogły przechodzić przez próbkę.

Obecnie stosuje się głównie dwie techniki przygotowania próbek do badania za pomocą TEM odkształcenia warstwy wierzchniej w wyniku tarcia [32]. W przypadku badań uszkodzeń spowodowanych przez przesuwanie pojedynczej mikronierówności linie zarysowywane są np. za pomocą igły diamentowej na powierzchni polerowanych elektrolitycznie dysków, które są następnie pokrywane odpowiednią zabezpieczającą powłoką. Taki dysk jest ścieniany od spodniej strony do perforacji przez polerowanie elektrolityczne lub trawienie jonowe. Po usunięciu powłoki ochronnej uszkodzenia warstwy wierzchniej poniżej i w sąsiedztwie śladu mogą być szczegółowo badane.

W przypadku eksperymentów makrotribologicznych próbka poddana tarcia jest powlekana galwanicznie. Za pomocą piły diamentowej lub obróbki elektroiskrowej otrzymywane są plasterki prostopadłe do powierzchni tarcia, z których na różnych głębokościach od powierzchni wycinane są serie dysków. Po ścienieniu do perforacji stanowią one próbki badane za pomocą transmisyjnego mikroskopu elektronowego.



Rys. 8 Mikrostruktura aluminium poddanego tarcia. Strzałka oznaczona S.D. wskazuje kierunek ślizgania [33].

Rys. 8 przedstawia przykład zastosowania TEM do uwidocznienia mikrostruktury w pobliżu powierzchni tarcia dla przekroju poprzecznego trzpienia z czystego aluminium, który ślizgał się po powierzchni stali w testerze trzpień-tarcza [33]. Widoczne są głównie dyslokacje, ale także obszary długich wąskich pasm równoległych do powierzchni. Występowanie podobnych struktur związanych ze zlokalizowanym ścinaniem jest charakterystyczne dla silnie odkształconych metali.

3.5.3 Pomiar mikrotwardości

Pomiary twardości i mikrotwardości są często stosowane do charakteryzowania warstwy wierzchniej, a to dlatego, że często umocnienie i wzrost twardości jest np. oczekiwanym wynikiem procesów technologicznych zapewniających odpowiednią trwałość eksploatacyjną elementów maszyn.

Twardość materiału definiowana jest jako odporność na deformację plastyczną w przypadku obciążenia działającego na małej powierzchni. Twardość licznych materiałów, szczególnie metali, jest skorelowana z ich wytrzymałością na rozciąganie. Podobnie jak wytrzymałość zależy ona od charakteru wiązania chemicznego, typu struktury krystalicznej oraz mikrostruktury. Można wymienić kilka mechanizmów umocnienia metali prowadzących do wzrostu ich twardości:

- umocnienie przez zgniot,
- umocnienie strukturalne pod wpływem zmniejszenia średniej wielkości ziarna,
- umocnienie stopowe,
- umocnienie wydzieleniowe,
- umocnienie przez przemianę martenzytyczną.

Umocnienie przez zgniot, czyli obróbka plastyczna na zimno jest procesem, który powoduje wzrost twardości i wytrzymałości początkowo plastycznych metali. Jest to związane ze wzrostem gęstości dyslokacji w materiale, czyli zmniejszeniem średniej odległości między dyslokacjami. Ponieważ w ogólności oddziaływania między dyslokacjami są odpychające, następuje utrudnienie ich ruchu. Zatem potrzebne jest większe naprężenie, aby odkształcić metal poddany umocnieniu przez zgniot. Dla wielu metali i materiałów ceramicznych granica plastyczności (naprężenie potrzebne do wywołania widocznego odkształcenia) σ zależy od gęstości dyslokacji ρ w sposób opisany wzorem (np. za [34]):

$$\sigma = \sigma_0 + AGb\sqrt{\rho}, \quad (3.12)$$

gdzie G jest modułem sztywności, b jest wektorem Burgersa, σ_0 i A są stałymi. Zatem granica plastyczności jest sumą naprężenia σ_0 powodującego ruch dyslokacji w nieobecności innych dyslokacji zakłócających ten ruch i naprężenia potrzebnego do pokonania przeszkód, jakie stanowią inne dyslokacje.

Próbowano również skorelować twardość metali z gęstością dyslokacji poprzez analogiczne empiryczne równanie, np.[35]:

$$H = H_0 + aGb\sqrt{\rho}, \quad (3.13)$$

gdzie a i H_0 są stałymi.

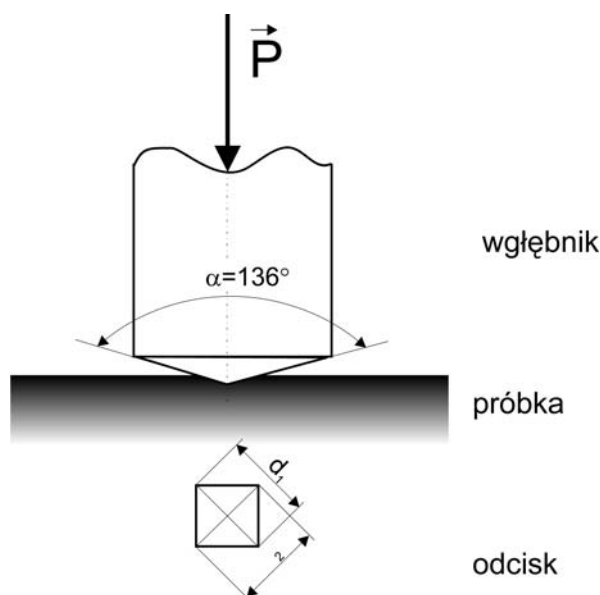
Należy oczekiwać, że pomiar mikrotwardości materiału poddanego tarcia pozwoli pośrednio wnioskować o zmianach gęstości dyslokacji w warstwie wierzchniej związanych z naprężeniami i odkształceniem plastycznym. Opracowano szereg metod pomiaru twardości materiału. Do badań warstwy wierzchniej w metalach stosuje się głównie metodę Vickersa.

W metodzie tej do pomiaru twardości stosuje się wgłębnik diamentowy w kształcie ostrosłupa o podstawie kwadratu i kącie między przeciwległymi ścianami równym 136° . Zasada tego pomiaru jest przedstawiona na Rys. 9. Twardość Vickersa jest proporcjonalna do stosunku obciążenia P do powierzchni bocznej piramidy odcisku trwałego. Twardość oblicza się z następującego wzoru:

$$HV = \frac{0.102P}{\frac{d^2}{2 \sin(136^\circ/2)}} = 0.18544 \frac{0.102P}{d^2}, \quad (3.14)$$

gdzie d oznacza średnią arytmetyczną przekątnych jednego odcisku, mierzonych za pomocą mikroskopu lub innego urządzenia pomiarowego wyrażoną w milimetrach, P jest siłą normalną wyrażoną w niutonach. Zgodnie z PN-78/H-04360 podczas pomiaru twardości należy obciążać wgłębnik równomiernie do osiągnięcia całkowitej siły obciążającej w czasie 15 s. Obciążenie całkowite powinno być utrzymane przez $10 \div 15$ s. Po odciążeniu dokonuje się pomiaru przekątnych odcisku. Podając wartość twardości stosuje się oznaczenia mówiące o wartości zastosowanego maksymalnego obciążenia: HV1 oznacza obciążenie 9.81 N, HV2 – 19.6 N, HV2.5 – 24.5 N, HV5 – 49 N, itd. Twardość, której pomiary są dokonywane przy małych obciążeniach (mniejszych niż 10 N) nazywana jest mikrotwardością (PN-79/H-04361) i niekiedy oznaczana μHV . Mogą tu też być stosowane wgłębniki o innym kształcie.

Mikrotwardość, ale także inne własności mikromechaniczne materiałów, np. moduł Younga mogą być wyznaczone za pomocą metody dynamicznego wciskania wgłębnika. Podczas tego procesu rejestrowana jest w sposób ciągły wartość siły obciążającej i głębokość penetracji ostrza wgłębnika zarówno w czasie obciążania jak i odciążania. Stosując minimalne siły obciążające wgłębnik, możliwe jest wykonanie pomiaru na głębokościach kilkuset nanometrów, co czyni tę metodę szczególnie użyteczną w badaniach cienkich warstw, dla których konieczne jest wyeliminowanie wpływu podłoża. Podczas pomiaru siła obciążająca narasta ze stałą prędkością. Po uzyskaniu maksymalnej wartości jest zmniejszana również ze stałą prędkością aż do wyjścia wgłębnika ponad powierzchnię próbki. Dla każdego cyklu obciążenie – odciążenie określona jest zależność obciążenia wgłębnika od głębokości penetracji, Rys. 10.



Rys. 9 Zasada pomiaru twardości metodą Vickersa.

Przy założeniu sprężystego zachowania się materiału oraz stałego pola powierzchni styku wglębnika i próbki Sneddon [38] otrzymał następujące równanie wiążące obciążenie P i głębokość penetracji h cylindrycznego stempla w sprężystej półprzestrzeni:

$$P = \frac{4\mu a}{1-\nu} h, \quad (3.15)$$

gdzie a jest promieniem walca, μ jest modułem ścinania, ν jest współczynnikiem Poissona. Wiedząc, że pole powierzchni rzutu obszaru styku na płaszczyznę, A_c , wynosi πa^2 i moduł ścinania jest związany z modułem elastyczności $E = 2\mu(1+\nu)$, różniczkując równanie (3.15) można otrzymać wyrażenie na sztywność kontaktową $S = dP/dh$:

$$\frac{dP}{dh} = \frac{2}{\pi} \sqrt{A_c} \frac{E}{(1-\nu^2)}. \quad (3.16)$$

Moduł elastyczności E może być obliczony z początkowego nachylenia krzywej odciążenia S , kiedy współczynnik Poissona i pole powierzchni styku są znane. Pole powierzchni styku może być niezależnie wyznaczone jako funkcja głębokości styku $h_c = h_{\max} - h_s$, Rys. 11.

W metodzie Olivera i Pharra [39] związek między głębokością penetracji h i obciążeniem P został opisany zależnością:

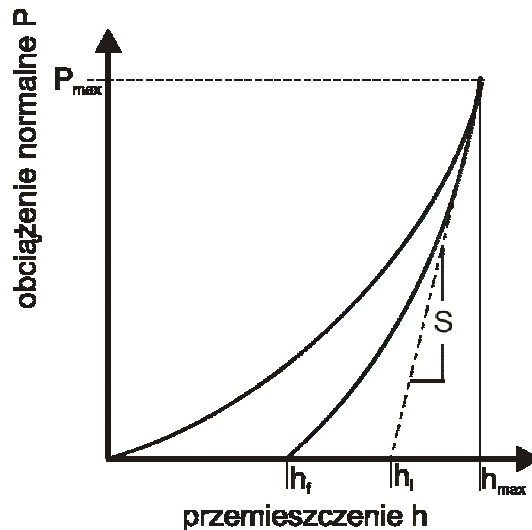
$$P = \alpha (h_{\max} - h_f)^m, \quad (3.17)$$

gdzie α jest stałą zawierającą moduły sprężystości i współczynniki Poissona zarówno dla materiałów próbki jak i wglębnika, h_f jest głębokością odcisku po odciążeniu, m –

wykładnikiem potęgowym zależnym od geometrii wgłębnika: dla płasko zakończonyego cylindrycznego stempla $m = 1$, dla stożka $m = 2$, dla paraboloidy obrotowej $m = 1.5$. Ponieważ moduł elastyczności wgłębnika nie jest nieskończony, należy użyć zredukowanego modułu elastyczności $\frac{1}{E^*} = \frac{(1-\nu^2)}{E} + \frac{(1-\nu_i)}{E_i}$, gdzie E , E_i , ν , ν_i są modułami elastyczności i współczynnikami Poissona odpowiednio próbki i wgłębnika. Zatem równanie (3.16) dla sprężystej półprzestrzeni i sztywnego wgłębnika może być napisane w postaci:

$$\frac{dP}{dh} = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \sqrt{A_c} E^* \quad \text{lub} \quad E^* = \frac{\sqrt{\pi}}{2} \frac{S}{\sqrt{A_c}}. \quad (3.18)$$

Równanie to dla osiowosymetrycznych wgłębników nie zależy od geometrii wgłębnika. Pharr i współpracownicy [39] wykazali eksperymentalnie, że określenie modułu elastyczności i pola styku ze sztywności kontaktowej S nie jest ograniczone przez geometrię wgłębnika.



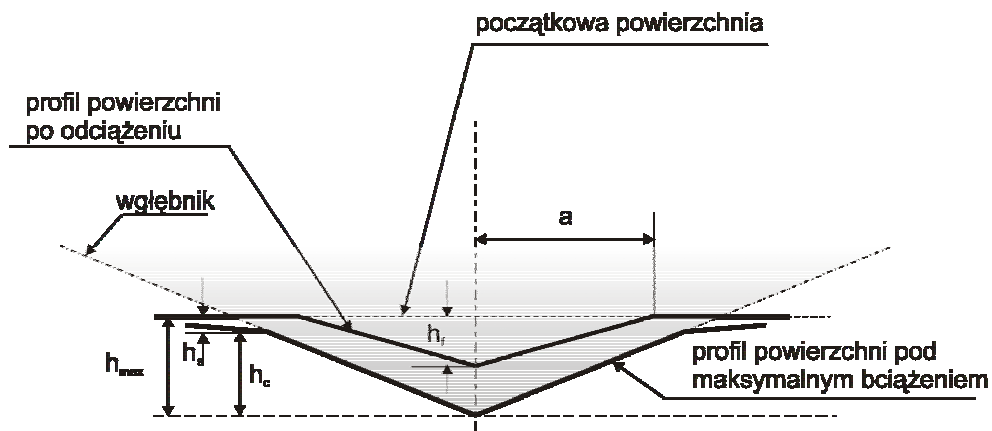
Rys. 10 Krzywa opisująca zależność obciążenia P od przemieszczenia h : h_f – zagłębienie pozostające, h_i – zagłębienie obliczane ze sztywności systemu, które powinno odpowiadać głębokości styku h_c (Rys. 11), h_{max} – zagłębienie maksymalne, S – całkowita sztywność systemu.

Na Rys. 11 przedstawiono parametry używane w analizie krzywej odciażania. Odształcenie dla głębokości od h_{max} do h_f jest sprężyste, h_s odpowiada sprężystemu przemieszczeniu powierzchni próbki mierzonemu w miejscu największego obwodu powierzchni styku. Sprężyste przemieszczenie powierzchni próbki h_s może być obliczone dla określonej geometrii wg analizy Sneddona [38]:

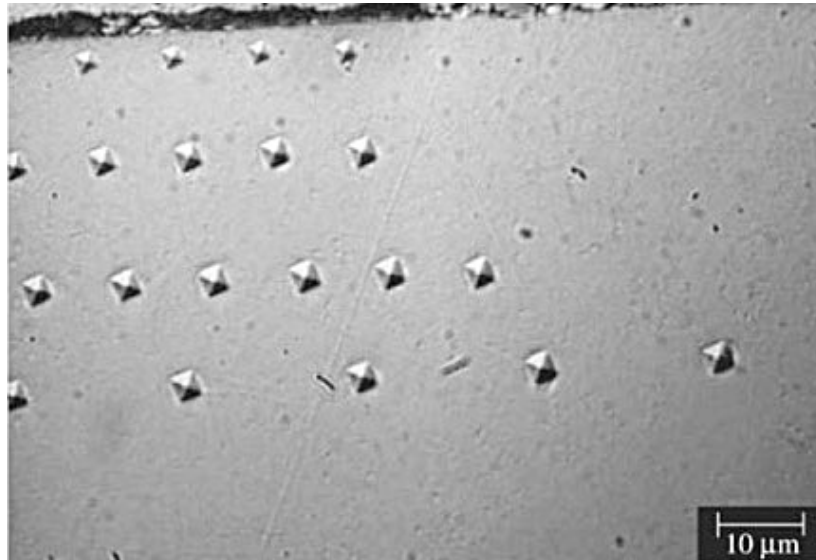
$$h_s = \varepsilon \frac{P_{max}}{S}, \quad (3.19)$$

gdzie ε jest współczynnikiem zależnym od geometrii wgłębnika: dla płasko zakończonego cylindrycznego stempla $\varepsilon=1$, dla stożka $\varepsilon=2(\pi-1)/\pi$, dla paraboloidy obrotowej (włączając wgłębник Vickersa) $\varepsilon=0.75$. Mikrotwardość μHV określana jest jako stosunek maksymalnej siły obciążającej wgłębnik do powierzchni odcisku po odciążeniu określonej z głębokości pozostającej $h_{\text{max}} - h_f$:

$$\mu\text{HV} = \frac{P}{A_{\text{Vickers}}} = \frac{P}{\frac{d^2}{2 \sin(136^\circ/2)}} \quad (3.20)$$



Rys. 11 Profil powierzchni w momencie maksymalnego obciążenia wgłębnika i po odciążeniu.



Rys. 12 Przekrój poprzeczny próbki stali narzędziowej H13. Widoczne odciski wgłębnika Vickersa poniżej warstwy azotku znajdującej się na powierzchni próbki [40].

Rys. 12 przedstawia odciski wglębniaka Vickersa w warstwie wierzchniej stali narzędziowej H13. Mniejsze pole powierzchni odcisków wskazuje na wzrost twardości w pobliżu powierzchni próbki.

Pomiary mikrotwardości stosowane są do pomiarów własności mikromechanicznych różnorodnych materiałów, nie tylko metali, ale także materiałów ceramicznych.

3.5.4 Dyfrakcja promieniowania X.

Metody dyfrakcji promieniowania X są czułe na obecność naprężeń w badanych próbkach, stąd mogą być one stosowane do ich określania w warstwie wierzchniej.

Dyfrakcja promieniowania elektromagnetycznego na sieci krystalicznej polega na oddziaływaniu fotonów z sieciowymi centrami rozpraszania, którymi dla promieniowania X są elektrony. Spójne rozpraszanie fotonów opisuje prawo Bragga:

$$\lambda = 2d_{hkl} \sin \theta , \quad (3.21)$$

gdzie λ jest długością fali promieniowania, d_{hkl} odległością płaszczyzn krystalograficznych o wskaźnikach $\{hkl\}$, θ jest kątem Bragga.

Istnieje ścisła korelacja między rentgenowskim obrazem dyfrakcyjnym a budową krystaliczną badanego materiału. Dyfrakcja na sieci krystalicznej umożliwia precyzyjny pomiar bardzo małych odległości między płaszczyznami krystalograficznymi z dokładnością dochodzącą do 10^{-7} nm. Pozwala to zastosować tę metodę do badań odkształceń i naprężeń sprężystych sieci krystalicznej oraz wyznaczania gęstość defektów sieciowych typu dyslokacji. Pomiar naprężeń własnych w warstwie wierzchniej jest równie istotny jak pomiar innych własności mechanicznych.

Naprężenia własne są to naprężenia równoważące się wewnątrz ciała bez udziału obciążeń zewnętrznych. Wyróżnia się:

- naprężenia własne I rodzaju – makronaprężenia – równoważące się na obszarach o wymiarach porównywalnych z wymiarami ciała. Powstają one w procesach produkcji takich jak spawanie, kucie, odlewanie, walcowanie, obróbka skrawaniem, obróbka powierzchni, wygrzewanie. Na dyfraktogramach rentgenowskich powodują przesunięcia maksimów linii dyfrakcyjnych,
- naprężenia własne II rodzaju – mikronaprężenia – równoważące się na obszarach porównywalnych z obszarami krystalitów, przejawiają się w poszerzeniu linii dyfrakcyjnych,

- naprężenia własne III rodzaju – spowodowane naruszeniem prawidłowego rozmieszczenia atomów w sieci, powodują zmiany całkowitego natężenia linii dyfrakcyjnych.

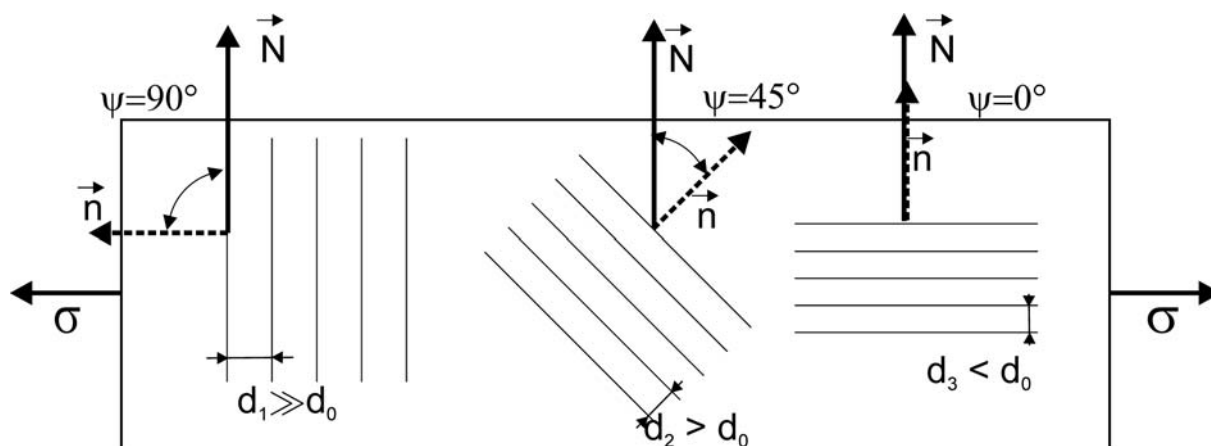
Zastosowanie dyfrakcji promieniowania X jako narzędzia do pomiaru makronaprężeń wynika z faktu, że odkształcenie sprężyste zmienia odległości międzyplaszczynowe d_{hkl} .

Odształcenie ε zdefiniowane jako $\varepsilon = \frac{\Delta d}{d_0} = \frac{d - d_0}{d_0}$ uwidacznia się w postaci przesunięcia

kątowego linii dyfrakcyjnych $\Delta\theta$ proporcjonalnego do wartości odkształcenia ε i tangensa kąta θ , jak wynika to z równania Bragga (3.21):

$$\Delta\theta = -\varepsilon \operatorname{tg}\theta. \quad (3.22)$$

W materiale bez naprężeń wartość d_{hkl} jest niezależna od orientacji płaszczyzn $\{hkl\}$ względem powierzchni próbki zdefiniowanej przez kąt ψ . Jeżeli materiał jest poddany naprężeniu, wartość d_{hkl} staje się funkcją kąta ψ , Rys. 13. Aby powiązać tę zmianę d_{hkl} (lub ε) z wartością naprężenia konieczne jest zastosowanie praw mechaniki ośrodków ciągłych.



Rys. 13 Zmiana odległości d płaszczyzn $\{hkl\}$ w funkcji orientacji względem powierzchni próbki, do której przyłożono naprężenie σ . Przed przyłożeniem naprężenia odległość między płaszczyznami wynosiła d_0 . Wektor \vec{N} jest prostopadły do powierzchni próbki, a wektor \vec{n} jest prostopadły do płaszczyzn $\{hkl\}$.

Zarówno naprężenie jak i odkształcenie są wielkościami tensorowymi drugiego rzędu. Ich transformacja z układu współrzędnych związanego z próbką P do układu laboratoryjnego L opisana jest wzorem:

$$\varepsilon_{ij}^L = a_{ik} a_{jl} \varepsilon_{kl}^P, \quad \text{gdzie } a_{ij} = \cos(P_i, L_j). \quad (3.23)$$

Macierz transformacji pokazanej na Rys. 14, polegającej na obrocie wokół osi P_3 o kąt φ a następnie obrocie wokół osi L_2 o kąt ψ , ma postać:

$$\begin{aligned}
a_{11} &= \cos \varphi \cos \psi, & a_{12} &= \sin \varphi \cos \psi, & a_{13} &= -\sin \psi, \\
a_{21} &= -\sin \varphi, & a_{22} &= \cos \varphi, & a_{23} &= 0, \\
a_{31} &= \cos \varphi \sin \psi, & a_{32} &= \sin \varphi \sin \psi, & a_{33} &= \cos \psi.
\end{aligned} \tag{3.24}$$

Odształcenie sprężyste w kierunku L_3 można zatem wyrazić za pomocą odkształcenia w układzie próbki:

$$\begin{aligned}
\varepsilon_{33}^L = \varepsilon_{\varphi\psi} = a_{3k} a_{3l} \varepsilon_{kl} = \sin^2 \psi (\varepsilon_{11} \cos^2 \varphi + \varepsilon_{22} \sin^2 \varphi) + \\
+ \varepsilon_{33} \cos^2 \psi (\varepsilon_{13} \cos \varphi + \varepsilon_{23} \sin \varphi)
\end{aligned} \tag{3.25}$$

gdzie ε_{ij} są składowymi tensora odkształcenia w układzie próbki.

Uwzględnienie prawa Hooke'a dla płaskiego stanu naprężeń prowadzi do równania:

$$\varepsilon_{33}^L = \varepsilon_{\varphi\psi} = \frac{1-\nu}{E} \sigma_{\varphi} - \frac{\nu}{E} (\sigma_1 + \sigma_2) = \frac{d_{\varphi\psi} - d_0}{d_0}, \tag{3.26}$$

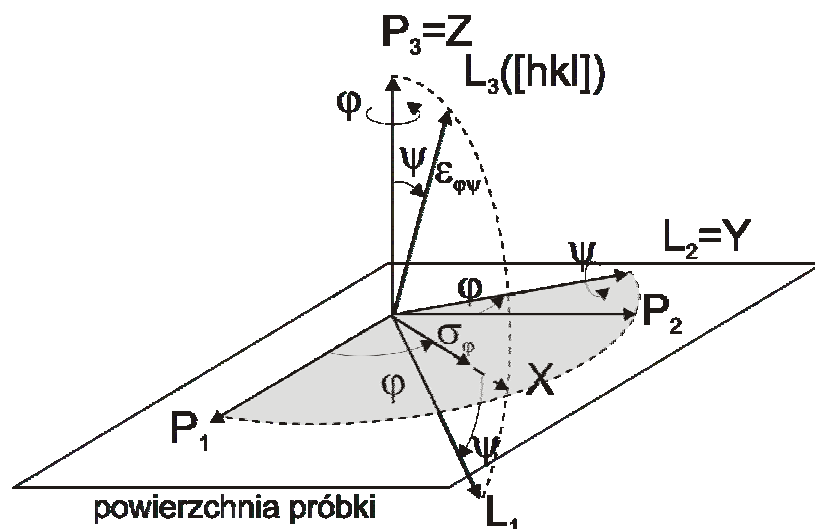
gdzie $\sigma_{\varphi} = \sigma_2 \sin^2 \varphi + \sigma_1 \cos^2 \varphi$, σ_1, σ_2 są naprężeniami głównymi w układzie współrzędnych próbki P , E jest modułem sprężystości, ν jest współczynnikiem Poissona. Stałe sprężystości E i ν można zastąpić przez dwie nowe stałe, tzw. dyfrakcyjne stałe sprężystości zdefiniowane jako:

$$\frac{1}{2} S_2 = \frac{1+\nu}{E} \quad \text{oraz} \quad S_1 = \frac{-\nu}{E}. \tag{3.27}$$

Po podstawieniu (3.27) do równania (3.26) otrzymuje się równanie służące do wyznaczania naprężenia w płaskim stanie naprężeń:

$$\varepsilon_{33}^L = \varepsilon_{\varphi\psi} = \frac{1}{2} S_2 \sigma_{\varphi} \sin^2 \psi + S_1 (\sigma_1 + \sigma_2) = \frac{d_{\varphi\psi} - d_0}{d_0}. \tag{3.28}$$

Liniowa zależność ε_{33}^L od $\sin^2 \psi$ pozwala wyznaczyć makronaprężenia σ_{ψ} przy założeniu izotropowości stałych sprężystości. Podstawiając równania prawa Hooke'a dla przestrzennego stanu naprężeń do równania (3.25) można uzyskać uogólnione równanie metody $\sin^2 \psi$. Przeprowadzenie pomiarów przy różnych kątach φ i ψ oraz odpowiednie procedury opracowania wyników pozwalają wyznaczyć wszystkie sześć składowych tensora naprężeń σ_{ij} [41].



Rys. 14 Definicja układu współrzędnych związanej z próbką P , laboratoryjnego układu współrzędnych L , oraz pośredniego układu współrzędnych XYZ . Oś L_3 jest kierunkiem prostopadłym do rodziny płaszczyzn $\{hkl\}$.

Precyzyjny pomiar położenia pików w dyfraktogramie umożliwia zatem wyznaczenie makronaprężeń w materiale. Natomiast kształt pików zawiera dodatkową informację.

Szerokość linii dyfrakcyjnej zależy od wielkości kryształitów preparatu. Kryształit rozumiany jest jako obszar koherentnego rozpraszania promieni rentgenowskich. Zazwyczaj kilka kryształitów o różnej orientacji tworzy ziarno w materiale. Na poszerzenie linii dyfrakcyjnej wpływają również różnego rodzaju niedoskonałości w budowie krystalicznej, które ogólnie określa się jako zniekształcenie sieciowe. Podstawą wyznaczenia wielkości kryształitów, czy też zniekształcenia sieciowego jest określenie tzw. czystej szerokości połówkowej linii dyfrakcyjnej, tzn. uwzględnienie poprawki na poszerzenie aparaturowe linii. W tym celu należy wykonać pomiar dyfrakcji dla próbki o odpowiednio dużych kryształitach i prawidłowej budowie krystalicznej. Szerokość linii dyfrakcyjnej takiego wzorca (zwykle FWHM) zmierzona w identycznych warunkach, jak dla badanej próbki powinna zależeć tylko od czynników aparaturowych. Jeżeli obserwowana linia ma szerokość B_0 , a poszerzenie aparaturowe wyznaczone z pomiaru wzorca wynosi B_i , pozostała szerokość B_r wynika z kombinacji efektów związanych z wielkością kryształitów i zniekształceniem sieciowym:

$$B_r = B_0 - B_i. \quad (3.29)$$

Wzór ten jest słuszny w przypadku, gdy linia ma kształt linii Lorentza (Cauchy'ego). W przypadku linii Gaussa lepsze jest wyrażanie:

$$B_r^2 = B_0^2 - B_i^2. \quad (3.30)$$

W przypadku braku jednoznacznego określenia charakteru linii używa się średniej geometrycznej:

$$B_r = \sqrt{(B_0 - B_i)} \sqrt{(B_0^2 - B_i^2)}. \quad (3.31)$$

Scherrer znalazł następujące wyrażenie wiążące B_r z małym rozmiarem krystalitów, na których następuje dyfrakcja:

$$B_{kryst} = \frac{k\lambda}{L \cos \theta}, \quad (3.32)$$

gdzie θ jest kątem Bragga, L jest średnim rozmiarem krystalitów mierzonym w kierunku prostopadłym do powierzchni próbki, k jest stałą. Wzór (3.32) został otrzymany przy założeniu gaussowskiego profilu linii dyfrakcyjnej i kubicznych kryształów jednorodnej wielkości (wtedy $k = 0.94$). Równanie to jest obecnie stosowane zarówno do materiałów kubicznych jak i niekubicznych, przyjmując wartość k w zakresie od 0.84 do 1.38. Jednakże dokładność wyznaczenia wielkości krystalitów tą metodą wynosi w najlepszym wypadku 10%.

Poszerzenie linii dyfrakcyjnej spowodowane zniekształceniem sieciowym może być opisane wzorem:

$$B_{zs} = 4\varepsilon \tan \theta, \quad (3.33)$$

gdzie ε oznacza odkształcenie materiału ($\Delta d/d$).

Z równań (3.32) i (3.33) wynika, że poszerzenie linii dyfrakcyjnych wzrasta ze wzrostem θ , ale rozdzielanie między tymi dwoma udziałami jest łatwiejsze dla mniejszych wartości θ . Linie dyfrakcyjne dla dużych wartości θ wykorzystuje się do precyzyjnego określenia stałych sieciowych.

Szerokość linii dyfrakcyjnej B_r po odjęciu szerokości aparaturowej jest więc sumą dwóch składników:

$$B_r = B_{kryst} + B_{zs}. \quad (3.34)$$

Podstawiając równania (3.32) i (3.33) otrzymujemy:

$$B_r = \frac{k\lambda}{L \cos \theta} + \eta \tan \theta, \quad (3.35)$$

a po przekształceniu:

$$B_r \cos \theta = \frac{k\lambda}{L} + \eta \sin \theta \quad (3.36)$$

Zatem wykres zależności $B_r \cos \theta$ od $\sin \theta$ powinien być linią prosta, której nachylenie jest równe η , a punkt przecięcia z osią rzędnych $k\lambda/L$ pozwala określić wielkość krystalitów L .

W zasadzie do ilościowego pomiaru wielkości kryształitów wymagana jest analiza profilu linii dyfrakcyjnej. Klasyczna metoda analizy fourierowskiej linii dyfrakcyjnej pozwalająca usunąć poszerzenie aparaturowe została zaproponowana przez Stokesa [42]. Innym przykładem może być metoda Warrena-Averbacha [43], która również bazuje na fourierowskiej dekonwolucji zmierzonej linii i poszerzenia aparaturowego, aby otrzymać rzeczywisty profil linii. Pozwala ona otrzymać informację o wielkości kryształitów i zniekształceniu sieciowym. Mierzony profil linii dyfrakcyjnej jest splotem profilu czystej linii dyfrakcyjnej $f(s)$ i funkcji poszerzenia aparaturowego $g(s)$:

$$h(s) = g(s) \otimes f(s), \quad (3.37)$$

gdzie $s = 2 \sin \theta / \lambda$. Transformatą Fouriera funkcji $h(s)$ danej przez to równanie jest iloczynem transformat Fouriera profilu czystej linii dyfrakcyjnej $F(f)$ i transformaty poszerzenia aparaturowego $F(g)$:

$$F(h) = F(g) \cdot F(f). \quad (3.38)$$

Z analizy linii dyfrakcyjnej dla standardu wyznacza się poszerzenie aparaturowe, co pozwala wyznaczyć $F(f)$ a po wykonaniu transformaty odwrotnej $f(s)$. Funkcję tę można zapisać w postaci:

$$f(s) = \sum_{L=-\infty}^{+\infty} \left\{ A(L) \cos[2\pi(s-s_0)L] + B(L) \sin[2\pi(s-s_0)L] \right\}, \quad (3.39)$$

gdzie $A(L)$ i $B(L)$ są współczynnikami rozwinięcia Fouriera, L jest długością kryształitu w kierunku prostopadłym do płaszczyzny, na której następuje dyfrakcja. Z zależności współczynników $A(L)$, które opisują symetryczne poszerzenie linii, od L można wyznaczyć średni ważony rozmiar kryształitów i zniekształcenie sieciowe. Do analizy muszą być użyte dwie linie pochodzące od tej samej rodziny płaszczyzn krystalograficznych.

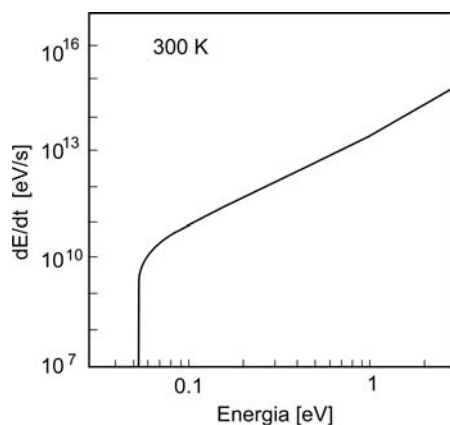
Precyzyjne pomiary kształtu linii dyfrakcyjnej za pomocą rentgenowskiego dyfraktometru dwukryształicznego o wysokiej zdolności rozdzielczej umożliwiają na przykład pomiar gęstości dyslokacji [44]. Nowe możliwości stwarza również wykorzystanie promieniowania synchrotronowego, które charakteryzuje się ciągłą zmianą długości fali, dużą intensywnością i małą rozbieżnością wiązki. Użycie promieniowania o różnej długości fali pozwala zmieniać głębokość penetracji dla tego samego kąta ψ , co jest istotne przy wyznaczeniu makronaprzeżeń w materiałach, w których występują duże gradienty makronaprzeżeń.

4 Metody badawcze anihilacji pozytonów

4.1 Procesy, którym podlega pozyton w materii

4.1.1 Termalizacja

Pozytony emitowane ze źródła radioaktywnego mają ciągłe widmo w szerokim zakresie energii. Dla izotopu ^{22}Na , stosowanego najczęściej jako źródło pozytonów, dla głównej gałęzi rozpadu, jego maksymalna energia wynosi $E_{max} = 0.545 \text{ MeV}$. Pozytony implantowane do materii bardzo szybko tracą energię w wyniku procesów nieelastycznych, jonizacji i emisji promieniowania hamowania. Proces spowalniania pozytonu do energii termicznej nazwany jest termalizacją. Pozyton najszybciej traci energię, gdy $100 \text{ keV} < E_+ < 1 \text{ MeV}$. Wtedy szybkość utraty energii wynosi ok. 1 MeV/ps , w zakresie energii $100 \text{ eV} < E_+ < 100 \text{ keV}$ jest ona mniejsza i wynosi ok. 100 keV/ps [45]. Poniżej energii 100 eV dominują wzbudzenia elektronów walencyjnych, powstają pary elektron-dziura, wzbudzone są plazmony. Jeśli energia pozytonu będzie mniejsza od 1 eV to proces spowalniania zachodzi już wskutek rozpraszania na fononach. Rys. 15 przedstawia szybkość strat energii dla tego zakresu energii pozytonów w aluminium. Rozkład pędu pozytonów szybko dąży do rozkładu Maxwella-Boltzmann. Czas termalizacji wynosi kilka pikosekund i w niewielkim stopniu zależy od materiału, do którego implantowany jest pozyton oraz jego temperatury. Dopiero w temperaturach poniżej 1 K wyniki eksperymentów przeprowadzonych dla zdeformowanej miedzi mogą wskazywać na niekompletną termalizację i jej wpływ na wyniki pomiarów [46].



Rys. 15 Szybkość strat energii dE/dt pozytonów w aluminium jako funkcja energii kinetycznej E pozytonu w temperaturze 300 K [47].

Generalnie profil implantacji pozytonów $P(z,E)$ ze źródła radioaktywnego może być opisany empiryczną formułą [48]: **Equation Section 4**

$$P(z) = P(0) \exp(-\alpha_+ z), \quad (4.1)$$

gdzie α_+ jest liniowym współczynnikiem absorpcji pozytonów. Jego wartość jest proporcjonalna do gęstości ρ ciała, do którego implantowane są pozytony, a współczynnik proporcjonalności zależy od energii maksymalnej pozytonów. Wzór ten jest słuszny dla głębokości większych niż $2/\alpha_+$ a mniejszych niż $5/\alpha_+$. Pełny profil implantacji opisany jest bardziej skomplikowanym wzorem [49]. Najnowsze pomiary profilu implantacji pozytonów w różnych materiałach za pomocą detektora germanowego pozwoliły uzyskać następującą empiryczną formułę:

$$\frac{1}{\alpha_+} [\mu\text{m}] = \frac{A}{\rho [\text{g}/\text{cm}^3]}, \quad (4.2)$$

gdzie $A = 226 \pm 5.2$ dla źródła ^{22}Na i $A = 1269 \pm 23$ dla źródła $^{68}\text{Ge}/^{68}\text{Ga}$ [50].

Ta wartość może być traktowana jako średnia głębokość implantacji pozytonów.

Dla monoenergetycznych pozytonów stosowanych w wiązkach powolnych pozytonów w zakresie energii E do 30 keV profil implantacji opisany przez funkcję Makhova pierwotnie zaproponowaną do opisu profilu implantacji elektronów [51] ma postać:

$$p(z, E) = \frac{m z^{m-1}}{z_0^m} \exp \left[- \left(\frac{z}{z_0} \right)^m \right], \quad (4.3)$$

gdzie m jest bezwymiarowym parametrem, którego wartość wynosi ok. 1.9,

$z_0 = \frac{A}{\rho \Gamma(1+1/m)} E^n$, Γ jest funkcją gamma, n np. dla aluminium jest równe 1.69. Średnia

głębokość implantacji określona jest przez:

$$\bar{z} = 0.866 z_0 = A E^n [\text{keV}], \quad (4.4)$$

gdzie:

$$A \approx \frac{4}{\rho} [\mu\text{g} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{keV}^{-n}] \text{ oraz } n \approx 1.6 \quad (4.5)$$

Średnia głębokość implantacji niskoenergetycznych pozytonów zmienia się od 1 nm do kilku mikrometrów.

4.1.2 Dyfuzja

Ruch stermalizowanych pozytonów podlega prawom błądzenia przypadkowego. Średnia droga swobodna pozytonu między kolejnymi rozproszeniami \bar{l} w wyniku mikroskopowego mechanizmu rozpraszania jest funkcją temperatury T masy efektywnej m^+ i współczynnika dyfuzji D_+ :

$$\bar{l} = D_+ \sqrt{\frac{3m^*}{k_B T}}, \quad (4.6)$$

gdzie, k_B jest stałą Boltzmanna. Masa efektywna pozytonu w sieci krystalicznej m^* przyjmuje wartości od $1.3 m_0$ do $1.7 m_0$, gdzie m_0 jest masą spoczynkową pozytonu i jest to wynikiem rozpraszania fononów i ekranowania przez elektrony [52].

Wartość średniej drogi swobodnej stermalizowanych pozytonów wynosi od 50 \AA do 100 \AA w temperaturze pokojowej. Współczynnik dyfuzji pozytonów spełnia równanie:

$$D_+ = \frac{\mu_+}{e} k_B T = \frac{k_B T}{m^*} \tau_{rel}, \quad (4.7)$$

gdzie μ_+ jest ruchliwością, e ładunkiem, τ_{rel} czasem relaksacji dla dominującego mechanizmu rozpraszania, Ponieważ jest nim rozpraszanie na podłużnych fononach akustycznych współczynnik dyfuzji zależy od temperatury w następujący sposób[53]:

$$D_+(T) = D_0 \sqrt{\frac{300 \text{ K}}{T}}. \quad (4.8)$$

Średnia droga dyfuzji pozytonu L rozumiana jako średnie przemieszczenie kwadratowe np. w idealnej sieci kubicznej określona jest wzorem:

$$L = \sqrt{6D_+ \tau_f}, \quad (4.9)$$

gdzie τ_f jest czasem życia swobodnego pozytonu charakterystycznym dla danego metalu, np. dla Al 163 ps [54], dla Cu 117 ps [4] – 121 ps [55]

Długość dyfuzji pozytonu L_+ jest parametrem w równaniu dyfuzji, a określa go równanie:

$$L_+ = \sqrt{\tau_{eff} D_+}. \quad (4.10)$$

Jest ona ograniczona przez efektywny czas życia pozytonu τ_{eff} , który w przypadku wolnego od defektów metalu jest równy τ_f . Obecność defektów w sieci krystalicznej, w których pozyton może być wychwytywany wpływa na współczynnik dyfuzji, który może być zapisany jako:

$$D_+^{eff} = D_+ \frac{\tau_f}{\tau_f + \kappa}, \quad (4.11)$$

gdzie κ jest szybkością wychwytu pozytonów, która w ogólności jest proporcjonalna do koncentracji centrów wychytujących.

Współczynniki dyfuzji pozytonów wyznaczone dla monokryształów metali z pomiarów udziału pozytonu (stanu związanego pozytonu i elektronu) tworzonego na powierzchni w wyniku dyfuzji wstecznej powolnych pozytonów implantowanych z różną energią w temperaturze 300 K mieszczą się w zakresie 1-2 cm²/s, np. dla Cu wynosi 1.25 cm²/s [4].

4.1.3 Funkcja falowa pozytonu

W przypadku opisu błędzenia przypadkowego można traktować pozyton jako klasyczną cząstkę, ale do wyznaczenia mierzonych charakterystyk anihilacyjnych należy zastosować formalizm mechaniki kwantowej. Zmusza do tego duża wartość długości fali de Broglie'a λ_+ pozytonu, która określona jest wzorem:

$$\lambda_+ = h / \sqrt{3m^* k_B T} \approx 50 \sqrt{300\text{K}/T} \text{ \AA}.$$

Funkcja falowa pozytonu spełnia równanie Schrödingera:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \psi_+(\mathbf{r}) + V(\mathbf{r}) \psi_+(\mathbf{r}) = E_+ \psi_+(\mathbf{r}). \quad (4.12)$$

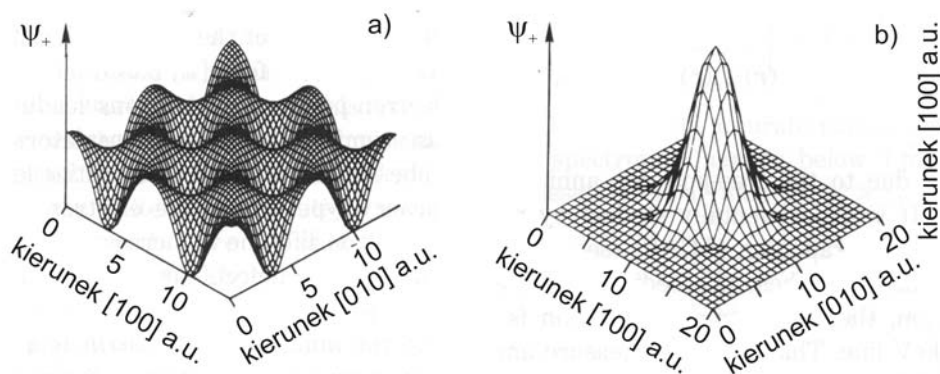
W idealnej sieci periodycznej pozyton jest zdelokalizowany w stanie Blocha z $\mathbf{k}_+ = 0$. Potencjał w równaniu (4.12) składa się z następujących części:

$$V(\mathbf{r}) = V_C(\mathbf{r}) + V_{corr}(\mathbf{r}) - E_0 \Theta(R - |\mathbf{r}|), \quad (4.13)$$

z których pierwsza opisuje potencjał Coulomba oddziaływania pozytonu z rdzeniami atomowymi, druga zawiera efekty korelacyjne wynikające z oddziaływania pozytonu z chmurą elektronową. Ze względu na odpychanie kulombowskie od dodatnio naładowanych rdzeni atomowych funkcja falowa pozytonu koncentruje się w obszarach międzywęzłowych. Rys. 16 a) przedstawia funkcję falową swobodnego pozytonu w stanie Blocha w ściennie centrowanej sieci krystalicznej Ni.

Jeżeli w sieci krystalicznej obecne są wakancje lub ich skupiska, ostatni człon równania (4.13) opisuje potencjał oddziaływania pozytonu z defektem typu wakancji. Potencjał ten ma charakter studni i może być wyrażony za pomocą funkcji schodkowej, R jest promieniem wakancji lub skupiska wakancji, E_0 jest energią dna pasma pozytonowego, która w obszarze defektu jest niższa niż w periodycznej sieci idealnej z uwagi na brak jonu. Jeżeli

we wnętrzu tej studni istnieje chociaż jeden stan związany, pozyton może zostać zlokalizowany w tym defekcie i wówczas funkcja falowa pozytonu ma charakter funkcji Gaussa. Rys. 16 b) pokazuje przykład funkcji falowej pozytonu zlokalizowanego w wakancji w Ni.



Rys. 16 Funkcja falowa pozytonu w sieci krystalicznej ściennie centrowanej Ni: a) swobodny pozyton w stanie Blocha, b) pozyton zlokalizowany w wakancji w Ni [56].

4.1.4 Charakterystyki anihilacyjne

W przypadku anihilacji pozytonów wielkości fizyczne mierzone w eksperymentach, które będą szczegółowo zdefiniowane w następnych rozdziałach, to czas życia pozytonów, średni czas życia pozytonów, parametry S i W , rozkład kątowy kwantów anihilacyjnych. Mogą one także być obliczone teoretycznie znając stany pozytonu i strukturę elektronową materiału. Przegląd teorii anihilacji pozytonów w jednorodnym gazie elektronowym i w sieci krystalicznej można znaleźć np. w pracy [57].

Jedną z wymienionych wielkości jest czas życia pozytonu τ będący odwrotnością szybkości anihilacji $\tau = 1/\lambda$. Szybkość anihilacji pozytonu zależy głównie od gęstości elektronowej w miejscu pozytonu:

$$\lambda = \pi r_0^2 c \int d\mathbf{r} |\psi_+(\mathbf{r})|^2 n(\mathbf{r}) \gamma[n(\mathbf{r})], \quad (4.14)$$

gdzie r_0 jest klasycznym promieniem elektronu, c jest prędkością światła, $n(\mathbf{r})$ jest gęstością elektronową, $\gamma[n(\mathbf{r})]$ jest współczynnikiem wzmocnienia gęstości elektronowej na pozytonie, związanym z efektami korelacyjnymi. Wyniki obliczeń teoretycznych z dokładnością do kilku procent zgadzają się z wartościami eksperymentalnymi, co świadczy o sukcesie przewidywań teoretycznych opartych mechanice kwantowej.

Jeżeli w rzeczywistej sieci krystalicznej obecny jest jeden rodzaj defektów wychwytyjących pozytony, np. wakancje, szybkość anihilacji pozytonów w nich zlokalizowanych różni się od szybkości anihilacji pozytonów w stanie Blocha w idealnej sieci krystalicznej, ponieważ z każdym z tych dwóch stanów związana jest inna wartość gęstości elektronowej, którą próbkuje pozyton. W takim przypadku prowadzi to do dwóch wartości szybkości anihilacji, a co za tym idzie dwóch czasów życia pozytonu w próbce $\tau_i = 1/\lambda_i$, $i = 1, 2$.

Rozkład pędów $\rho(\mathbf{p})$ promieniowania anihilacyjnego może być wyznaczony znając funkcje falowe elektronowe ψ_i :

$$\rho(\mathbf{p}) = \frac{\pi r_0 c}{V} \sum_i \left| \int d\mathbf{r} \exp[-i\mathbf{p}\mathbf{r}] \psi_+(\mathbf{r}) \psi_i(\mathbf{r}) \sqrt{\gamma(\mathbf{r})} \right|^2, \quad (4.15)$$

gdzie V jest objętością normalizacji. Rozkład ten odzwierciedla strukturę elektronową materiału. Może być wyznaczony za pomocą pomiarów korelacji kątowych kwantów anihilacyjnych (ACAR, 2D-ACAR) lub w postaci widma energetycznego kwantów anihilacyjnych jako poszerzenie dopplerowskie linii anihilacyjnej.

4.1.5 Wychwyty pozytonu

Defekty punktowe, takie jak wakancje lub skupiska dwu lub więcej wakacji stanowią dla pozytonu miejsca o niższym potencjale niż działający na niego w idealnej sieci krystalicznej. Związane jest to ze zmniejszeniem odpychania przez dodatnie jony, których brak w tego typu defektach. Powstaje wówczas stan zlokalizowany pozytonu, którego funkcje własne mają niższą energię niż stany zdelokalizowane w sieci periodycznej. Przejście pomiędzy stanem zdelokalizowanym a zlokalizowanym w defekcie punktowym nazywane jest wychwytem pozytonu. Różnicę energii między stanem początkowym i końcowym, która oddawana jest sieci krystalicznej można nazwać energią wiązania pozytonu w defekcie E_b . W przypadku wakancji lub skupisk wakacji w metalach wartość energii wiązania pozytonu wynosi od 1 eV do 5 eV, np. dla Al $E_b = 1.81$ eV [58].

Inne defekty takie jak ujemnie jony domieszek w półprzewodnikach mogą także lokalizować pozytony. Jednak energia wiązania pozytonu z takim defektem jest mała (ok. 0.5 eV). W przypadku GaAs domieszkowanego Si energia wiązania pozytonu zlokalizowanego na ujemnym jonie domieszki wynosi 63 ± 10 meV [59]. Tego rodzaju płytkie pułapki odgrywają rolę w niskich temperaturach, w tym wypadku w temperaturach poniżej 200 K, w których nie może zachodzić aktywowany termicznie proces ucieczki

pozytonów (depułpkowanie). W metalach przykładem defektów, w których pozytony są słabo zlokalizowane są dyslokacje.

Z punktu widzenia anihilacji pozytonów rdzeń dyslokacji charakteryzuje się mniejszą gęstością jonów. Zatem w tym obszarze funkcja falowa pozytonu może być lokalizowana. Jednakże obliczenia teoretyczne przeprowadzone dla aluminium i miedzi [60] wskazują, że same dyslokacje są płytkimi pułapkami dla pozytonów. Energia wiązania pozytonu obliczona dla dyslokacji krawędziowej $[1\bar{1}2]$ o wektorze Burgersa $(a/2)[110]$ w Al wynosi 0.10 eV. Rdzeń dyslokacji jest więc płytką pułapką, ale może stanowić prekursor do lokalizacji funkcji falowej pozytonu w głębszej pułapce, jaką może być uskok (próg), lub wakancja na jej linii. W takich przypadkach obliczona energia wiązania pozytonu w Al dla dyslokacji krawędziowej $[1\bar{1}2]$ wynosi odpowiednio 1.3 eV i 1.0 eV.

4.1.6 Model wychwytu. Równania kinetyczne

Jeżeli średnia odległość między pułapkami jest znacznie większa niż droga dyfuzji pozytonu wychwyty może być opisany za pomocą równań kinetycznych.

Równania kinetyczne zostały zastosowane po raz pierwszy przez Brandta [61] do wyjaśnienia obecności dwóch składowych czasu życia pozytonów w halogenkach. W modelu tym zakłada się, że w chwili czasu $t = 0$ wszystkie pozytony są w zdelokalizowanych stanach Blocha, a lokalizacja pozytonu w defekcie następuje z szybkością κ proporcjonalną do koncentracji tych defektów c_D :

$$\kappa = \mu_D c_D . \quad (4.16)$$

W wzorze tym μ_D jest współczynnikiem szybkości wychwyty charakterystycznym dla danego rodzaju defektu.

Zakładamy, że jest N różnych rodzajów defektów w próbce (zwykle 1 lub 2). Jeśli liczba pozytonów znajdujących się w stanie swobodnym wynosi n_f , a tych, które znajdują się w defektach n_{Dj} , to obie wielkości są funkcjami czasu i spełniają następujące równania kinetyczne:

$$\begin{cases} \frac{dn_f}{dt} = - \left(\lambda_f + \sum_{j=1}^N \kappa_j \right) n_f \\ \frac{dn_{Dj}}{dt} = \kappa_j n_f - \lambda_{Dj} \end{cases} \quad (j = 1, \dots, N) . \quad (4.17)$$

Warunek brzegowy wynikający z założeń modelu wychwyty jest następujący:

$$n_f(0) = n_0, \quad n_{D_j}(0) = 0 \quad (j = 1, \dots, N), \quad (4.18)$$

gdzie n_0 jest całkowitą liczbą pozytonów. Rozwiązując ten układ równań otrzymuje się liczbę pozytonów, która z uwagi na proces anihilacji maleje z upływem czasu:

$$n(t) = n_f(t) + \sum_{j=1}^N n_{D_j}(t) = \sum_{i=0}^N I_i \exp(-\lambda_i t), \quad (4.19)$$

gdzie

$$I_0 = 1 - \sum_{j=1}^N \frac{\kappa_j}{\lambda_f - \lambda_{D_j} + \sum_{k=1}^N \kappa_k}, \quad I_i = \frac{\kappa_i}{\lambda_f - \lambda_i + \sum_{k=1}^N \kappa_k}, \quad (4.20)$$

$$\lambda_0 = \lambda_f + \sum_{k=1}^N \kappa_k, \quad \lambda_i = \lambda_{D_i}, \quad (i = 1, \dots, N), \quad (4.21)$$

λ_i są szybkościami anihilacji ze stanu i zdefiniowanymi wzorem (4.14). Widmo czasu życia pozytonów definiuje się jako liczbę pozytonów anihilujących w przedziale czasu $(t, t + dt)$:

$$-\frac{1}{n_0} \frac{dn(t)}{dt} = \sum_{i=1}^{N+1} I_i \lambda_i \exp(-\lambda_i t), \quad (4.22)$$

gdzie $n_0 = n(0)$.

Szybkość anihilacji w stanie swobodnym może być wyznaczona ze wzoru:

$$\lambda_f = \sum_{i=0}^N I_i \lambda_i, \quad (4.23)$$

co może być przydatne do sprawdzenia poprawności przyjętego modelu, jeżeli znana jest wartość λ_f . Średni czas życia pozytonów definiuje się jako środek ciężkości widma:

$$\bar{\tau} = \int_0^{\infty} dt \, t \left(-\frac{dn}{dt} \right) = \int_0^{\infty} dt \, n(t) = \sum_{i=0}^N I_i \tau_i. \quad (4.24)$$

Może być on obliczony ze wzoru:

$$\bar{\tau} = \frac{1 + \sum \kappa_j / \lambda_{D_j}}{\lambda_f + \sum \kappa_j}. \quad (4.25)$$

Mierzona w eksperymencie wartość średniego czasu życia pozytonów jest superpozycją anihilacji we wszystkich możliwych stanach pozytonu:

$$\bar{\tau} = \eta_f \tau_f + \sum_i \eta_{D_i} \tau_{D_i}, \quad (4.26)$$

gdzie frakcje pozytonów anihilujących w poszczególnych stanach, η_j , dane są przez:

$$\eta_f = \int_0^{\infty} dt \lambda_f n_f(t) = \lambda_f n_f^*, \quad (4.27)$$

$$\eta_{Dj} = \int_0^{\infty} dt \lambda_{Dj} n_{Dj}(t) = \lambda_{Dj} n_{Dj}^*. \quad (4.28)$$

Fracje anihilacyjne mogą być otrzymane poprzez rozwiązanie stacjonarnych równań wychwytu otrzymanych z układu równań (4.17) przez scałkowanie ich od $t = 0$ do nieskończoności używając warunków brzegowych (4.18):

$$\begin{cases} (\lambda_f + \sum \kappa_j) n_f^* - \sum \delta_j n_{Dj}^* - 1 = 0 \\ \kappa_j n_j^* - (\lambda_{Dj} + \delta_j) n_{Dj}^* = 0 \end{cases}, \quad (j = 1, \dots, N). \quad (4.29)$$

Gdy $\delta_{Dj} = 0$ rozwiązanie tego układu równań daje następujące wyrażenia na frakcje anihilacyjne:

$$\begin{cases} \eta_f = \frac{1}{1 + \tau_f \sum \kappa_j} \\ \eta_{Dj} = \frac{\tau_f \sum \kappa_j}{1 + \tau_f \sum \kappa_j} \end{cases}. \quad (4.30)$$

Suma wszystkich frakcji anihilacyjnych wynosi 1, prawdziwa jest więc zależność:

$$\bar{\tau} - \tau_f = \sum_j \eta_{Dj} (\tau_{Dj} - \tau_f) \quad (4.31)$$

Ponieważ $\tau_{Dj} > \tau_f$, spełniony warunek $\bar{\tau} > \tau_f$ potwierdza obecność w materiale defektów typu wakancji. Zatem interpretując wyniki pomiarów czasów życia pozytonów należy przede wszystkim sprawdzić wartość średniego czasu życia pozytonów. Jeżeli jest on większy niż czas życia w idealnej sieci krystalicznej, wskazuje to na obecność defektów. Wtedy należy próbować rozłożyć otrzymane widmo na składowe, aby otrzymać wartości τ_{Dj} i w ten sposób zidentyfikować rodzaj defektów oraz κ_j , aby określić koncentrację defektów.

4.1.7 Współczynnik wychwytu

Zgodnie ze wzorem (4.16) szybkość wychwytu jest proporcjonalna do koncentracji defektów. W metalach koncentracja defektów podawana jest jako względna koncentracja, czyli stosunek liczby defektów do liczby węzłów sieci. W przypadku wakancji w metalu w równowadze termodynamicznej dolna granica czułości metody anihilacji pozytonów wynosi 10^{-7} , a zmiany koncentracji defektów mogą być obserwowane do temperatury topnienia, w której to koncentracja wakansów jest rzędu 10^{-3} . Dla metali współczynnik wychwytu μ charakteryzujący defekt wyrażony jest w jednostkach s^{-1} .

Jeżeli proces wychwytu jest ograniczony przez przejście ze stanu swobodnego pozytonu do stanu związanego w defekcie, współczynnik wychwytu pozytonów oblicza się za pomocą złotej reguły Fermiego[62]:

$$\mu = \frac{2\pi}{h} \sum_{ij} P_i |M_{if}|^2 \delta(E_i - E_f), \quad (4.32)$$

gdzie M_{ij} jest elementem macierzowym macierzy przejścia pomiędzy stanem początkowym i i końcowym f , P_i jest prawdopodobieństwem obsadzenia stanu początkowego. Szybkość przejścia zależy od procesów, w których energia wiązania pozytonu w defekcie, E_b , jest przekazywana sieci krystalicznej. W przypadku defektów typu wakancji w metalach, są to wzbudzenia elektron – dziura. Jeżeli energia wiązania pozytonu w defekcie jest mała, rzędu 0.1 eV lub mniejsza, jest ona przekazywana pojedynczemu fononowi, ponieważ prawdopodobieństwo procesów wielofononowych jest bardzo małe. Taka sytuacja ma miejsce w półprzewodnikach.

W ogólnym przypadku obliczenie tego współczynnika możliwe jest np. w oparciu o teorię rozpraszania na potencjale optycznym, którego część urojona odpowiedzialna jest za wychwyty pozytonu [63], a w którym ukryty jest mechanizm przekazania energii.

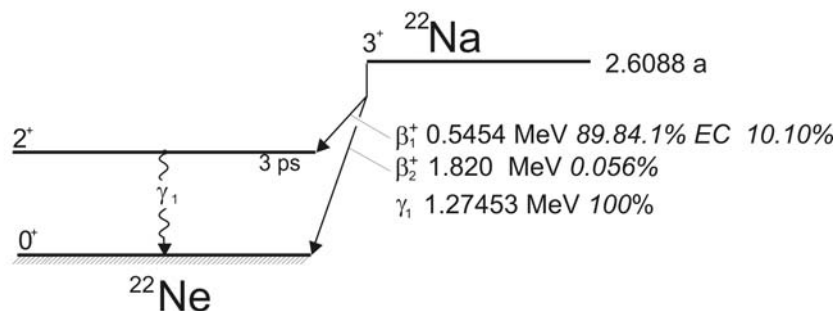
Obliczenia teoretyczne współczynnika wychwytu pozytonów [64] przewidują, że jest on funkcją temperatury, co po części związane jest z zależnością od pędu pozytonu opisanego rozkładem Maxwella-Boltzmann'a. Z powodu termalizacji pędu pozytonów nawet w szerokim zakresie temperatury, w której przeprowadzany jest pomiar, odpowiadają energii termicznej i w funkcji temperatury zmieniają się niewiele. Przykładem mogą być tu obliczone temperaturowe zależności współczynnika szybkości wychwytu dla pojedynczej wakancji oraz skupisk trzech i czterech wakancji w Al oparte na złotej regule Fermiego [64], jak i na modelu wychwytu z potencjałem optycznym [57], [63]. Znacznie silniejsza zależność temperaturowa otrzymana w obu przypadkach dla wychwytu pozytonu na skupisku dwóch wakancji w Al wynika z rezonansowego charakteru tego zjawiska, który jest dodatkowo wzmocniony rozszerzalnością termiczną sieci krystalicznej [63]. Potwierdzają to obliczenia [63] i pomiar współczynnika szybkości wychwytu pozytonów na wakacjach w Al, Zn, Ni i Mo przeprowadzone przez Trumpey'ego i Petersena [65]. Innym przykładem może być wychwyty na podwójnych neutralnych wakacjach w czystym krzemie zmierzony w funkcji temperatury przez Kawasuso i Okadę [66].

4.2 Techniki eksperymentalne anihilacji pozytonów stosowane w badaniach defektów

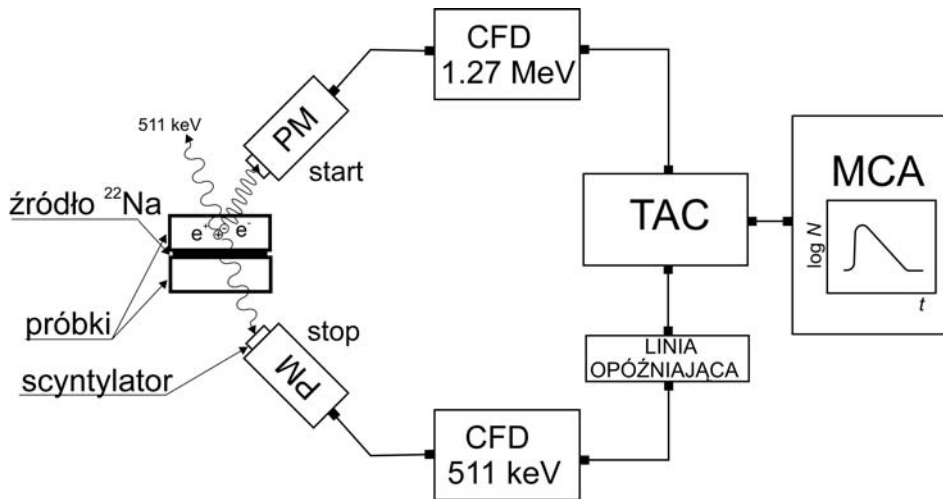
4.2.1 Spektroskopia czasu życia pozytonów

Do pomiaru czasu życia pozytonu wykorzystuje się głównie własności izotopów ^{22}Na lub ^{44}Ti . W przypadku ^{22}Na , 3 ps po emisji pozytonu z jądra ^{22}Ne emitowany jest kwant γ o energii 1.274 MeV (Rys. 17). Mierząc różnicę czasu między kwantem γ sygnalizującym powstanie pozytonu w źródle a kwantem anihilacyjnym o energii 511 keV wyznacza się czas życia pozytonu.

Źródło pozytonów w folii kaptonowej znajdujące się pomiędzy dwiema próbkami, do których implantowane są pozytony, umieszcza się przed dwoma detektorami scyntylacyjnymi z fotopowielaczami, z których jeden rejestruje kwant γ o energii 1.27 MeV będący sygnałem startu, a drugi kwant anihilacyjny o energii 511 keV będący sygnałem stop dla układu odmierającego czas. Zarejestrowane kwanty γ są przekształcane w impulsy elektryczne, które są przetwarzane przez dyskryminatory i konwerter czas – amplituda (TAC) w taki sposób, aby wyjściowy impuls był proporcjonalny do różnicy czasu pomiędzy zarejestrowaniem kwantów γ , mierząc w ten sposób czas życia pozytonu. Pojedyncze zjawisko anihilacji jest rejestrowane w pamięci analizatora wielokanałowego, którego kanały reprezentują skalę czasową.



Rys. 17 Schemat rozpadu izotopu ^{22}Na . Na rysunku podane zostały maksymalne energie pozytonów emitowanych w rozpadzie β^+ , energia kwantu γ oraz czas życia stanu pośredniego.



Rys. 18 Schemat spektrometru do pomiaru czasu życia pozytonów typu *fast-fast*. Czas życia pozytonu jest mierzony jako różnica czasu między pojawieniem się kwantu γ o energii 1.27 MeV i kwantu anihilacyjnego (PM – fotopowielacz, CFD – dyskryminator różnicowy, TAC – konwerter czas – amplituda, MCA – analizator wielokanałowy).

Rys. 18 przedstawia schemat spektrometru do pomiaru czasu życia pozytonów typu *fast-fast*. Jako scyntylatory stosuje się kryształy BaF_2 lub scyntylatory plastikowe NE111. Używane fotopowielacze (PM) mają krótkie czasy narastania impulsu. Dyskryminatory (CFD) posiadające również funkcję analizatora jednokanałowego, umożliwiającą rejestrację kwantów γ o określonej energii, redukują szумы i produkują standardowe impulsy czasowe. Impuls stop jest opóźniony przez linię opóźniającą, w celu przesunięcia widma w obszar liniowy konwertera czas – amplituda. Widmo jest zbierane przez analizator wielokanałowy.

Teoretyczne widmo czasu życia pozytonów jest określone wzorem (4.22). Jednak otrzymane w eksperymencie widmo czasu życia pozytonów zawiera w sobie funkcję zdolności rozdzielczej aparatury $F(t)$. Zatem liczbę zliczeń w poszczególnych kanałach można zapisać jako:

$$N(t) = \int_{-\infty}^{+\infty} dt' F((t-t_0)-t') \sum_{i=0}^N \frac{I_i}{\tau_i} \exp\left(-\frac{t'}{\tau_i}\right) \quad (4.33)$$

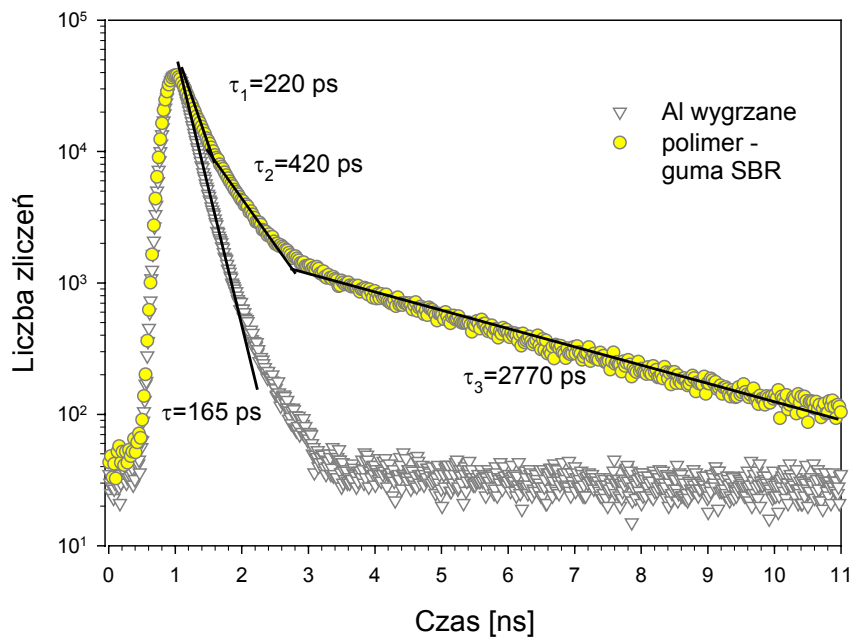
Funkcja zdolności rozdzielczej w ogólności może być przybliżona przez sumę funkcji Gaussa lub splot jednej funkcji Gaussa z dwiema funkcjami wykładniczymi. Często wystarczająca jest jedna funkcja Gaussa $G(t)$, której maksimum określone jest przez t_0 :

$$G(t) = \frac{1}{\sigma\sqrt{\pi}} \exp\left[-\left(\frac{t-t_0}{\sigma}\right)^2\right]. \quad (4.34)$$

Czasowa zdolność rozdzielcza zdefiniowana jako półszerokość krzywej zdolności rozdzielczej (FWHM) jest wówczas dana wzorem:

$$\text{FWHM} = 2\sigma\sqrt{\ln 2}. \quad (4.35)$$

Opracowano szereg programów, które pozwalają rozwikłać splot funkcji opisujący widmo eksperymentalne i uzyskać wartości czasów życia poszczególnych stanów pozytonu τ_i oraz intensywności I_i , np.: POSITRONFIT [67] oparty na algorytmie nieliniowego dopasowania Gaussa-Newtona lub LT [68] wykorzystujący metodę Levenberga-Marquardta będącą jego modyfikacją. Rys. 19 przedstawia przykładowe widma czasu życia pozytonów w skali półlogarytmicznej, w której składowe, choć jest to duże uproszczenie, mogą być poglądowo przedstawione jako złożenie linii prostych. Mierzone widma zawierają tło i pewien udział anihilacji pozytonów w źródle. Po odjęciu tła wykonywana jest korekta widma na udział anihilacji w źródle, który zależy nie tylko od budowy samego źródła, tzn. rodzaju i grubości folii zawierającej izotop emitujący pozytony, ale także od materiału próbki [55]. Pewną rolę odgrywa tutaj zależne od liczby atomowej próbki zjawisko rozproszenia wstecznego pozytonów [70], które powoduje, że pozytony rozpraszane są w kierunku folii kaptonowej.



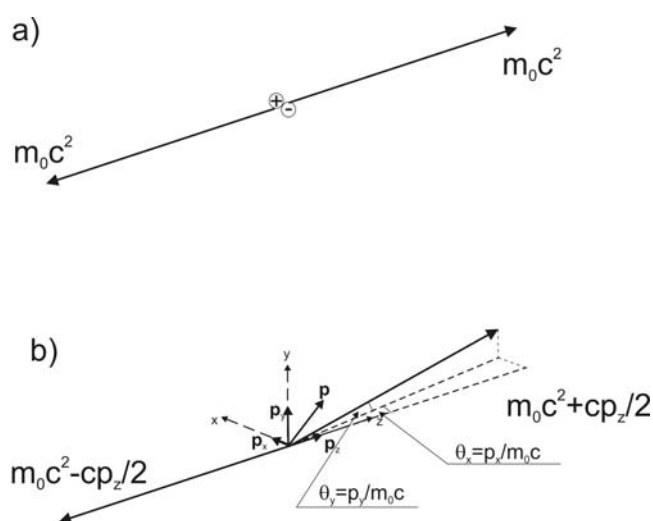
Rys. 19 Przykładowe widma czasu życia pozytonów, linie oznaczają w przybliżeniu poszczególne składowe widma, których wartości są podane na rysunku.

W ogólności, to, czy można uzyskać wiarygodny rozkład widma czasu życia pozytonów na składowe zależy od liczby składowych, oraz jak duże są różnice między nimi i jak wysoka jest liczba zliczeń w widmie. W przypadku metali, stopów i większości półprzewodników można oczekiwać dyskretnych składowych widm czasu życia pozytonów. Dla polimerów stwierdzono występowanie w przybliżeniu ciągłych rozkładów

poszczególnych składowych [71]. W przypadku, gdy liczba składowych, którą zawiera widmo jest zbyt duża, aby mogły być one rozróżnione, może być do niego dopasowany ciągły rozkład składowych czasu życia używając np. programu CONTIN [72] opartego na transformacji Laplace'a mierzonego widma lub MELT [73] bazującego na metodzie maksimum entropii.

4.2.2 Metody pomiaru rozkładu pędu kwantów anihilacyjnych

Promieniowanie anihilacyjne zawiera informację o rozkładzie pędów elektronów w miejscu, w którym zaszła anihilacja. Wynika to z zasady zachowania pędu w procesie anihilacji oraz z faktu, że wartość pędu pozytonu po termalizacji jest o dwa, trzy rzędy wielkości mniejsza od wartości pędu elektronu. Zatem w procesie anihilacji pozytonów to elektrony wnoszą swój pęd i energię, co zostaje ujawnione w rozkładzie pędów i energii kwantów anihilacyjnych. Umożliwia to badanie struktury elektronowej ciał stałych oraz badania defektów będących szczególnym zaburzeniem tej struktury.



Rys. 20 Zasada zachowania pędu w anihilacji dwukwantowej: a) układ środka masy, b) układ laboratoryjny.

Zasada zachowania pędu w procesie anihilacji wymaga, aby pęd pary elektron-pozyton \mathbf{p} był równy pędowi pary fotonów anihilacyjnych. Składowa pędu p_z w kierunku propagacji fotonu z powoduje przesunięcie Dopplera ΔE energii fotonu, którego wartość może być w przybliżeniu obliczona ze wzoru:

$$\Delta E = \frac{p_z c}{2}. \quad (4.36)$$

Ponieważ elektrony w materii mają pewien rozkład wartości i kierunków pędów, w efekcie widmo energetyczne zarejestrowanej linii w widmie energetycznym wykazuje poszerzenie w stosunku np. do linii jądrowych, których szerokość odzwierciedla zdolność rozdzielczą aparatury. Jest to wykorzystywane w spektroskopii poszerzenia Dopplerowskiego linii anihilacyjnej.

Składowe pędu pary pozyton-elektron w kierunkach x i y powodują odchylenia kątowe φ i θ od współliniowości kwantów anihilacyjnych, które dla małych kątów mogą być opisane wzorem:

$$\theta_i = \frac{P_i}{m_0 c^2}, \quad i = x, y \quad (4.37)$$

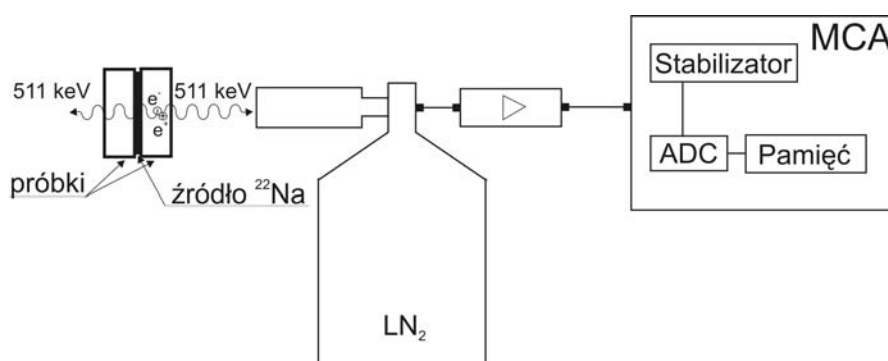
gdzie m_0 jest masą spoczynkową elektronu a c prędkością światła. Rejestracja kątów odchylenia kierunków emisji obu kwantów anihilacyjnych w koincydencji ze sobą za pomocą pozycyjnie czułych detektorów stanowi istotę metody korelacji kątowych kwantów anihilacyjnych: jednowymiarowych ACAR lub dwuwymiarowych 2D-ACAR. Metody te stosowane są głównie do wyznaczania rozkładów gęstości pędów elektronów i kształtu powierzchni Fermiego, mogą być także stosowane do detekcji defektów punktowych [69].

4.2.3 Spektroskopia poszerzenia dopplerowskiego linii anihilacyjnej

Podstawowym elementem spektrometru do pomiaru poszerzenia linii anihilacyjnej jest detektor germanowy HpGe o wysokiej zdolności rozdzielczej i dużej wydajności (ok. 20%). Jego podstawowym elementem jest kryształ czystego Ge, do którego przyłożone jest wysokie napięcie. Absorpcja promieniowania γ w kryształ Ge powoduje powstawanie par elektron-dziura, ich dotarcie do elektrod, które znajdują się na powierzchni kryształu powoduje wytworzenie impulsu elektrycznego. Jest on wzmacniany przez wzmacniacz, a jego wysokość jest proporcjonalna do energii zaabsorbowanego kwantu γ . Impuls jest rejestrowany w analizatorze wielokanałowym (MCA). Kryształ Ge i pierwszy stopień wzmocnienia wymaga zastosowania chłodzenia ciekłym azotem. Schemat spektrometru przedstawia Rys. 21.

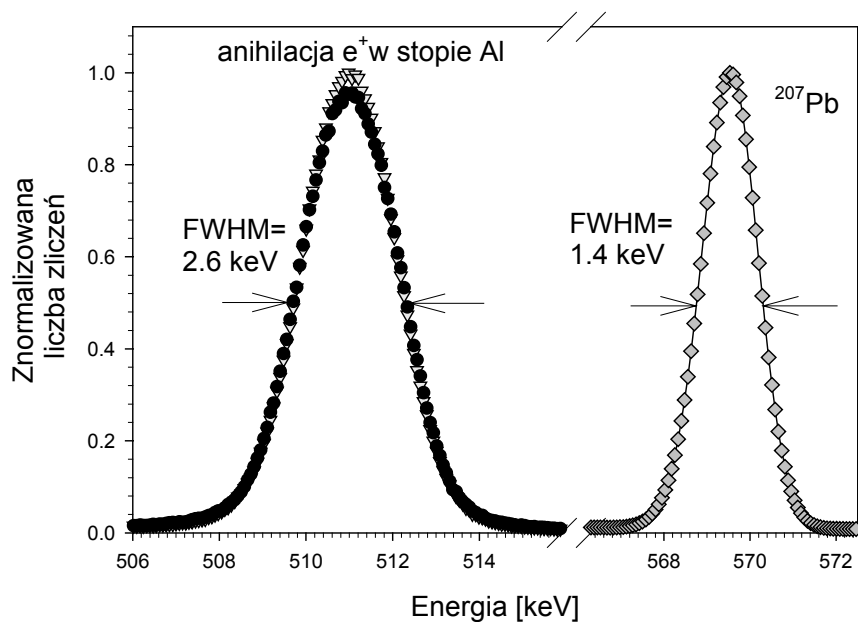
Widma poszerzenia dopplerowskiego linii anihilacyjnej prezentuje Rys. 22. Dla porównania pokazana jest linia emitowana przez jądro izotopu ^{207}Pb o energii 569.7 keV (oznaczona γ_2 na Rys. 23). Izotop ten jest produktem rozpadu ^{207}Bi , który to może być otrzymany przez naświetlanie naturalnego ołowiu protonami w reakcjach $^{207}\text{Pb}(p,n)^{207}\text{Bi}$ i $^{208}\text{Pb}(p,2n)^{207}\text{Bi}$. Naświetlana takie zostały wykonane np. w IFJ PAN w Krakowie za pomocą wiązki protonów z cyklotronu AIC-144. Źródło ^{207}Bi może być używane jako źródło

kalibracyjne w spektroskopii poszerzenia dopplerowskiego, co jest o tyle istotne, że nie ma wielu dostępnych izotopów emitujących linie o energiach w pobliżu 511 keV. Mogą być tutaj jeszcze wymienione ^{85}Sr (514 keV) lub ^{103}Ru (497 keV). Warto także wspomnieć, że izotop ^{207}Bi może też służyć do kalibracji spektrometru czasu życia pozytonów [74]. Powstające w wyniku wychwytu elektronu jądro ^{207}Pb jest w stanie wzbudzonym o energii 1633.4 keV. Po emisji kwantu γ_1 (Rys. 23) poziom wzbudzony o energii 569.7 keV ma czas połowicznego zaniku $T_{1/2} = (130.5 \pm 0.8)$ ps [75], co odpowiada średniemu czasowi życia (188.3 ± 1.3) ps. Jest to wartość tego samego rzędu, co czasy życia pozytonów obserwowane w metalach i stopach.

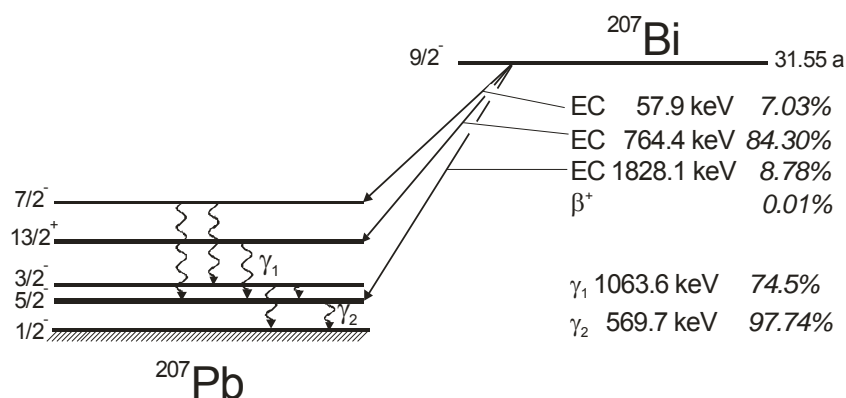


Rys. 21 Schemat spektrometru do pomiaru poszerzenia dopplerowskiego linii anihilacyjnej. Detektor germanowy chłodzony ciekłym azotem rejestruje kwant anihilacyjny. Sygnał jest przetwarzany przez przedwzmacniacz, który jest częścią detektora, a następnie wzmacniany przez wzmacniacz i rejestrowany w analizatorze wielokanałowym (MCA), którego zasadniczym elementem jest konwerter analogowo-cyfrowy (ADC).

Prezentowane na Rys. 22 przykładowe linie anihilacyjne zostały zmierzone dla stopu aluminium 6082, którego skład i właściwości będą omówione w następnym rozdziale. Obie linie zostały znormalizowane do pola powierzchni pod nimi. Linia położona nieznacznie wyżej, oznaczona szarymi trójkątami została zmierzona dla próbek poddanych odkształceniu plastycznemu. Spowodowało ono powstanie różnego rodzaju defektów w materiale, w tym także defektów punktowych typu wakancji, które zmieniają charakterystyki anihilacyjne, tzn. czas życia pozytonów lub rozkład pędów kwantów anihilacyjnych.

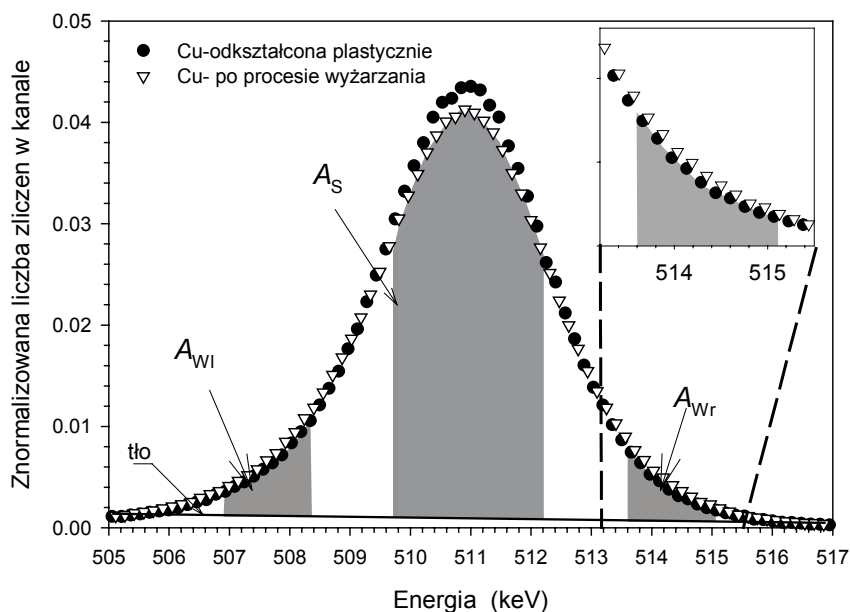


Rys. 22 Widma poszerzenia dopplerowskiego linii anihilacyjnej otrzymane dla stopu aluminium 6082 (czarne kółka) i tego samego stopu poddanego odkształceniu plastycznemu (szare trójkąty). Linie anihilacyjne są szersze niż linia jądrowa nawet o wyższej energii 569.7 keV emitowana przez jądro ^{207}Pb . Wysokość pików została znormalizowana do wysokości pików ^{207}Pb .



Rys. 23 Schemat rozpadu izotopu ^{207}Bi wykorzystywanego do kalibracji spektrometrów poszerzenia dopplerowskiego i czasu życia pozytonów.

W defekcie punktowym gęstość elektronowa lokalnie jest niższa. Elektrony walencyjne mają niższe pędy, co sprawia, że rozkład pędów anihilujących elektronów przesuwają się w kierunku niższych wartości. Z drugiej strony dla pozytonu zlokalizowanego w tego typu defekcie mniejsze jest przekrywanie jego funkcji falowej z funkcjami falowymi elektronów rdzenia atomowego. Wzrasta zatem prawdopodobieństwo anihilacji z elektronami walencyjnymi, maleje prawdopodobieństwo anihilacji z elektronami rdzenia. Przyczyny te powodują wzrost liczby zliczeń kwantów anihilacyjnych o energiach w pobliżu 511 keV.



Rys. 24 Definicja parametru S oraz parametru W .

W celu opisanego ilościowego linii anihilacyjnej stosuje się tzw. parametry kształtu. Najczęściej stosowane są parametry S i W . Parametr S zdefiniowany jako stosunek liczby zliczeń w środkowej części linii anihilacyjnej A_S do liczby zliczeń w całej linii. Podobnie parametr W (*wing*) jest obliczany jako stosunek liczby zliczeń w obszarach $A_W = A_{Wl} + A_{Wr}$, zaznaczonych na Rys. 24, do liczby zliczeń w całej linii. Przed wykonaniem sumowania odejmuje się tło w najprostszym przypadku opisane funkcją liniową, stosowane są też bardziej skomplikowane procedury uwzględniające nieliniowy charakter tego tła [76].

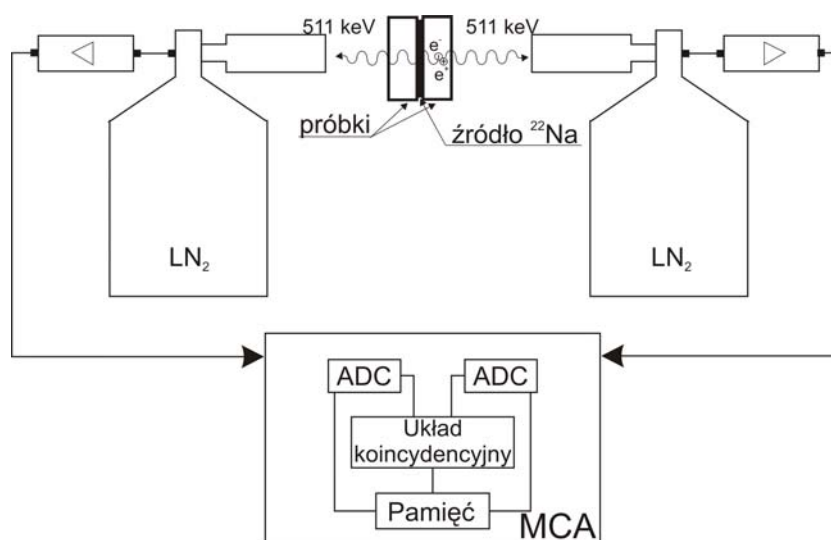
Dla parametru S granice sumowania wybierane są symetrycznie wokół energii 511 keV tak, aby wartość tego parametru dla próbki wolnej od defektów wynosiła ok. 0.5 i są one stałe dla całej serii pomiarowej. Tak określony parametr zawiera informację o anihilacji z elektronami walencyjnymi. Granice sumowania dla parametru W wybierane są tak, aby obszary sumowania były wyraźnie oddzielone od punktów przecięcia linii anihilacyjnych dla próbki referencyjnej i próbek zawierających defekty. Ponieważ tło po lewej stronie linii anihilacyjnej jest wyższe (wpływ krawędzi Comptona), zamiast parametru W opisanego wzorem (4.38) stosuje się parametr W_r , dla którego obszar całkowania obejmuje tylko część po prawej stronie linii anihilacyjnej – A_{Wr} . Wkład do parametru W wnoszą głównie anihilacje z elektronami rdzenia atomowego mającymi znacznie większe pędy niż elektrony walencyjne.

Parametry kształtu linii anihilacyjnej S i W nie mają absolutnego znaczenia, istotne są jedynie ich zmiany w obrębie serii pomiarowej. Ich wartości otrzymane za pomocą różnych

spektrometrów nie mogą być bezpośrednio porównywane, ponieważ zależą np. od zdolności rozdzielczej, choć mogą być one wyznaczone teoretycznie, np. z równania (4.15).

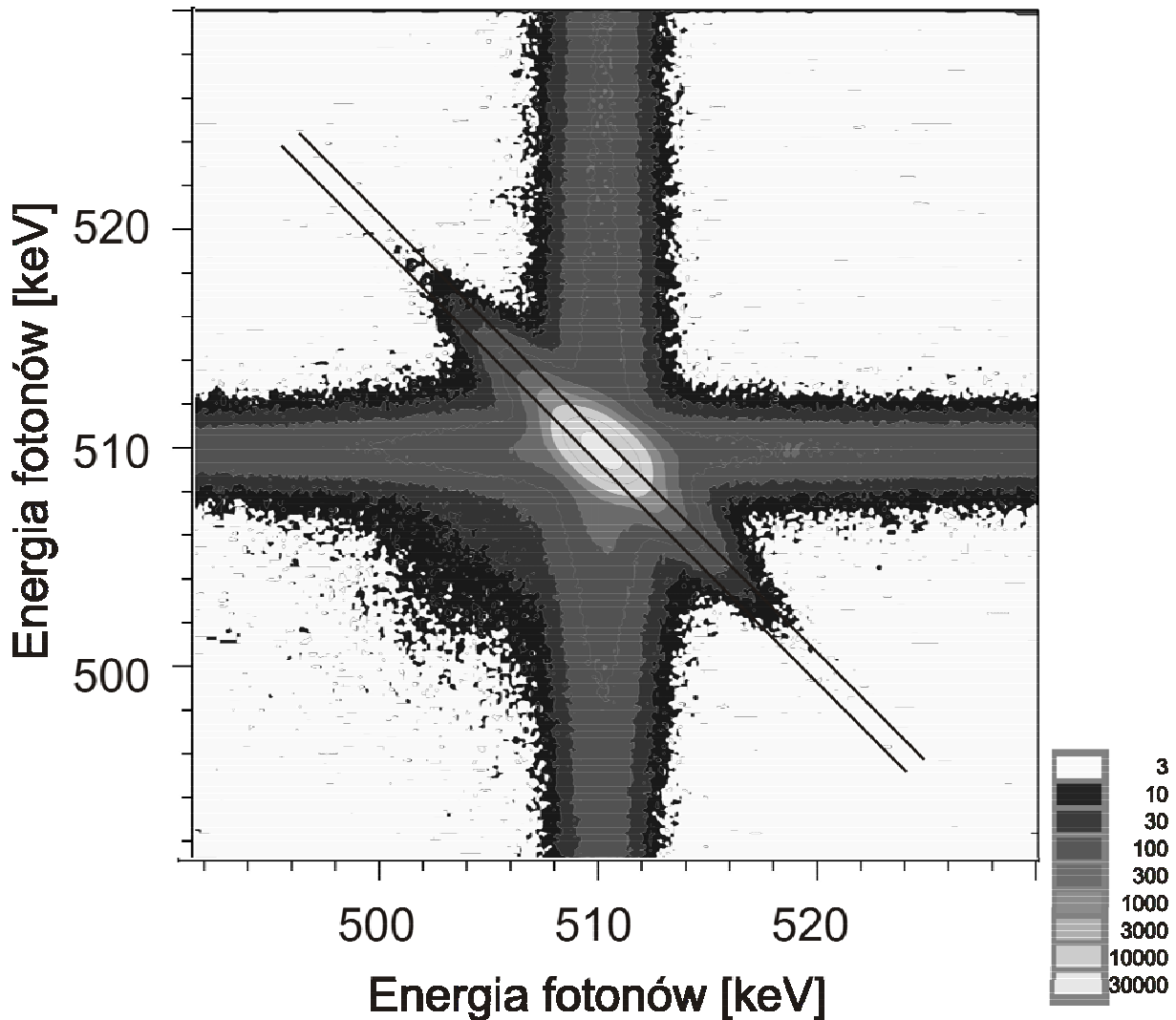
4.2.4 Koincydencyjna spektroskopia poszerzenia dopplerowskiego linii anihilacyjnej

Jednoczesna rejestracja obu kwantów anihilacyjnych umożliwia efektywne obniżenie tła pod linią anihilacyjną. Otwiera to możliwości obserwacji wysokopędowej części linii anihilacyjnej odpowiadającej anihilacji z elektronami rdzenia atomowego. Schemat koincydencyjnego spektrometru poszerzenia dopplerowskiego linii anihilacyjnej z dwoma detektorami germanowymi przedstawia Rys. 25. Jako drugi detektor może być użyty detektor scyntylacyjny, co obniża koszty aparatury. Po raz pierwszy użycie takiego układu koincydencyjnego zostało opisane przez Lynna i współpracowników [77]. Wynikiem pomiaru jest dwuwymiarowa tablica zawierająca liczby zliczeń. Wynik takiego pomiaru dla magnezu przedstawiony jest w formie histogramu na Rys. 26.



Rys. 25 Schemat koincydencyjnego spektrometru do pomiaru poszerzenia dopplerowskiego linii anihilacyjnej. Dwa detektory germanowe chłodzone ciekłym azotem (LN_2) rejestrują współliniowe kwanty anihilacyjne (ADC – konwerter analogowo-cyfrowy, MCA – analizator wielokanałowy).

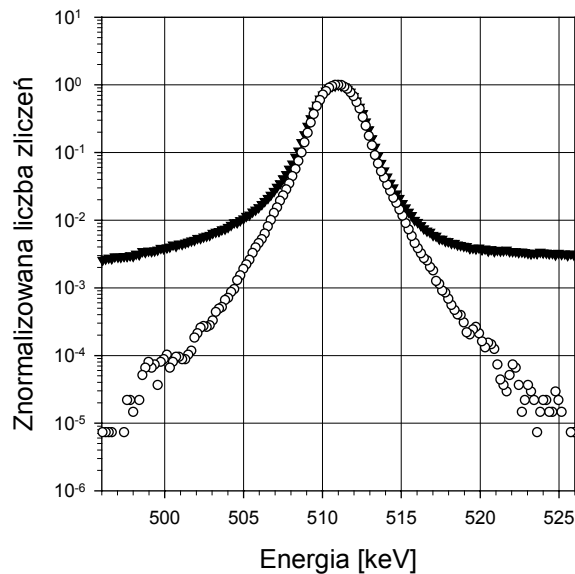
Jednowymiarowe widmo koincydencyjne z obu detektorów otrzymywane jest jako przekrój dwuwymiarowego histogramu wzdłuż przekątnej poprowadzonej od prawego dolnego do lewego górnego rogu (na Rys. 26 obszar sumowania zliczeń został zaznaczony schematycznie za pomocą dwóch równoległych odcinków).



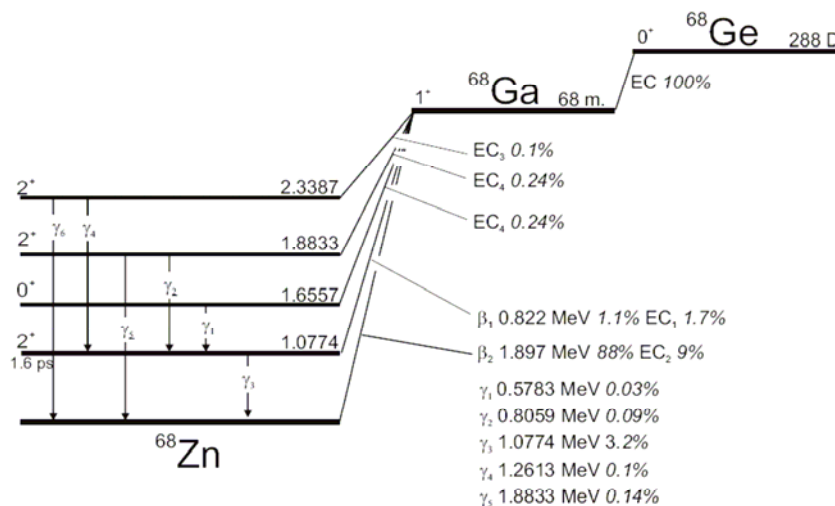
Rys. 26 Dwuwymiarowy histogram przedstawiający wyniki koincydencyjnych pomiarów energii fotonów anihilacyjnych emitowanych z magnezu (magnez był przedmiotem pomiaru jako składnik stopowy stopów aluminium, których dopplerowskie widma koincydencyjne zostaną omówione w Rozdz. 5.5). Na osiach podane są energie fotonów rejestrowanych w każdym z detektorów germanowych. Liczby zliczeń odpowiadają skali szarości umieszczonej po prawej stronie rysunku. Dwa odcinki ukośne pokazują schematycznie obszar całkowania wzdłuż przekątnej histogramu wykonywanego w celu otrzymania jednowymiarowego koincydencyjnego widma poszerzenia dopplerowskiego z obniżonym tłem, takiego jak prezentowane na Rys. 27.

Z zasady zachowania energii w procesie anihilacji wynika, że zarejestrowanie fotonu anihilacyjnego o wyższej energii w jednym detektorze związane jest z jednoczesną rejestracją fotonu o niższej energii w drugim detektorze. Przy czym suma energii jest równa 1022 keV. Stosunek pików do tła dla takiego widma wynosi 10^5 . Druga przekątna histogramu jest miarą zdolności rozdzielczej systemu. Przekrój równoległy do jednej z osi przy energii 511 keV jest

także widmem koincydencyjnym. Jednakże drugi detektor daje tylko impuls bramkujący rejestrację fotonu w pierwszym detektorze. Widmo takie można otrzymać z układu koincydencyjnego, w którym jeden z detektorów jest detektorem germanowym, a drugi scyntylacyjny. Stosunek piku do tła przyjmuje wtedy mniejszą wartość. Jednakże przy odpowiedniej redukcji tła [76] można np. otrzymane widma eksperymentalne porównać z obliczonymi teoretycznie[78].



Rys. 27 Porównanie jednowymiarowego koincydencyjnego widma poszerzenia dopplerowskiego z dwóch detektorów (puste kółka) i widma poszerzenia dopplerowskiego pochodzącego z jednego detektora (czarne trójkąty). Widma zostały otrzymane dla stopu aluminium Al95Cu4Mg1 (Dural, Goodfellow).



Rys. 28 Schemat rozpadu izotopu ^{68}Ge . Na rysunku podane zostały maksymalne energie pozytonów emitowanych w rozpadzie β^+ oraz energie kwantów γ .

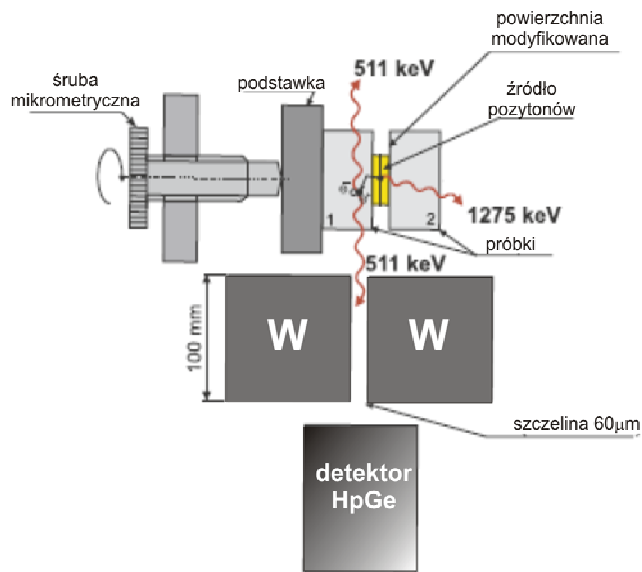
Wyniki pomiarów przedstawione na Rys. 26 i Rys. 27 zostały otrzymane przy użyciu źródła pozytonowego opartego na izotopie ^{68}Ge . Zastosowanie tego źródła pozwala obniżyć tło w widmie w pobliżu linii anihilacyjnej, co ma istotne znaczenie przy analizie widm koincydencyjnych w obszarze wysokich pędów, gdzie ukryta jest informacja o otoczeniu chemicznym miejsca, w którym anihiluje pozyton. Schemat rozpad tego izotopu przedstawiony jest na Rys. 28. Wynika z niego, że udział kwantów γ o energiach wyższych niż 511 keV wynosi niewiele ponad 3%, podczas gdy dla najbardziej popularnego izotopu ^{22}Na wynosi 100% (na każdy pozyton przypada jeden kwant γ).

4.2.5 Pomiar profilu defektów z wykorzystaniem profilu implantacji pozytonów

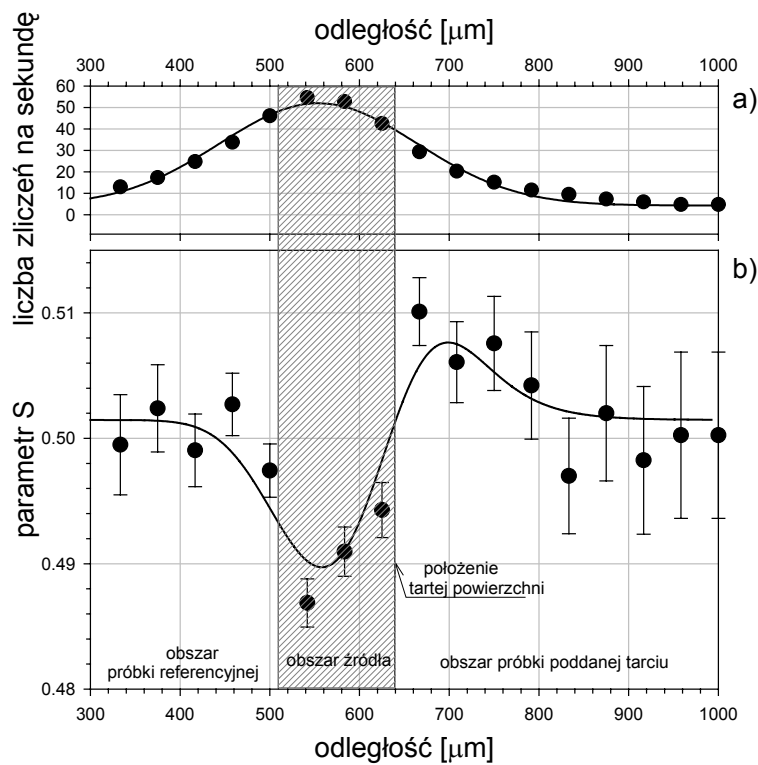
W oparciu o spektrometr poszerzenia dopplerowskiego w Pracowni Anihilacji Pozytonów IFJ PAN w Krakowie została opracowana metoda pomiaru profilu implantacji pozytonów ze źródła radioaktywnego [79]. Pozwoliło to na pomiar liniowych współczynników absorpcji dla szeregu materiałów [80], [81]. Skonstruowana aparatura umożliwia w sposób nieniszczący mierzyć wartości parametru S w funkcji głębokości od powierzchni w głąb próbki. Otrzymana zależność może odzwierciedlać np. profil defektów w próbce. Zakres głębokości jest określony przez zasięg pozytonów w materiale. Zastosowanie źródła ^{68}Ge ze względu na większą energię emitowanych pozytonów pozwala na skanowanie większych głębokości w próbce w porównaniu ze źródłem ^{22}Na . Rys. 29 przedstawia zasadę działania urządzenia. Układ dwóch próbek, pomiędzy którymi znajduje się źródło pozytonów, jest przesuwany za pomocą śruby mikrometrycznej przed szczeliną o szerokości $60\ \mu\text{m}$ znajdującą się między dwoma blokami wolframowymi, równoległą do powierzchni próbek. Za szczeliną znajduje się detektor germanowy, który w ten sposób rejestruje kwanty anihilacyjne pochodzące z określonego przez szczelinę obszaru próbki. Zmieniając położenie próbek w stosunku do szczeliny i mierząc poszerzenie dopplerowskie linii anihilacyjnej można otrzymać zależność np. parametru S od odległości.

Rys. 30 przedstawia taką zależność otrzymaną za pomocą opisanej powyżej aparatury dla próbek stopu magnezu $\text{Mg}_{96}\text{Al}_{3}\text{Zn}_1$. Powierzchnia jednej z próbek została poddana tarcia. Zakreskowany prostokąt odpowiada obszarowi źródła, dla którego wartość parametru S jest niższa. Po prawej stronie odwzorowany jest obszar próbki referencyjnej, po lewej próbki poddanej tarcia. Dla próbki referencyjnej parametr S jest stały w granicy niepewności pomiarowej. Dla próbki poddanej tarcia maleje wykładniczo od powierzchni w głąb próbki odzwierciedlając stan zdefektowania warstwy wierzchniej. W górnej części rysunku przedstawiona jest szybkość zliczeń w linii anihilacyjnej pozwalająca określić położenie

źródła. Za pomocą tego urządzenia zostały przeprowadzone badania nie tylko metali poddanych tarcii, ale także polimerów [82].



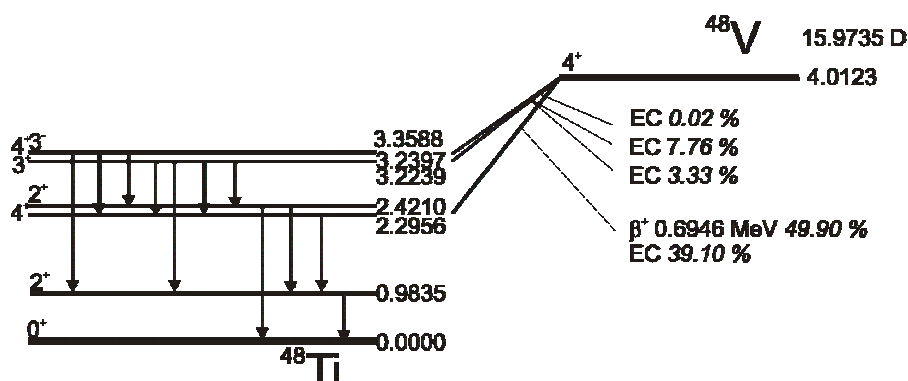
Rys. 29 Schemat aparatury do pomiaru profilu implantacji pozytonów.



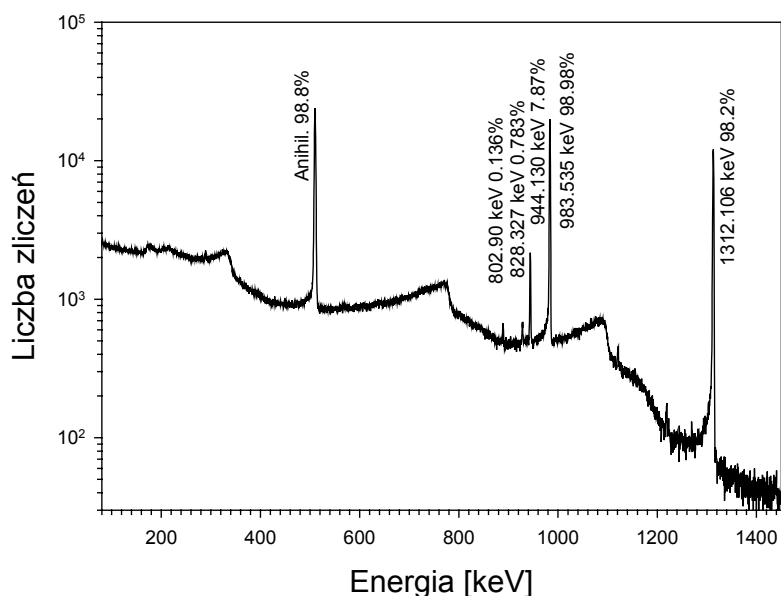
Rys. 30 Parametr S w funkcji odległości (głębokości) otrzymany za pomocą aparatury przedstawionej na Rys. 29 dla próbek stopu magnezu $Mg_{96}Al_3Zn_1$ [83].

Przedstawiona aparatura pozwala wyznaczyć profil implantacji pozytonów także dla innych źródeł β^+ . Przykładem może być ^{48}V , którego schemat rozpadu przedstawiony jest na

Rys. 31. Izotop ten ma pewne wady, mianowicie jest krótkożyłowy, jak również udział rozpadu β^+ wynosi niecałe 50%, a w widmie obecne są dwie intensywne linie γ (Rys. 32). Może być on jednak produkowany w cyklotronie AIC-144 w IFJ PAN w Krakowie z tytanu bombardowanego protonami o energii 17 MeV, co znakomicie poprawia jego dostępność. Ponadto izotop ten znajduje zastosowanie w brachyterapii wewnątrznaczyniowej. W związku z tym istotne wydaje się wyznaczenie rzeczywistego profilu implantacji pozytonów emitowanych z tego izotopu w tkance. Wartość maksymalnej energii pozytonów emitowanych przez ^{48}V (0.6946 MeV) jest zbliżona do wartości maksymalnej energii pozytonów emitowanych z ^{18}F (0.6335 MeV), izotopu mającego szerokie zastosowanie w tomografii pozytonowej (PET). Zatem wyznaczając eksperymentalny profil implantacji pozytonów z ^{48}V można wnioskować również o zasięgu pozytonów pochodzących z ^{18}F .

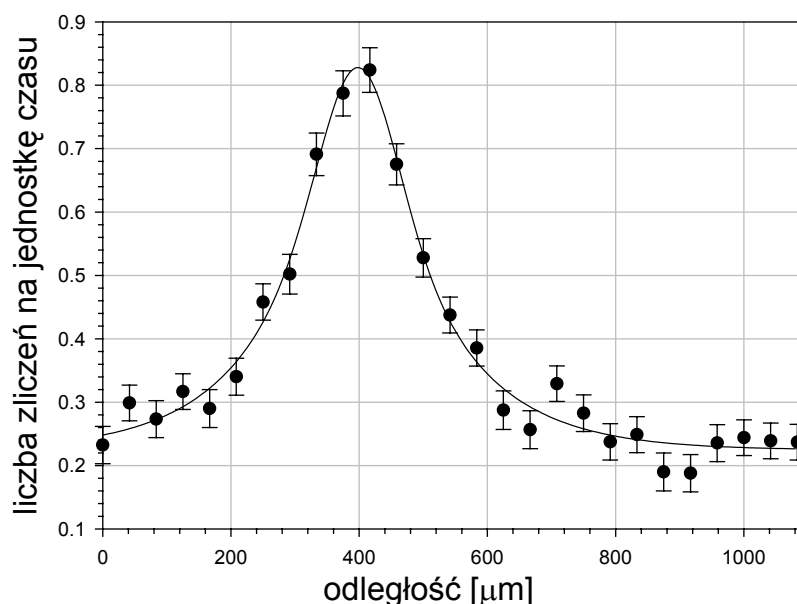


Rys. 31 Schemat rozpadu izotopu ^{48}V . Na rysunku podana jest maksymalna energia pozytonów. Energie kwantów γ podane są na Rys. 32.



Rys. 32 Widmo promieniowania γ izotopu ^{48}V wytworzonego w tarczy tytanowej naświetlonej protonami o energii 17 MeV w cyklotronie AIC-144.

Rys. 33 przedstawia wynik wstępnego pomiaru profilu implantacji pozytonów, czyli zależność liczby zliczeń na jednostkę czasu od odległości otrzymaną za pomocą urządzenia przedstawionego na Rys. 29 w aluminium. Linia ciągła odpowiada dopasowaniu teoretycznej zależności opisującej profil implantacji pozytonów wyrażonej wzorem (1) w pracy [79]. Otrzymana z niej wartość średniej głębokości penetracji wynosi $(119 \pm 25) \mu\text{m}$. Jest ona obarczona stosunkowo dużym niepewnością pomiarową, której zmniejszenie wymaga większej statystyki pomiaru.



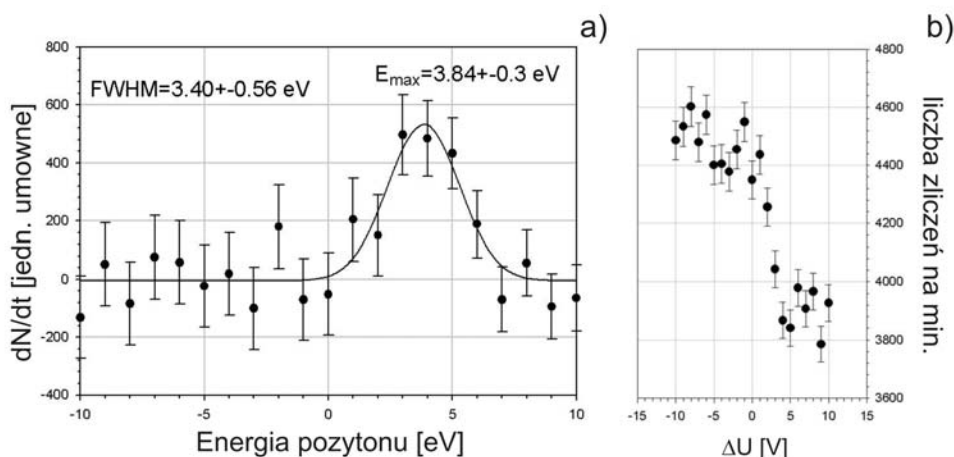
Rys. 33 Liczba zliczeń na jednostkę czasu w linii anihilacyjnej w funkcji odległości odpowiadająca profilowi implantacji pozytonów ze źródła ^{48}V w czystym aluminium (punkty). Linia ciągła przedstawia dopasowanie równania (1) z pracy [79].

4.2.6 Wiązki powolnych pozytonów

W opisanych powyżej technikach eksperymentalnych pozytony ze źródła radioaktywnego implantowane są bezpośrednio do badanej próbki. Ponieważ energia takich pozytonów posiada pewien rozkład o stosunkowo wysokiej energii maksymalnej, ich zasięg w materiale jest na tyle duży, że techniki te nie mogą być zastosowane do badań cienkich warstw lub powierzchni, których właściwości np. w przypadku półprzewodników, czy polimerów mają istotne znaczenie technologiczne. W celu otrzymania dobrze zdefiniowanej, małej głębokości penetracji pozytonów, konieczne jest zastosowanie akceleratorów liniowych dających monoenergetyczne pozytony o energii, którą można regulować w zakresie od kilku do kilkudziesięciu keV. Urządzenia takie nazwano wiązkami powolnych pozytonów.

Źródłem pozytonów w tych urządzeniach może być również izotop ^{22}Na , jednakże pozytony emitowane z takiego źródła implantowane są do folii wykonanej z materiału o dużej

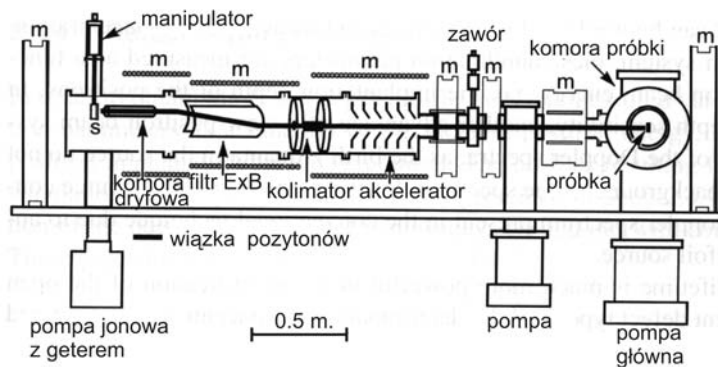
liczbie atomowej i ujemnej pracy wyjścia pozytonów stanowiącej moderator. Grubość folii jest znacznie mniejsza niż głębokość penetracji pozytonów, co powoduje, że te z nich, które uległy termalizacji i w wyniku dyfuzji dotarły do powierzchni są emitowane z niej z energią praktycznie równą pracy wyjścia. Stanowią one ok. 10^{-4} wszystkich emitowanych pozytonów. Najczęściej jako moderator stosuje się monokrystaliczną folię wolframową, której powierzchnia ma orientację (100) o grubości kilku mikrometrów w geometrii transmisyjnej. Praca wyjścia pozytonów z wolframu wynosi -3.0 eV, a wydajność moderacji (stosunek liczby powolnych pozytonów do liczby wszystkich pozytonów) jest rzędu 10^{-4} . Przy tak małej wydajności moderacji konieczne jest użycie źródła o stosunkowo wysokiej aktywności rzędu $5 \cdot 10^9$ Bq, a co za tym idzie odpowiednich osłon przed promieniowaniem. Rys. 34 przedstawia widmo pozytonów emitowanych z powierzchni moderatora, którym była monokrystaliczna folia wolframowa (111).



Rys. 34 Widmo energetyczne pozytonów emitowanych z powierzchni moderatora – monokrystalicznej folii wolframowej (111) a). Oś pozioma opisana jako „energia pozytonu” odpowiada napięciu przyłożonemu do siatki położonej w odległości 3 mm od moderatora. Zależność ta została uzyskana przez zróżniczkowanie liczby zliczeń pozytonów w funkcji napięcia przyłożonego do siatki przedstawionej po prawej stronie rysunku b).

Rys. 35 przedstawia schemat wiązki powolnych pozytonów POSSY prowadzonej magnetycznie, działającej na Uniwersytecie w Halle, gdzie wykonane zostały pomiary dla próbek czystego aluminium poddanego tarciu, których wyniki są przedstawione w Rozdz. 5.6. Spowolnione przez moderator pozytony są oddzielane od pozostałych przez filtr $\mathbf{B} \times \mathbf{E}$. Monoenergetyczna wiązka pozytonów jest prowadzona przez kolimator i akcelerator liniowy dający maksymalną energię 50 keV. Niespowolnione pozytony są zatrzymywane przez kolimator. W pobliżu próbki na zewnątrz komory znajduje się detektor germanowy, który rejestruje kwanty anihilacyjne. W wyniku pomiaru otrzymuje się np. parametry kształtu S i W ,

które mogą posłużyć do wyciągnięcia wniosków na temat rodzaju defektów i ich koncentracji w funkcji głębokości.



Rys. 35 Schemat wiązki powolnych pozytonów POSSY znajdującej się na Uniwersytecie w Halle (Niemcy). Pozytony emitowane z układu źródło – moderator (s) są prowadzone przez filtr $E \times B$ i przyspieszane w kierunku próbki. Podłużne pole magnetyczne jest generowane przez cewki (m). Ciśnienie w pobliżu źródła wynosi 10^{-6} Pa, w komorze próbki 10^{-9} Pa [84].

Nowym kierunkiem konstrukcji akceleratorów pozytonów są tzw. impulsowe wiązki, które umożliwiają pomiar czasu życia pozytonu w próbce, do której są one implantowane. Pozytony w takiej wiązce grupują się w pakiety, a sygnał startowy otrzymywany jest z rezonatora (*buncher*). Kilka tego typu urządzeń pracuje w laboratoriach, głównie w Japonii (KEK Tsukuba).

5. Badania warstwy wierzchniej w aluminium i jego stopach za pomocą anihilacji pozytonów i metod komplementarnych

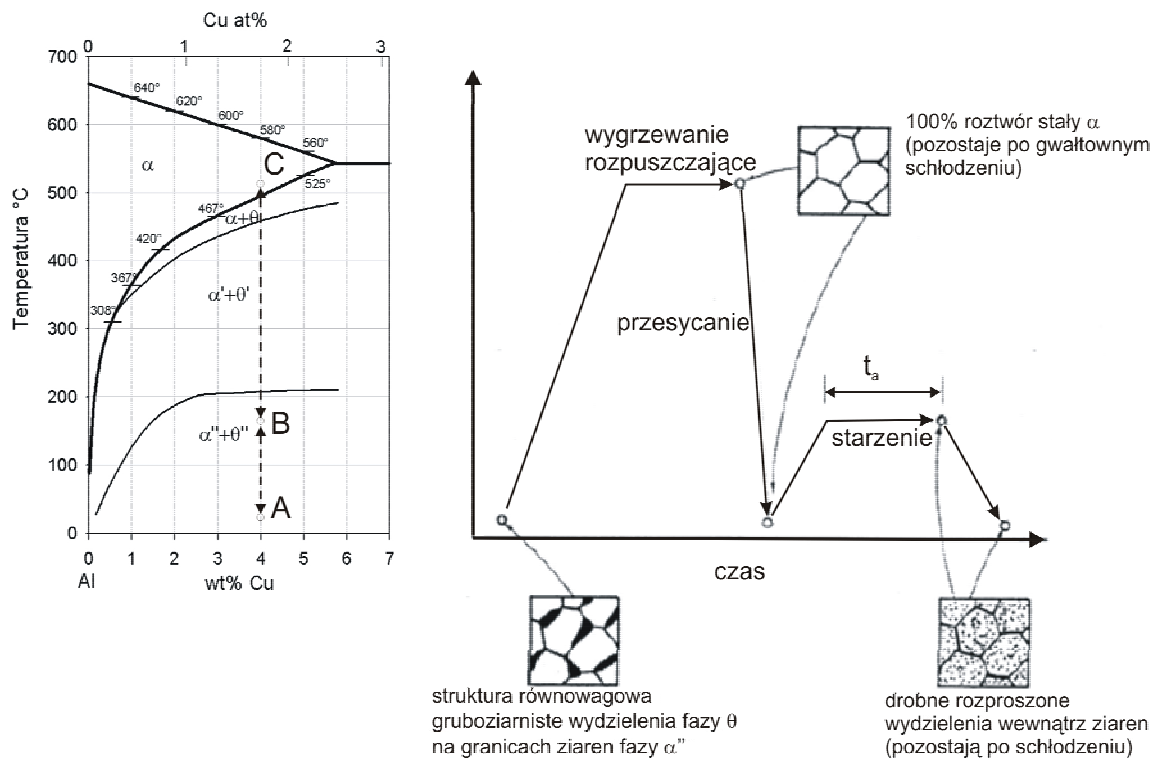
5.1 Klasyfikacja stopów aluminium

Glin jest pierwiastkiem chemicznym o liczbie atomowej 13 i masie atomowej 26.98, należy do borowców. Ma właściwości metaliczne, krystalizuje w układzie regularnym ściennie centrowanym, ma gęstość 2.7 g/cm^3 i temperaturę topnienia 660°C . Jest dobrym przewodnikiem ciepła i prądu elektrycznego. W przyrodzie występuje w postaci związanej. Glin technicznie czysty nazywany jest aluminium. Dzięki obecności na powierzchni metalu amorficznej warstewki tlenku o grubości kilku warstw atomowych, aluminium jest odporne na korozję atmosferyczną, działanie wody, niektórych kwasów i wielu innych związków chemicznych. Techniczne gatunki aluminium to m. in. aluminium hutnicze, otrzymywane przez elektrolizę tlenku glinu w stopionym kriolicie, zawierające mniej niż 1% zanieczyszczeń i aluminium rafinowane elektrolitycznie, w którym poziom zanieczyszczeń nie przekracza 0.05%. Aluminium techniczne jest metalem bardzo plastycznym. Ma ograniczone zastosowanie w budowie maszyn ze względu na niewielką wytrzymałość. Natomiast stopy aluminium są obecnie najczęściej stosowanymi materiałami konstrukcyjnymi po stopach żelaza. Szczególnie dużą rolę odgrywają w budowie samolotów i coraz większą w konstrukcji samochodów. Wynika to z ich własności wytrzymałościowych, tzw. wytrzymałości właściwej zdefiniowanej jako stosunek wytrzymałości do gęstości.

Ze względu na sposób wytwarzania stopy aluminium dzieli się na stopy odlewnicze i stopy do przeróbki plastycznej. Stopy odlewnicze są na ogół wieloskładnikowe, a stężenie dodatków stopowych, najczęściej Si, Cu, Mg i Ni, mieści się w zakresie 5% - 25%. Stopy do przeróbki plastycznej charakteryzują się niższym stężeniem dodatków stopowych do ok. 5% takich jak Cu, Mg, Mn, Si, Zn, Ni, Cr, Ti. W obu tych grupach wyróżnia się stopy nieutwardzane i utwardzane dyspersyjnie. Proces ten polegający na kolejnym przeprowadzeniu operacji przesycańca roztworu stałego i starzenia ma na celu podwyższenie wytrzymałości stopu. [Equation Section \(Next\)](#)

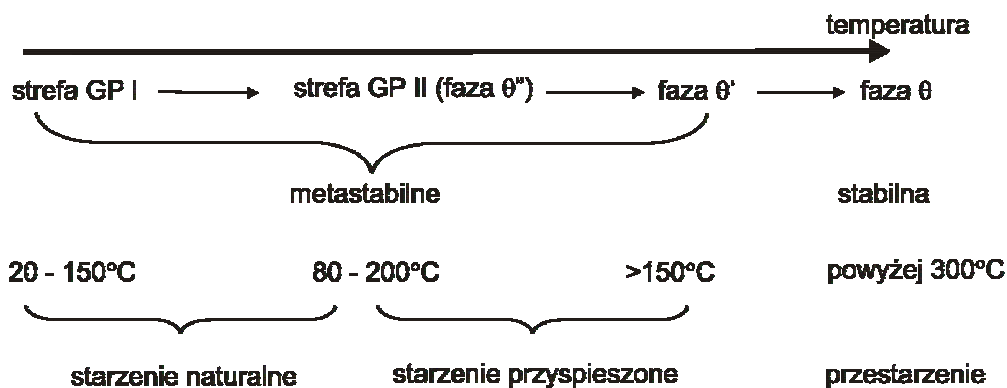
Aby stop mógł podlegać procesowi utwardzania wydzieleniowego konieczne jest zmniejszanie się granicznej rozpuszczalności składników stopowych w stanie stałym wraz

z obniżaniem się temperatury. Podręcznikowym przykładem takiego układu jest Al-Cu. Rys. 36 przedstawia fragment diagramu fazowego oraz schemat obróbki cieplnej stopu Al-4%wt Cu.



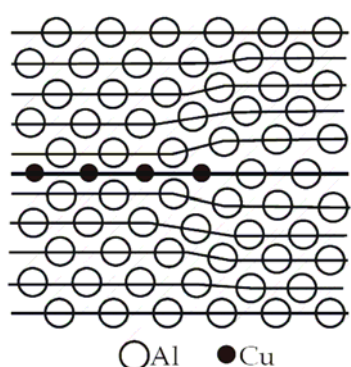
Rys. 36 Fragment diagramu fazowego układu Al-Cu oraz schemat przebiegu obróbki cieplnej stopu Al-4%wt Cu.

W stanie równowagi w temperaturze pokojowej stop składa się z dwóch faz: kryształów roztworu stałego α i fazy międzymetalicznej θ (Al_2Cu). Ogrzanie tego stopu do temperatury odpowiadającej punktowi C na Rys. 36 powoduje rozpuszczenie wydzieli fazy θ i powstanie roztworu stałego. W wyniku szybkiego schłodzenia stopu otrzymuje się roztwór przesycony, ponieważ faza θ nie zdąży się wydzielić. Jest to stan niestabilny. Jeżeli taki stop będzie starzony, czyli wygrzewany w podwyższonej temperaturze zaczną w nim zachodzić określone zmiany, prowadzące w kilku etapach do osiągnięcia stanu równowagi, czyli wydzielenia fazy θ . Jeżeli temperatura starzenia nie jest dostatecznie wysoka, a czas starzenia dostatecznie długi, proces zatrzymuje się na pewnym etapie pośrednim i nie dochodzi do wydzielenia fazy θ .



Rys. 37 Stadia starzenia stopu Al-Cu.

Rys. 37 przedstawia poglądowo stadia starzenia stopu Al-Cu. W pierwszym stadium starzenia atomy miedzi skupiają się w określonych miejscach sieci krystalicznej tworząc dwuwymiarowe, koherentne wydzielienia w płaszczyznach {100} o grubości jednej warstwy atomowej zwane strefami Guiniera-Prestona I (GP I), Rys. 38. Różnice promieni atomowych powodują naprężenia i odkształcenia sprężyste sieci macierzystej. Ich powstawanie powoduje wzrost twardości stopu. W wyższych temperaturach tworzą się wydzielienia zwane strefami Guiniera-Prestona II (GP II) w postaci płaskich dysków o grubości kilku warstw atomowych i średnicy mniejszej od 150 nm. Są one również koherentne, ale naprężenia wokół nich powodują tetragonalne odkształcenie sieci krystalicznej osnowy. Wydzielienia tetragonalnej fazy θ' są już tylko częściowo koherentne z siecią osnowy. Ich powstawanie powoduje spadek twardości stopu. Natomiast wydzielienia tetragonalnej fazy równowagowej θ są całkowicie niekoherentne. Dalsze wygrzewanie powoduje ich koagulację. Tworzenie fazy θ zawsze powoduje spadek twardości stopu, ponieważ zanikają naprężenia sieci krystalicznej związane z koherencją wydzieli.

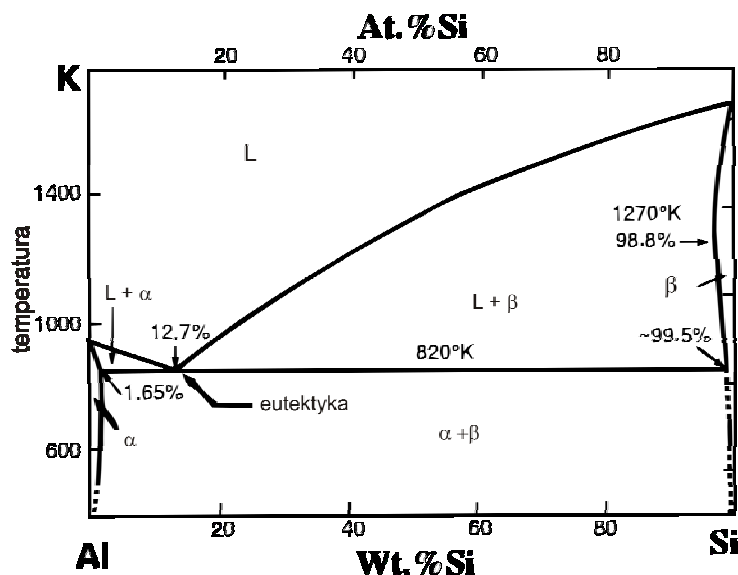


Rys. 38 Przekrój przez strefę GP I w stopie Al-Cu.

Innymi składnikami stopów aluminium tworzącymi graniczne roztwory stałe charakteryzujące się spadkiem rozpuszczalności ze spadkiem temperatury są takie pierwiastki jak Si, Mg, Mn, Zn. Stopy te można zatem również umacniać dyspersyjnie. Umacnianie

dyspersyjne jest jeszcze bardziej skuteczne w przypadku stopów trójskładnikowych: Al-Cu-Mg, Al-Mg-Si, Al-Zn-Mg.

Wśród stopów odlewniczych aluminium ważną rolę odgrywają siluminy, czyli stopy, których głównym składnikiem stopowym jest krzem. Ze względu na zawartość krzemu wyróżnia się siluminy podeutektyczne (do 10 %wt Si), eutektyczne (10-13 %wt Si) i nadeutektyczne (13-30 %wt Si). Stopy aluminium-krzem tworzą eutektykę o zawartości 12.7 %wt Si, złożoną z kryształów roztworu stałego granicznego α krzemu w aluminium i roztworu stałego granicznego β aluminium w krzemie. Ze względu na bardzo małą rozpuszczalność aluminium w krzemie ten ostatni roztwór graniczny może być traktowany jako czysty krzem.



Rys. 39 Diagram fazowy Al-Si.[85]

Doskonałe właściwości odlewnicze, dobre właściwości mechaniczne i odporność na korozję spowodowały, że stopy te znalazły szereg zastosowań. Wykonuje się z nich odlewy tłoków silników spalinowych (AK12, AK20), głowic cylindrów silników spalinowych (AK51, AK52) oraz części maszyn (AK7, AK9, AK11, AK51, AK52 i AK64).

Należy również wspomnieć o zastosowaniach w szczególności w przemyśle samochodowym kompozytów na osnowie stopów aluminium wzmocnionych cząstkami lub włóknami Al_2O_3 , SiC, grafitu itp.

5.2 Anihilacja pozytonów w aluminium i jego stopach

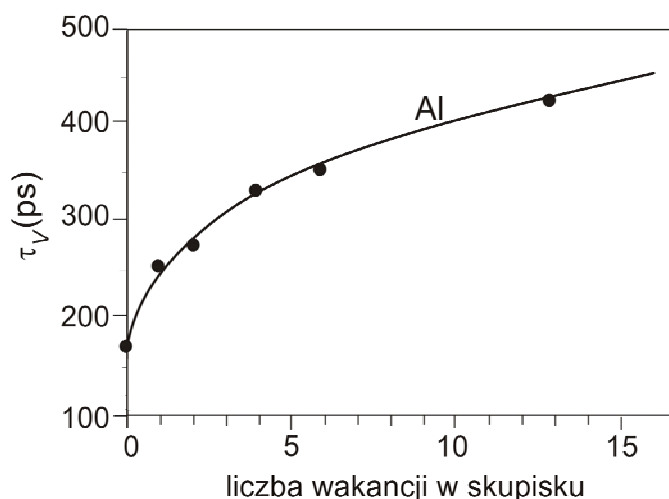
Czyste aluminium jest modelowym materiałem przebadanym metodami anihilacji pozytonów, również na temat jego stopów istnieją doniesienia literaturowe.

Wartość czasu życia pozytonów zmierzona dla dobrze wygranych próbek czystego aluminium odpowiadająca anihilacji pozytonów w niezaburzonej sieci krystalicznej tego metalu wynosi (163 ± 1) ps [54], [86]. Wyniki obliczeń teoretycznych w zależności od zastosowanej metody mieszczą się w przedziale od 153 ps do 166 ps [87], [88], [89], czyli dość dobrze odzwierciedlają wartość eksperymentalną. Równie istotną wielkością charakteryzującą materiał jest czas życia pozytonów zlokalizowanych w wakacjach. Jej wartość eksperymentalna dla aluminium podana w pracy [86] wynosi 248 ps i jest ona nieco niższa od obliczonej teoretycznie, tj. 254 ps [90].

We wczesnej pracy Hautojärvi i współpracowników [91] przedstawiono wyniki badań próbek monokrystalicznego aluminium poddanych deformacji. Zaobserwowane czasy życia o wartościach od 215 ps do 230 ps przypisano anihilacji pozytonów w zlokalizowanych w dyslokacjach. Jednakże zgodnie z tym, co zostało przedstawione w Rozdz. 4.1.5, należałoby raczej stwierdzić, że źródłem tych czasów życia jest anihilacja pozytonów zlokalizowanych w wakacjach związanych z dyslokacjami lub progach na linii dyslokacji. Potwierdzają to też obliczenia teoretyczne. Czas życia obliczony dla pozytonów anihilujących w dyslokacji krawędziowej $[1\bar{1}2]$ o wektorze Burgersa $(a/2)[110]$ wynosi 174 ps [60]. Jest on, jak należałoby oczekiwać, tylko niewiele wyższy od czasu życia w idealnej sieci krystalicznej. Natomiast dla progę na takiej dyslokacji obliczony czas życia wynosi 224 ps [60] a dla wakacji na linii dyslokacji $[211]$ o wektorze Burgersa $(a/6)[112]$ – 225 ps [90], co wskazuje na dobrą zgodność ze wspomnianymi już wynikami doświadczalnymi [91]. Należy przy tym wziąć pod uwagę fakt, że podczas odkształcenia plastycznego mogą być produkowane różnego rodzaju dyslokacje a w ich bezpośrednim sąsiedztwie defekty punktowe typu wakacji, których otoczenie jest jednak mniej symetryczne niż otoczenie wakacji generowanej termicznie, co może mieć wpływ na wartość czasu życia pozytonów w nich zlokalizowanych.

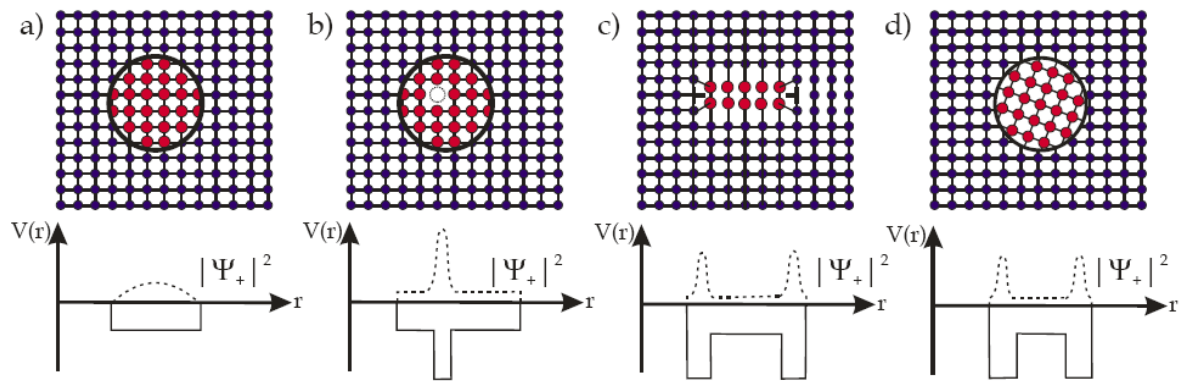
Rys. 40 przedstawia wyniki obliczeń teoretycznych czasów życia pozytonów zlokalizowanych w skupiskach wakacji w aluminium dla różnej liczby wakacji w skupisku przeprowadzonych przez Puskę i Nieminena [56]. Bazując na tych wynikach można wnioskować o liczbie wakacji w skupiskach na podstawie zaobserwowanych czasów życia pozytonów. Choć w przypadku materiału poddanego odkształceniu plastycznemu podobnie

jak otoczenie pojedynczej wakancji, tak i otoczenie sieciowe skupiska wakancji może mieć zaburzoną symetrię, a to rzutuje na czasy życia pozytonów zlokalizowanych w tych defektach.



Rys. 40 Czas życia pozytonów w skupiskach wakancji w aluminium (punkty na wykresie, linie ciągłe są liniami pomocniczymi) w zależności od liczby wakancji w skupisku obliczony teoretycznie w pracy [56].

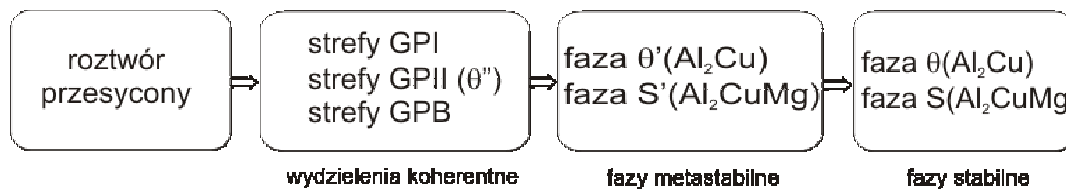
W przypadku stopów zawierających wydzielienia pozytony mogą być w nich lokalizowane. Ma to miejsce wtedy, gdy powinowactwo chemiczne A pozytonu [92] do pierwiastków, których atomy tworzą wydzielenie jest większe (tzn. przyjmuje bardziej ujemną wartość) niż do pierwiastków osnowy stopu. Wtedy samo wydzielenie lub skupisko takich atomów jest dla pozytonu studnią potencjału powodującą jego lokalizację, Rys. 41 a). Dla stopu aluminium zawierającego atomy magnezu głębokość tej studni potencjału można obliczyć następująco $A_{Mg} - A_{Al} = -1.77$ eV, a dla skupisk tomów miedzi $A_{Cu} - A_{Al} = -0.40$ eV, dla stopu zawierającego atomy krzemu $A_{Si} - A_{Al} = -2.54$ eV. Zatem koherentne wydzielienia zawierające atomy Mg lub Cu, czy też Si będą wychwytywały pozytony. W przypadku, gdy wewnątrz wydzielienia znajduje się wakancja, Rys. 41 b), w pierwszym kroku pozytony mogą być wychwytywane przez słaby potencjał wydzielienia, a następnie lokalizowane w głębszej pułapce, jaką jest wakancja. Z niekoherentnymi i częściowo koherentnymi wydzieleniami związane są defekty niedopasowania ich sieci krystalicznej do sieci krystalicznej osnowy, które same mogą stanowić pułapki dla pozytonów, Rys. 41 c) i d).



Rys. 41 Potencjał $V(r)$ i kwadrat funkcji falowej pozytonu Ψ_+ dla różnych typów wydzielen w stopach aluminium: a) wydzielenie całkowicie koherentne, b) wydzielenie całkowicie koherentne z wakacją wewnątrz, c) wydzielenie częściowo koherentne, d) wydzielenie niekoherentne [93].

W przypadku stopów Al-Cu (1.9at%Cu) Dlubek i współpracownicy[94] stwierdzili, że dla przechłodzonego roztworu stałego czas życia pozytonów zlokalizowanych w wakacjach wynosi ok. 208 ps. Jest on zatem znacznie krótszy niż czas życia pozytonu w wakacji w czystym aluminium, co jest spowodowane obecnością atomów miedzi w pobliżu wakacji. Dla porównania czas życia pozytonów w wakacji w miedzi τ_v wynosi 180 ps i taką wartość czasu życia przypisano też pozytonom zlokalizowanym w wakacji w wielowarstwowej strefie GP. Obecność częściowo koherentnych wydzielen θ' powoduje wychwyty pozytonów w dyslokacjach związanych z niedopasowaniem sieci krystalicznej cząstek wydzielen i osnowy stopu. Czas życia takich pozytonów określono na 192 ps.

Dla stopu Al-1.1 at%Cu- 1.7at%Mg będącego przykładem stopu trójskładnikowego Al-Cu-Mg, dla którego schemat wydzielen podczas starzenia przedstawiony jest na Rys. 42, czas życia pozytonów, które uległy wychwytowi w dyslokacjach na granicy częściowo koherentnych wydzielen S' (Al₂CuMg) został określony na 240 ps [94].



Rys. 42 Schemat wydzielen w stopie Al-Cu-Mg.

Przykładem niekoherentnych wydzielen są wydzielenia krzemu w stopach Al-Si. Czas życia pozytonów zlokalizowanych na graniach tych wydzielen wg pracy [94] wynosi 230 ps.

5.3 Profil defektów powstający w wyniku wciskania w powierzchnię kulistego wgłębnika i piaskowania

Chociaż nasze zainteresowanie będzie skupiało się na warstwie wierzchniej powstałej wskutek tarcia ślizgowego, rozważania rozpoczniemy od przypadku znacznie prostszego w opisie teoretycznym, mianowicie wciskania kulistego wgłębnika w powierzchnię próbki. Wciskanie wgłębnika w powierzchnię próbki jest traktowane tutaj jako eksperyment, którego warunki są w większym stopniu kontrolowane w stosunku do np. dynamicznego przesuwania kulki po płaskiej powierzchni, z którą mamy do czynienia w przypadku testów tarcia. Otrzymany profil defektów może być porównany z wartościami naprężeń w warstwie wierzchniej, które można wyliczyć teoretycznie.

5.3.1 Rozkład naprężeń Hertza w materiale pod kulistym wgłębnikiem

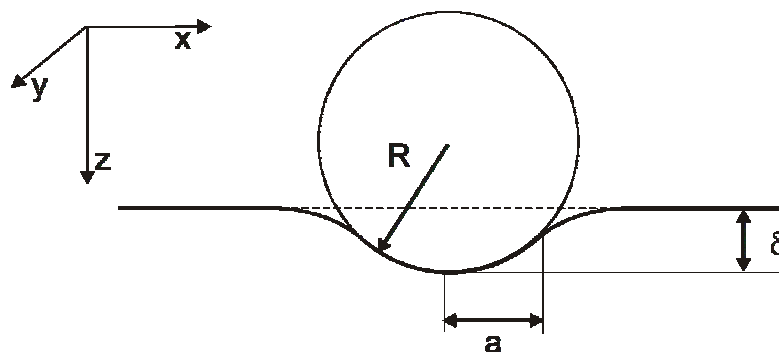
Elastyczny styk kuli z półprzestrzenią opisany jest przez teorię Hertza. Pod wpływem siły normalnej N styk następuje w kołowym obszarze o promieniu a , który jest opisany przez równanie Hertza:

$$a = \left(\frac{4kNR}{3E} \right)^{1/3}, \quad (5.1)$$

gdzie R jest promieniem kuli (w przypadku styku dwóch kul jest to promień zredukowany $\frac{1}{R} = \frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2}$), a k jest współczynnikiem danym przez równanie:

$$k = \frac{9}{16} \left[(1-\nu^2) + \frac{E}{E'}(1-\nu'^2) \right], \quad (5.2)$$

E , ν oraz E' , ν' są odpowiednio modułami Younga i współczynnikami Poissona materiałów półprzestrzeni i kuli.



Rys. 43. Styk sferycznego wgłębnika z płaszczyzną.

Pole powierzchni styku πa^2 jest dane przez:

$$\pi a^2 \approx 0.83\pi \left(\frac{NR}{E^*} \right), \quad (5.3)$$

gdzie $\frac{1}{E^*} = \frac{(1-\nu^2)}{E} + \frac{(1-\nu'^2)}{E'}$. Pole powierzchni styku jest zatem proporcjonalne do $N^{2/3}$.

Średni nacisk $p_m = \frac{N}{\pi a^2}$, spowodowany przez siłą normalną N , jest proporcjonalny do $N^{1/3}$.

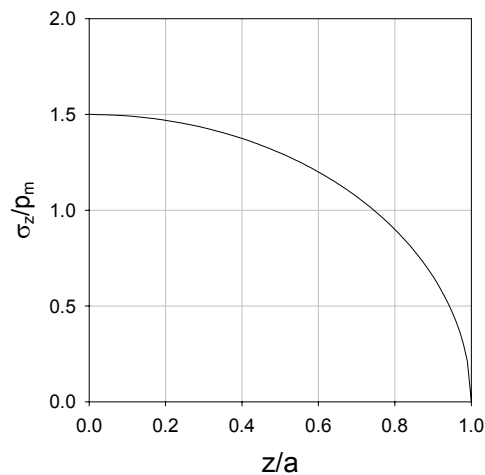
Nacisk ten nie jest jednorodny w całym obszarze styku.

Rozkład wartości naprężenia normalnego pod sferycznym wgłębniem opisany jest wzorem:

$$\frac{\sigma_z}{p_m} = -\frac{3}{2} \left(1 - \frac{r^2}{a^2} \right)^{1/2} \quad r \leq a. \quad (5.4)$$

Rozkład naprężeń ma maksimum w środku, gdzie jego wartość jest 1.5 razy większa niż wartość średnia i spada do zera przy brzegach obszaru styku. Pod wpływem obciążenia środki dwóch kul zmieniają położenia względem siebie o niewielką odległość δ daną wzorem:

$$\delta = \frac{a^2}{R} = \frac{a\pi p_0}{2E^*} = \left(\frac{9P^2}{16RE^{*2}} \right)^{1/3}. \quad (5.5)$$



Rys. 44 Znormalizowane naprężenie normalne σ_z/p_m jako funkcja współrzędnej radialnej r .

W przypadku styku kulki i półprzestrzeni naprężenia sprężyste wewnątrz półprzestrzeni opisane są wzorami Hertza [95] w cylindrycznym układzie współrzędnych (r, θ, z) :

$$\frac{\sigma_r}{p_m} = \frac{2}{3} \left\{ \frac{1-2\nu}{3} \frac{a^2}{r^2} \left[1 - \left(\frac{z}{u^{1/2}} \right)^{1/2} \right] + \left(\frac{z}{u^{1/2}} \right)^3 \frac{a^2 u}{u^2 + a^2 z^2} + \frac{z}{u^{1/2}} \left[u \frac{1-\nu}{a^2 + u} + (1+\nu) \frac{u^{1/2}}{a} \tan^{-1} \left(\frac{a}{u^{1/2}} \right) - 2 \right] \right\} \quad (5.6)$$

$$\frac{\sigma_\theta}{p_m} = -\frac{2}{3} \left\{ \frac{1-2\nu}{3} \frac{a^2}{r^2} \left[1 - \left(\frac{z}{u^{1/2}} \right)^{1/2} \right] + \frac{z}{u^{1/2}} \left[2\nu + u \frac{1-\nu}{a^2 + u} - (1+\nu) \frac{u^{1/2}}{a} \tan^{-1} \left(\frac{a}{u^{1/2}} \right) \right] \right\} \quad (5.7)$$

$$\frac{\sigma_z}{p_m} = -\frac{3}{2} \left(\frac{z}{u^{1/2}} \right)^3 \left(\frac{a^2 u}{u^2 + a^2 z^2} \right) \quad (5.8)$$

$$\frac{\tau_{rz}}{p_m} = -\frac{3}{2} \left(\frac{rz^2}{u^2 + a^2 z^2} \right) \left(\frac{a^2 u^{1/2}}{a^2 + u} \right) \quad (5.9)$$

gdzie

$$u = \frac{1}{2} \left\{ (r^2 + z^2 - a^2) + \left[(r^2 + z^2 - a^2)^2 + 4a^2 z^2 \right]^{1/2} \right\} \quad (5.10)$$

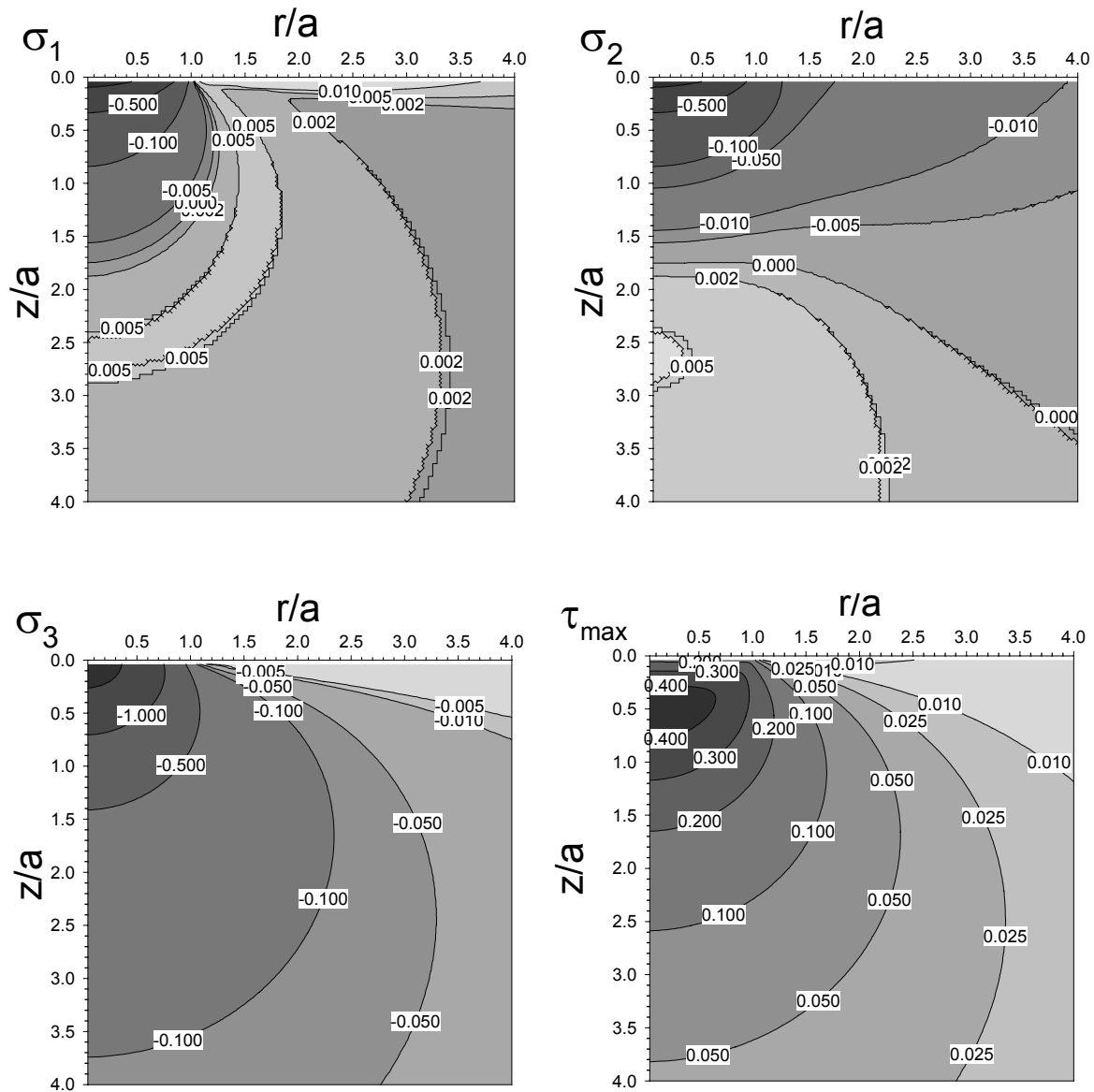
W przypadku symetrii osiowej pola naprężeń, naprężenie promieniowe σ_r , naprężenie osiowe σ_z i naprężenie obwodowe σ_θ są niezależne od θ . Naprężenie obwodowe σ_θ jest zawsze naprężeniem głównym, elementy pozadiagonalne tensora naprężeń $\tau_{r\theta}$ i τ_θ są równe zero.

Naprężenia główne $\sigma_1, \sigma_2, \sigma_3$ w płaszczyźnie rz oraz maksimum naprężenia ścinającego τ_{\max} określone są przez zależności:

$$\begin{aligned} \sigma_{1,3} &= \frac{\sigma_r + \sigma_z}{2} \pm \sqrt{\left(\frac{\sigma_r - \sigma_z}{2} \right)^2 + \tau_{rz}^2} \\ \sigma_2 &= \sigma_\theta \\ \tau_{\max} &= \frac{1}{2} [\sigma_1 - \sigma_3] \end{aligned} \quad (5.11)$$

Na Rys. 45 przedstawiono mapy naprężeń dla półprzestrzeni w styku z sferycznym wgłębniakiem. Na powierzchni próbki, pod wgłębniakiem ($r < a$) wszystkie trzy naprężenia główne są ściskające i mają zbliżone wartości. Na powierzchni próbki, ale poza polem styku naprężenie główne σ_1 jest rozciągające i ma maksimum na granicy pola styku. To naprężenie jest odpowiedzialne za powstawanie pęknięć. Naprężenie główne σ_2 jest naprężeniem obwodowym i ściskającym w tym obszarze. Poza polem styku na powierzchni $\sigma_1 = -\sigma_2$,

poniżej powierzchni wzdłuż osi symetrii ($r=0$) te dwa naprężenia główne są równe $\sigma_1 = \sigma_2$. Wartość σ_3 na powierzchni poza polem styku jest równa zero, ponieważ działa prostopadle do powierzchni swobodnej.



Rys. 45 Mapy naprężeń w półprzestrzeni dla styku ze sferycznym wgłębniakiem obliczone ze wzorów (5.6) – (5.11). Promień styku stalowej kulki ($R = 2$ mm, $E_1 = 200$ GPa, $\nu_1 = 0.3$) z półprzestrzenią z aluminium ($E_2 = 68$ GPa, $\nu_2 = 0.345$) wynosi $6.4 \cdot 10^{-2}$ mm. Liczby oznaczają wartości naprężeń znormalizowanych do średniego naprężenia normalnego p_m .

W wielu przypadkach nacisk jest na tyle duży, że zostaje przekroczona granica plastyczności materiału, co prowadzi do nieodwracalnego odkształcenia. Istotne staje się określenie kryterium, w jakich warunkach materiał wykazuje jeszcze właściwości sprężyste, a

w jakich plastyczne. Często określa się płynięcie plastyczne jako warunek zniszczenia materiału będącego pod obciążeniem. Jednym z takich kryteriów jest kryterium von Misesa. Według niego granica plastyczności materiału w przypadku rozciągania lub ściskania dana jest wzorem:

$$Y = \sqrt{\frac{1}{2}[(\sigma_1 - \sigma_2)^2 + (\sigma_2 - \sigma_3)^2 + (\sigma_3 - \sigma_1)^2]}, \quad (5.12)$$

gdzie σ_1 , σ_2 , σ_3 są naprężeniami głównymi. Naprężenie płynięcia jest związane z energią odkształcenia materiału. Jeżeli tensor naprężeń rozdzieli się na dwie składowe: tensor kulisty (aksjator) i dewiator, naprężenia działające na element objętości można rozdzielić na dwie części: składową średnią – „hydrostatyczną”:

$$\sigma_m = \frac{\sigma_1 + \sigma_2 + \sigma_3}{3} \quad (5.13)$$

i składową opisującą odchylenia naprężeń głównych:

$$\begin{aligned} \sigma_{d1} &= \sigma_1 - \sigma_m \\ \sigma_{d2} &= \sigma_2 - \sigma_m \\ \sigma_{d3} &= \sigma_3 - \sigma_m \end{aligned} \quad (5.14)$$

Właśnie te odchylenia naprężeń głównych określają zachowanie materiału w stanie plastycznym, ponieważ płynięcie plastyczne w większym stopniu zależy od dystorsji próbki niż jest wynikiem zastosowania jednorodnego hydrostatycznego naprężenia.

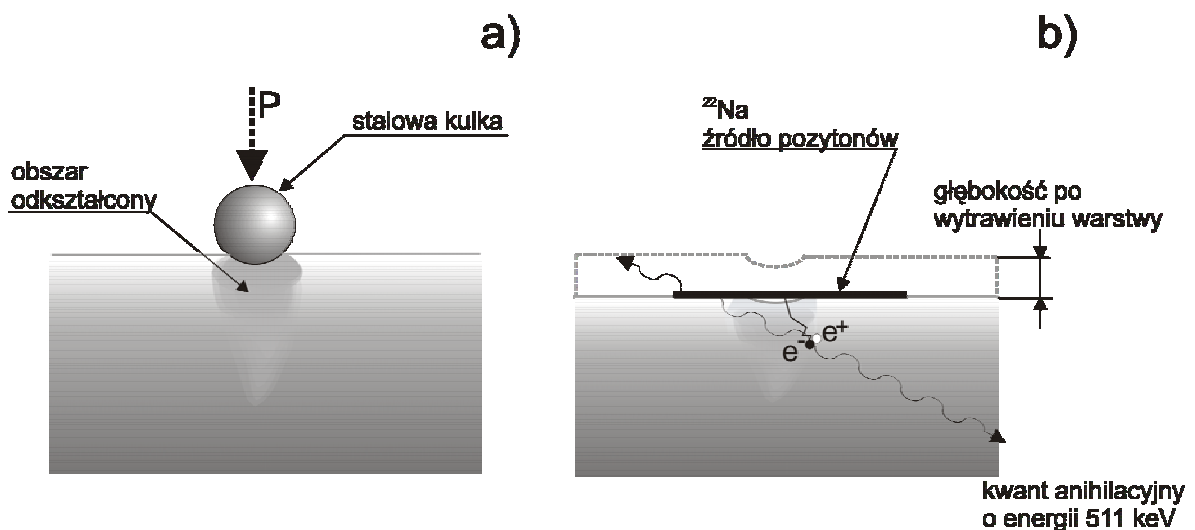
5.3.3 Przygotowanie próbek i procedura pomiarowa

Znając rozkład naprężeń pod płaską powierzchnią, w którą był wciskany wgłębnik w kształcie kulki można porównać ten rozkład z wartościami parametrów anihilacyjnych zmierzonych dla różnych głębokości w warstwie wierzchniej próbki. W szczególności istotne jest, czy wartości naprężeń, przy których rozpoczyna się płynięcie plastyczne materiału określone np. przez kryterium von Misesa znajdują swoje odzwierciedlenie w zależnościach parametrów anihilacyjnych od głębokości. Rys. 46 przedstawia schemat procedury pomiarowej, która przedstawiała się w następujący sposób. Powierzchnia czystego aluminium (99.999%) została poddana działaniu wgłębnika takiego, jaki stosuje się przy pomiarze twardości metodą Rockwella. Kulka o promieniu 4 mm wykonana ze stali martenzytycznej była wciskana w płaską powierzchnię próbek z siłą 10 N lub 20 N. Odciski wykonano w odległości 1 mm pokrywając siatką powierzchnię 15 mm × 15 mm, co było konieczne ze względu na wymiary źródła pozytonów, w którym obszar zawierający izotop ^{22}Na miał średnicę ok. 5 mm. W celu otrzymania profilu głębokościowego parametru S, po wykonaniu

pomiaru poszerzenia dopplerowskiego z powierzchni próbki usuwano warstwę o grubości ok. 30 μm i przeprowadzano kolejny pomiar a następnie powtarzano całą procedurę. W przypadku czystego aluminium kolejne warstwy były usuwane poprzez trawienie w roztworze o składzie: 30 g NaCl, 200 g NaOH w 1 l wody destylowanej w temperaturze 50°C.

Zasięg pozytonów w aluminium wyznaczony doświadczalnie wynosi 93 μm [50]. Można przyjąć, że 70% pozytonów jest zatrzymywanych w warstwie o tej grubości. Zatem wkład do wartości parametru S otrzymanego w pojedynczym pomiarze poszerzenia dopplerowskiego jest wnoszony przez anihilację pozytonów z pewnego zakresu głębokości i trudno jest bezpośrednio otrzymać z niego profil koncentracji defektów. Jednakże wykonane symulacje wskazują, że w przypadku, gdy rzeczywisty profil defektów jest opisany funkcją wykładniczego zaniku, profil parametru S jest również opisany tego rodzaju funkcją, a obecność warstwy o większej koncentracji wakansów uwidacznia się poprzez wzrost wartości parametru S [96].

Podobnej obróbce jak powierzchnia próbek czystego aluminium została poddana powierzchnia próbek stopu do przeróbki plastycznej oznaczonego wg klasyfikacji Aluminium Association 6082 (AlMgSi1Mn). W tym przypadku do trawienia próbek stosowano roztwór 50 g NaOH, 40 g NaF w 0.91 l wody destylowanej.



Rys. 46 Schemat procedury badawczej: a) wykonanie odcisków na powierzchni próbki za pomocą kulistego stalowego wgłębnika, b) pomiar za pomocą anihilacji pozytonów po usunięciu z powierzchni próbki warstwy o określonej grubości (podczas pomiaru źródło znajduje się między dwiema takimi samymi próbkami, na rysunku druga z nich nie jest pokazana).

Próbki tych samych materiałów tzn. czystego aluminium i stopu 6082 zostały poddane również innemu procesowi modyfikacji powierzchni, mianowicie paskowaniu. Termin

piaskowanie w ogólności opisuje proces technologiczny polegający na czyszczeniu lub kształtowaniu dowolnej powierzchni strumieniem sprężonego powietrza z dodatkiem twardych cząstek. Najczęściej używany jest piasek, lecz mogą być także używane inne małe, względnie jednorodne cząstki. W wyniku piaskowania oprócz usunięcia np. powierzchniowej warstwy tlenku generowane jest lokalnie odkształcenie plastyczne warstwy wierzchniej materiału, któremu mogą towarzyszyć: obecność naprężeń szczątkowych (makronaprężeń, które mogą być badane za pomocą metody dyfrakcji promieniowania X opisanej w Rozdz. 3.5.4), zmiany w mikrostrukturze i związane z nimi zmiany mikrotwardości [98].

W naszym przypadku badane próbki zostały poddane piaskowaniu za pomocą cząstek węgla krzemu. Ciśnienie sprężonego powietrza wynosiło 6.5 bara.

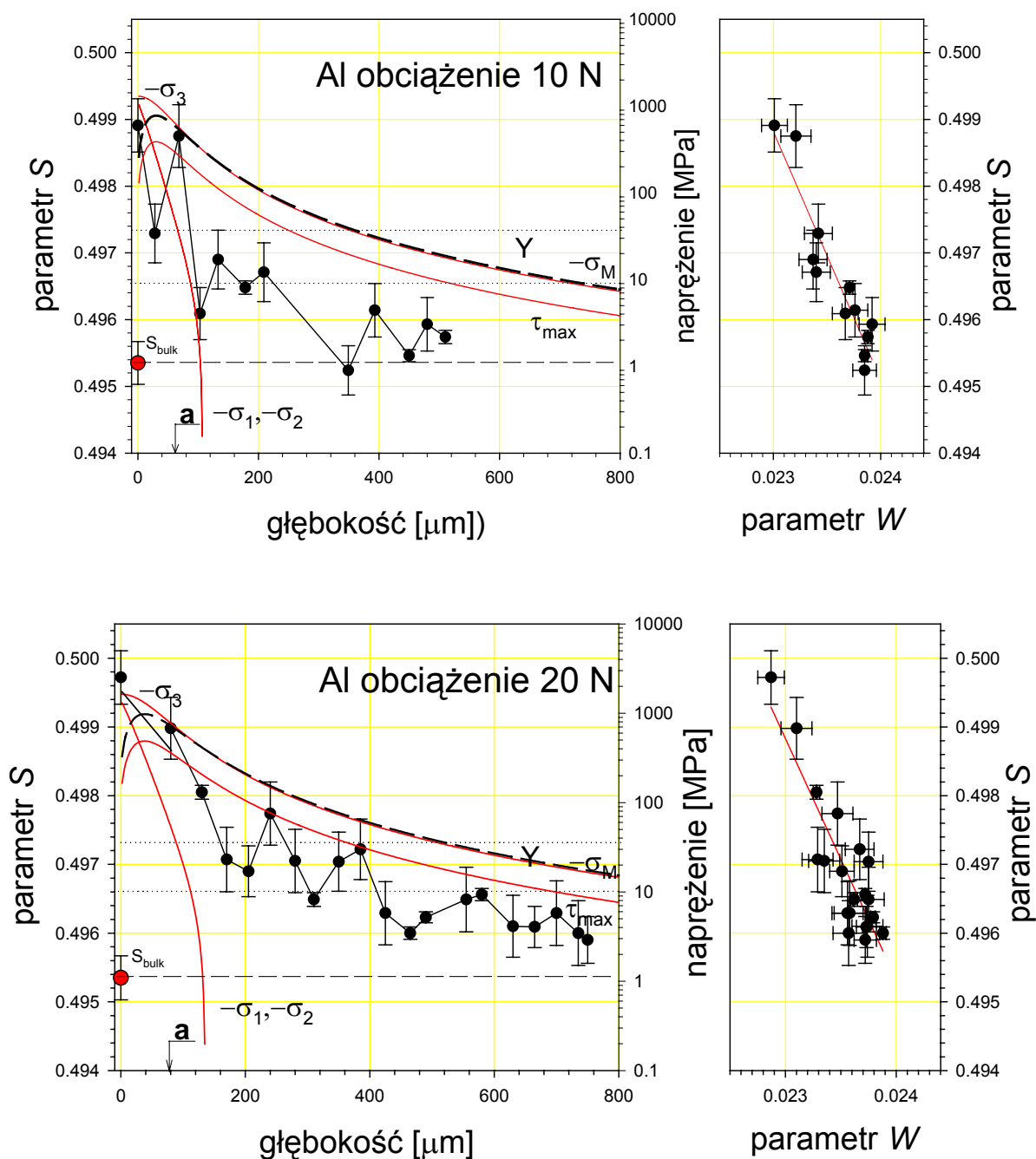
5.3.2 Czyste aluminium

Dla próbek czystego aluminium, w których powierzchnię wciskano kulisty wgłębnik z obciążeniem 10 N i 20 N, otrzymano zależności wartości parametru S od głębokości przedstawione na Rys. 47. Zarówno wartość parametru S mierzona na powierzchni jak i zasięg głębokościowy zmian zależą od obciążenia wgłębniaka. Dla większego nacisku parametr S mierzony na powierzchni przyjmuje nieco większą wartość, większa jest również całkowita głębokość obserwowanych zmian. Wartości parametru S nie maleją w sposób monotoniczny. Może być to związane z występowaniem warstw o większej koncentracji defektów niż sąsiednich warstwach. Na Rys. 47 przedstawiono również zależność wartości naprężeń głównych σ_1 , σ_2 , σ_3 wziętych ze znakiem minus dla lepszego porównania z parametrem S , oraz maksimum naprężenia ścinającego τ_{\max} obliczonych ze wzoru (5.11) w funkcji głębokości. Wartości tych naprężeń maleją ze wzrostem głębokości, przy czym $-\sigma_3$ i τ_{\max} maleją znacznie wolniej niż $-\sigma_1$, $-\sigma_2$. Na Rys. 47 przedstawiono również obliczoną wartość naprężenia σ_M :

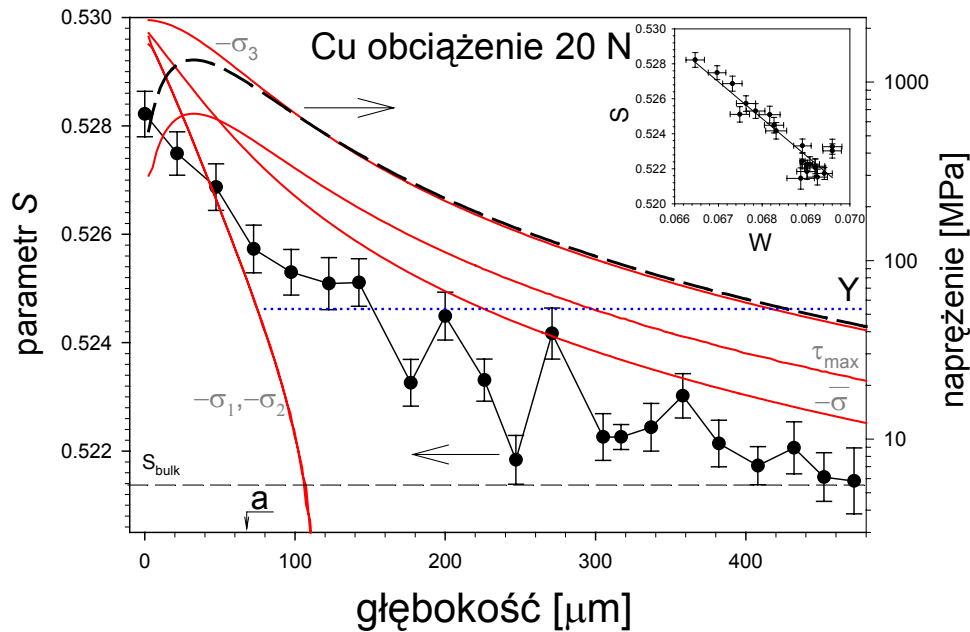
$$\sigma_M = \sqrt{\frac{1}{2} \left[(\sigma_1 - \sigma_2)^2 + (\sigma_2 - \sigma_3)^2 + (\sigma_3 - \sigma_1)^2 \right]}, \quad (5.15)$$

odpowiadającego granicy plastyczności Y , której wartość została również zaznaczona w postaci przedziału na osi rzędnych (10–35) MPa, podanego przez producenta (Goodfellow) ograniczonego dwiema liniami kropkowanymi. Jak widać z Rys. 47, istnieje dobra zgodność zasięgu profilu parametru S wynoszącego ok. 400 μm dla obciążenia 10 N i ok. 600 μm dla obciążenia 20 N i głębokości, na której spełnione jest kryterium von Misesa, tzn.:

$$Y = \sigma_M. \quad (5.16)$$



Rys. 47 Profil głębokościowy wartości parametru S w warstwie wierzchniej próbek czystego aluminium, w których powierzchnie wciskano kulisty wgłębnik z obciążeniem odpowiednio: 10 N i 20 N (czarne kółka). Wartość parametru S dla próbki referencyjnej przedstawia pozioma linia przerywana. Linie ciągłe przedstawiają wartości naprężeń głównych $\sigma_1, \sigma_2, \sigma_3$, oraz maksimum naprężenia ścinającego τ_{max} obliczonych ze wzoru (5.11) w funkcji głębokości. Pogrubiona linia przerywana przedstawia wartości naprężenia von Misesa σ_M określonego wzorem (5.15), a oznacza promień Herta obliczony ze wzoru (5.1). Prawa strona rysunku przedstawia wykres zależności S - W [97].



Rys. 48 Profil głębokościowy wartości parametru S w warstwie wierzchniej próbek miedzi, w których powierzchnie wciskano kulisty wgłębnik z obciążeniem 20 N (czarne kółka). Wartość parametru S dla próbki referencyjnej przedstawia pozioma linia przerywana. Linie ciągłe przedstawiają wartości naprężeń głównych σ_1 , σ_2 , σ_3 , oraz maksimum naprężenia ścinającego τ_{\max} obliczonych ze wzoru (5.11) w funkcji głębokości. Pogrubiona linia przerywana przedstawia wartości naprężenia von Misesa σ_M określonego wzorem (5.15), a oznacza promień Hertza obliczony ze wzoru (5.1). Dodatkowy wykres przedstawia wykres zależności S - W [101].

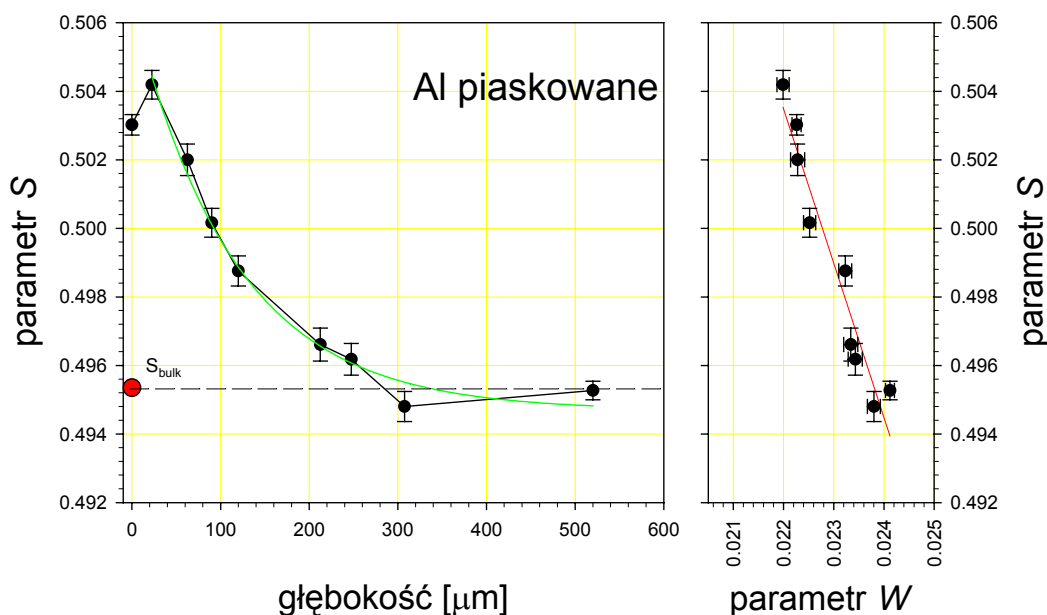
W modelu zaproponowanym przez Johnsona [99] (tzw. *expanding cavity model*) deformacja plastyczna poniżej kulistego wgłębnika jest porównana do odkształcenia spowodowanego rozszerzaniem się sferycznej jamy poddanej wewnętrznemu ciśnieniu. Johnson zastąpił rozszerzającą się sferyczną jamę przez nieściśliwy półkulisty rdzeń materiału wprost pod wgłębikiem o promieniu równym promieniowi styku a . Półkula ta jest otoczona przez obszar odkształcony plastycznie, który przy pewnej wartości promienia przechodzi w obszar odkształcony sprężysto. Promień obszaru styku i półkuli rdzenia można obliczyć ze wzoru na promień Hertza (5.1), a promień półkuli odkształconej plastycznie można obliczyć z kryterium von Misesa. Analizując Rys. 47 można zauważyć, że dla głębokości porównywalnej z wartością promienia Hertza następuje znaczący spadek parametru S . Warto w tym miejscu wspomnieć, że takie zachowanie nie było obserwowane dla miedzi, Rys. 48 [101].

Zupełnie inny charakter wykazuje zależność parametru S od głębokości dla próbki czystego aluminium poddanej piaskowaniu, (Rys. 49). Wartość parametru S mierzona bezpośrednio na powierzchni, wyższa niż dla próbek, w których powierzchnię wciskano

wgłębniak, na głębokości 30 μm jeszcze wzrasta, a następnie maleje, by na głębokości ok. 300 μm osiągnąć wartość charakterystyczną dla nieodkształconych próbek. Poczynając od głębokości 30 μm zależność parametru S od głębokości może być opisana funkcją wykładniczą:

$$S(z) = S_0 + A \exp\left(-\frac{z}{d_0}\right). \quad (5.17)$$

Otrzymane wartości parametrów są następujące: $S_0 = 0.4947 \pm 0.0004$, $A = 0.0118 \pm 0.0006$, $d_0 = (115 \pm 15) \mu\text{m}$.



Rys. 49 Profil głębokościowy wartości parametru S w warstwie wierzchniej próbki czystego aluminium, której powierzchnia została poddana piaskowaniu. Linia ciągła odpowiada najlepszemu dopasowaniu funkcji wykładniczej do punktów pomiarowych (z wyłączeniem wartości parametru S zmierzonej na powierzchni). Wartość parametru S dla próbki referencyjnej przedstawia pozioma przerywana. Prawa strona rysunku przedstawia wykres zależności S - W [97].

Po prawej stronie Rys. 47 i Rys. 49 przedstawiono wykresy zależności wartości parametru S od parametru W . Tego rodzaju wykresy są stosowane w analizie wyników pomiarów poszerzenia dopplerowskiego linii anihilacyjnej. W szczególnym przypadku, jeżeli w materiale występuje jeden rodzaj defektów, wartości parametrów S i W podobnie jak średni czas życia pozytonów (4.26) są określone wzorami:

$$S = (1 - \eta_D)S_f + \eta_D S_D, \quad (5.18)$$

$$W = (1 - \eta_D)W_f + \eta_D W_D, \quad (5.19)$$

gdzie η_D jest frakcją pozytonów, które anihilują po zlokalizowaniu w defekcie, S_f i W_f są wartościami parametrów S i W dla pozytonów anihilujących ze stanu zdelokalizowanego, a S_D i W_D wartościami tych parametrów dla pozytonów zlokalizowanych w defekcie. Ponieważ zmiany parametrów S i W są proporcjonalne do frakcji pozytonów η_D , parametr R_D zdefiniowany w następujący sposób:

$$R_D = \left| \frac{\Delta S}{\Delta W} \right| = \left| \frac{S - S_f}{W - W_f} \right| = \left| \frac{S_D - S_f}{W_D - W_f} \right| \quad (5.20)$$

nie zależy od η_D . Można zatem przyjąć, że jest on wielkością charakteryzującą defekt, a zależność wartości parametru S od parametru W jest wtedy linią prostą, której tangens kąta nachylenia jest równy parametrowi R_D .

Zarówno w przypadku próbek poddanych wciskaniu węgelnika, jak i piaskowaniu do otrzymanych punktów pomiarowych zależności S-W można dopasować proste. Dla próbek poddanych wciskaniu węgelnika tangensy kąta nachylenia dopasowanych prostych wynoszą odpowiednio: -3.72 ± 0.44 dla nacisku 10 N i -3.49 ± 0.42 dla nacisku 20 N. Należy jednak nadmienić, że w trakcie odkształcenia plastycznego nawet w przypadku monokryształu czystego aluminium powstaje cały szereg defektów: wysoka koncentracja dyslokacji, pętle dyslokacji, wakancje związane z dyslokacjami i małe klastry wakancji, które mogą w większym lub mniejszym stopniu lokalizować pozytony. Liniowe zależności parametrów S i W świadczą to o tym, że w badanym zakresie głębokości nie zmienia się główny rodzaj defektów lokalizujących pozytony. Pewien rozrzut punktów pomiarowych można zaobserwować dla wartości parametrów S i W zbliżających się do wartości charakterystycznych dla nieodkształconego materiału, co mogłoby wskazywać, że w warstwie w pobliżu nieodkształconego rdzenia główny rodzaj defektów lokalizujących pozytony ulega zmianie.

Biorąc pod uwagę niepewności pomiarowe można stwierdzić, że tangensy kątów nachylenia prostych dopasowanych do zależności S-W dla próbek poddanych wciskaniu węgelnika przyjmują zbliżone wartości dla obu zastosowanych nacisków, co świadczy o tym, że w obu przypadkach powstałe defekty są tego samego rodzaju. W przypadku próbki poddanej piaskowaniu tangens kąta nachylenia dopasowanej prostej przyjmuje niższą wartość -4.50 ± 0.44 , co świadczy o nieco innym głównym rodzaju defektów lokalizujących pozytony. Dla próbki poddanej piaskowaniu wykonano również pomiar czasów życia pozytonów. Otrzymane dwie składowe przyjmowały wartości (151 ± 7) ps i (272 ± 8) ps.

Intensywność drugiej składowej wynosiła $(43.4 \pm 3.5)\%$. Wartość drugiej składowej odpowiada anihilacji pozytonów w klasterach dwóch wakancji [56].

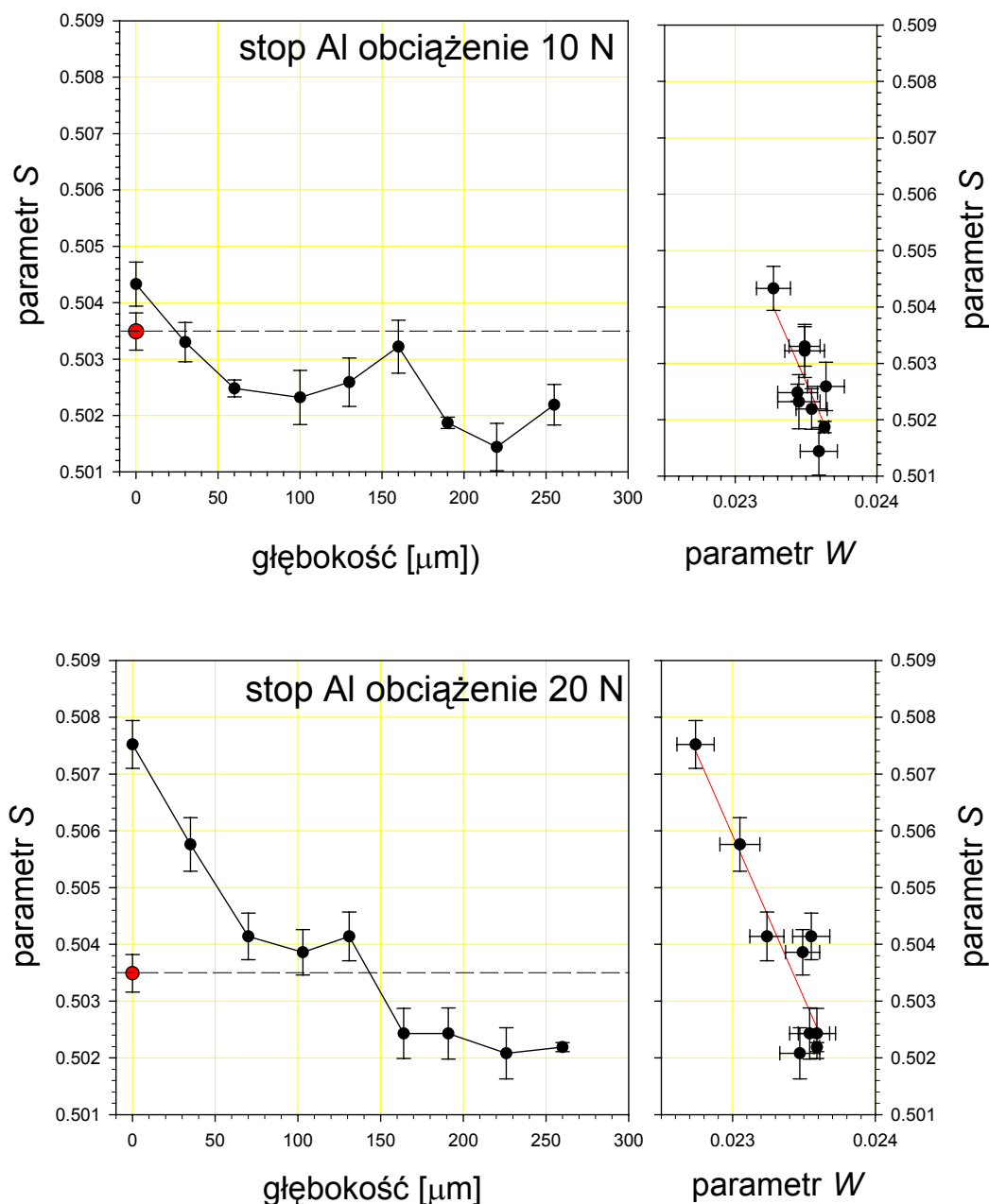
Niższa wartość parametru S mierzona bezpośrednio na powierzchni próbki poddanej piaskowaniu świadcząca o mniejszej koncentracji defektów lokalizujących pozytony może być związana z procesami zdrowienia lub rekrytalizacji. W innych materiałach, takich stal nierdzewna [102] poddanych piaskowaniu obserwowano powstawanie silnie zdeformowanej plastycznie warstwy do głębokości ok. 70 μm charakteryzującej się dużą gęstością dyslokacji tworzących sieć o rozmiarach podziaren ok. 20 nm. Aby zaszło zdrowienie materiału w tej warstwie, próbki musiano poddać wygrzewaniu w stosunkowo niskiej temperaturze (rzędu 300°C). Po wygrzaniu uzyskano nanokrystaliczną strukturę o dobrze określonych granicach ziaren, wewnątrz których gęstość dyslokacji znacząco spadła. Podobnie dla tytanu poddanego piaskowaniu [98] po wygrzaniu otrzymano w warstwie wierzchniej ziarna krystaliczne o średnicy ok. 50 nm. Materiały te jednak charakteryzują się znacznie wyższymi temperaturami topnienia niż aluminium. Czyste aluminium może rekrytalizować już w temperaturze pokojowej lub poniżej tej temperatury [103]. W literaturze można znaleźć doniesienia o występowaniu tego procesu w próbkach aluminium poddanych suchemu tarcia [104]. Jednakże wydaje się, że z powodu bardzo szybkich procesów zdrowienia w czystym aluminium dynamiczna rekrytalizacja nie zdąży zająć [105]. Potwierdzają to np. obserwacje mikrostruktury czystego aluminium poddanego tarcia ślizgowemu przeprowadzone przez Kuo i Rigneya [33]. Obecność granic ziaren wolnych od dyslokacji wskazuje bardziej na dynamiczne lub statyczne zdrowienie materiału niż rekrytalizację. W naszym przypadku wyniki pomiarów anihilacji pozytonów nie mogą rozstrzygnąć w tym względzie.

5.3.3 Stop aluminium 6082 (AlMgSi1Mn)

Stop aluminium 6082 ze względu na wysoką wytrzymałość i odporność na korozję jest szeroko stosowany m.in. do produkcji elementów nośnych statków, dźwigów, mostów, ciężarówek, autobusów, przyczep, barier zabezpieczających. Należy do grupy 6xxx, czyli stopów do przeróbki plastycznej, których głównym składnikiem stopowym jest krzem. Próbki tego stopu zostały poddane takiej samej procedurze deformacji powierzchni jak próbki czystego aluminium. W tym przypadku jednak nie były one poddane wcześniejszemu wygrzewaniu, ponieważ zostały wykonane ze stopu utwardzanego dyspersyjnie. Należy zatem wziąć pod uwagę obecność w nich defektów związanych z mikrostrukturą materiału (patrz Rozdz. 5.2), oraz ewentualnych defektów wprowadzonych w wyniku odkształcenia

plastycznego (próbki zostały wycięte z arkusza blachy komercyjnego stopu o grubości 10 mm).

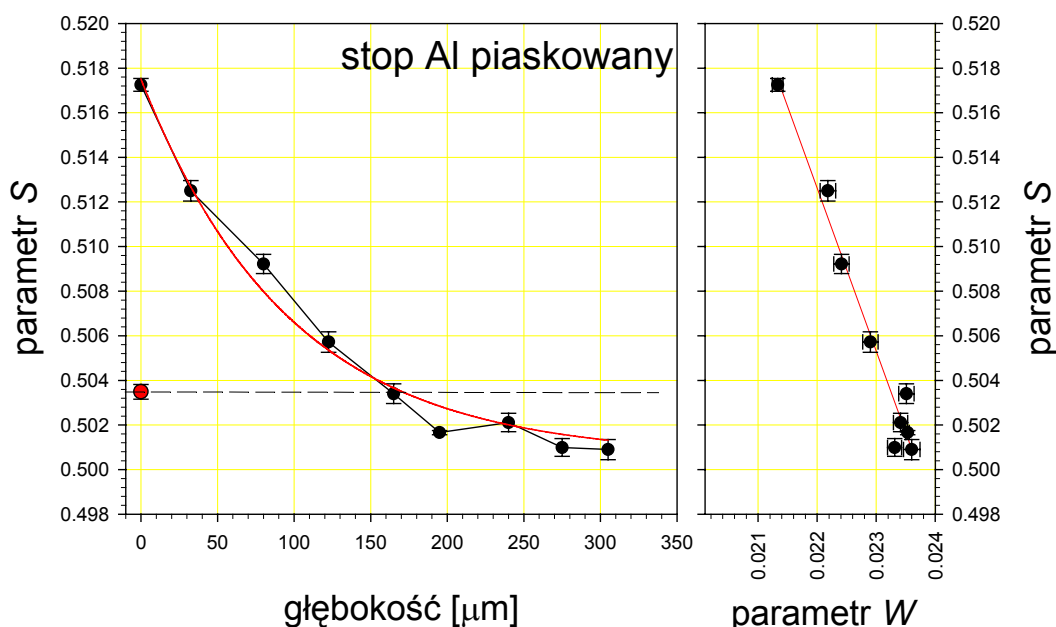
Wyniki pomiarów zależności parametru S od głębokości przedstawia Rys. 50.



Rys. 50 Profil głębokościowy wartości parametru S w warstwie wierzchniej próbek stopu aluminium AlMgSi1Mn, w których powierzchnie wciskano kulisty węglownik z obciążeniem odpowiednio: 10 N i 20 N. Wartość parametru S dla próbki referencyjnej przedstawia pozioma linia przerywana. Prawa strona rysunku przedstawia wykres zależności S - W [97].

Dla siły nacisku zarówno 10 N jak i 20 N parametr S maleje ze wzrostem głębokości osiągając wartość niższą niż zmierzona na powierzchni przed wciskaniem węglownika. Spadek wartości parametru S nie jest jednak monotoniczny. Dla nacisku 10 N na głębokości ok. 160

μm można zaobserwować maksimum wartości parametru S . Dla nacisku 20 N maksimum nie jest tak wyraźnie zaznaczone, jednak dla głębokości 60 – 130 μm wartość parametru S pozostaje stała w granicy niepewności pomiarowej, by następnie zmaleć. Całkowity zasięg zmian parametru S w przypadku stopu wynosi 160 μm i jest znacznie mniejszy niż dla czystego aluminium. Świadczy to o wpływie dodatków stopowych i wydzielen, którymi są w tym wypadku częściowo koherentne strefy GP β'' w kształcie igieł, które blokując ruch dyslokacji powodują utwardzenie wydzieleniowe materiału. Nachylenia prostych dopasowanych do zależności S - W wynoszą odpowiednio: -5.78 ± 1.83 i -5.73 ± 0.93 , czyli są równe w granicy niepewności pomiarowej. Zatem przy wciskaniu wgłębnika z siłą 10 N i 20 N dominujący rodzaj defektów generowanych w warstwie wierzchniej jest taki sam. Podobnie jak miało to miejsce dla czystego aluminium.



Rys. 51 Profil głębokościowy wartości parametru S w warstwie wierzchniej próbki stopu aluminium AlMgSi1Mn, której powierzchnia została poddana piaskowaniu. Linia ciągła odpowiada najlepszemu dopasowaniu funkcji wykładniczej do punktów pomiarowych. Wartość parametru S dla próbki referencyjnej przedstawia pozioma linia przerywana. Prawa strona rysunku przedstawia wykres zależności S - W [97].

Zależność parametru S od głębokości dla próbki stopu poddanej piaskowaniu przedstawiona jest na Rys. 51. Całkowity zasięg zmian sięga 300 μm w głąb materiału. Do otrzymanych punktów pomiarowych można dopasować także wykładniczą funkcję głębokości (5.17). Wartości parametrów wynoszą tym razem odpowiednio: $d_0 = (120 \pm 15) \mu\text{m}$, $S_0 = 0.4990 \pm 0.0008$, $A = 0.0182 \pm 0.0008$. Wartość d_0 jest w granicy niepewności pomiarowej równa otrzymanej dla czystego aluminium. Nachylenie prostej

dopasowanej do zależności $S-W$ wynosi -7.30 ± 0.52 i zdecydowanie odbiega od wartości otrzymanych dla próbek, w których powierzchnię wciskano wgłębnik, co świadczy podobnie jak w przypadku czystego aluminium o innym rodzaju głównych defektów produkowanych w materiale w wyniku piaskowania. Pomiar czasu życia pozytonów dla próbki wykazał dwie składowe: (201 ± 1) ps i (305 ± 2) ps. Udział drugiej składowej wynosił $(18.0 \pm 0.3)\%$. Wartość pierwszej składowej jest zdecydowanie wyższa niż czas życia pozytonów w niezaburzonej sieci krystalicznej czystego aluminium jednak jest niższa niż czas życia pozytonów zlokalizowanych w wakancji w aluminium, czy nawet wakancji związanej z dyslokacją. W badanym materiale występuje cały szereg defektów lokalizujących pozytony, w których czasy życia pozytonów mogą się niewiele różnić, dając wkłady do widma czasu życia pozytonów, które nie mogą być rozdzielone. W przypadku utwardzanych dyspersyjnie stopów aluminium zawierających Mg i Si, strefy GP powstają w postaci igiełek wzdłuż trzech równoważnych kierunków krystalograficznych $\langle 100 \rangle$ sieci aluminium. Wydzielenia te nawet bardzo małe mają strukturę heksagonalną największego upakowania i są koherentne z siecią osnowy tylko wzdłuż tego kierunku. W kierunkach prostopadłych do głównej osi wydzielenia występuje znaczące niedopasowanie sieci krystalicznych. Jak widać na Rys. 41 z niedopasowaniem sieci krystalicznej związane są dyslokacje, które mogą lokalizować pozytony. Towarzyszące piaskowaniu odkształcenie plastyczne generuje dodatkowe dyslokacje i defekty punktowe. Procesy, które prowadzą do powstania charakterystycznej mikrostruktury np. określonego rozkładu dyslokacji mogą też wprowadzać naprężenia szczątkowe. W przypadku tytanu poddanego piaskowaniu za pomocą dyfrakcji promieniowania X (patrz Rozdz. 3.5.4) stwierdzono obecność makronaprężeń, które w pobliżu powierzchni są naprężeniami rozciągającymi, a głębiej stają się słabymi kompensującymi naprężeniami ściskającymi [98]. Wszystko to wpływa również na charakterystyki anihilacyjne pozytonów.

Wartość drugiej składowej jednoznacznie wskazuje na anihilację pozytonów zlokalizowanych w skupiskach wakancji i bardzo dobrze koreluje z wartością otrzymaną w pracy [106] dla stopu Al-Mg-Si 6013 poddanego testom zmęczeniowym. Obserwowane czasy życia pozytonów 440 ps – 380 ps w pobliżu powierzchni na głębokości kilkudziesięciu nanometrów zostały przypisane przez Eggera [106] i współpracowników anihilacji w skupiskach do 30 wakancji. We wnętrzu tego materiału czas życia pozytonów zlokalizowanych w skupiskach wakancji był krótszy i wynosił 300 ps. Jest to wartość bardzo zbliżona do otrzymanej w naszym przypadku. Również intensywność tej składowej, ok. 16%, jest podobna. Źródłem tego czasu życia jest anihilacja w skupiskach kilku (trzech lub więcej)

wakancji. Można zatem wnioskować, że powstające skupiska wakancji w przypadku stopu 6082 poddanego piaskowaniu są większe niż w czystym aluminium.

Ponadto w przypadku stopu nie zaobserwowano warstwy powierzchniowej o mniejszej koncentracji defektów, jak miało to miejsce dla czystego aluminium. Zatem obecność wydzieleni i dodatków stopowych przeciwdziała procesowi zdrowienia lub rekrytalizacji materiału w temperaturze pokojowej.

5.4 Profil defektów powstający w wyniku tarcia suchego i ściskania

W poprzednim rozdziale opisano badania przeprowadzone dla próbek poddanych odkształceniu powierzchni pod wpływem kulistego wgłębniaka. Zagadnienie to mogłoby być traktowane jako należące do obszaru zainteresowań mechaniki styku. W tym rozdziale przedstawione zostaną badania dotyczące próbek *stricte* poddanych tarcia ślizgowemu.

5.4.1 Czyste aluminium

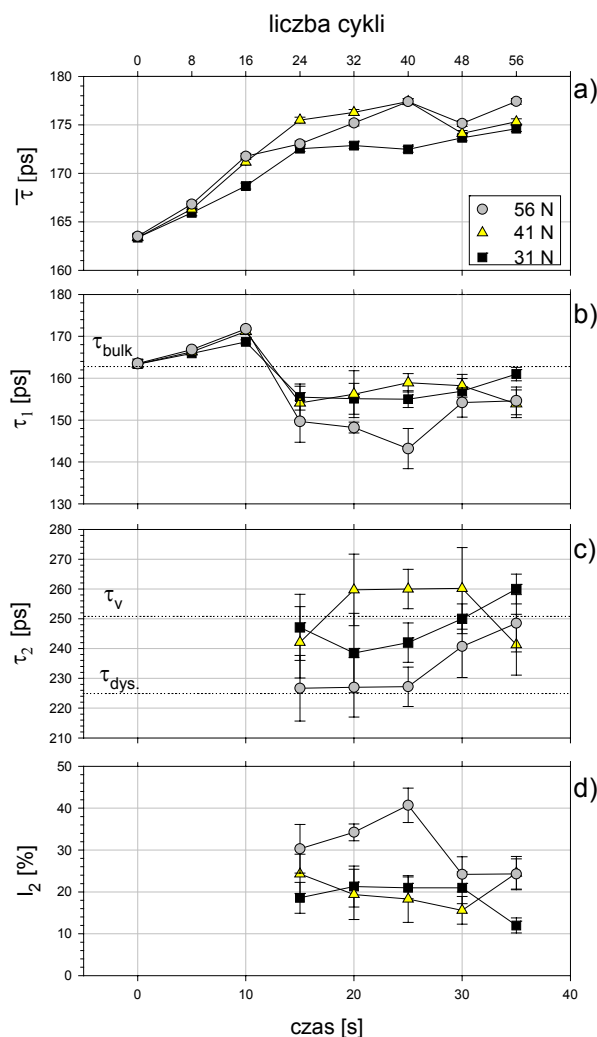
Z uwagi na dużą plastyczność czystego aluminium próby tarcia ślizgowego przeprowadzono w sposób następujący. Próbki czystego aluminium (99.999% Goodfellow) w postaci dysków o średnicy 3 cm i grubości 0.5 cm stanowiły tarcze, po których z prędkością 5 cm/s ślizgał się trzpień o średnicy 1 cm wykonany z grafitu syntetycznego (wielkość kryształitów w kierunku osi krystalograficznej $c - L_c > 100$ nm, odległość między warstwami $d_{002} = 0.338$ nm, średni rozmiar ziaren $7 \mu\text{m}$). Testy przeprowadzono dla trzech wartości obciążeń trzpienia: 31 N, 41 N i 56 N.

Ponieważ parametr S mierzony poprzednio wykazuje stosunkowo niewielkie zmiany wartości dla aluminium i jego stopów związane z obecnością defektów generowanych w wyniku odkształcenia plastycznego, tym razem zastosowano spektroskopię czasu życia pozytonów opisaną w Rozdz. 4.2.1. Pierwszy pomiar przeprowadzono w następujący sposób. W celu zbadania wpływu drogi tarcia, czyli liczby cykli lub czasu trwania testu na powstawanie defektów w warstwie wierzchniej, próbki są poddawane tarcia ślizgowemu przez określoną liczbę cykli, wykonywany jest pomiar czasu życia pozytonów, następnie próbki znowu są umieszczane w tribometrze, dodawana jest określona liczba cykli i wykonywany jest następny pomiar.

W otrzymanych widmach czasów życia pozytonów ujawniły się dwie składowe. Rys. 52 przedstawia zależności średniego czasu życia pozytonów, wartości obu składowych widma

oraz intensywności dłuższej składowej I_2 od liczby cykli w triboteście dla różnych wartości obciążenia [107].

Można stwierdzić, że wzrost liczby cykli powoduje wzrost średniego czasu życia pozytonów, ale powyżej 32 cykli zależność ulega nasyceniu osiągając wartość bliską 175 ps. Podobny efekt nasycenia został zaobserwowany dla miedzi, w analogicznym skojarzeniu tarciovym, gdy po powierzchni miedzianej tarczy ślizgał się grafitowy trzpień [108].



Rys. 52 Średni czas życia pozytonów $\bar{\tau}$ (a), oraz wartości składowych τ_1 (b), τ_2 (c) i natężenie dłuższej składowej I_2 (d) w funkcji ilości cykli w tribometrze [107].

Początkowy wzrost czasu życia pozytonów do wartości 169 ps÷172 ps w zależności od obciążenia związany jest z tworzeniem się i wzrostem gęstości dyslokacji, które lokalizują pozytony. Druga składowa czasu życia pozytonów pojawia się po 24 cyklach. Spowodowane jest to zjawiskami związanymi z ruchem dyslokacji w materiale poddanym odkształceniu plastycznemu. W wyniku ruchu dyslokacji i ich przecinania się, na ich liniach powstają progi. Z kolei ruch dyslokacji z progami generuje smugi defektów punktowych: wakancji i atomów

międzywęzłowych [109]. Dla obciążenia 56 N wartość drugiej składowej czasu życia pozytonów wynosi 227 ps. Jej natężenie początkowo rośnie z liczbą cykli, co jest związane ze wzrostem koncentracji tego typu defektów lokalizujących pozytony. W ramach standardowego modelu wychwytu pozytonów może być ono opisane ogólnym wzorem (4.20), który w tym przypadku redukuje się do zależności:

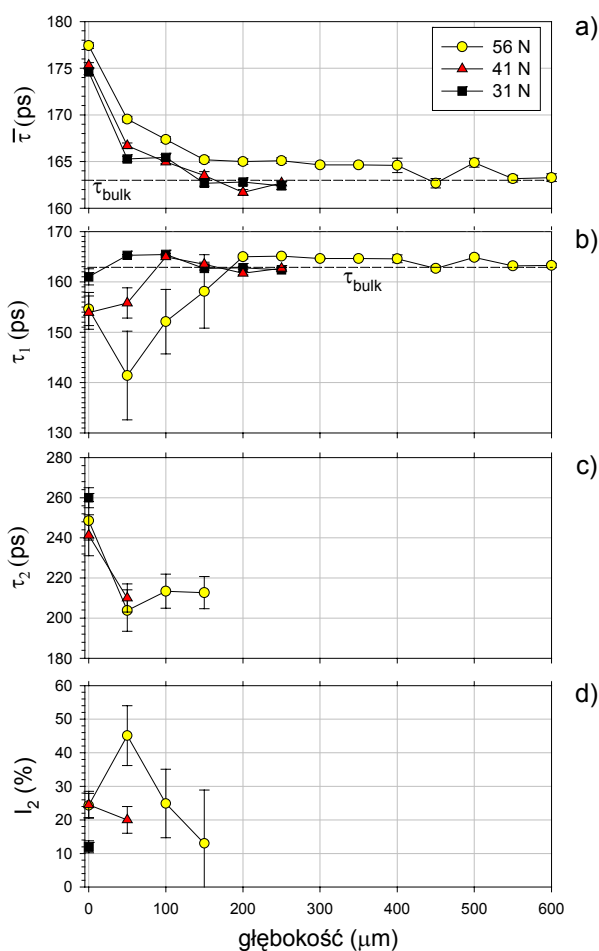
$$I_2 = \mu C \left(\mu C + \frac{1}{\tau_{\text{bulk}}} + \frac{1}{\tau_2} \right)^{-1}, \quad (5.21)$$

gdzie C jest koncentracją wakancji na linii dyslokacji, μ jest wydajnością wychwytu, τ_{bulk} jest czasem życia pozytonów w niezaburzonej sieci krystalicznej. Jeżeli przyjmiemy wartość $\mu = 5 \times 10^{14} \text{ s}^{-1}$ [110] (tak jak dla pojedynczej wakancji w aluminium), ze wzoru (5.21) można oszacować koncentracje wakancji na linii dyslokacji na 9 ppm po 24 cyklach, 14 ppm po 40 cyklach. Bazując na pracy [111] można, natomiast, oszacować gęstość dyslokacji na 10^{13} m^{-2} po 24 cyklach i $2 \times 10^{13} \text{ m}^{-2}$ po 40 cyklach. Po 40 cyklach obserwuje się spadek intensywności dłuższej składowej przy jednoczesnym wzroście jej wartości do 250 ps. Wartość ta wskazuje na pojawienie się pojedynczych wakancji (patrz Rozdz.4.2).

W przypadku wakancji generowanych termicznie w wygrzanym (pozbawionym innych defektów aluminium) wysoka ruchliwość atomów międzywęzłowych powoduje anihilację wakancji w temperaturach powyżej 50 K [112]. Same wakancje zaczynają migrować w temperaturach poniżej 0°C [113]. Zatem w czystym aluminium nie poddanym odkształceniu w temperaturze pokojowej wakancje uległyby wygrzaniu i obecność takiej składowej czasu życia pozytonów byłaby trudna do wytłumaczenia. W aluminium odkształconym plastycznie obserwowana wartość składowej czasu życia pozytonów $\tau_2 = 250 \text{ ps}$ może pochodzić z anihilacji pozytonów zlokalizowanych w pojedynczych wakancjach, które mogą być w tym przypadku stabilizowane w polu naprężeń wokół dyslokacji będących skutkiem odkształcenia plastycznego. Może być też przypisana anihilacji w małych skupiskach wakancji związanych z dyslokacjami, których symetria jest zaburzona lub pętlach dyslokacji w odkształconym plastycznie materiale [114].

W celu otrzymania zależności wartości czasu życia pozytonów od głębokości w warstwie wierzchniej zastosowano podobnie jak dla próbek poddanych wciskaniu wgłębnika procedurę kolejnego usuwania przez trawienie warstw materiału o określonej grubości i pomiaru czasu życia pozytonów. Widma czasów życia pozytonów ponownie rozłożono na dwie składowe, których wartości w funkcji głębokości przedstawione są na Rys. 53. Czas trwania testu wynosił 35 s, czyli 56 cykli.

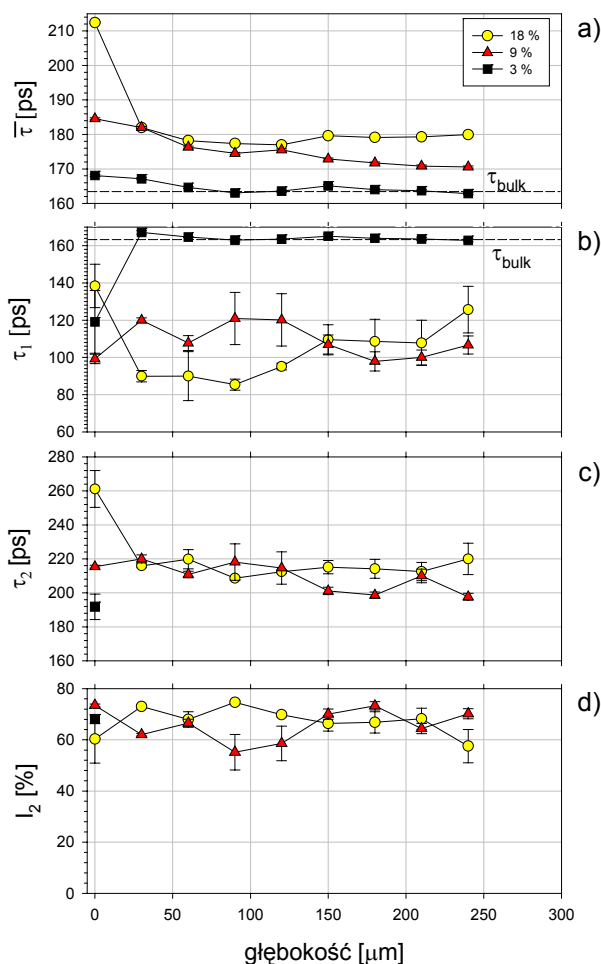
Jak widać, średni czas życia pozytonów maleje i na pewnej głębokości osiąga wartość charakterystyczną dla próbki wygrzanej, pozbawionej defektów, oznaczoną τ_{bulk} . Całkowity zasięg obserwowanych zmian średniego czasu życia pozytonów zależy zastosowanego nacisku i wynosi odpowiednio ok. 150 μm dla 31 N, 200 μm dla 41 N i 450 μm dla 56 N.



Rys. 53 Zależność wartości czasów życia pozytonów w warstwie wierzchniej czystego aluminium poddanego tarcia ślizgowemu od głębokości: a) średni czas życia, b) krótsza składowa, τ_1 , c) dłuższa składowa, τ_2 , d) intensywność dłuższej składowej, I_2 [54].

Jak to wynika z poprzedniego pomiaru w pobliżu powierzchni (pierwszy punkt pomiarowy) zaobserwowano wartość drugiej składowej czasu życia pozytonów równą 250 ps. Została ona zinterpretowana jako pochodząca z anihilacji pozytonów zlokalizowanych w pojedynczych wakacjach lub małych skupiskach wakancji o zaburzonej symetrii znajdujących się sąsiedztwie dyslokacji. Po usunięciu warstwy o grubości 50 μm wartość τ_2 zdecydowanie maleje, co wskazuje na zmianę charakteru defektów lokalizujących pozytony. Stają się nimi głównie progi na dyslokacjach. Pojedyncze wakancje lub małe skupiska wakancji zanikają. Interesująca jest zależność intensywności dłuższej składowej I_2 od głębokości w warstwie wierzchniej. Dla obciążenia 56 N wartość I_2 wzrasta po usunięciu

warstwy o grubości 50 μm prawie dwukrotnie, by następnie zmaleć. Przyczyna takiego zachowania może być dwojaka: wzrost koncentracji defektów lokalizujących pozytony lub większa szybkość wychwytu pozytonów przez progi na dyslokacjach w porównaniu z szybkością wychwytu przez pojedyncze wakacje lub małe skupiska wakancji.



Rys. 54 Zależność wartości czasów życia pozytonów w warstwie wierzchniej czystego aluminium poddanego ścisnaniu od głębokości: a) średni czas życia, b) krótsza składowa, τ_1 , c) dłuższa składowa, τ_2 , d) intensywność dłuższej składowej I_2 [54].

Aby pokazać, że charakter warstwy wierzchniej powstałej wskutek tarcia ślizgowego jest inny niż np. w przypadku ścisnania próbki wykonano identyczny cykl pomiarowy dla próbek poddanej tej ostatniej procedurze. Próbki zostały umieszczone w prasie hydraulicznej, której działanie spowodowało redukcję ich grubości odpowiednio 18%, 9% i 3%. Następnie wykonano pomiary czasy życia pozytonów. Podobnie jak poprzednio przeprowadzono analizę widm czasów życia pozytonów otrzymując dwie składowe, których zależności od głębokości przedstawione są na Rys. 54. W przypadku jednorodnego nacisku na powierzchnię, naprężenie jak i odkształcenie w głębi materiału jest jednorodne. Zatem należy oczekiwać, że

wartości średniego czasu życia pozytonów nie będzie wykazywać zależności od głębokości. Jednak na powierzchniach styku próbki z płytkami dociskowymi może występować siła tarcia, której działanie powoduje odstępstwa od równomiernego i jednorodnego rozkładu naprężeń. Efekt ten jest odzwierciedlony w zależności średniego czasu życia pozytonów od głębokości dla wszystkich próbek. Jednak najbardziej widoczny jest dla próbki poddanej największej redukcji grubości, tj. 18%. Widoczny jest także dla pozostałych próbek, w tym i dla tej poddanej tylko 3% redukcji grubości. Dla niej charakterystyczne jest, że na głębokości ok. 50 μm średni czas życia osiąga wartość określoną dla wygrzanego aluminium, tzn. τ_{bulk} , Rys.54a.

Niemniej dla próbek poddanych redukcji grubości 18% i 9% średni czas życia pozytonów, wyższy przy powierzchni, malejąc z głębokością nie powraca już do tej wartości. Świadczy to o tym, iż odkształcenie plastyczne w tym przypadku zaszło w całej objętości próbki. Istotnie, wzrost średniego czasu życia pozytonów jest spowodowany stosunkowo wysoką intensywnością dłuższej składowej. Jej wartość wynosząca ok. 220 ps związana jest z obecnością progów na liniach dyslokacji. Intensywność tej składowej w głębi próbki pozostaje mniej więcej stała. Dla próbki poddanej redukcji grubości 18% wartość drugiej składowej mierzona bezpośrednio przy powierzchni wynosi 260 ps. Jej źródłem jest anihilacja pozytonów zlokalizowanych w wakacjach lub małych skupiskach wakacji, które powstały w warstwie przypowierzchniowej o grubości do 30 μm .

W przypadku próbek poddanych ścisnieniu wartości średniego czasu życia pozytonów, a także intensywności dłuższej składowej są wyższe niż w przypadku próbek poddanych tarcia ślizgowemu. Jeżeli przyjąć, że klastery wakacji mogą powstawać np. w wyniku spiętrzania dyslokacji w pobliżu granicy ziaren można by wnioskować, że ten rodzaj defektów powstaje w najbardziej zewnętrznej części warstwy wierzchniej zarówno podczas tarcia ślizgowego jak i w wyniku ścisnienia. Jednak w tym pierwszym przypadku nominalna wartość siły normalnej jest znacznie mniejsza. Nominalne naprężenie normalne, jakie wywierał grafitowy trzpień, nieco przekraczało 1 MPa. Jest to wielkość znacznie niższa od granicy plastyczności, która dla czystego aluminium zawiera się w przedziale 10–35 MPa [115]. Może to wskazywać, że istotną rolę w odkształceniu warstwy o grubości 50 μm podczas ślizgania odgrywają naprężenia ścinające lub inne czynniki, które nie zostały uwzględnione. Takim czynnikiem są naprężenia normalne generowane podczas uderzania kulki lub trącego trzpienia o powierzchnie tarczy.

5.4.2 Stopy do przeróbki plastycznej

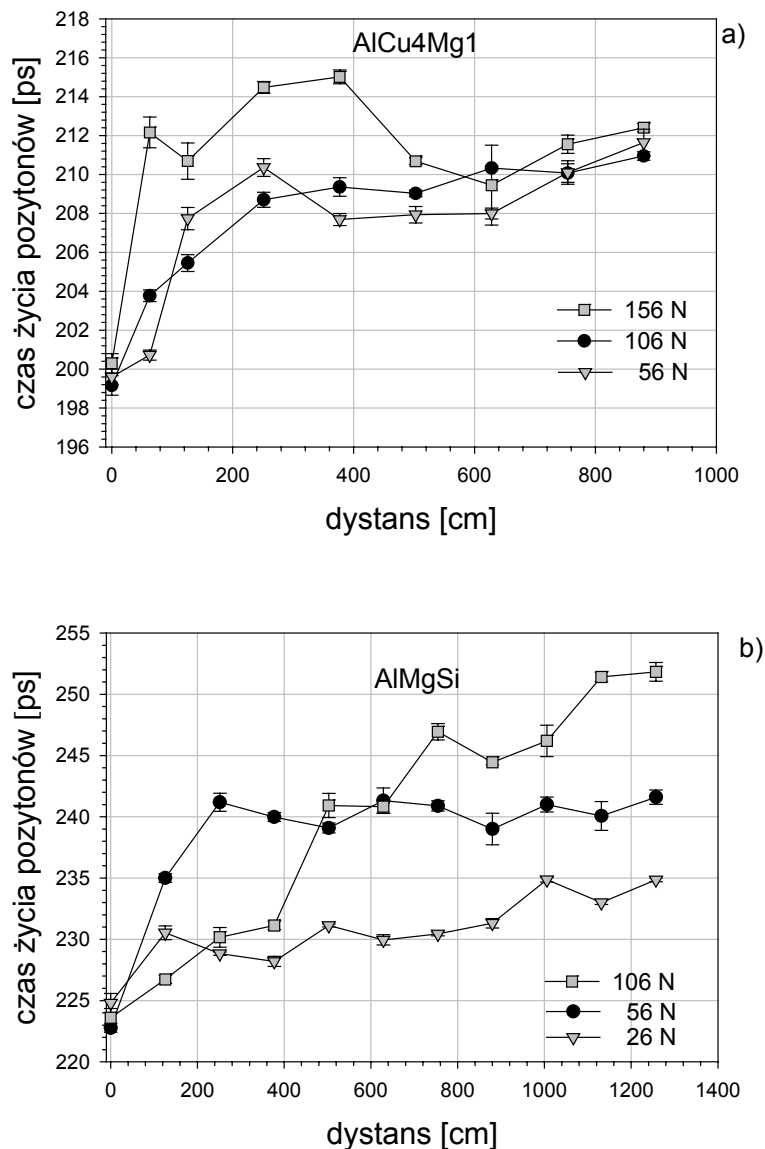
Podobne badania warstwy wierzchniej powstałej w wyniku tarcia zostały przeprowadzone dla dwóch stopów aluminium do przeróbki plastycznej utwardzalne wydzieleniowo. Pierwszy z tych stopów to dural AlCu4Mg1, którego nominalny skład jest następujący: 3.5-4.5 wt% Cu, 0.4-0.8 wt% Mg, 0.4-1.0 wt% Mn, zanieczyszczenia: Fe 0.7, Si 0.7, Ni 0.1, Zn 0.3 wt%. Drugi to stop AlMgSi o składzie: 0.3-0.7 wt% Si, 0.4-0.8 wt% Mg, zanieczyszczenia 0.4 wt% Fe, 0.05% Cu.

Z prętów wykonanych z tych stopów o średnicy 10 mm zostały wycięte próbki w postaci walców o wysokości 15 mm, które stanowiły trzpienie w tribometrze trzpień-tarcza. Tarcza była wykonana ze stali (EN HS 18-0-1) o nominalnej twardości między 63 a 67 HRC i zmierzonej mikrotwardości równej 670 HV 0.1. Testy były przeprowadzane w powietrzu. Podobnie jak dla czystego aluminium wykonano pomiary zależności czasu życia pozytonów od drogi tarcia (czasu trwania testu) i głębokości w warstwie wierzchniej (grubości warstwy usuniętej z powierzchni próbki).

Okazało się, że w wyniku analizy otrzymanych widm czasu życia pozytonów otrzymuje się wartość parametru dopasowania χ^2 bliską jedności przy założeniu tylko jednego czasu życia pozytonów po standardowym uwzględnieniu udziału anihilacji w źródle i odjęciu tła. Otrzymane w ten sposób wartości czasu życia pozytonów zostały potraktowane jako wartości średnie przyjmując za autorami pacy [5], którzy przeprowadzili badania kinetyki starzenia stopów Al-Cu i Al-Cu-Mg, że pozytony mogą anihilować w próbce z wielu stanów na tyle mało różniących się od siebie, że nie można wyodrębnić z widma odpowiadającym im czasów życia. Wartość czasu życia pozytonów w próbce referencyjnej, nie poddanej tarcia, oznaczona τ_{bulk} , dla stopu AlCu4Mg1 wynosi 198.2 ± 0.3 ps i jest zbliżona do wartości otrzymywanych dla stopów o podobnym składzie [94], [116], [117]. Dla stopu AlMgSi analogiczna wartości jest wyższa i wynosi 204 ± 1 ps, co wynika zarówno z obecności innych składników stopowych jak i mikrostruktury.

Rys. 55 przedstawia wyniki pomiarów czasu życia pozytonów w funkcji drogi, na której następowało tarcie. Dla stopu AlCu4Mg1 zależność czasu życia od drogi tarcia dla najniższego obciążenia jest podobna do zależności dla czystego aluminium: po początkowym wzroście następuje nasycenie. Dla obciążenia 156 N można zaobserwować pewne maksimum dla drogi 200÷300 cm, po czym powyżej 600 cm wartość czasu życia pozytonów stabilizuje się osiągając zbliżone wartości ok. 211 ps dla wszystkich zastosowanych obciążeń. Można

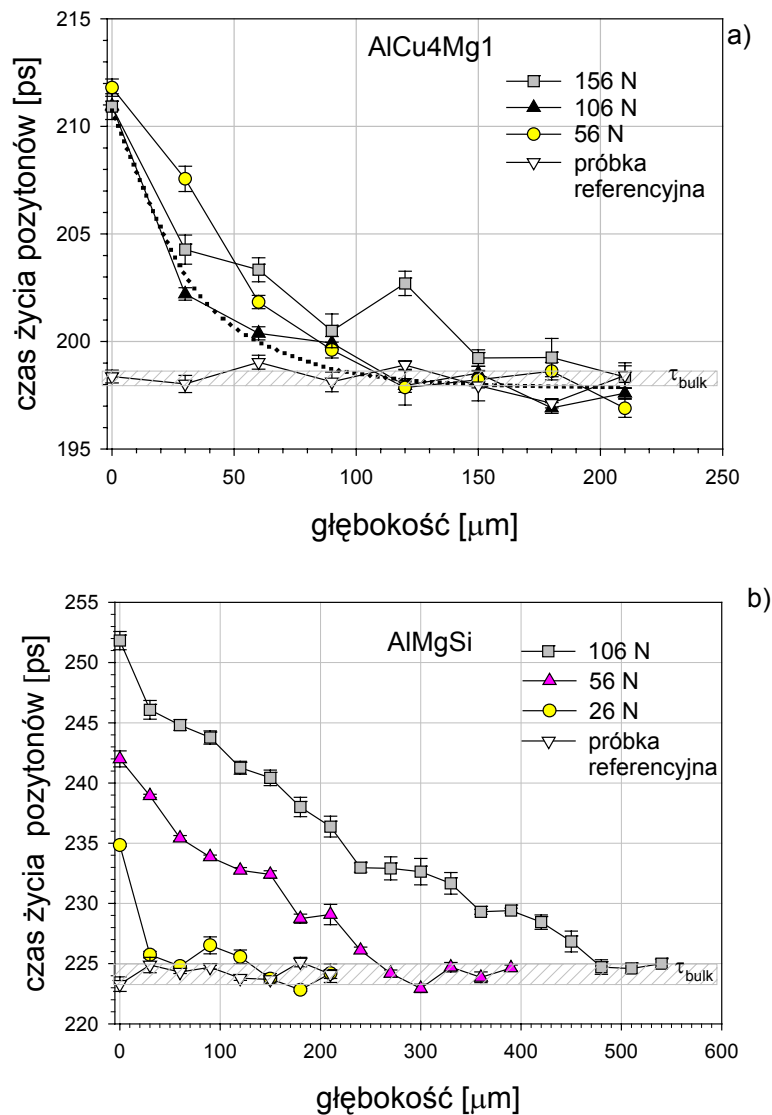
oczekiwać, że ten czas życia związany jest z dyslokacjami, a w szczególności z anihilacją pozytonów zlokalizowanych w progach na dyslokacjach.



Rys. 55. Czas życia pozytonów (traktowany jako średni czas życia mierzony na powierzchni próbek stopów AlCu4Mg1(a) i AlMgSi (b) w funkcji drogi tarcia dla różnych obciążeń [118].

Zupełnie inne zachowanie wykazuje stop AlMgSi. Wartość, jaką osiąga czas życia pozytonów dla drogi maksymalnej równej ok. 13 m zależy od obciążenia. Dla najmniejszego obciążenia 26 N już dla drogi tarcia równej 1 m czas życia pozytonów zdecydowanie wzrasta do wartości 230 ps, by potem wzrosnąć już tylko nieznacznie. Dla obciążenia 56 N wartość nasycenia ok. 240 ps jest osiągnięta dla drogi ok. 2.5 m. Dla obciążenia 106 N można zaobserwować ciągły wzrost czasu życia pozytonów do wartości ponad 250 ps. W przypadku tego stopu ilość dodatków stopowych jest stosunkowo niewielka. Obecność mniejszej ilości

wydzieleń, w tym przypadku np. Mg_2Si , w mniejszym stopniu przeciwdziała odkształceni, czyli generowaniu i ruchowi dyslokacji, w porównaniu ze stopem $AlCu_4Mg_1$. Wydaje się, że źródłem otrzymanych czasów życia pozytonów, są w większym stopniu, podobnie jak dla czystego aluminium, wakacje lub małe klasterki wakancji w sąsiedztwie dyslokacji, które w wyniku odkształcenia mogą być zatrzymywane na granicy częściowo koherentnych stref GP.



Rys. 56 Czas życia pozytonów w (traktowany jako średni czas życia) funkcji głębokości, czyli grubości usuniętej warstwy dla stopów $AlCu_4Mg_1$ (a) i $AlMgSi$ (b) poddanych tarcu ślizgowemu przy różnym obciążeniu trzpienia. Zakreskowany obszar odpowiada wartościom czasu życia pozytonów dla próbek referencyjnych nie poddanych tarcu. Linia kropkowana(a) obrazuje najlepsze dopasowanie funkcji (5.22) do punktów pomiarowych dla obciążenia 106 N [118].

Rys. 56 przedstawia zależność czasu życia pozytonów od głębokości, czyli od grubości usuniętej przez trawienie warstwy. Dla stopu $AlCu_4Mg_1$ zasięg zmian czasu życia

wynosi ok. 120 μm dla obciążeń 56 N i 106 N. Dla obciążenia 156 N jest on nieco większy tzn. 150 μm . Przy czym w tym ostatnim przypadku dla głębokości 120 μm obserwowana jest podwyższona wartość czasu życia pozytonów, która mogłaby sugerować obecność warstwy o większej koncentracji defektów podobnie jak to miało miejsce dla czystego aluminium, stopu 6082 (AlMgSi1Mn) oraz miedzi [101], w których powierzchnię wciskany był węglan. Całkowity zasięg warstwy wierzchniej w stopie AlCu4Mg1 jest zatem znacznie mniejszy niż w czystym aluminium przy znacznie niższych obciążeniach grafitowego trzpienia. Jest to związane z obecnością wydzieleni blokujących ruch dyslokacji podczas odkształcenia.

Zależność czasu życia pozytonów od głębokości może być opisana w przybliżeniu funkcją zaniku wykładniczego podobnie jak w przypadku próbek czystego aluminium i stopu 6082 (AlMgSi1Mn) poddanych piaskowaniu:

$$\tau(z) = \tau_0 + A \exp\left(-\frac{z}{d_0}\right), \quad (5.22)$$

gdzie z jest grubością usuniętego z powierzchni materiału.

W tym miejscu warto wspomnieć, że tego typu zależność od głębokości w warstwie wierzchniej została zaobserwowana np. dla rozkładu odkształcenia nie tylko dla materiałów plastycznych poddanych tarcia, takich jak miedź i stopy miedzi [121], [122], ale także dla stali nierdzewnej [123] i stopów aluminium Al-Cu i Al-Si [124]. Wydawać by się mogło, że wykładniczy charakter zaniku odkształcenia w warstwie wierzchniej może być ogólną własnością w przypadku metali poddanych tarcia ślizgowemu. W literaturze można jednak znaleźć sugestie dotyczące liniowego zachowania wraz z głębokością cech lub wielkości charakteryzujących warstwę wierzchnią powstałą w wyniku tarcia, np. umocnienia [125] lub wartości granicy plastyczności [126]. W tym ostatnim przypadku zmiany dotyczyły warstwy o stosunkowo małej głębokości do kilku mikrometrów, nie ma to więc bezpośredniego odniesienia do prezentowanych tutaj wyników.

Tabela 1 Wartości parametrów równania (5.22) dopasowanego do zależności doświadczalnych z Rys. 56 a) dla stopu AlCu4Mg1, droga tarcia 8.8 m.

Obciążenie [N]	τ_0 [ps]	A [ps]	d_0 [μm]
56	196.8 \pm 0.9	15.5 \pm 1.1	59 \pm 12
106	197.8 \pm 0.5	12.9 \pm 1.0	33 \pm 6
156	199.0 \pm 1.2	11.4 \pm 1.5	54 \pm 19

Wartości parametrów równania (5.22) podane są w Tabeli 1. Dla wszystkich zastosowanych obciążeń wartość d_0 są zbliżone, nie wykazują prostej zależności od nacisku.

Są one znacznie mniejsze niż otrzymane dla miedzi technicznej, dla której parametr d_0 przekraczał 100 μm .

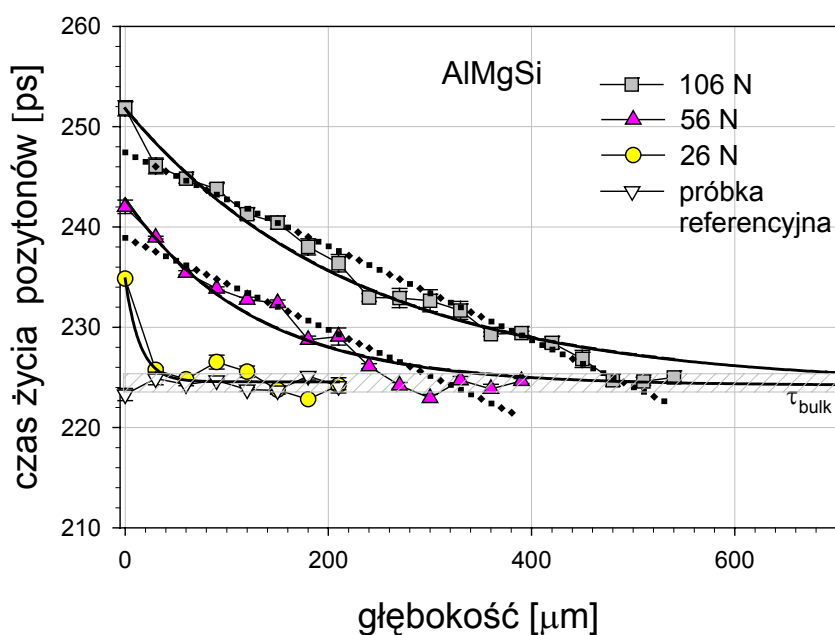
Wyniki pomiarów dla próbek stopu AlMgSi poddanych tarcii ślizgowemu na drodze 12.5 m w zależności od głębokości w warstwie wierzchniej zostały przedstawione są na rysunku Rys. 56 b). W tym przypadku wyraźnie widać, że całkowity zasięg warstwy wierzchniej zależy od zastosowanego obciążenia. Dla największego zastosowanego obciążenia 106 N zasięg ten wynosi 480 μm , dla najniższego 26 N – 30 μm . Wartość czasu życia pozytonów mierzona bezpośrednio na powierzchni próbki poddanej tarcii również wyraźnie zależy od obciążenia. Spadek wartości średniego czasu życia pozytonów w pobliżu powierzchni jest silniejszy niż w głębi próbki. Odpowiada mu większy gradient koncentracji defektów niż w głębszej warstwie.

Sprawdzono czy otrzymane dla stopu AlCu4Mg1 zależności można opisać również funkcją wykładniczego zaniku, gdyż z Rys. 57 można by wnosić, że lepszą jest zależność liniowa. Prosta analiza statystyczna pokazała, że w przypadku zależności liniowej kwadrat współczynnika regresji wyniósł: 0.958 dla nacisku 160 N i 0.901 dla nacisku 56 N. (Linie kropkowane na Rys. 57 przedstawiają dopasowanie funkcji liniowej.) Natomiast zależność wykładniczego zaniku opisana wzorem (5.22) daje dla tych przypadków wartości odpowiednio 0.969 i 0.940. Linie przerywane odpowiadają tu dopasowaniom, w których parametr τ_0 został ustalony na 224.2 ps, co odpowiada średniej wartości czasu życia pozytonów otrzymanych dla próbki referencyjnej, τ_{bulk} . Chociaż różnice dla tych dwóch dopasowań są niewielkie to jednak wydaje się, że i w tym przypadku zależność wykładnicza lepiej opisuje wyniki pomiarów.

Tabela 2 przedstawia wartości parametrów A i d_0 dla dopasowania przy ustalonym parametrze τ_0 . Widoczna jest wyraźna zależność d_0 od obciążenia, co odzwierciedla analogiczną zależność całkowitego zasięgu zmian czasu życia pozytonów.

Tabela 2 Wartości parametrów równania (5.22) dopasowanego do zależności doświadczalnych z Rys. 56 b) dla stopu AlCu4Mg1 przy ustalonym parametrze $\tau_0 = 224.2$ ps, droga tarcia 8.8 m.

Obciążenie [N]	A [ps]	d_0 [μm]
56	10.3±1.4	15±8
106	18.6±1.4	136±35
156	27.6±1.6	227±38



Rys. 57 Przykłady funkcji dopasowanych do zależności średniego czasu życia pozytonów w warstwie wierzchniej dla stopu AlMgSi przedstawionych na Rys. 56 b). Linie ciągłe odpowiadają funkcji wykładniczego zaniku, dla której parametr τ_0 odpowiadający średniemu czasowi życia pozytonów w próbce referencyjnej τ_{bulk} został ustalony. Linie kropkowane odpowiadają dopasowaniu funkcji liniowej.

Przeprowadzone zostały również pomiary czasu życia pozytonów w funkcji głębokości w warstwie wierzchniej dla różnych dróg tarcia. Wynik tych pomiarów jest przedstawiony na Rys. 58. Dla próbek stopu AlCu4Mg1 poddanych tarcia z obciążeniem 106 N na różnych drogach, zasadnicza różnica w zależnościach przedstawionych na Rys. 58 a) wynika z różnych wartości czasu życia pozytonów mierzonych bezpośrednio na powierzchni próbki: dla drogi tarcia 1.2 m wynosi on 208 ps, dla drogi tarcia 125 m – 218 ps. Podobnie jak w przypadku różnych obciążeń do zależności eksperymentalnych dopasowano funkcję wykładniczą (5.22). Otrzymane wartości parametrów zebrane są w Tabeli 3.

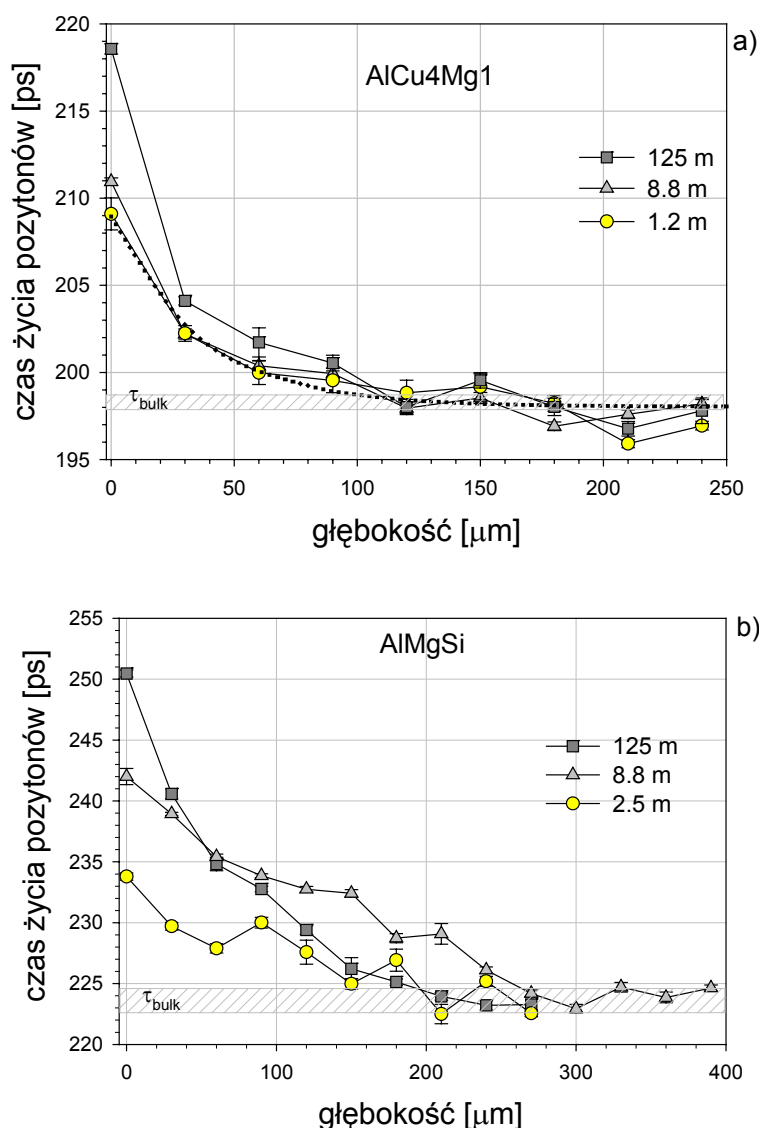
Tabela 3 Wartości parametrów równania (5.22) dopasowanego do zależności doświadczalnych z Rys. 58 a) dla stopu AlCu4Mg1, wartość obciążenia 106 N.

Droga tarcia [m]	τ_0 [ps]	A [ps]	d_0 [μm]
1.2	198.0±0.5	10.9±1.2	35±10
8.8	197.8±0.5	12.9±1.0	33±6
125	198.4±0.7	20.0±1.8	28±6

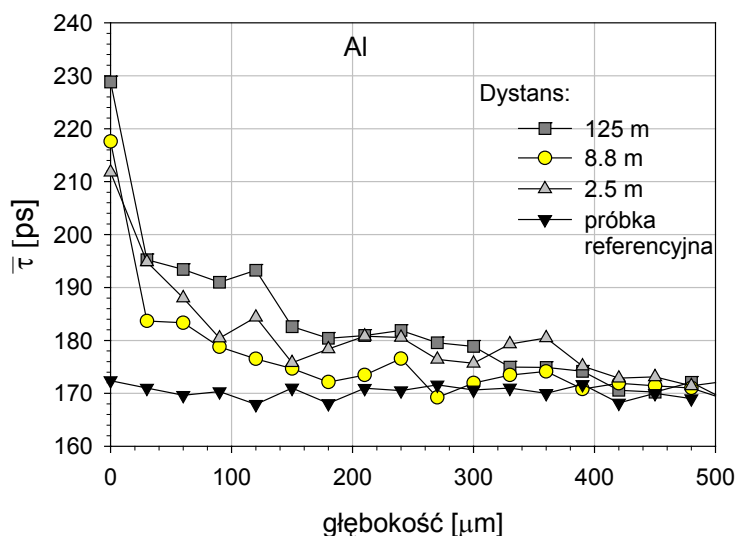
Dla stopu AlMgSi długość drogi, na której zachodziło tarcie ślizgowe, również tylko w ograniczony sposób wpływa na obraz warstwy wierzchniej i wpływa głównie na wartość czasu życia pozytonów mierzoną bezpośrednio na powierzchni próbki. Całkowity zasięg

obserwowanych zmian waha się w granicach $210 \div 270 \mu\text{m}$ pomimo, że droga tarcia wzrasta 50 razy.

Dla porównania zostały wykonane pomiary dla czystego aluminium poddanego tarcniu w analogicznym skojarzeniu. Trzpień wykonany z aluminium rafinowanego AR1, zawartości 99.99% Al, ślizgał się po powierzchni tarczy ze stali nierdzewnej SW18 (EN HS18-0-1) o nominalnej twardości pomiędzy 63 i 67 HRC i zmierzonej mikrotwardości 670 HV 0.1. Średni czas życia pozytonów w funkcji głębokości w warstwie wierzchniej dla różnych dróg tarcia przedstawiony jest na Rys. 59.



Rys. 58 Czas życia pozytonów w funkcji głębokości, czyli grubości usuniętej warstwy próbek stopów AlCu4Mg1(a) i AlMgSi (b) poddanych tarcniu ślizgowemu dla różnych dróg tarcia z obciążeniem 106 N. Zakreskowany obszar odpowiada wartościom czasu życia pozytonów dla próbek referencyjnych nie poddanych tarcniu. Linia kropkowana(a) obrazuje najlepsze dopasowanie funkcji (5.22) do punktów pomiarowych dla drogi 8.8 m [118].

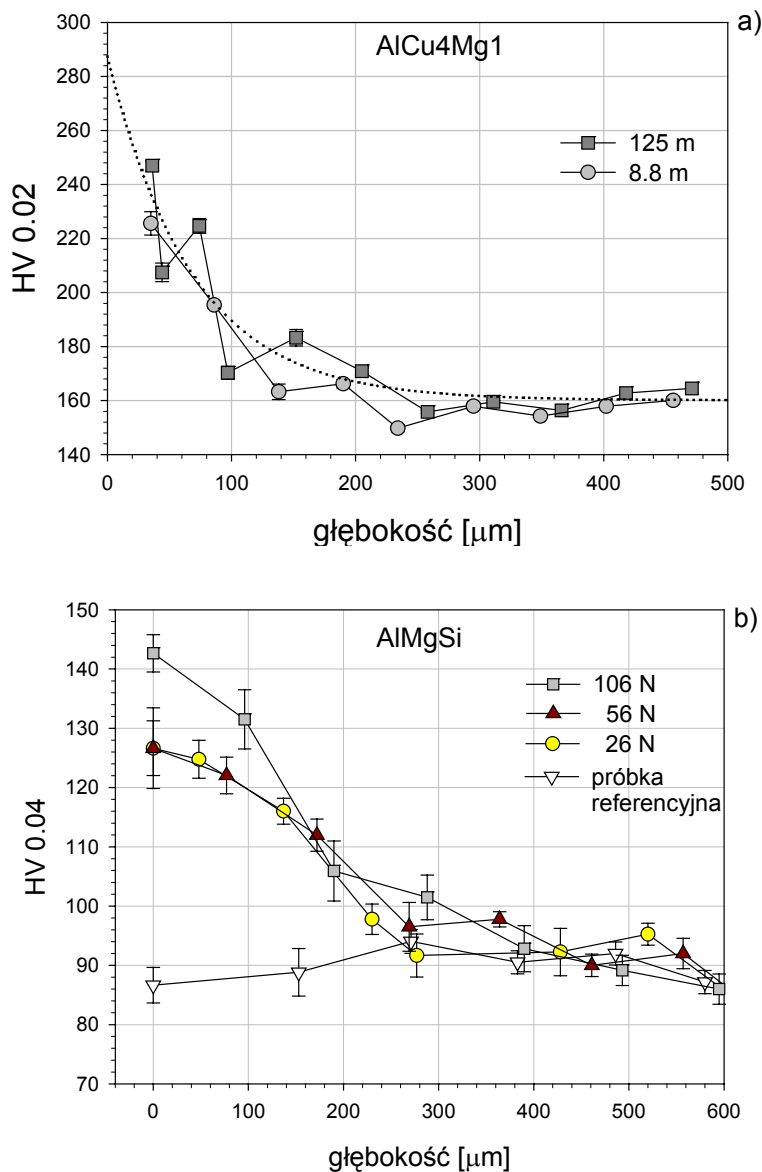


Rys. 59 Wartości średniego czasu życia pozytonów dla próbek czystego aluminium AR1 poddanych tarcii ślizgowemu dla różnych dróg tarcia mierzone w funkcji głębokości, czyli grubości usuniętej warstwy przy obciążeniu 56 N [118].

Jak widać z Rys. 59 średni czas życia pozytonów najbardziej spada po usunięciu z powierzchni próbki pierwszej warstwy o grubości 30 μm, następnie spada do głębokości ok. 200 μm, ale spadek (różnica wartości) jak i gradient (nachylenie) jest mniejszy. Następnie w obszarze do głębokości ok. 400 μm. wartość średniego czasu życia pozytonów jest praktycznie stała. W ogólnym zarysie (zasięg warstwy wierzchniej i obecność plateau) przypomina to zależność przedstawioną na Rys. 53 dla obciążenia 56 N w przypadku, gdy badana próbka była tarczą. W porównaniu ze stopem AlMgSi istotny jest znacznie większy zasięg warstwy wierzchniej, co jest spowodowane obecnością wspomnianego plateau, czyli warstwy na głębokości między 200 μm i 400 μm, w której ze względu na tylko niewiele podniesioną wartość czasu życia pozytonów można spodziewać się głównie obecności dyslokacji. Brak takiej warstwy w stopie AlMgSi wyraźnie świadczy o wpływie dodatków stopowych. Obecność wydzielań, jak i atomów dodatków stopowych rozpuszczonych w osnowie stopu skutecznie blokuje ruch dyslokacji, a tym samym zmniejsza głębokość, na której miało miejsce odkształcenie plastyczne, czyli grubość warstwy wierzchniej powstałej wskutek tarcia.

W celu porównania wyników badań warstwy wierzchniej za pomocą metod anihilacji pozytonów z wynikami otrzymywanymi innymi metodami, w szczególności metodami stosowanymi standardowo (patrz Rozdz. 3.5), wykonane zostały pomiary profilu mikrotwardości. W tym przypadku został użyty mikroskop Zeiss Neophot 30 z przystawką Hannemana przy obciążeniu wgłębnika 20 g lub 40 g. Wyniki pomiarów przedstawione są na

Rys. 60. Mikrotwardość maleje wraz z głębokością w warstwie wierzchniej. Dla stopu AlCu4Mg1 mikrotwardość materiału litego wynosi 160 HV0.02 i jest ona osiągana na głębokości ok. 150 μm dla drogi tarcia 8.8 m i nieco powyżej 200 μm dla drogi tarcia 125 m. Pomimo pewnego rozrzutu punktów pomiarowych, należy stwierdzić, że dość dobrze zgadza się to w zasięgiem profilu czasu życia pozytonów.



Rys. 60 Profil mikrotwardości w warstwie wierzchniej dla próbek stopu AlCu4Mg1 poddanych tarcii ślizgowemu z obciążeniem 106 N dla różnych dróg tarcia (a) oraz dla próbek AlMgSi poddanych tarcii z różnymi obciążeniami na drodze 125 m (b). Linia kropkowana (a) przedstawia najlepsze dopasowanie funkcji zaniku wykładniczego: $HV=160+127 \exp(-d/68)$ dla próbki poddanej tarcii na drodze 125 m [118].

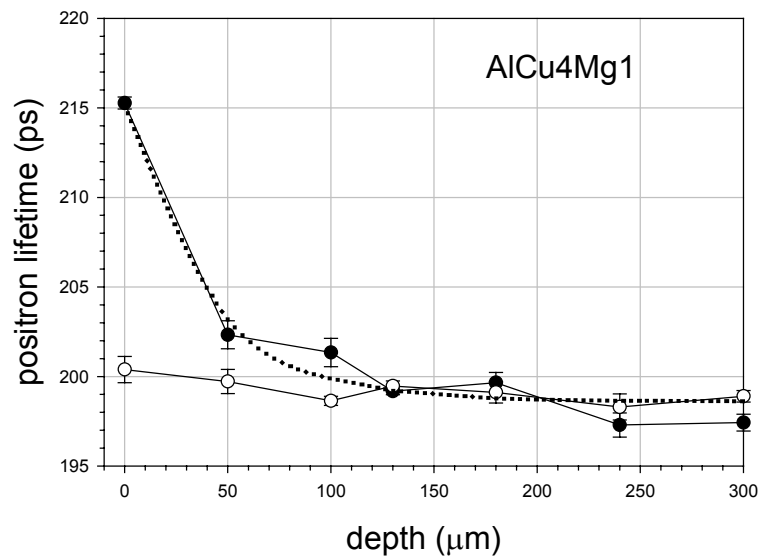
Profil mikrotwardości warstwy wierzchniej dla stopu AlMgSi dla drogi tarcia 125 m dla obciążeń 26 N, 56 N i 106 N ma zasięg w granicach 200 μm do 300 μm . W przypadku

tego stopu pomiary mikrotwardości zostały wykonane również bezpośrednio na powierzchni. Na Rys. 60 a) odpowiadają im punkty dla głębokości równej zero. Na te wartości w większym stopniu może mieć wpływ warstwa mechanicznie wymieszana tlenkowa. Jak widać zastosowanie największego obciążenia 106 N podczas tarcia powoduje większą wartość mikrotwardości nie tylko mierzonej na powierzchni, ale także na głębokości 100 μm .

Podsumowując porównanie wyników badań warstwy wierzchniej powstałej na skutek tarcia suchego stopów aluminium w skojarzeniu ze stalą za pomocą anihilacji pozytonów i pomiarów mikrotwardości należy stwierdzić, że wyznaczone zasięgi profili czasu życia pozytonów i mikrotwardości korelują ze sobą. Należałoby tego oczekiwać, biorąc pod uwagę fakt, że twardość materiału zależy od gęstości dyslokacji (zależność (3.13)), która również w dużym stopniu wpływa na wartość czasu życia pozytonów. Na nieco większe wartości zasięgu w przypadku profili mikrotwardości może mieć wpływ większy rozrzut punktów pomiarowych oraz fakt, że mikrotwardość jest wielkością mierzoną lokalnie, podczas, gdy informacja otrzymywana za pomocą technik anihilacji pozytonów jest uśredniona po obszarze odpowiadającym rozmiarom źródła ^{22}Na i profilowi implantacji pozytonów (ok. 93 μm).

Interesujący jest również fakt, że zarówno w przypadku profilu czasu życia pozytonów jak i profilu mikrotwardości dla stopu AlCu4Mg1 obie zależności przybierają formę wykładniczego zaniku, podczas gdy dla stopu AlMgSi charakter obu tych zależności w nieco większym stopniu odbiega od tej funkcji, jakkolwiek dla zależności średniego czasu życia pozytonów od głębokości funkcja wykładniczego zaniku jest najlepszym wyborem.

Stop AlCu4Mg1 został poddany tarcia ślizgowemu w innym skojarzeniu tarciovym. Mianowicie badana próbka stanowiła tarczę w tribometrze, po powierzchni której ślizgała się kulka o promieniu 4 mm wykonana ze stali nierdzewnej. Ponieważ średnica źródła pozytonów wynosiła 8 mm, aby zwiększyć obszar próbki poddany tarcia zastosowano metodę użytą wcześniej dla próbek miedzi [119]. Na powierzchni dysku o średnicy 5 cm stanowiącego tarczę w tribometrze wykonano 12 śladów w odległości 1 mm. Następnie tarcza została przecięta na połowę wzdłuż średnicy, aby otrzymać dwie takie same próbki do pomiarów anihilacyjnych.



Rys. 61 Czas życia pozytonów w funkcji głębokości w warstwie wierzchniej próbek stopu AlCu4Mg1 poddanych tarcii w tribometrze kulka-tarcza. Próbki stanowiły tarczę o średnicy 5 cm, po powierzchni której przez 30 min. ślizgała się stalowa kulka o średnicy 4 mm. Wartość siły normalnej przyłożonej do kulki wynosiła 20 N. Puste kółka odpowiadają pomiarowi przeprowadzonemu po drugiej stronie (nie poddanej tarcii) dysku stanowiącego próbkę. Linia kropkowana przedstawia najlepsze dopasowanie funkcji (5.22).

Tabela 4 Wartości parametrów równania (5.22) dopasowanego do zależności z Rys. 61.

Obciążenie [N]	τ_0 [ps]	A [ps]	d_0 [μm]
20	198.6 ± 0.5	16.5 ± 1.0	39 ± 6

Rys. 61 przedstawia wyniki pomiarów czasu życia pozytonów w funkcji grubości usuniętej przez trawienie warstwy odpowiadającej głębokości w warstwie wierzchniej dla próbki poddanej tarcii z obciążeniem kulki 20 N przez 30 minut dla każdego śladu. Puste kółka odpowiadają pomiarowi przeprowadzonemu po drugiej stronie (nie poddanej tarcii) dysku stanowiącego próbkę. Do otrzymanej zależności dopasowana została funkcja zaniku wykładniczego opisana wzorem (5.22). Tabela 4 zawiera wartości parametrów dopasowania. Ich wartości są zbliżone do tych otrzymanych w doświadczeniu, w którym próbkę stanowił trzpień. Całkowity zasięg obserwowanych zmian czasu życia pozytonów jest zbliżony do zmierzonych poprzednio (Rys. 56 i Rys. 58). Wartość parametru d_0 funkcji zaniku wykładniczego dopasowanej do otrzymanej zależności, podana w Tabeli 4, mieści się w zakresie wartości d_0 podanych np. w Tabeli 1, otrzymanych dla skojarzenia trzpień-tarcza, kiedy to próbkę stanowił trzpień z badanego stopu o średnicy 1 cm, a tarcza wykonana była ze stali nierdzewnej. Było to więc zupełnie inne skojarzenie tarciove pomimo użycia tych

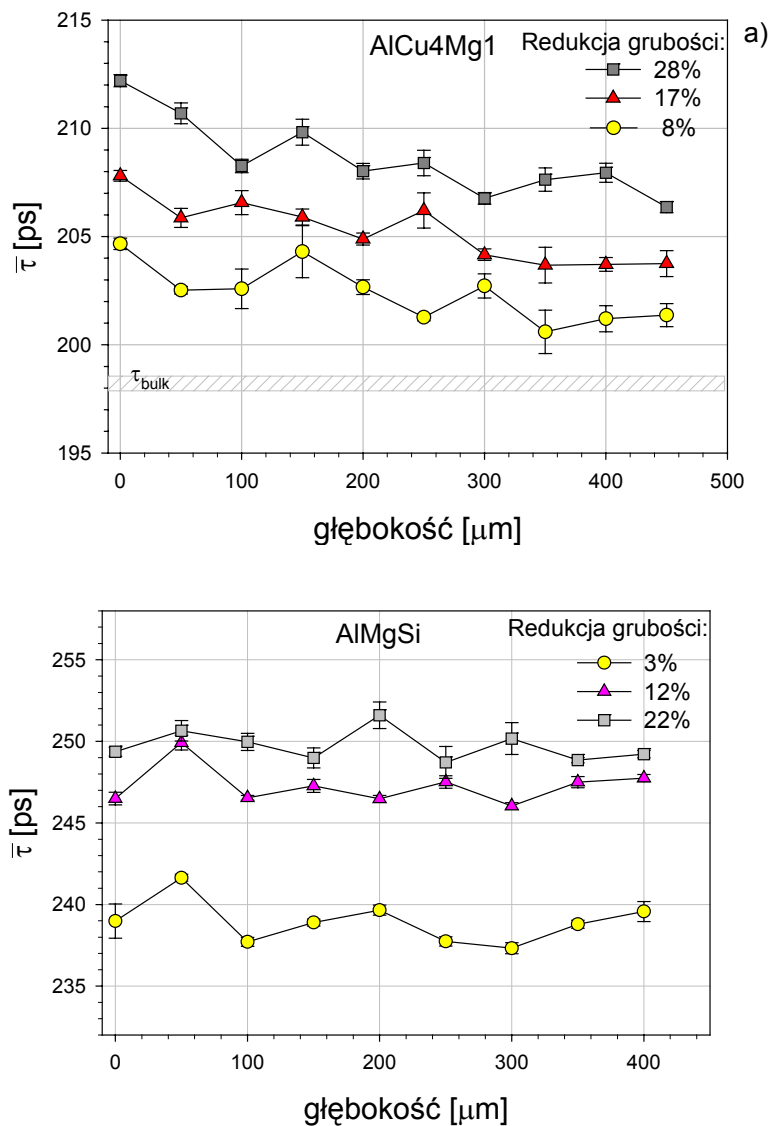
samych materiałów próbek. Chociaż zastosowane tam obciążenia były ponad pięciokrotnie większe, ze względu na znacznie większą powierzchnię styku, należałoby oczekiwać znacznie mniejszego nacisku niż w przypadku skojarzenia kulka-tarcza. Brak istotnej różnicy w wartości parametru d_0 wydaje się potwierdzać wnioski płynące z profili czasu życia pozytonów otrzymanych dla różnych obciążeń trzpienia (Rys. 56), gdzie wartość d_0 nie wykazała istotnej zależności od obciążenia trzpienia, a biorąc pod uwagę niepewności otrzymanych wartości można stwierdzić, że d_0 dla tego stopu bardzo słabo zależy od obciążenia trzpienia, z co za tym idzie nacisku w styku. Dla próbek poddanych tarciiu w takim skojarzeniu zostały także wykonane pomiary profilu parametru S w warstwie wierzchniej [120].

Podobnie jak dla czystego aluminium wykonano także pomiary czasów życia pozytonów dla próbek stopów poddanych ścisnaniu w prasie. Rys. 62 przedstawia otrzymane zależności profilu głębokościowego czasu życia pozytonów. Dla obydwu badanych stopów można stwierdzić, że im większa wartość redukcji grubości tym wyższy jest czas życia pozytonów. Zasadnicza różnica między tymi zależnościami, a zależnościami otrzymanymi dla próbek poddanych tarciiu polega na tym, że dla całego mierzonego zakresu głębokości czas życia pozytonów nie osiąga wartości charakterystycznej dla próbki referencyjnej, co świadczy o tym, że odkształcenie plastyczne miało miejsce w całej objętości próbek.

Dla stopu $AlCu4Mg1$ czas życia pozytonów wolno maleje z głębokością, aby dla głębokości ponad $300\ \mu m$ osiągnąć stałą wartość. Dla stopu $AlMgSi$ czas życia pozytonów praktycznie nie zależy od głębokości w całym mierzonym zakresie. Pewne wahania wartości czasu życia pozytonów mogą świadczyć o obecności warstw różniących się koncentracją defektów.

W żadnym ze stopów nie występuje efekt obserwowany w czystym aluminium, dla próbek poddanych największej redukcji grubości (18%), mianowicie silny gradient koncentracji defektów lub zmiana głównego rodzaju defektów lokalizujących pozytony w warstwie o grubości $30\ \mu m$. Należałoby zatem oczekiwać, że w przypadku stopów aluminium zdecydowanie mniejszą rolę odgrywają niejednorodności rozkładu naprężeń w pobliżu powierzchni próbek podczas ścisnania w porównaniu do czystego aluminium, które jest materiałem zdecydowanie bardziej plastycznym.

W zależnościach przedstawionych na Rys. 62 trudno się również dopatrzeć cech charakterystycznych dla warstwy wierzchniej w większości stopów aluminium poddanych tarciiu, mianowicie wykładniczej zależności charakterystyk anihilacyjnych od głębokości.



Rys. 62 Czas życia pozytonów w funkcji głębokości, czyli grubości usuniętej warstwy dla próbek stopów ściśniętych w prasie pod ciśnieniem 7, 11 i 16 MPa dla stopu AlCu4Mg1 (a) i 2, 3.2 i 4 MPa dla stopu AlMgSi (b) [118].

5.4.3 Stopy odlewnicze i kompozyty

Ze względu na praktyczne zastosowania stopów odlewniczych aluminium (w szczególności siluminów) oraz wzrastające zainteresowanie materiałami kompozytowymi interesujące wydawało się sprawdzenie możliwości badania warstwy wierzchniej powstającej w tych stopach w wyniku tarcia za pomocą metod anihilacji pozytonów. Badania przeprowadzone zostały dla warstw wierzchnich powstałych w wyniku tarcia suchego w powietrzu w analogicznym skojarzeniu tarciovym jak dla stopów omówionych w poprzednim rozdziale.

Wynika to z przyjęcia warunków tarcia suchego jako sytuacji podstawowej, która zawsze musi być szczegółowo rozważona. Pomimo, że w normalnych warunkach pracy ma miejsce smarowanie części maszyn, zawsze istnieje możliwość przerwania warstwy smaru i zetknięcia się powierzchni metali bezpośrednio.

Badaniu został poddany stop odlewniczy AK12 (AlSi13Mg1CuNi) o składzie: Al, Si 12.0-13.5 wt.%, Cu 0.5-1.5 wt.%, Mg 1.0-1.5 wt.%, Ni 0.5-1.5 wt.%, Mn 0.2 wt.%, Zn 0.2 wt.%, Fe 0.6 wt.%, który ze względu na zawartość krzemu AK12 jest przykładem siluminu eutektycznego (patrz Rys. 39) oraz kompozyt na bazie tego stopu o zawartości zbrojenia $15\pm 4\text{vol.}\%$ Al_2O_3 w postaci cząstek. Stop AK12 stosowany jest na odlewy tłoków silników spalinowych.

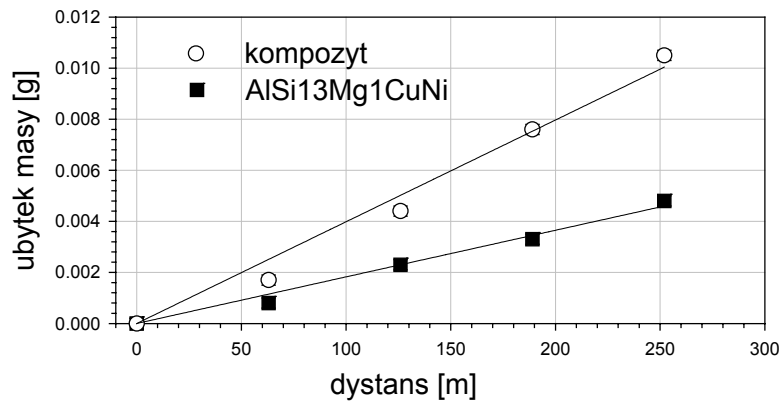
Określenie kompozyty obejmuje szeroką grupę materiałów, które spełniają następujące warunki:

- zostały wytworzone sztucznie,
- składają się z co najmniej dwóch chemicznie różnych materiałów o określonej granicy rozdziału, fazy ciągłej zwanej osnową (matrycą) i fazy rozproszonej zwanej zbrojeniem,
- materiały tworzące kompozyt muszą być połączone trójwymiarowo,
- kompozyt posiada własności, których nie posiadają materiały tworzące go.

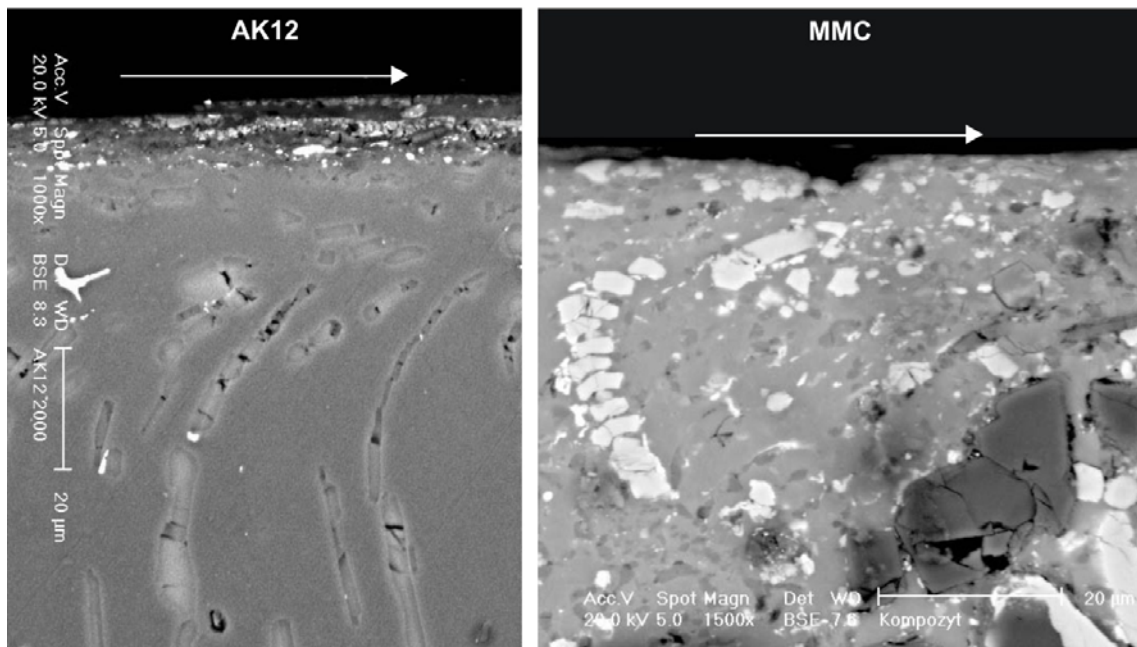
Wypadkowe własności kompozytu są zależne od własności faz składowych, ich ilości w ogólnej objętości kompozytu, sposobu rozmieszczenia fazy rozproszonej w osnowie, a także cech geometrycznych fazy rozproszonej. Definicja ta odróżnia kompozyty na osnowie aluminium od stopów aluminium, takich jak AlSi13Mg1CuNi, które otrzymuje się w wyniku naturalnie zachodzących przemian fazowych podczas krzepnięcia lub obróbki termomechanicznej. W zależności od rodzaju fazy rozproszonej materiały kompozytowe można podzielić na kompozyty: zbrojone cząstkami, zbrojone dyspersyjnie, zbrojone włóknami.

Próbki podobnie jak poprzednio w postaci walców o średnicy 10 mm i wysokości 15 mm zostały poddane obróbce cieplnej, która polegała na wygrzaniu w temperaturze 515°C przez 6 h, następnie szybkemu schłodzeniu w ciepłej wodzie o temperaturze 60°C i starzeniu w temperaturze 175°C przez 16 h. Następnie zostały one poddane tarcia w tribometrze trzpień-tarcza. Po wykonaniu określonej ilości cykli próbki były wymontowane z uchwytu i ważone w celu określenia ubytku masy. Zależność ubytku masy od drogi tarcia przedstawia Rys. 63. Ubytek masy został następnie przeliczony na objętość zużycia i zużycie właściwe

zdefiniowane jako stosunek objętości zużycia do długości drogi tarcia i wartości obciążenia wyrażony w m^3/Nm . Otrzymane wartości wynoszą odpowiednio $0.66 \cdot 10^{-13} \text{ m}^3/\text{Nm}$ dla stopu oraz $1.32 \cdot 10^{-13} \text{ m}^3/\text{Nm}$ dla kompozytu. Wartości te są zbliżone do otrzymanych w pracy [129] dla dwuskładnikowych stopów Al-Si w obszarze łagodnego zużycia (*mild wear*). Kompozyt wykazuje dwukrotnie większą wartość zużycia właściwego. Natomiast wartość współczynnika tarcia dla kompozytu 0.42 ± 0.02 jest nieco niższa niż dla stopu 0.46 ± 0.02 .



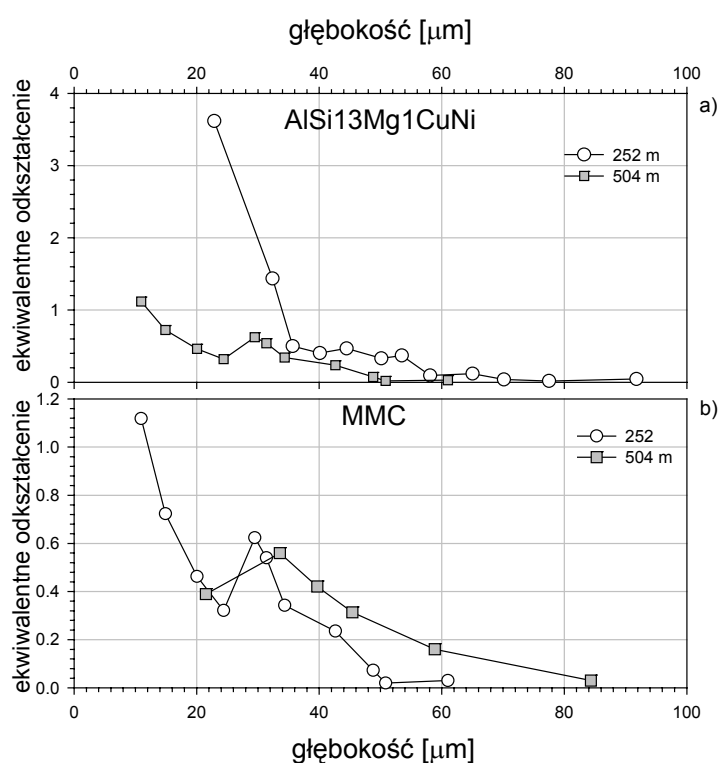
Rys. 63 Ubytek masy próbek w funkcji drogi tarcia [128].



Rys. 64 Obrazy SEM warstwy wierzchniej próbek stopu AlSi13Mg1CuNi (AK12) i kompozytu (MMC), które zostały poddane tarceniu w tribometrze tarcza-trzpień z obciążeniem 106 N na drodze 252 m. Kierunek ślizgania zaznaczony jest strzałką [128].

Rys. 64 przedstawia obrazy SEM przekroju poprzecznego próbek stopu i kompozytu poddanych tarcu w tribometrze trzpień-tarcza z obciążeniem 106 N dla drogi 252 m. W przypadku stopu widać jasne wydzielenia fazy bogatej w krzem, które zaginają się w pobliżu powierzchni w kierunku ślizgania. W warstwie o grubości ok. 20 μm rozdrobnione cząstki fazy bogatej w krzem mają rozmiary od 1 μm do kilku mikrometrów. Ten obszar wykazuje cechy warstwy wymieszanej mechanicznie, poniżej której znajduje się strefa odkształcenia plastycznego. Strefa ta rozciąga się do głębokości ok. 50 μm . Nawet w przypadku większych nacisków dla stopów dwuskładnikowych Al-Si poddanych tarcu w warunkach intensywnego zużycia prowadzącego do zatarcia warstwa odkształcona plastycznie rozciągała się do głębokości ok. 75 μm [129].

W przypadku kompozytu oprócz jasnych wydzieleni krzemowych widoczne są ciemne cząstki Al_2O_3 , które w pobliżu powierzchni również są rozdrobnione, a głębokość, na jakiej występuje rozdrobnienie jest porównywalna do tej określonej dla stopu.

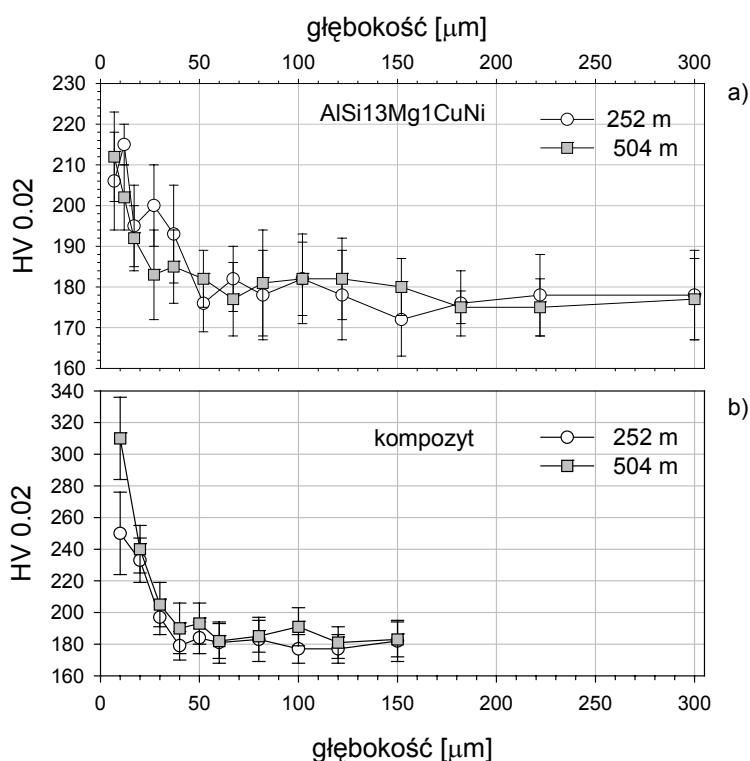


Rys. 65 Ekwiwalentne odkształcenie w funkcji głębokości dla próbek stopu AlSi13Mg1CuNi (AK12) i kompozytu poddanych tarcu na drogach o długościach 252 m i 504 m [128].

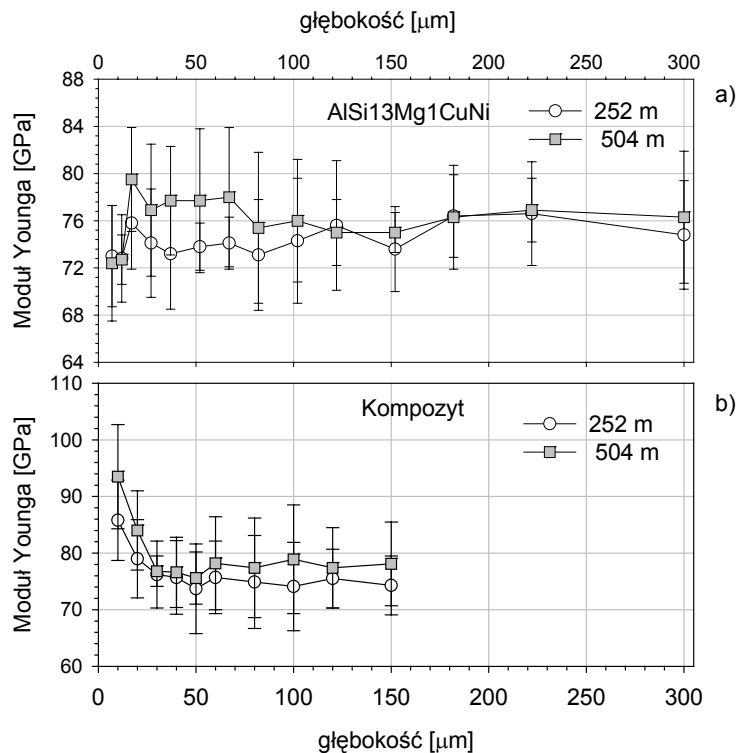
Opierając się na obrazach SEM warstwy wierzchniej na podstawie kąta ścinania zostało oszacowane ekwiwalentne odkształcenie plastyczne ε (równanie (3.11)) w funkcji głębokości. Otrzymana zależność jest przedstawiona na Rys. 65. W pobliżu powierzchni linie

plynięcia stają się równoległe do powierzchni i określenie ekwiwalentnego odkształcenia nie jest możliwe. Maksymalna wartość tej wielkości 3.5 została znaleziona dla stopu (droga tarcia 252 m) na głębokości 24 μm poniżej powierzchni. Dla dwukrotnie większej drogi tarcia odkształcenie na tej głębokości jest znacznie mniejsze. Również odkształcenie obserwowane dla kompozytu jest mniejsze niż dla stopu.

Profil mikrotwardości warstwy wierzchniej był mierzony w pięciu punktach dla każdej głębokości za pomocą urządzenia Micro-Combi-Tester wyprodukowanego przez firmę CSEM. Zastosowano wglębnik Vickersa przy maksymalnym obciążeniu 20 mN. Szybkość obciążania wglębnika wynosiła 40 mN/min. Do pomiaru mikrotwardości wybierano obszary poza wydzielenia i cząstkami zbrojenia, tak, aby można było porównać właściwości osnowy stopu i kompozytu. Rys. 66 przedstawia zależność mikrotwardości osnowy stopu i kompozytu od głębokości w warstwie wierzchniej dla dwóch dróg tarcia 252 m i 504 m. Można zaobserwować, że mikrotwardość maleje z głębokością, aby na pewnej głębokości osiągnąć wartość charakterystyczną dla wnętrza materiału 180 HV0.02.



Rys. 66 Mikrotwardość osnowy mierzona za pomocą wglębnika Vickersa w funkcji głębokości w warstwie wierzchniej stopu AlSi13Mg1CuNi i kompozytu dla różnych dróg tarcia[128].



Rys. 67 Moduł Younga mierzony w funkcji głębokości w warstwie wierzchniej stopu AlSi13Mg1CuNi i kompozytu dla różnych dróg tarcia [128].

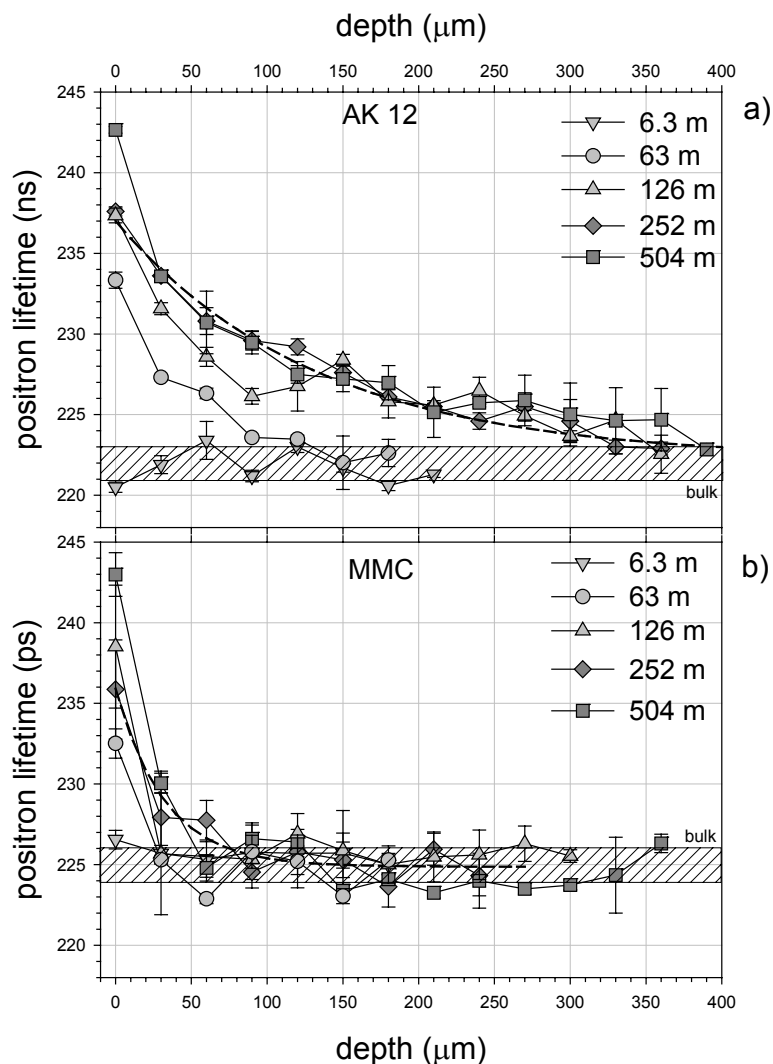
Dla stopu mikrotwardość w pobliżu powierzchni osiąga wartość ok. 215 HV0.02, a znaczący spadek mikrotwardości następuje na pierwszych 50 μm. Następnie do głębokości ok. 150 μm (dla drogi tarcia 252 m) ÷ 180 μm (dla drogi tarcia 504 m) wartość ta wydaje się nieco wyższa niż dla wnętrza materiału, jednakże nie może być to jednoznacznie stwierdzone z powodu wielkości niepewności pomiarowych.

Dla kompozytu mikrotwardość w pobliżu powierzchni na głębokości 10 μm ma znacznie większą wartość niż dla stopu. Dla drogi tarcia 252 m wynosi ona 310 HV0.02 a dla drogi tarcia 504 m 250 HV0.02. Gradient mikrotwardości w obszarze spadku jest wyższy, a głębokość, na której występują zmiany jest mniejsza niż 50 μm.

Jednocześnie z pomiarami mikrotwardości wykonywany był pomiar modułu Younga. Tylko dla kompozytu można zaobserwować większą wartość tej wielkości w pobliżu powierzchni poddanej tarcia a następnie jej spadek do wartości charakterystycznej dla wnętrza materiału. Dla stopu wartość modułu Younga praktycznie nie zmienia się w granicy niepewności pomiarowej.

Interesujące wydawało się, czy spektroskopia anihilacji pozytonów będzie mogła być zastosowana do badania wierzchniej powstającej w wyniku tarcia ślizgowego w stopach o tak skomplikowanym składzie i mikrostrukturze a tym bardziej w kompozycie. Ze względu na

niejednorodny skład próbek, metoda usuwania warstwy o określonej grubości przez trawienie musiała być zastąpiona w tym wypadku przez delikatne ścieranie próbek na płycie żeliwnej używając proszku SiC 800 o średnicy ziarna w przedziale $3\ \mu\text{m} \div 19\ \mu\text{m}$. Ścieranie może powodować wprowadzanie dodatkowych defektów, jednak, jeżeli ten dodatkowy udział był wprowadzany, był on jednakowy we wszystkich przypadkach. Ponadto czas życia pozytonów nie ulegał zmianie, gdy próbka była ścierała wg tej procedury, o czym świadczy np. zależność dla drogi tarcia 6.3 m na Rys. 68, praktycznie nie odbiegająca od zależności otrzymanej dla próbki referencyjnej, która nie jest pokazana na rysunku, aby go nie komplikować.



Rys. 68 Czas życia pozytonów w funkcji głębokości w warstwie wierzchniej próbek stopu AlSi13Mg1CuNi i kompozytu na bazie tego stopu poddanych tarcia na drogach o różnych długościach. Linie kreskowane przedstawiają najlepsze dopasowanie zależności wykładniczego zaniku dla drogi tarcia 252 m. Obszar zakreskowany określa wartość czasu życia pozytonów dla wnętrza materiału [128].

Podobnie jak dla poprzednio badanych stopów do przeróbki plastycznej założenie jednego czasu życia pozytonów w otrzymanych widmach było wystarczające, aby uzyskać przy dekonwolucji wartość χ^2 w pobliżu 1. Wielkość ta jest traktowana jako średni czas życia pozytonów w próbce. W przypadku kompozytu zdecydowano się wyodrębnić czas, którego źródłem mogłaby być anihilacja pozytonów w cząstkach zbrojenia. W ten sposób otrzymano dwie składowe, z których pierwsza o wartości 155 ps jest zbliżona do wartości czasu życia pozytonów w Al_2O_3 tj. 150 ps [130] lub 159 ps [131]. W związku z tym podczas analizy widm czasów życia pozytonów wartość ta została ustalona, aby porównać zmiany zachodzące w matrycy kompozytu i stopu przyjmując, że w szczególności w głębi warstwy wierzchniej twarde cząstki zbrojenia w mniejszym stopniu uległy zmianom związanym z odkształceniem.

Rys. 68 przedstawia otrzymane zależności czasu życia pozytonów od głębokości dla próbek stopu i kompozytu (drugiej składowej) poddanych tarcia w tribotesterze trzpień-tarcza przy obciążeniu 106 N dla różnych długości drogi. Okazało się, że dla najkrótszej drogi tarcia 6.3 m czas życia pozytonów praktycznie nie zależy od głębokości i nie odbiega zbytnio od wartości 222 ± 1 ps zmierzonej dla próbki referencyjnej nie poddanej tarcia. Dla dłuższych dróg tarcia wartość czasu życia pozytonów mierzona bezpośrednio na powierzchni jest tym wyższa im dłuższa droga a następnie maleje wraz z głębokością, (czyli grubością usuniętej warstwy). Otrzymane zależności przybliżono funkcją wykładniczą (5.22), a otrzymane parametry tego dopasowania podane są w Tabela 5. Rosnąca wraz z długością drogi tarcia wartość parametru d_0 odzwierciedla rosnący zasięg profilu defektów.

Tabela 5 Wartości parametrów funkcji wykładniczego zaniku (5.22) dopasowanej do zależności czasu życia pozytonów od głębokości w warstwie wierzchniej przedstawionych na Rys. 68, otrzymanych dla różnych dróg tarcia.

Droga tarcia [m]	τ_0 [ps]	A [ps]	d_0 [μm]
AlSi13Mg1CuNi			
63	222.1 ± 0.7	11.0 ± 0.9	49 ± 10
126	224.8 ± 0.7	12.1 ± 1.3	59 ± 15
225	222.5 ± 0.8	14.4 ± 0.7	133 ± 20
504	223.7 ± 0.6	12.2 ± 1.0	119 ± 24
Kompozyt			
252	224.4 ± 0.5	18.6 ± 1.2	25 ± 4
504	224.8 ± 0.5	10.8 ± 1.2	28.9 ± 8

Dla kompozytu wyższa wartość czasu życia w głębi materiału odpowiadająca czasowi życia w próbce referencyjnej, tzn. 225 ps może być spowodowana różnicami w cząstkami zbrojenia i matrycą. Nie można także wykluczyć wpływu wydzielenia składowej czasu życia pozytonów o wartości 155 ps. Jednak całkowity zasięg obserwowanych zmian czasu życia pozytonów z głębokością jest znacznie mniejszy niż w przypadku stopu. Nie przekracza 90 μm dla najdłuższych dróg tarcia, czyli jest ponad trzykrotnie mniejszy. Wskazuje to na duży gradient koncentracji defektów w tym obszarze.

Porównanie profilu mikrotwardości warstwy wierzchniej powstałej wskutek tarcia ślizgowego w próbkach stopu i kompozytu z zależnością czasu życia pozytonów od głębokości odzwierciedlającą profil defektów wykazuje zasadniczą różnicę w zasięgu obserwowanych zmian, która w sposób bardzo wyraźny uwydatnia się dla stopu. Obserwowany zasięg zmian czasu życia pozytonów dla trzech najdłuższych dróg tarcia wynosi ok. 350 μm , podczas, gdy zasadnicza zmiana mikrotwardości występuje na głębokości do 50 μm . ta rozbieżność może mieć związek z większą czułością pozytonów na defekty towarzyszące odkształceniu plastycznemu. W kompozycie zasięg profilu defektów odzwierciedlony w zależności czasu życia pozytonów od głębokości jest znacznie mniejszy, co może być spowodowane faktem, że cząstki zbrojenia bardzo efektywnie hamują ruch dyslokacji w głąb materiału. Jest to znane z teorii dyslokacji, że wydzielenia lub obce cząstki stanowią przeszkody dla ruchu dyslokacji, co prowadzi do wzrostu ich gęstości powodując w pewnych przypadkach powstawanie spiętrzeń dyslokacji. Wzrost gęstości dyslokacji powoduje umocnienie materiału. Widać to na podstawie wartości mikrotwardości na głębokości 10 μm , która dla kompozytu jest 1.5 razy większa niż dla stopu. Rola dyslokacji w procesie zużycia była rozważana przez Hirtha i Rigneya [132] i Suha [28].

To właśnie wydaje się być odpowiedzialne za większą wartość zużycia właściwego dla kompozytu. Energia rozpraszana podczas tarcia ślizgowego jest w pewnej części zużyta na wytworzenie warstwy wierzchniej, związane z odkształceniem plastycznym i ruchem dyslokacji. Podczas ruchu dyslokacji z uskokami produkowane są dodatkowo duża ilość defektów punktowych w postaci wakancji i atomów międzywęzłowych. Jeżeli zaobserwowany zasięg warstwy wierzchniej jest mały, oznacza to, że więcej energii zostało zdeponowane w pobliżu powierzchni, gdzie można oczekiwać większej koncentracji defektów i w efekcie większego zużycia. Jeżeli zasięg warstwy wierzchniej jest większy, to znaczy, że energia została zdeponowana w większym obszarze, co skutkuje mniejszym zużyciem. Przy czym wydaje się, że w większym stopniu na zasięg warstwy wierzchniej

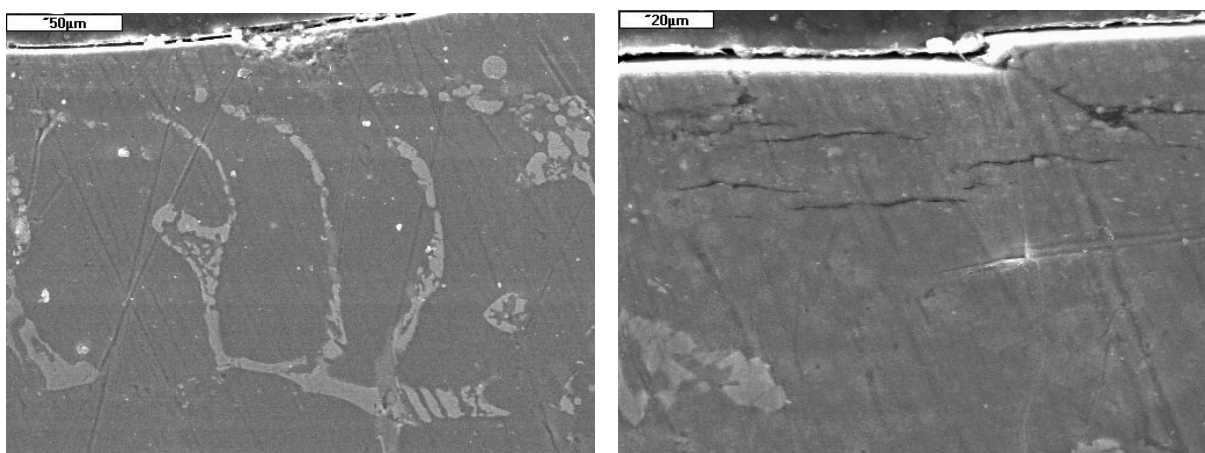
wpływa prędkość ślizgania niż obciążenie, długość drogi tarcia czy temperatura zewnętrzna [119].

Cząstki zbrojenia Al_2O_3 znajdujące się wśród cząstek zużycia mogą przyczyniać się do zużycia ściernego powierzchni próbki. Jednakże w przypadku ścierania powierzchni twardymi cząstkami dane literaturowe wskazują na znacznie mniejszy zasięg warstwy wierzchniej rzędu kilku mikrometrów [133].

Granica plastyczności dla stopu Al-11%Si wynosi 165 MPa. Jest to znacznie więcej niż nacisk spowodowany przez normalną siłę obciążenia, który może być oszacowany na 1.3 MPa. Świadczy to o tym, że lokalne naprężenia występujące w stykających się nierównościach powierzchni są znacznie większe podobnie jak w przypadku naszych wcześniejszych badań dla miedzi [101]. Wartość czasu życia pozytonów między 243 ps a 255 ps wskazuje w większym stopniu na obecność wakancji związanych z dyslokacjami niż izolowanych wakancji, czy skupisk wakancji.

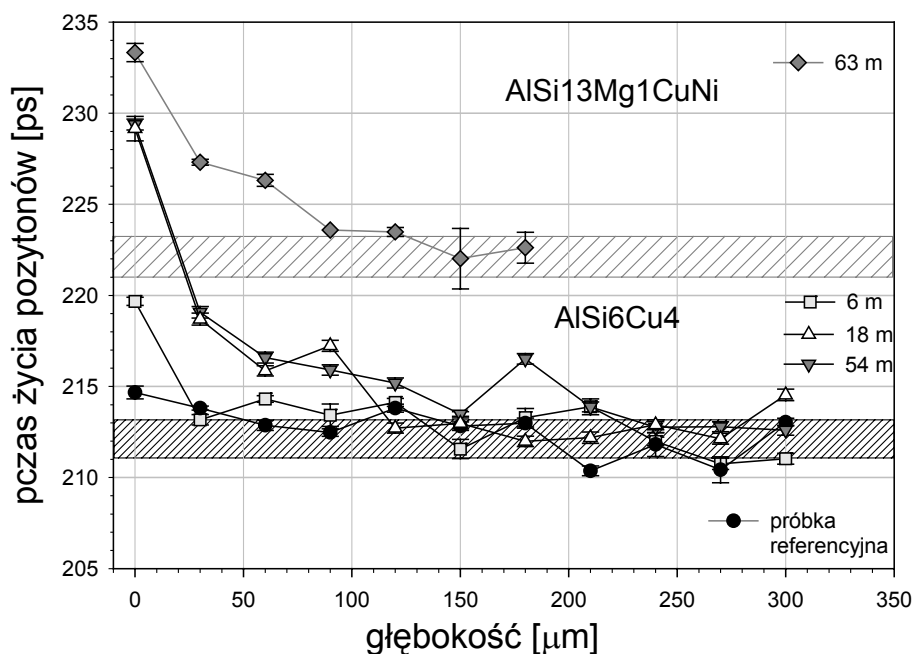
Badania warstwy wierzchniej powstałej w wyniku tarcia ślizgowego za pomocą anihilacji pozytonów zostały wykonane również dla innych stopów odlewniczych z krzemem jako głównym dodatkiem stopowym: AlSi6Cu4 (AK64) stosowany na różnego rodzaju odlewy, w tym cienkościenne i AlSi13Cu2Fe (AK132) o podobnych zastosowaniach.

Rys. 69 przedstawia obrazy SEM przekroju poprzecznego próbek stopu i kompozytu poddanych tarcu w tribometrze trzpień-tarcza z obciążeniem 106 N na drodze 18 m. W lewej części rysunku widoczne są jasne wydzielenia fazy bogatej w krzem, które zaginają się w pobliżu powierzchni w kierunku ślizgania. Pozwalają one określić grubość warstwy odkształconej plastycznie na 50 μm do 70 μm . Prawa część przy większym powiększeniu pokazuje obszar, w którym występują pęknięcia równoległe do powierzchni próbki.



Rys. 69 Obrazy SEM warstwy wierzchniej próbek stopu AlSi6Cu4 (AK64) poddanych tarcu ślizgowemu z obciążeniem 106 N na drodze 18 m [134].

Również w przypadku tego stopu założenie jednej składowej w widmach czasu życia pozytonów okazało się wystarczające do otrzymania wartości χ^2 zbliżonej do 1. Rys. 70 przedstawia zależności czasu życia pozytonów od głębokości dla próbek stopu AlSi6Cu4 poddanych tarcu przy obciążeniu 106 N dla różnych długości dróg tarcia. Dla porównania zamieszczona została też zależność dla stopu AlSi13Mg1CuNi dla drogi tarcia 63 m przeniesiona z Rys. 68.



Rys. 70 Czas życia pozytonów w funkcji głębokości w warstwie wierzchniej próbek stopu AlSi6Cu4 (AK64) poddanego tarcu ślizgowemu w tribometrze trzpień-tarcza. Dla trzech długości dróg tarcia przy obciążeniu 106 N. Dla porównania w górnej części rysunku przedstawiona jest podobna zależność dla stopu AlSi13Mg1CuNi (AK12) omawianego wcześniej [134].

Czas życia pozytonów dla próbki referencyjnej wynosił (213 ± 1) ps. Jest on niższy niż w stopie AlSi13Mg1CuNi , gdzie wynosił on (222 ± 1) ps. Może to być związane z niższą zawartością krzemu i/lub wyższą zawartością miedzi w stopie. Dla drogi tarcia 6 m tylko czas życia pozytonów mierzony bezpośrednio na powierzchni ma zdecydowanie większą wartość niż wartość referencyjna. Dla dłuższych dróg tarcia: 18 m i 54 m do głębokości 90 μm poszczególne wartości czasów życia są bardzo zbliżone. Jednak całkowity zasięg zmian czasu życia dla dłuższej drogi jest zdecydowanie większy i przekracza 200 μm . Zasięg ten jest też większy w porównaniu z zasięgiem zmian czasu życia pozytonów dla stopu AlSi13Mg1CuNi poddanego tarcu nawet na nieco dłuższej drodze. Również wzrost wartości czasu życia

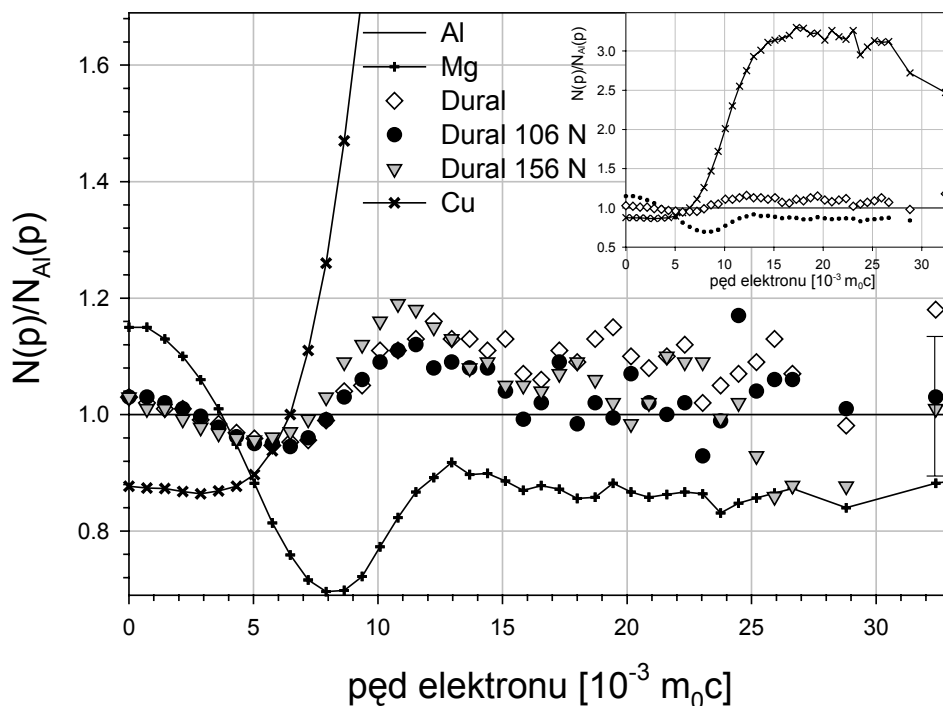
mierzonego bezpośrednio na powierzchni w porównaniu z wartością referencyjną jest większy dla stopu o mniejszej zawartości krzemu. Mniejsza zawartość krzemu implikuje mniejszą koncentrację wydzielen bogatych w krzem w osnowie stopu, czyli mniejszą koncentrację cząstek o większej twardości niż osnowa. Zatem większy zasięg zmian czasu życia pozytonów odzwierciedlający profil defektów w warstwie wierzchniej w przypadku stopu o mniejszej koncentracji twardych cząstek wydzielen potwierdza wnioski płynące z rozważań dotyczących warstwy wierzchniej w stopie $AlSi13Mg1CuNi$ i kompozycie na osnowie tego stopu.

5.5 Pomiary za pomocą koincydencyjnego spektrometru poszerzenia dopplerowskiego

Dla próbek stopu laboratoryjnego Dural o składzie $Al95Cu4Mg1$ i wysokiej czystości, wyprodukowanego przez firmę Goodfellow przeprowadzone zostały pomiary za pomocą koincydencyjnego spektrometru poszerzenia dopplerowskiego. Ze stopu zostały wykonane próbki w formie o średnicy 10 mm i wysokości 5 mm. Materiał próbek był przesycony i naturalnie starzony. Stanowiły one trzpienie w tribometrze trzpień-tarcza, gdzie zostały poddane tarcia ślizgowemu na drodze 30 m przy różnych obciążeniach. Koincydencyjny pomiar poszerzenia dopplerowskiego dla próbek o dobrze zdefiniowanym składzie miał na celu zbadanie, czy otoczenie chemiczne defektów sieci krystalicznej powstających w warstwie wierzchniej w wyniku procesu tarcia i zużycia, w których lokalizowane są pozytony może być określone za pomocą anihilacji pozytonów i czy ulega ono zmianie ze zmianą warunków, w jakich zachodziło tarcie. W tym celu wyniki pomiarów zostały przedstawione w postaci krzywych normowanych do standardowego widma (*ratio curves*), którym w tym przypadku było uprzednio zmierzone widmo dla czystego (5N), wygrzanego aluminium. W wysokopędowej części koincydencyjnego widma poszerzenia dopplerowskiego anihilacja pozytonów z elektronami rdzenia atomowego niesie informację o chemicznym otoczeniu miejsca anihilacji. Charakterystyczne struktury takich krzywych mogą być odniesione do konkretnych pierwiastków chemicznych.

Na Rys. 71 zostały przedstawione koincydencyjne widma poszerzenia dopplerowskiego otrzymane dla próbek stopu $Al95Cu4Mg1$ (Dural) poddanych tarcia ślizgowemu z obciążeniem 106 N i 156 N, oraz dla porównania dla czystej wygranej miedzi i czystego wygrzanego magnezu oczywiście normowane do widma czystego wygrzanego aluminium. Zatem, w tym przedstawieniu widmo dla aluminium stanowi poziomą linię prostą

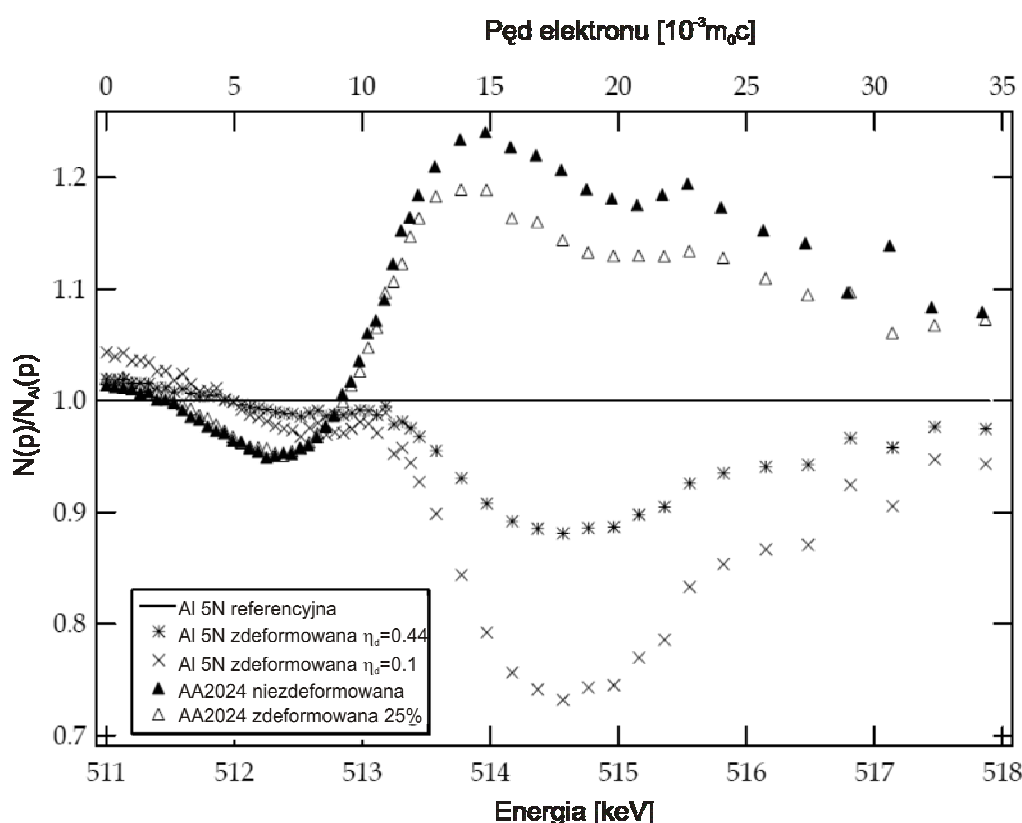
przy wartości rzędnej równej 1. Widmo dla miedzi zasadniczo odbiega swoim kształtem od tej linii ze względu na elektrony d, z którymi anihilacja daje przeważający wkład do widma dla pędów większych od $8 \times 10^{-3} m_0 c$. Widmo dla czystej miedzi zostało przedstawione w całości na małym rysunku mieszczącym się w prawym górnym rogu Rys. 71. Zawartość miedzi w badanym stopie, a co za tym idzie anihilacja pozytonów z elektronami d miedzi, powoduje, że część widma otrzymanego dla stopu, dla pędów większych od $8 \times 10^{-3} m_0 c$, leży powyżej widma czystego aluminium. Minimum lokalne dla pędu ok. $7 \times 10^{-3} m_0 c$ odzwierciedla wpływ anihilacji z elektronami rdzenia atomów magnezu.



Rys. 71 Widma koincydencyjne poszerzenia dopplerowskiego próbek stopu Al95Cu4Mg1 (Dural Goodfellow) poddanych tarcii ślizgowemu w tribometrze trzpień-tarcza z różnymi obciążeniami. Na rysunku przedstawione są również widma dla czystych metali: Al, Cu (widoczny tylko fragment), Mg. Na małym rysunku w prawym górnym rogu widma dla Al, Cu, Mg i Duralu pokazane są w całości.

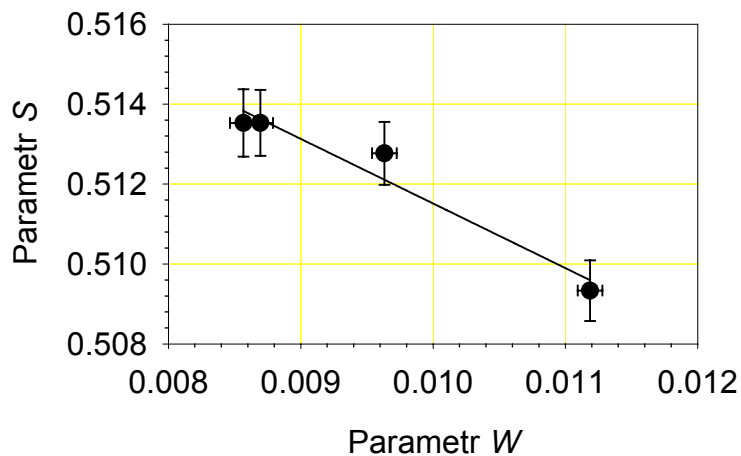
W odniesieniu do próbek poddanych tarcii można stwierdzić, że różnice między widmami otrzymanymi dla próbki referencyjnej i próbek stopu poddanych tarcii nie są duże, punkty pomiarowe wraz ze wzrostem wartości pędu obarczone są coraz większą niepewnością pomiarową, a to ze względu na coraz mniejsze prawdopodobieństwo anihilacji z elektronami o tak wysokich pędach. (Przykładowa wartość niepewności pomiarowej dla dużych pędów zaznaczona jest na Rys. 71.) Można jedynie zaobserwować tendencję, że dla pędów powyżej $13 \times 10^{-3} m_0 c$ punkty widma dla próbki referencyjnej leżą powyżej punktów

widm dla próbek poddanych tarcii. Tendencja ta jest zgodna z wynikami pomiarów koincydencyjnych widm poszerzenia dopplerowskiego otrzymanymi dla próbek stopu 2024 poddanego rozciąganiu przy 25% wydłużeniu [135], Rys. 72. Przez porównanie z wynikami dla odkształconego czystego aluminium, którego widmo leży w obszarze poniżej widma wygrzanego aluminium, zostały one zinterpretowane jako skutek zmniejszenia udziału anihilacji z elektronami rdzenia atomów domieszek na rzecz anihilacji w defektach w osnowie stopu. W naszym przypadku efekt ten jest również widoczny, lecz słabszy.



Rys. 72 Widma koincydencyjne poszerzenia dopplerowskiego dla czystego aluminium, aluminium zdeformowanego, dla którego frakcja pozytonów anihilujących defektach określona wzorem (4.28) wynosi $\eta_d = 0.44$, dla czystego aluminium dla którego frakcja pozytonów anihilujących defektach określona wzorem (4.28) wynosi $\eta_d = 1$, dla stopu 2024 nie zdeformowanego i zdeformowanego przez rozciąganie dla wydłużenia 25%. Widmo dla czystego aluminium, dla $\eta_d = 1$ nie jest widmem zmierzonym, lecz otrzymanym przez superpozycję widm zmierzonych dla wygrzanego aluminium i aluminium poddanego deformacji z $\eta_d = 0.44$ [135].

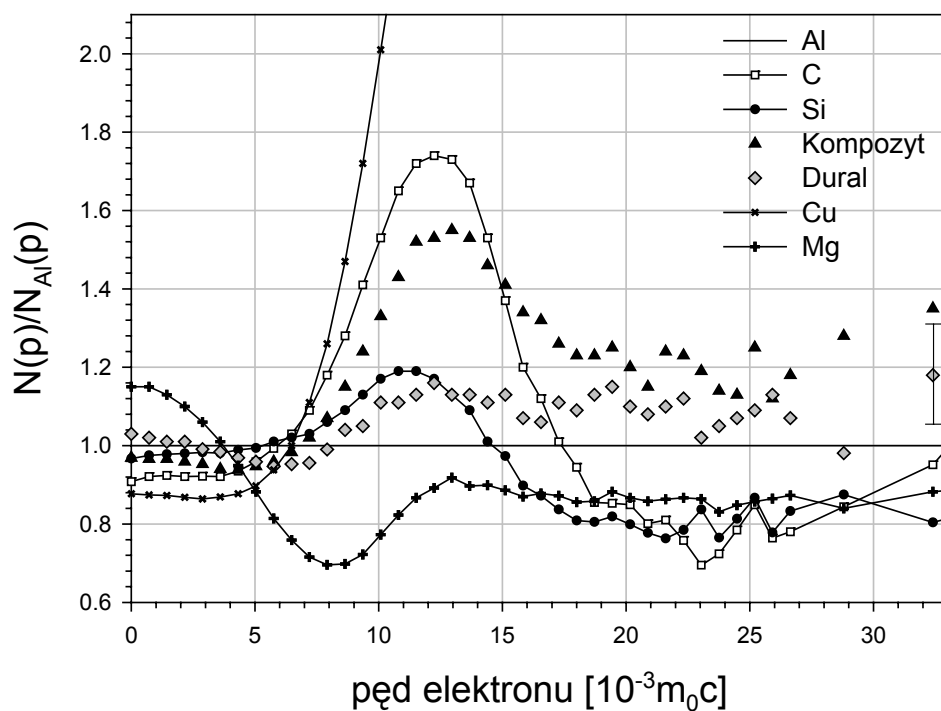
Wartości parametru S w funkcji parametru W obliczone dla widm zmierzonych za pomocą koincydencyjnego spektrometru poszerzenia dopplerowskiego przedstawione są na Rys. 73. Liniowa zależność świadczy tu o tym, że główny rodzaj defektów w warstwie wierzchniej, w których anihilują pozytony, nie zmienia się od próbki do próbki, zmienia się tylko ich koncentracja.



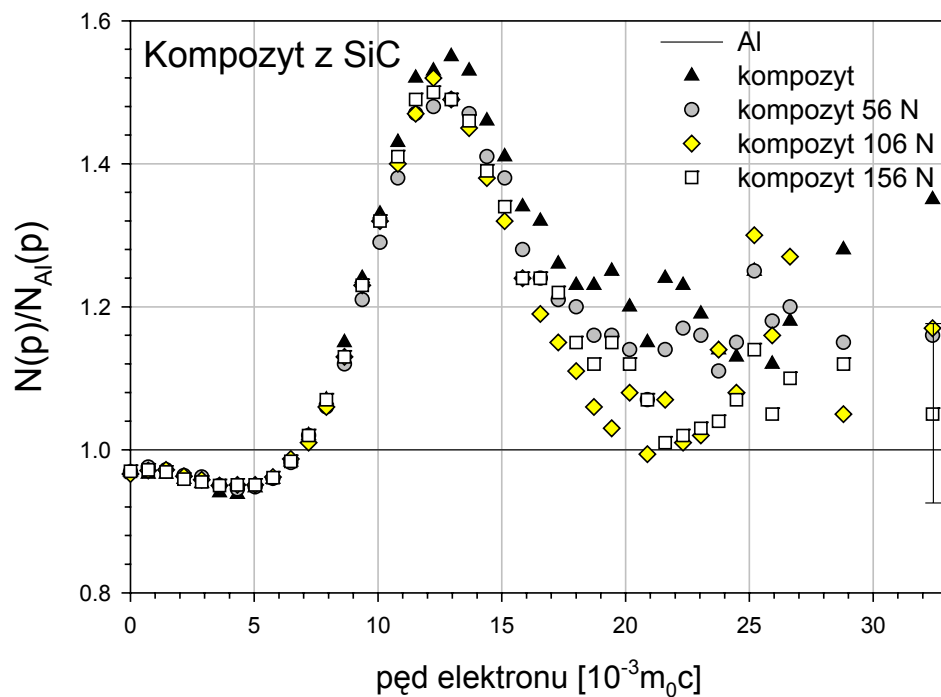
Rys. 73 Parametr S w funkcji parametru W dla próbek stopu Al95Cu4Mg1 poddanych tarcia ślizgowemu w tribometrze trzpień-tarcza z różnymi obciążeniami.

Analogiczne pomiary przeprowadzono również dla próbek kompozytu Al77.9SiC17.8Cu3.3Mg1.2Mn0.4 (Goodfellow) poddanych tarcia ślizgowemu. Skład ten odpowiada 17vol.% zawartości zbrojenia SiC w postaci cząstek. Rys. 74 przedstawia porównane widma koincydencyjne poszerzenia dopplerowskiego dla stopu i kompozytu znormalizowane do widma dla czystego aluminium. Większe wartości $N(p)/N_{Al}(p)$ w obszarze pędów od $7 \times 10^{-3} m_0c$ do $18 \times 10^{-3} m_0c$ w przypadku kompozytu w porównaniu ze stopem związane są z anihilacją pozytonów w cząstkach zbrojenia. Wynika to z prostego porównania z widmami otrzymanymi dla czystego krzemu i grafitu przedstawionymi również na Rys. 74.

Rys. 75 przedstawia już tylko widma otrzymane dla próbek kompozytu poddanych tarcia i próbki referencyjnej. W przypadku kompozytu dla pędów powyżej $13 \times 10^{-3} m_0c$ punkty widma dla próbki referencyjnej leżą również powyżej punktów widm dla próbek poddanych tarcia, lecz różnice są jeszcze mniejsze niż dla stopu. Wydaje się, że nie jest to zależność przypadkowa i podobnie jak dla stopu świadczy o wychwycie i anihilacji pozytonów w defektach. Jednak w tym przypadku obraz jest znacznie bardziej skomplikowany, oprócz defektów w osnowie stopu należy wziąć pod uwagę defekty na granicy osnowy i cząstek zbrojenia lub nawet w samych cząstkach zbrojenia. Wymaga to jednak bardziej szczegółowych badań.



Rys. 74 Widma koencydencyjne poszerzenia dopplerowskiego dla stopu Al95Cu4Mg1, kompozytu 77.9SiC17.8Cu3.3Mg1.2Mn0.4, oraz czystych pierwiastków: Cu, Si, C, znormalizowane do widma dla czystego Al.



Rys. 75 Widma koencydencyjne poszerzenia dopplerowskiego dla próbek kompozytu 77.9SiC17.8Cu3.3Mg1.2Mn0.4 poddanych tarceniu z różnymi obciążeniami i próbki referencyjnej nie poddanej tarceniu.

Zaprezentowane wyniki otrzymane za pomocą koincydencyjnej spektroskopii poszerzenia dopplerowskiego nie wskazują na jej wyjątkową użyteczność w przypadku badanych próbek. Główna zaleta tej metody, czyli obniżone tło w widmach, w niewielkim stopniu wpływa na jej czułość w porównaniu z konwencjonalną spektroskopią poszerzenia dopplerowskiego w przypadku aluminium i jego stopów, dla których zmiany np. parametru S nie przekraczają 2%. Jednakże otrzymanie jakościowo nowych informacji np. dotyczących anihilacji pozytonów w obszarze interfejsu między cząstkami zbrojenia i osnową byłoby bardzo interesujące ze względu na kluczową rolę, jaką ten właśnie obszar może odgrywać podczas deformacji plastycznej kompozytu, a w przypadku tarcia ślizgowego można rozważać wpływ zachodzących w tym obszarze zmian na zużycie materiału. Jak już zostało to wspomniane, wymaga to bardziej szczegółowych badań uwzględniających anihilację pozytonów w cząstkach zbrojenia SiC, a w szczególności zmniejszenia rozrzutu statystycznego punktów pomiarowych np. poprzez wydłużenie czasu pomiaru. Umożliwiłoby to lepsze wykorzystanie możliwości tej metody pomiarowej związane z informacją o chemicznym otoczeniu miejsca anihilacji pozytonu.

5.6 Pomiary za pomocą wiązki powolnych pozytonów i dyfrakcji promieniowania X.

Prezentowane w poprzednich rozdziałach profile wartości parametru S , czy też czasu życia pozytonów w próbkach poddanych tarcia ślizgowemu, lub innym procesom związanym z modyfikacją warstwy wierzchniej, rozciągały się na głębokość od kilkudziesięciu do kilkuset mikrometrów. Niemniej interesujące wydaje się zbadanie warstwy przypowierzchniowej o grubości do kilku mikrometrów, która może wykazywać zupełnie inne właściwości niż materiał lity. Taką możliwość daje zastosowanie wiązki powolnych pozytonów o regulowanej energii. Próbki do tych pomiarów zostały przygotowane w następujący sposób.

Wygrzane próbki czystego aluminium (99.999%) w postaci płytek o wymiarach $1 \times 1 \text{ cm}^2$ i grubości 2 mm zostały poddane tarcia w tribometrze trzpień-tarcza, w którym stanowiły trzpień ślizgający się po powierzchni stalowej tarczy z prędkością 5 cm/min przy obciążeniu 25 N, 50 N i 100 N. Czas życia pozytonów zmierzony w wygrzanych próbkach wynosił (162.8 ± 0.8) ps.

Na powierzchni próbek poddanych tarcia ślizgowemu została zmierzona mikrotwardość za pomocą mikroskopu Zeiss Neophot 30 z przystawką Hannemana przy obciążeniu wgłębnika 20 g. Wartość mikrotwardości dla wygrzanej próbki referencyjnej

wynosiła 23 HV 0.02. Tarcie ślizgowe z obciążeniem 25 N powodowało jej wzrost do 67 HV 0.02, a tarcie z większym obciążeniem 100 N do 82 HV0.02. Także zwiększenie drogi tarcia do 757 cm powodowało wzrost mikrotwardości do 107 HV 0.02. Świadczy to umocnieniu powierzchni próbek wyniku tarcia.

Pomiary czasu życia pozytonów za pomocą konwencjonalnego spektrometru pozwoliły określić średni czas życia pozytonów w próbkach poddanych tarcia na ok. 200 ps, co świadczy o anihilacji pozytonów głównie w defektach typu wakancji związanych z dyslokacjami. Jest to wartość wyższa niż obserwowana dla próbek aluminium o tej samej czystości, które stanowiły tarcze w tribometrze trzpień-tarcza. Świadczy to różnych warunkach odkształcania warstwy wierzchniej w tych dwóch skojarzeniach tarciovych, o czym było wspomniane w Rozdz. 3.4 dotyczącym laboratoryjnego pomiaru tarcia i zużycia.

Pomiary za pomocą wiązki powolnych pozytonów zostały wykonane na uniwersytecie w Halle (Niemcy). W urządzeniu tym pozytony o dobrze zdefiniowanej energii od 0.2 keV do 38 keV były implantowane do próbki. Średni rozmiar obszaru penetrowanego przez pozytony jest równy współczynnikowi dyfuzji pozytonów danemu równaniem (4.10). Ponieważ pozytony implantowane są blisko powierzchni, część z nich poprzez błędzenie przypadkowe dociera z powrotem do powierzchni, gdzie anihiluje. Mierzony parametr S zawiera udziały pochodzące od anihilacji pozytonów wewnątrz próbki i na powierzchni. Szczegółowe rozwiązanie równania dyfuzji pozytonów daje następujące wyrażenie na wartość parametru S w funkcji energii implantowanych pozytonów [136]:

$$S(E) = S_w + (S_{pow} - S_w) \int_0^{\infty} dz P(z) \exp(-z / L_+), \quad (5.23)$$

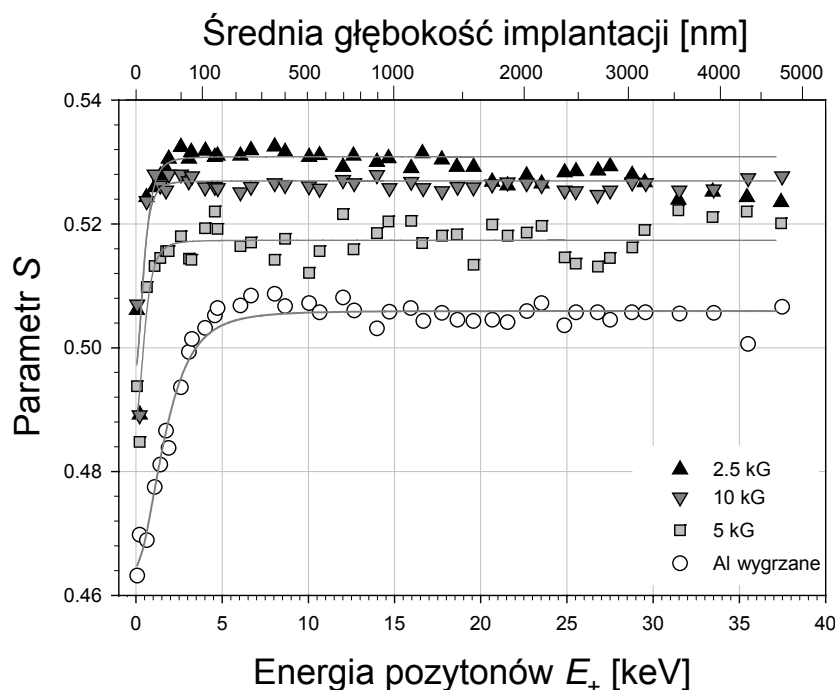
gdzie S_w i S_{pow} są wartościami parametru S dla pozytonów anihilujących odpowiednio w warstwie wierzchniej blisko powierzchni i na powierzchni próbki, $P(z)$ jest profilem implantacji powolnych pozytonów danym wzorem (4.3). Następujące wartości parametrów zostały przyjęte do obliczeń dla aluminium: $\rho = 2.7 \text{ g/cm}^3$, $A = 2.998 \cdot 10^{-6} \text{ g cm}^{-2} \text{ keV}^{-n}$, $m = 1.94$, $n = 1.69$. Wtedy $z_0 [nm] = 12.52 \times E [keV]^{1.69}$ [137]. Wartość średniej głębokości implantacji pozytonów może być obliczona za pomocą równania:

$$\bar{z} [nm] = 10.37 \times E [keV]^{1.69}. \quad (5.24)$$

W równaniu (5.23) założono, że powierzchnia w sposób doskonały absorbuje pozytony, które do niej dotarły z wnętrza próbki w wyniku dyfuzji. Długość dyfuzji w tym równaniu jest w ogólności funkcją koncentracji defektów typu wakancji, C_v , które mogą wychwytywać pozytony. Wyraża to następujące równanie:

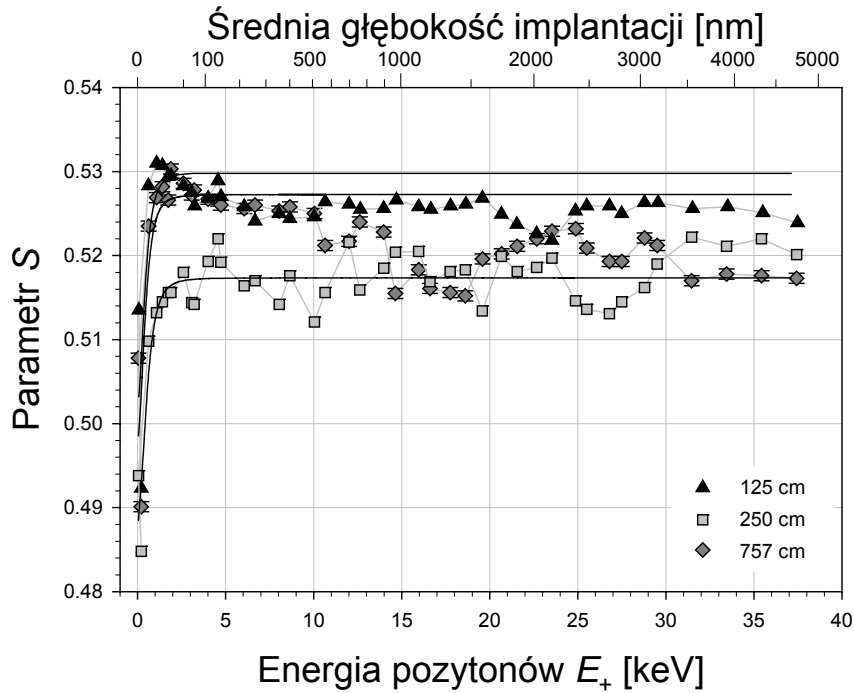
$$L_+ = \sqrt{D_+ \tau_f / (1 + \tau_f \mu C_V)}, \quad (5.25)$$

gdzie μ współczynnikiem wychwytu dla pojedynczej wakacji równym dla aluminium $5 \cdot 10^{14}$ 1/s [110] i $\tau_f = 162.8$ ps.



Rys. 76 Parametr S w funkcji energii padających pozytonów (lub średniej głębokości implantacji) zmierzona dla dobrze wygrzanego czystego aluminium oraz próbek poddanych tarcia ślizgowemu w tribometrze trzpień-tarcza na drodze 250 cm przy różnych obciążeniach. Linie ciągłe przedstawiają najlepsze dopasowanie zależności (5.23) do danych doświadczalnych [139].

Rys. 76 przedstawia zależności parametru S od energii pozytonów zmierzone dla próbki referencyjnej i dla próbek poddanych tarcia ślizgowemu na drodze 250 cm przy różnych obciążeniach. Analogiczne zależności dla próbek poddanych tarcia ślizgowemu z obciążeniem 50 N, dla dróg tarcia: 125 cm, 250 cm i 757 cm przedstawia Rys. 77. Dla próbki referencyjnej otrzymano następujące wartości parametrów: $S_w = 0.5061 \pm 0.0004$, $S_{pow} = 0.4647 \pm 0.001$ i $L_+ = 34 \pm 3$ nm. Należy przy tym zaznaczyć, że otrzymana wartość długości dyfuzji pozytonu zgadza się z wartościami literaturowymi, np. [138]. Niższa wartość parametru S w pobliżu powierzchni świadczy o obecności warstwy właściwościami o innych właściwościach niż wewnątrz próbki. Można oczekiwać, że warstwa ta zawiera tlenek glinu. Można oszacować maksymalną głębokość jego występowania na 30 do 50 nm. Podobny efekt występował dla próbek magnezu poddanych tarcia [140].



Rys. 77 Parametr S w funkcji energii padających pozytonów (lub średniej głębokości implantacji) zmierzona dla dobrze wygrzanego czystego aluminium oraz próbek poddanych tarcii ślizgowemu w tribometrze trzpień-tarcza przy obciążeniu 50 N na różnych drogach. Linie ciągłe przedstawiają najlepsze dopasowanie zależności (5.23) do danych doświadczalnych [139].

Wartości długości dyfuzji L_+ dla pozostałych próbek zawiera Tabela 6. Przede wszystkim należy zwrócić uwagę na fakt, że wartości długości dyfuzji dla próbek poddanych tarcii są o rząd wielkości niższe niż ta otrzymana dla próbki referencyjnej. Ta redukcja jest spowodowana przez obecność defektów, które wychwytyją pozytony uniemożliwiając im dyfuzję w kierunku powierzchni. Są to głównie defekty typu wakancji, których koncentracja obliczona z równania (5.25) jest bardzo wysoka ponad 1000 ppm. Jest ona bliska koncentracji wakancji generowanych termicznie w pobliżu temperatury topnienia. Wielkość ta może być obliczona z równania:

$$C_v = \exp\left(-H_v / k_B T + \Delta S_v^{osc} / k_B\right) \quad (5.26)$$

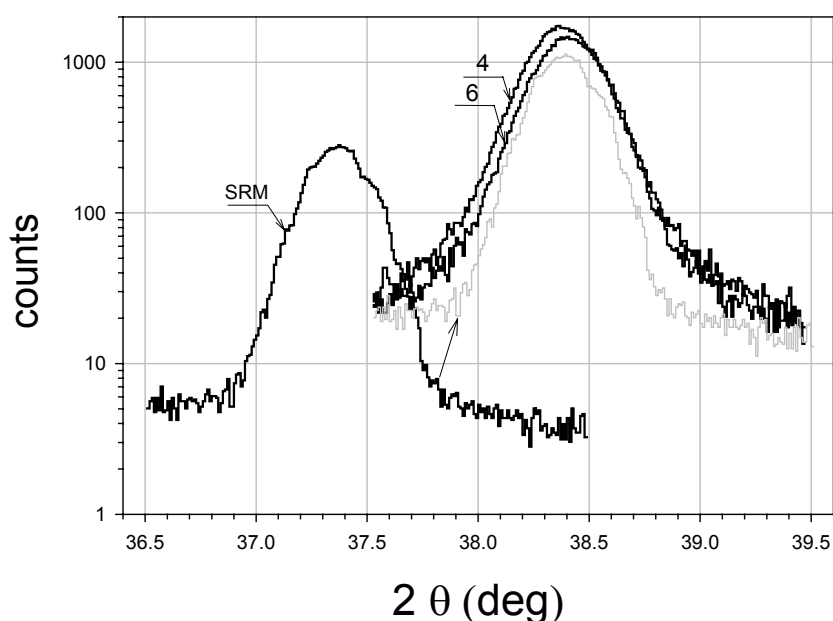
gdzie T jest temperaturą, biorąc pod uwagę wartości entalpii tworzenia wakancji dla aluminium $H_v = 0.66 \pm 0.04$ eV i zmiany entropii oscylacyjnej $\Delta S_v^{osc} = 1.3 k_B$, gdzie k_B jest stałą Boltzmana. Zatem sieć krystaliczna na głębokości mniejszej niż 100 nm jest bardzo zdefektowana. Koncentracje defektów typu wakancji określone na podstawie podobnych pomiarów wykonanych dla złota 5.6×10^{-4} [3] i miedzi 1.1×10^{-4} [4] były o rząd wielkości niższe. Koncentracja defektów wzrasta ze wzrostem obciążenia (patrz Tabela 6), jednak wpływ drogi tarcia jest nawet jeszcze bardziej wyraźny. Istnieje wyraźna korelacja (r^2

= 0.9349) między koncentracją defektów typu wakancji otrzymaną z pomiarów anihilacyjnych i wartością mikrotwardości, co świadczy o tym, że defekty, w których anihilują pozytony są związane z dyslokacjami, które z kolei odpowiadają za umocnienie materiału w wyniku odkształcenia warstwy wierzchniej spowodowanego tarciem ślizgowym. Podczas ruchu dyslokacji oprócz wakancji generowane są również atomy międzywęzłowe, których metoda anihilacji pozytonów nie wykrywa. Zatem sieć krystaliczna w pobliżu powierzchni wykazuje cechy struktury amorficznej. Mogłoby to być potwierdzone przez pomiar wielkości krystalitów za pomocą dyfrakcji promieniowania X.

Tabela 6 Parametry testów dla próbek z czystego aluminium stanowiących tarcze w tribometrze trzpień-tarcza, wartości mikrotwardości HV 0.02, średni czas życia pozytonów $\bar{\tau}$, długość drogi dyfuzji pozytonu L_+ i obliczona za jej pomocą koncentracja defektów typu wakancji C_v na głębokości mniejszej niż 0.1 μm . Średni rozmiar krystalitów został obliczony z półszerokości (FWHM) linii dyfrakcyjnej (111) za pomocą równania (3.32)

Nr	Warunki tarcia ślizgowego		HV 0.02	τ [ps]	L_+ [nm]	C_v	FWHM [deg]	Rozmiar ziaren [nm]
	Siła[N]	Droga [cm]						
1	Próbka referencyjna		23	163±1	34±3			
2	25	250	67	199±1	4.2±1.3	$(8.3\pm 4.3)\times 10^{-3}$	0.3472	50±2
3	50	250	71	201±1	4.7±1.4	$(6.7\pm 3.4)\times 10^{-3}$	0.3375	53±2
4	100	250	82	204±1	3.1±1.0	$(1.6\pm 1.1)\times 10^{-2}$	0.3322	58±2
5	50	125	83	193±1	3.3±1.8	$(1.5\pm 1.1)\times 10^{-2}$	0.3272	83±3
6	50	757	107	204±1	2.6±1.5	$(2.4\pm 2.0)\times 10^{-2}$	0.3348	71±3

W doświadczeniu tym został zastosowany dyfraktometr Philips MPD X-pert. Promieniowanie X padało na próbkę pod kątem 3°, w wyniku czego otrzymany sygnał pochodził z warstwy powierzchniowej o głębokości do 2 μm dla próbek aluminium. Ponieważ w widmie zaobserwowano linie, których źródłem była dyfrakcja na sieci krystalicznej aluminium, nie potwierdza to wniosku o amorficznej strukturze. Nie zaobserwowano również przesunięcia linii dyfrakcyjnej świadczącego o naprężeniach sieci krystalicznej. Szczegółowa analiza wykazała, że naprężenia te są rzędu 0.1%. Jednakże linie dyfrakcyjne były poszerzone. Tabela 6 zawiera również dane dotyczące ich półszerokości (FWHM) oraz rozmiaru krystalitów w kierunku prostopadłym do płaszczyzny (hkl) obliczone ze wzoru Scherrera (3.32) dla długości fali promieniowania Cu K_α 0.15406 nm.



Rys. 78 Linia dyfrakcyjna (11) dla próbek 4 i 6 oraz dla próbki referencyjnej (SRM).

Obliczony rozmiar krystalitów zmienia się w zakresie od 50 nm do 83 nm. Obecność ziaren o wymiarach od 50 nm do 200 nm w obszarach wąskich pasm w warstwie wierzchniej czystego aluminium poddanego tarcia ślizgowemu do głębokości 5 μm została stwierdzona za pomocą mikroskopii elektronowej [33]. Rozmiary ziaren, które zawiera Tabela 6 wzrastają wraz ze wzrostem obciążenia i wzrostem drogi tarcia. W tym drugim przypadku tendencja jest wyraźniejsza. Wzrost ten koreluje ze wzrostem koncentracji defektów typu wakancji otrzymanej z eksperymentu z wiązką powolnych pozytonów. Tak wysokie koncentracje wakancji wykluczają w tym obszarze procesy zdrowienia lub rekrytalizacji, które wiążą się ze zmniejszeniem koncentracji defektów punktowych, co jest obserwowane w doświadczeniach przy zastosowaniu anihilacji pozytonów. Należy zatem sądzić, że na głębokości do 2 μm przetrwała mocno zdefektowana pierwotna struktura krystaliczna.

6. Podsumowanie

Techniki eksperymentalne oparte na zjawisku anihilacji pozytonów służyły początkowo do badań poznawczych, w tym do testowania elektrodynamiki kwantowej. Pierwszym wkładem, jaki wniosła spektroskopia anihilacji pozytonów (PAS) w rozwiązywanie problemów z zakresu fizyki ciała stałego było określenie entalpii tworzenia wakancji dla wielu metali i stopów. Metoda ta jest stosowana również w badaniach defektów nierównowagowych powstających w wyniku odkształcenia plastycznego lub generowanych przez promieniowanie jonizujące. Jednak od dwóch dziesięcioleci daje się zauważyć gwałtowny wzrost zainteresowania technikami anihilacji pozytonów w badaniach interdyscyplinarnych, a szczególnie tzw. badaniach materiałowych. Warto wymienić w tym miejscu badania defektów w układach półprzewodnikowych [**Błąd! Nie można odnaleźć źródła odsyłacza.**] a także badaniach cienkich warstw za pomocą wiązek powolnych pozytonów [**Błąd! Nie można odnaleźć źródła odsyłacza.**]. Opracowywane są metody, w których próbuje się powiązać parametry otrzymywane w pomiarach spektroskopii anihilacji pozytonów z np. wartościami naprężeń w materiale tak, aby można było określić, kiedy obciążenia są wystarczająco duże, aby spowodować odkształcenie plastyczne. Związane jest to z potencjalnymi zastosowaniami np. w prognozowaniu czasu użytkowania elementów podwozia samolotów [**Błąd! Nie można odnaleźć źródła odsyłacza.**]. Zagadnienia przedstawione w niniejszej rozprawie wpisują się w ten szeroki nurt związany z zastosowaniami w inżynierii materiałowej.

W pracy podjęto zupełnie nową tematykę stanowiącą udaną próbę zastosowania anihilacji pozytonów do określenia profilu defektów powstającego podczas tarcia ślizgowego w metalach i stopach metali.

W ramach przeprowadzonych badań zmierzono zależności charakterystyk anihilacyjnych od głębokości w warstwie wierzchniej w czystym aluminium w stopach tego metalu, a także kompozytach poddanych tarcia ślizgowemu lub innym procesom modyfikacji powierzchni. Pomiar te skorelowano z badaniami przeprowadzonymi metodami komplementarnymi stosowanymi standardowo w badaniach tribologicznych tj. pomiarem profilu mikrotwardości, obserwacjami za pomocą skaningowej mikroskopii elektronowej lub dyfrakcją promieniowania X. We wszystkich przypadkach zaobserwowano zmianę wartości

charakterystyk anihilacyjnych w funkcji głębokości w warstwie wierzchniej świadcząca o obecności profilu defektów.

W przypadku czystego aluminium, którego powierzchnię modyfikowano poprzez wciskanie kulistego wgłębnika, obliczono rozkład naprężeń Hertza pod modyfikowaną powierzchnią. Otrzymano dobrą zgodność zasięgu profilu parametru S i głębokości, na której spełnione jest kryterium von Misesa określające naprężenie płynięcia plastycznego materiału. Jednakże profil defektów nie odtwarzał zależności naprężeń głównych w funkcji głębokości obliczonych w ramach teorii sprężystości dla składowej hydrostatycznej naprężenia.

Dla stopu AlMgSi1Mn, którego powierzchnia również została poddana wciskaniu wgłębnika, profil parametru S wskazywał na obecność warstwy o większej koncentracji defektów niż sąsiednie warstwy, czyli koncentracja defektów nie malała monotonicznie z głębokością. W przypadku próbek poddanych piaskowaniu wartość parametru S malała wykładniczo z głębokością wykazując w przypadku czystego aluminium obecność na powierzchni warstwy o niższej koncentracji defektów, która może być wynikiem procesów zdrowienia lub rekrytalizacji. Warstwa tego typu nie była obserwowana w przypadku metali o wyższej temperaturze topnienia.

Pomiary czasu życia pozytonów pozwoliły określić główny rodzaj defektów, w których anihilują pozytony. Są to podwójne wakancje, lub skupiska więcej niż dwu wakancji o niższej symetrii, powstałe w wyniku spiętrzania dyslokacji poruszających się podczas odkształcenia plastycznego. Dla stopu utworzone skupiska wakancji są większe obejmując trzy lub więcej wakancji.

Badania próbek czystego aluminium poddanych tarcu ślizgowemu za pomocą wiązki powolnych pozytonów pozwoliły określić koncentrację defektów typu wakancji na głębokości mniejszej niż 1 μm oraz skorelować ją z wielkością krystalitów otrzymaną w wyniku pomiarów promieniowania X i wartościami mikrotwardości. Tak wysokie wartości koncentracji defektów wykluczają w tym przypadku procesy rekrytalizacji lub zdrowienia, które wg doniesień literaturowych mogą występować w czystym aluminium poddanym tarcu.

Pomiary czasu życia pozytonów bezpośrednio na powierzchni próbek czystego aluminium poddanych tarcu ślizgowemu za pomocą konwencjonalnego spektrometru pozwoliły oszacować gęstość dyslokacji i koncentrację wakancji na linii dyslokacji w warstwie wierzchniej. Czasy życia pozytonów zmierzone na powierzchni były niższe niż w przypadku próbek poddanych piaskowaniu lub ściskaniu, co świadczy, o obecności pojedynczych wakancji lub małych skupisk wakancji o obniżonej symetrii w pobliżu linii dyslokacji. Całkowity zasięg zmian czasu życia pozytonów w funkcji głębokości w warstwie

wierzchniej silnie zależał od zastosowanego nacisku i dla największego zastosowanego nacisku wynosił nawet 450 μm . Charakter zależności różnił się zasadniczo od tej otrzymanej dla próbek poddanych ścisaniu, dla których podwyższona wartość czasu życia pozytonów w całym obszarze próbki świadczy o odkształceniu plastycznym mającym miejsce w całej objętości.

Wykonane zostały pomiary czasów życia pozytonów w warstwie wierzchniej stopów do przeróbki plastycznej: AlCu4Mg1 i AlMgSi, które porównano z wynikami pomiarów profilu mikrotwardości. Większa zawartość dodatków stopowych i większa koncentracja koherentnych wydzieleni sprawia, że zasięg warstwy wierzchniej w stopie AlCu4Mg1 jest znacznie mniejszy (ok. 120 μm) niż w stopie AlMgSi (do 300 μm), ponadto słabo zależy od zastosowanego obciążenia i drogi tarcia.

Dla stopu odlewniczego AlSi13Mg1CuNi stwierdzono, że zasięg obserwowanych zmian czasu życia pozytonów funkcji głębokości w warstwie wierzchniej jest znacznie większy, niż zasięg zmian mikrotwardości mierzonej dla osnowy stopu lub też obserwowanych na obrazach ze skaningowego mikroskopu elektronowego. Pomiary anihilacji pozytonów pozwalają zatem określić całkowity zasięg warstwy wierzchniej, w której nastąpiły zmiany koncentracji defektów spowodowane tarcieciem ślizgowym. W przypadku kompozytu na bazie tego stopu z cząstkami napełniacza Al₂O₃ nie stwierdzono takiej różnicy. Jednak głębokości zmierzonych zmian czasu życia pozytonów skorelowanych z profilem defektów była w tym przypadku znacznie mniejsza. Porównanie zużycia właściwego dla tych materiałów pozwala wyciągnąć wniosek, że obecność twardych cząstek napełniacza skutecznie blokuje związany z odkształceniem ruch dyslokacji jednak powoduje zwiększenie zużycia w wyniku tarcia.

Podjęto także próby zastosowania koincydencyjnej spektroskopii poszerzenia dopplerowskiego do badań próbek stopu i kompozytu na osnowie stopu aluminium poddanych tarcieciu. W otrzymanych widmach koincydencyjnych zaobserwowano zmiany związane z anihilacją pozytonów w defektach generowanych w wyniku tarcia. Nie pozwoliły one jednak wyciągnąć szczegółowych wniosków dotyczących zmian otoczenia chemicznego miejsc, w których anihilują pozytony. Jest to jedno z zagadnień, które wymagałoby dalszych badań, ze względu na możliwość wyciągnięcia wniosków dotyczących anihilacji pozytonów w obszarze interfejsu między cząstkami zbrojenia i osnową kompozytu ze względu na kluczową rolę tego obszaru podczas odkształcenia plastycznego.

Wykazano zatem, że spektroskopia anihilacji pozytonów jest skutecznym narzędziem do badań warstwy wierzchniej powstałej w wyniku tarcia nawet w przypadku lekkich metali

i ich stopów, a także kompozytów. Pozwoliła ona określić całkowity zasięg takiej warstwy, który kształtował się w zależności od użytego materiału i sposobu modyfikacji powierzchni w granicach od 50 μm do 450 μm . Informacja ta wzbogacona jest o wskazanie typu defektów, który dominuje w takiej warstwie.

7. Literatura

1. J. Dryzek, E. Dryzek, B. Cleff, *Acta Phys. Polon. A*, **88** (1995) 129.
2. J. Krim, *Am. J. Phys.* **70** (2002) 890.
3. J. Dryzek, E. Dryzek, B. Cleff, *Appl. Surf. Sci.* **116** (1997) 236.
4. J. Dryzek, E. Dryzek, F. Börner, R. Krause-Rehberg, *Trib. Lett.* **11** (2001) 29.
5. A. Somoza, A Dupasquier, I. J. Polmear, P. Folegati, R. Ferragut, *Phys. Rev. B* **61** (2000) 14454.
6. A. Somoza, A Dupasquier, I. J. Polmear, P. Folegati, R. Ferragut, *Phys. Rev. B* **61** (2000) 14464.
7. D. Dawson, *History of Tribology*, Professional Engineering Publishing, London 1998.
8. B. J. Hamrock, S. R. Schmid, B. O. Jacobson, *Fundamentals of Fluid Films Lubrication*, CRC Press, 2004.
9. Z. Ławrowski, *Tribologia, Tarcie, Zużywanie i Smarowanie*, PWN, Warszawa 1993.
10. F. P. Bowden and D. Tabor, *Friction and Lubrication of Solids*, 2 tomy, Oxford U.P., Oxford, 1950,1964.
11. I. M. Hutchings, *Tribology: Friction and Wear of Engineering Materials*, London, Arnold 1995.
12. J. A. Greenwood, J.B. Williams, *Proc. R. Soc. London, Ser. A* **295** (1966) 300.
13. G.A. Tomlinson, *Philos. Mag.* **7** (1929) 905.
14. B. I. Kostecki, *Trenie, Iznos i Smazka w Masinach*, Izd. „Technika”, Kiev 1970.
15. O. Marti, *Measurement of Adhesion and Pull-Off Forces with the AFM*, w *Modern Tribology Handbook*, Volume One, *Principles of Tribology*, Ed. B. Bhushan, CRC Press, Boca Raton London New York Washington, D.C. 2001.
16. J. Krim, D. H. Solina, R. Chiarello, *Phys. Rev. Lett.* **66** (1991) 181.
17. M. Cieplak, E. D. Smith, M.O. Robbins, *Science* **265** (1994) 5157.
18. U. Landmann, W.D. Luedtke, E.M. Ringer, *Molecular Dynamics Simulations of Adhesive Contact Formation and Friction* w *Fundamentals of Friction: Macroscopic and Microscopic Processes*, eds I.L. Singer, H.M. Pollock, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht 1993.
19. D.A. Rigney, J.P. Hirth, *Wear* **53** (1979) 345.
20. H. Czichos, *Tribology*, Elsevier, Amsterdam 1978.

21. K. Nakayama, T. Fujimoto, *Tribol. Lett.* **17** (2004) 75.
22. C. Kajdas, *Tribol. Int.* **38** (2005) 337.
23. J. F. Archard, *J. Appl. Phys.* **24** (1953) 981.
24. J. F. Archard, *J. Appl. Phys.* **32** (1961) 1420.
25. K. Kato, K. Adachi, *Wear mechanisms w Modern Tribology Handbook*, Volume One, *Principles of Tribology*, Ed. B. Bhushan, CRC Press, Boca Raton London New York Washington, D.C. 2001.
26. T. Akagaki, K. Kato, *Wear* **117** (1987) 179.
27. J. M. Challen, P.L.B. Oxley, B.S. Hockenhull, *Wear* **111** (1986) 275.
28. N. P. Suh, *Wear*, **25** (1973) 111.
29. S. Jahanmir, *Wear*, **61** (1980) 309.
30. S. L. Rice, H. Nowotny and S. F. Wayne, *Key Eng. Mater.*, **33** (1989) 77.
31. J. H. Dautzenberg, J. H. Zaat, *Wear* **23** (1973) 9.
32. J.J. Wert, *Key Eng. Mater.* **33** (1989) 101.
33. S. M. Kuo, D. Rigney, *Mater. Sci. Eng. A* **157** (1992) 131.
34. A. G. Guy, *Wprowadzenie do nauki o materiałach*, PWN, Warszawa 1977.
35. J.P. Chu, J.M. Rigsbee, G. Banaś, H. E. Elsayed-Ali, *Mater. Sci. Eng.*, **A260** (1999) 260.
36. L. A. Dobrzański, R. Nowosielski, *Metody Badań Metali i Stopów. Badania Własności Fizycznych*, Wydawnictwa Naukowo Techniczne, Warszawa 1987.
37. W. C. Oliver, G. M. Pharr, *J. Mater. Res.* **7** (1992) 1564.
38. I. N. Sneddon, *Int. J. Sci. Eng.* **3** (1965) 47.
39. G. M. Pharr, W. C. Oliver, F. R. Brotzen *J. Mater. Res.* **7** (1992) 613.
40. A. R. Franco Jr., G. Pintaúde; A. Sinatora; C. E. Pinedo; A. P. Tschiptschin, *Mat. Res.* **7** (2004) 483.
41. S.J. Skrzypek, *Nowe możliwości pomiarów makronaprężeń własnych materiałów przy zastosowaniu dyfrakcji promieniowania X w geometrii stałego kąta padania*, AGH Uczelniane Wydawnictwa Naukowo-Techniczne, Kraków 2002.
42. A. R. Stokes, *Proc. Phys. Soc.*, London **A61** (1948) 382.
43. B. E. Warren, *Prog. Met. Phys.*, **8** (1957) 147.
44. J. Przedmojski, *Rentgenowskie Metody Badawcze w Inżynierii Materiałowej*, Wydawnictwa Naukowo-Techniczne, Warszawa 1990.
45. R. M. Nieminen and J. Oliva, *Phys. Rev. B* **22** (1980) 2226.
46. M. Haaks, C. Tramm, I. Müller, T. Staab, C. Zamponi, P. Herzog, K. Maier, *Mater. Sci Forum* **445-446** (2004) 96.

47. K. O. Jensen, A.B. Walker, N. Bouarissa, *AIP Conf. Proc.* **218** (1990)19.
48. G.I. Gleason, J.D. Taylor and D.L. Tabern, *Nucleonics*, **8**, 12 (1951).
49. J. Dryzek, J. Sieracki, *Nucl. Instr. Meth. B* **258** (2007) 493.
50. J. Dryzek, *Acta Phys. Polon. A* **107** (2005) 598.
51. A.F. Makhov, *Sov.Phys. Solid State.* **2** (1961)
52. P. J. Schultz and K.G. Lynn, *Rev. Mod. Phys.* **60**(1988)701.
53. E. Soininen, H. Huomo, P.A. Huttunen, J. Mäkinen, A. Vehanen, P Häutojarvi, *Phys. Rev. B* **41**(1990) 6227.
54. J. Dryzek, E. Dryzek, *Mater. Sci. Forum*, **445-446** (2004)72.
55. N. Djourelou and M. Misheva, *J. Phys.: Condens. Matter*, **8** (1996) 2081.
56. M. J. Puska, R. M. Nieminen, *J. Phys. F Metal. Phys.* **13** (1983) 333.
57. J. Dryzek, *Charakterystyki Procesu Anihilacji Pozytonów*, Wydawnictwo Uniwersytetu Jagiellońskiego, Kraków 2005.
58. P. Jena, M.J. Ponnambalam, M. Manninen, *Phys. Rev. B* **24** (1982) 2884.
59. K.C. Saarinen, C. Corbel, P. Hautojärvi, P. Lanki, F. Pierre, D. Vignaud, *J. Phys.: Condens. Matter.* **2** (1990) 2453.
60. H. Häkkinen, S. Mäkinen, M. Manninen, *Phys. Rev. B* **41** (1990) 12441.
61. W. Brandt, *Positron Annihilation*, ed.: A. T. Steward, L. O. Roellig, Academic Press, New York 1967, s.155.
62. C.H. Hodges, *Phys. Rev. Lett.* **25** (1970) 284.
63. J. Dryzek, *J. Phys.: Condens. Matter* **7** (1995) L383.
64. M.J. Puska, M. Manninen, *J. Phys. F: Metal. Phys.* **17** (1987) 2235.
65. G. Trumpy, K. Petersen, *J. Phys.: Condens. Matter* **6** (1994)7483.
66. A. Kawasuso, S. Okada, *Jpn. J. Appl. Phys.* **36** (1997) 605.
67. P. Kirkegaard, N. J. Pedersen, M. E. Pedersen, *Positron Annihilation*, ed. L. Dorikens-Vanpraet, M. Dorikens, D. Segers, World Scientific, Singapore 1989, p.642.
68. J. Kansy, *Nucl. Instr. Meth. A* **374** (1996) 235.
69. E. Dryzek, *Badanie Wanadowych Brązów Tlenkowych Fazy β przy Pomocy Metody Anihilacji Pozytonów*, Rozprawa doktorska, IFJ, Kraków 1992.
70. J. Dryzek, E. Dryzek, *Phys. Lett. A* **320** (2003) 238.
71. Y. C. Jean, *Mater. Sci. Forum* **175-178** (1995) 59.
72. S.W. Provencher, *Comp.Phys. Comm.* **27** (1982) 213.
73. A. Shukla, M. Peter, L. Hoffman, *Nucl. Instr. Meth. A* **335** (1993) 310.

74. D. Segers, K. Strijckmans, T. Van Hoecke, B. Van Waeyenberge, C. Dauwe, *Mater. Sci Forum* **255-257** (1997) 775.
75. M.J. Martin, *Nuclear Data Scheets* **70** (1993) 315.
76. J. Dryzek, C. A. Quarles, *Nucl. Instr. and Meth. A* **378** (1996) 337.
77. K.G. Lynn, J.R. McDonald, R.A. Boie, L.C. Feldman, J. D. Gabbe, M. F. Robbins, E. Bonderup, J. Golovhenko, *Phys. Rev. Lett.* **38** (1977) 241.
78. J. Dryzek, J. Kuriplach, E. Dryzek, M. Šob, *Solid State Commun.* **111**, (1999) 465.
79. J. Dryzek, *Appl. Phys. A* **81** (2005)1099.
80. J. Dryzek, D. Singleton, *Nucl. Instr. Meth. B* **252** (2006) 197.
81. J. Dryzek, E. Dryzek, *Acta Phys. Polon.A* **110** (2006) 557.
82. E. Dryzek, J. Dryzek, *Radiat. Phys. Chem.* **76** (2007) 157.
83. J. Dryzek, E Dryzek, *Tribol. Int.* **40** (2007) 1360.
84. R. Krause-Rehberg, H.S. Leipner, *Positron Annihilation in Semiconductors*, Springer Series in Solid State Sciences 127, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg New York 2003.
85. M. H. Jacobs, *Introduction to Mechanical Properties, Solidification and Casting, Joining and Corrosion of Aluminium and its Alloys*, TALAT Lecture 1205, www.eaa.net/eea/education/TALAT/.
86. H.-E. Schaefer, *phys. stat. sol. (a)* **102** (1987) 47.
87. M. J. Puska, *J. Phys.: Condens. Matter* **3** (1991) 3455.
88. B. Barbiellini, M.J. Puska, T. Torsti, R.M. Nieminen, *Phys. Rev.B* **53** (1996) 16201.
89. A. Rubaszek, Z. Szotek, W.M.Temmerman, *Phys. Rev. B* **58** (1998) 11285.
90. H. Häkkinen, S. Mäkinen, M. Manninen, *Europhys. Lett.* **9** (1989) 809.
91. P. Hautojärvi, A. Tamminen, P. Jahuo, *Phys. Rev.Lett.* **24** (1970) 459.
92. M. J. Puska, P. Lanki, R.M. Nieminen, *J. Phys.:Condens. Matter* **1** (1989) 6081.
93. G. Dlubek, *Proc.of the 4th Conf. on Age-hardenable Aluminium Alloys*, Balatonfüred, Hungary 1986.
- 94.G. Dlubek, P. Laderman, H. Krause, S. Krause, R. Unger, *Scripta Mater.***39** (1998) 893.
95. A.C. Fisher-Cripps, *Introduction to Contact Mechanics*, Springer-Verlag, New York, Berlin Heidelberg 2000.
96. J. Dryzek, E. Dryzek, *Nukleonika* **42** (1997) 87.
97. E. Dryzek, *J. Mater.Sci.* **38** (2003) 3755.
98. X.P. Jiang, X.Y. Wang, J.X. Li, D.Y. Li, C.-S. Man, M.J. Shepard, T. Zhai, *Mater. Sci Eng. A* **429** (2003) 30.
99. K. L. Johnson, *J. Mech. Phys. Sol.* **18** (1970) 115.

100. W. Trifthäuser, *Phys. Rev.B* **12** (1975) 4634.
101. J. Dryzek, E. Dryzek, *Tribol. Lett.* **15** (2003) 309.
102. X.Y. Wang, D.Y. Li, *Wear* **255** (2003) 836.
103. F. Haessner, J. Schmidt, *Scr. Metal.* **22** (1988) 1917.
104. J. H. Dautzenberg, *Wear* **60** (1980) 401.
105. W. A. Wong, H. J. McQueen, J. J. Jonas, *J. Inst. Met.* **93** (1963) 129.
106. W. Egger, G. Kogel, P Sperr, W. Trifthäuser, J. Bär, S. Rödling, H.-J. Gudladt, *Mater. Sci. Eng. A* **380-389** (2004) 317.
107. J. Dryzek, E. Dryzek, *Tribol. Lett.* **17** (2004) 147.
108. J. Dryzek, A. Polak, *Tribol. Lett.* **7** (1999) 57.
109. D. Hull, *Dyslokacje*, PWN Warszawa 1982
110. E. Hashimoto, T. Shiraishi, T. Kino, *J. Phys. Soc. Japan* **54** (1985) 3622.
111. E. Hashimoto, M. Iwami, Y. Ueda, *J. Phys.: Condens. Matter* **6** (1994) 1611.
112. R.L. Chaplin, M. Simpson, *Phys. Rev.* **163** (1967) 587.
113. T. Frederighi, w *Lattice Defects in Quenched Metals* ed. R.M. J. Cotterill, M. Doyama, J.J. Jackson i M. Meshii, New York, NY, 1965.
114. K. Petersen, *Studies of Nonequilibrium Defects in Metals w Positron Solid State Physics*, Proc. Intern. School of Physics „Enrico Fermi”, eds. W. Brandt, A. Dupasquier, North Holland, Amsterdam, New York, Oxford 1983, s.298.
115. Informacja podana przez producenta – firmę Goddfellow.
116. A. Somoza, A. Dupasquier, *J. Mater. Process. Technol.* **135** (2003) 83.
117. Y. Nagai, M. Murayama, Z. Tang, T. Nonaka, K. Hono, M. Hasegawa, *Acta Mater.* **49** (2001) 913.
118. E. Dryzek, J. Dryzek, *Tribol. Int.* **39** (2006) 669.
119. J. Dryzek, E. Dryzek, T. Stegemann, B. Cleff, *Tribol. Lett.* **3** (1997) 269.
120. E. Dryzek, *Proceedings of the 33rd Polish Seminar on Positron Annihilation*, ed. K. Jerie, Opole 2001, s.27.
121. J. H. Dautzenberg, J.H. Zaat, *Wear* **23** (1973) 9.
122. D.A. Rigney, M.G.S. Nylor, R. Divakar, L.K. Ives, *Mater. Sci. Eng.* **81** (1986) 409.
123. W. M. Rainforth, R. Stevens, J. Nutting, *Philos. Mag.* **66** (1992) 621.
124. C. Perrin, W. Rainforth, *Wear* **203-204** (1997) 171.
125. D. Kuhlmann-Wilsdorf, *Dislocation Concept in Friction and Wear*, w: D.A. Rigney (Ed.), *Fundamentals of Friction and Wear of Materials*, American Society For Metals, Metals Park, Ohio, 1981, s. 119.

126. A. Hughes, D.B. Dawson, J. S. Korellis, L. I. Weingarten, *Wear* **181-183** (1995) 458.
127. L. Froyen, B. Verlinden, *Aluminium Matrix Composite Materials*, TALAT Lecture 1402, www.eaa.net/eea/education/TALAT/.
128. J. Dryzek, E. Dryzek, *Wear*, **261** (2006) 549.
129. A.S Reddy, B.N. Pramila Bai, K.S.S. Murthy, S.K. Biswas, *Wear* **171** (1994) 115.
130. M. Forster, W. Claudy, H. Hermes, M. Koch, K. Maier. JH. Stoll, H.E. Schaefer, *Mater. Sci. Forum* **105-110** (1992) 1005.
131. N. Nogichi, T. Mitsyhashi, T. Chiba, T. Tanaka, N. Tsuda, *J. Phys. Soc. Jpn.* **32** (1972) 1242.
132. J.P. Hirth, D.A. Rigney, *Dislocations in Solids* ed. F.R.N Nabarro, North_Holland Publishing Company, Amsterdam, New York, Oxford 1983. p3.
133. F. Börner, S. Eichler, A. Polity, R. Krause-Rehberg, R. Hammer, M. Jurisch, *J. Appl. Phys.* **18** (1998) 2255.
134. E. Dryzek, J. Dryzek, *Acta Phys. Polon.A* **110** (2006) 569.
135. Ch. Zamponi, *Positronenspektroskopie an Plastischen Zonen in Al-Legierungen und GaAs-Wafern*, Rozprawa doktorska, Rheinischen Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn 2002.
136. J. Dryzek, *Nucl. Instr. Meth. in Phys. Res.* **B196** (2002) 186.
137. E. Soininen, J. Mäkinen, D. Beyer, P. Hautojärvi, *Phys. Rev. B* **46** (1992) 131104.
138. P.J. Schultz, G.K. Lynn, G. Nielsen, *Phys. Rev. B* **32** (1985)236.
139. J. Dryzek, E. Dryzek, N. Yu, V. Bondarenko, R. Krause-Rehberg, *Proc. of the COST 532 Conf. Triboscience and Tribotechnology, Ghent, Belgium*, eds K. Holmberg et al. (2004) s.130.
140. J. Dryzek, H. Shut, E. Dryzek, *phys. stat. sol.(c)* (2007)
141. C. Rideout, S. Ritchie, *Life Remaining Prognostics for Airframe Structural Components*, Aerospace Conference, 2007 IEEE, s. 1.

Spis publikacji, na których opiera się rozprawa habilitacyjna

1. E. Dryzek,
“*Sliding Wear of PA6 Alluminum Alloys Studied by Positron Annihilation*”
Proceedings of the 33rd Polish Seminar on Positron Annihilation, ed. K. Jerie, Opole
2001, s.27.
2. E. Dryzek,
“*Defect Depth Profiling after Sphere Indentation and Blasting in Aluminum and
Aluminum Alloy Detected by Positron Annihilation*”,
J. Mat. Sci. **38** (2003) 3755.
3. J. Dryzek, E. Dryzek,
”*Application of Positron Annihilation Studies of the Subsurface Zones beneath the
Surface Exposed to Normal Loading*”
Tribol. Lett. **15** (2003) 309.
4. J. Dryzek, E. Dryzek,
“*Subsurface Zones in Aluminium Detected by Positron Lifetime Spectroscopy*”,
Mater. Science Forum **445-446** (2004) 72.
5. J. Dryzek, E. Dryzek,
”*Measurement of Backscattering Coefficient of Positron Using the Characteristic
X-Rays*”
Phys. Lett. A **320** (2003) 238.
6. J. Dryzek, E. Dryzek,
“*Subsurface Zone in Aluminium Studied by Positron Lifetime Spectroscopy*”,
Tribol. Letters **17** (2004) 147.
7. J. Dryzek, E. Dryzek, N.Yu. Arutyunov, V. Bondarenko, R. Krause-Rehberg,
“*Slow Positron Beam Studies of Aluminium Exposed to the Sliding Process*”,
*Proc. of the COST 532 Conf. Triboscience and Tribotechnology, Ghent, Belgium,
18-19 October 2004*, eds K. Holmberg et al. (2004) s. 130.
8. E. Dryzek,
”*Positron Lifetime Measurements of Subsurface Region in Aluminium Alloy and
Aluminium Alloy Composite after Dry Sliding*”,
Acta Phys. Polon. A, **107** (2005) 753.

9. E. Dryzek, J. Dryzek,
"The Detection of Subsurface Zones in Aluminium Based Alloys 2017A and 6101A Using a Positron Annihilation Technique",
 Tribol. Int. **39** (2006) 669.
10. E. Dryzek, J. Dryzek,
"Positron Annihilation Studies of the Subsurface Zone in Aluminium Alloys",
 Acta Phys. Pol. A **110** (2006) 569.
11. J. Dryzek, E. Dryzek,
"Subsurface Zone Studies in the AK 12 Alloy and Metal Matrix Composite AK 12 with Al₂O₃ Using Positron Annihilation Spectroscopy",
 Wear **261** (2006) 549.
12. J. Dryzek, E. Dryzek,
"Positron implantation profile in kapton"
 Acta Phys. Polon. A **110** (2006) 557.
13. J. Dryzek, E Dryzek,
"The subsurface zone in magnesium alloy studied by positron annihilation techniques"
 Tribol. Int. **40** (2007) 1360.
14. E. Dryzek, J. Dryzek,
"Measurement of subsurface zone in UHMWPE after sliding against stainless steel using the new experimental method DSIP"
 Radiat. Phys. Chem. **76** (2007) 157.

Publikacje te uporządkowane są chronologicznie. Zdecydowana większość z nich oprócz pozycji 5, 12, 13, 14 związana jest z zasadniczym tematem rozprawy, a mianowicie badaniami warstwy wierzchniej w aluminium i stopach tego metalu. Wymienione powyżej cztery prace dotyczą w większym stopniu technik pomiarowych, a dwie ostatnie pokazują możliwości zastosowania aparatury do pomiaru profilu implantacji pozytonów w przypadku warstwy wierzchniej w metalach i stopach a także w przypadku polimerów.

Podziękowania

Pragnę serdecznie podziękować mojemu mężowi doc. dr hab. Jerzemu Dryzkowi za wspieranie mnie podczas pisania tej pracy. Dziękuję również doc. dr hab. Piotrowi Zielińskiemu za cenne uwagi, które pozwoliły nadać pracy ostateczny kształt.