

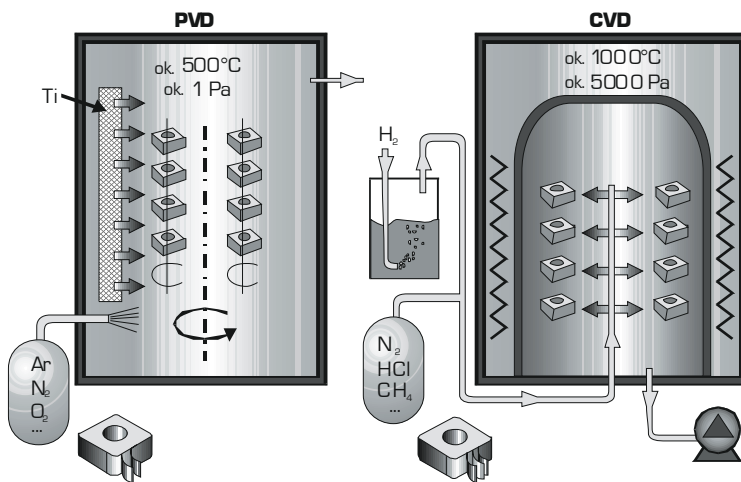
## 5. Warstwy powierzchniowe na stopach Mg-Al-Zn nanoszone metodami fizycznego i chemicznego osadzania z fazy gazowej CVD i PVD

### 5.1. Ogólna charakterystyka chemicznego i fizycznego osadzania z fazy gazowej CVD i PVD

Dynamiczny rozwój przemysłu stawia obecnym produktom i ich elementom coraz to wyższe wymagania w kontekście przewidywanych warunków pracy i zaistniałych potrzeb, wspomagając i ukierunkowując tym samym postęp w dziedzinie inżynierii materiałowej, sprzyjając wytwarzaniu i badaniu nowych materiałów. Własności użytkowe wielu produktów i ich elementów zależą nie tylko od możliwości przeniesienia obciążeń mechanicznych przez cały czynny przekrój elementu z zastosowanego materiału, najczęściej obrabianego cieplnie, lub od jego własności fizykochemicznych, lecz bardzo często także lub głównie od struktury i własności warstw powierzchniowych. Również względy ekonomiczne nakazują stosowanie w takich przypadkach warstw powierzchniowych, zapewniających wymagane własności użytkowe, przy równoczesnym użyciu możliwie tanich materiałów na rdzeń elementu, od którego wymaga się z reguły innych własności użytkowych. Szeroki wachlarz dostępnych rodzajów powłok oraz metod kształtowania struktury i własności warstwy powierzchniowej materiałów inżynierskich, w tym również stopów magnezu pozwala w precyzyjny i kompleksowy sposób zaprojektować najkorzystniej zestawione własności rdzenia i warstwy wierzchniej wytworzonego elementu [17]. Należy spodziewać się, że nowoczesne technologie inżynierii powierzchniowej, w tym w szczególności techniki nanoszenia cienkich powłok z twardych, odpornych na zużycie ścierne i korozyjne materiałów powinny jednocześnie zapewniać oprócz wymaganych własności użytkowych (warstwa powierzchniowa nie może ulegać rozszczepieniu, pękaniu ani rozwarstwieniu, powinna być możliwie homogeniczna i szczelnie pokrywać powierzchnię, być trwała i funkcjonalna), możliwość kształtowania walorów estetycznych, przy niezaprzeczalnie ważnym aspekcie ekologicznym. Spośród wielu technik zwiększających trwałość materiałów inżynierskich, istotną rolę w praktyce przemysłowej i laboratoryjnej odgrywają metody fizycznego osadzania z fazy gazowej PVD (ang.: *Physical Vapour Deposition*), chemicznego osadzania z fazy gazowej CVD (ang.: *Chemical Vapour Deposition*) oraz metody hybrydowe (mupleksowe), umożliwiające pełną kontrolę nad składem, strukturą i własnościami, wykorzystujące charakterystyczne cechy poszczególnych metod, m.in. CVD

i PVD oraz konwencjonalnej obróbki cieplno-chemicznej, tj. natryskiwanie cieplne + obróbka cieplna, azotowanie lub węglazotowanie jarzeniowe + metoda PLD (ang.: *Pulsed Laser Deposition*), chemiczne, autokataliczne nanoszenie powłok + obróbka jarzeniowa [17].

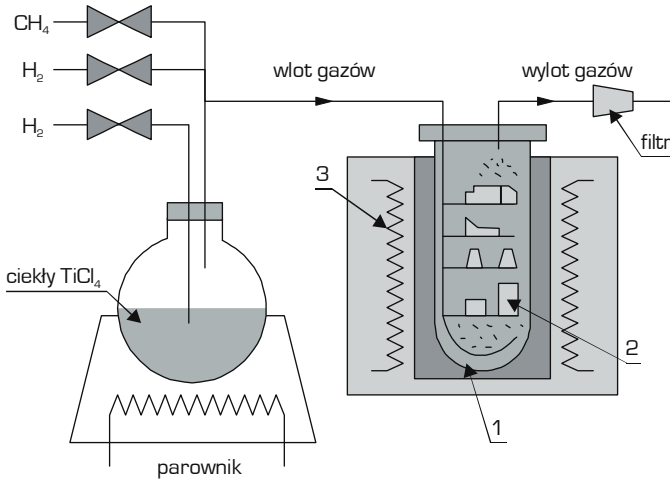
**Metoda chemicznego osadzania powłok z fazy gazowej CVD** polega na tworzeniu warstw węglików i azotków metali, np. chromu, wanadu, tytanu, tantalu lub cyrkonu, ze składników atmosfery gazowej, na powierzchni obrabianego przedmiotu (rys. 5.1.1) [17, 202]. W procesie tworzenia warstwy biorą udział składniki podłoża. Wytwarzanie warstw metodą CVD następuje w szczelnym reaktorze w wyniku niejednorodnych katalizowanych chemicznie i fizycznie reakcji na powierzchni materiałów pokrywanych, w temperaturze 900-1100°C i przy ciśnieniu  $1 \cdot 10^5$ - $1,35 \cdot 10^3$  Pa. Proces jest wykonywany w atmosferach gazowych, zawierających zwykle pary związków chemicznych metalu stanowiącego podstawowy składnik wytworzonej warstwy (węglikowej, azotkowej, borkowej, tlenkowej). Najczęściej atmosfery złożone są z lotnego halogenku pierwiastka dyfundującego oraz węglowodoru, azotu, wodoru lub gazu obojętnego, np. argonu. W wyniku reakcji chemicznej zachodzącej na powierzchni metalu wydzielają się atomy (np. boru, chromu, tytanu, tantalu lub aluminium) ze związku (np.  $\text{BCl}_3$ ,  $\text{CrCl}_2$ ,  $\text{TiCl}_4$ ,  $\text{TaCl}_4$ ,  $\text{Al}_2\text{Cl}_3$ ). Drugi składnik warstwy pochodzi z podłoża (np. węgiel w przypadku warstw węglikowych) lub z atmosfery (np. azot lub tlen w przypadku warstw azotkowych lub tlenkowych).



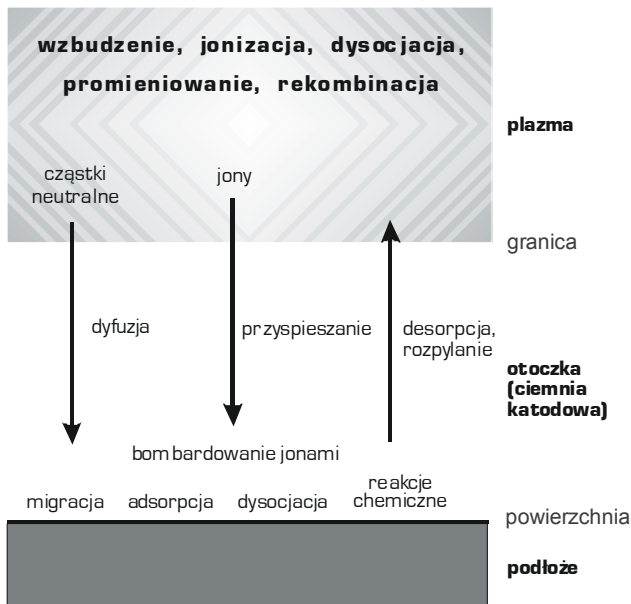
**Rysunek 5.1.1.** Schemat urządzeń do osadzania fizycznego powłok z fazy gazowej PVD oraz do osadzania chemicznego z fazy gazowej CVD (według CSIRO. *Thin Films Technology Applications in Industry*) [202]

W klasycznej metodzie chemicznego osadzania powłok z fazy gazowej CVD, reakcje chemiczne są aktywowane cieplnie i stąd często metoda ta jest określana jako HFCVD (ang.: *hot filament CVD*). Procesy te wymagają więc stosowania wysokiej temperatury 900-1100°C, koniecznej do rozkładu gazowych reagentów, co ogranicza zakres ich wykorzystania. Osadzone warstwy związane są z podłożem dyfuzyjnie. Zwykle po procesie chemicznego osadzania powłok z fazy gazowej CVD wymagana jest dalsza obróbka cieplna (hartowanie i odpuszczanie), stanowiąca główną przyczynę zmian wymiarowych i kształtu obrabianych elementów [202, 203]. Metody CVD umożliwiają wytwarzanie warstw powierzchniowych do zastosowania przede wszystkim w przypadku obróbki takich materiałów, jak np. węgliki spiekane, lub też w przypadku obróbki elementów maszyn, w eksploatacji których istotna jest odporność na zużycie przez tarcie bez stosowania dużych obciążeń dynamicznych. Zapewniają one wówczas znaczny wzrost trwałości obrabianych elementów [202, 203]. Metodami CVD wytwarza się najczęściej twarde i odporne na ścieranie, a także na korozję, powłoki węglików, azotków, węglikoazotków oraz tlenków metali na podłożach stalowych, ceramicznych oraz metalach wysokotopliwych. Powłoki takie znalazły szerokie zastosowanie w pokrywaniu narzędzi skrawających oraz narzędzi do obróbki plastycznej na zimno i na gorąco, przyczyniając się do wielokrotnego podwyższenia ich trwałości. Procesy chemicznego osadzania powłok z fazy gazowej aktywowane cieplnie mogą być realizowane pod ciśnieniem atmosferycznym APCVD (ang.: *atmospheric pressure CVD*) (rys. 5.1.2). W tym procesie oraz w procesie chemicznego osadzania powłok z fazy gazowej pod obniżonym ciśnieniem LPCVD (ang.: *low pressure CVD*) występuje termiczna aktywacja środowiska gazowego przy ciśnieniu od kilku do kilkunastu hektopaskali.

Rozwój metod CVD polega na modyfikacjach rozwiązań tradycyjnych w kierunku obniżenia temperatury procesu do 600-500°C [17]. Jednym ze sposobów jest obniżenie ciśnienia do wartości 500-10 hPa w metodzie chemicznego osadzania powłok z fazy gazowej pod obniżonym ciśnieniem LPCVD (ang.: *low pressure CVD*). Kolejną metodą jest zastosowanie wyładowania jarzeniowego lub prądów wysokiej częstotliwości, należy również wymienić aktywację elektryczną środowiska gazowego w metodach wspomaganých lub aktywowanych plazmą niskotemperaturową PACVD (ang.: *plasma assisted CVD*) (rys. 5.1.3) i PECVD (ang.: *plasma enhanced chemical vapour deposition*) [202, 204] jak również dobór odpowiednich atmosfer gazowych i stosowanie związków o niższej temperaturze reakcji chemicznych, np. prekursorów metaloorganicznych MOCVD (ang.: *metal organic CVD*).



**Rysunek 5.1.2.** Schemat instalacji do procesu APCVD; 1 – komora robocza, 2 – wsad, 3 – oporowe elementy grzewcze (według T. Burakowskiego i T. Wierzchoń [202])



**Rysunek 5.1.3.** Procesy zachodzące w technologiach PACVD [202]

Obniżenie ciśnienia zwiększa dyfuzyjność gazów, co powoduje szybsze tworzenie się warstwy dyfuzyjnej przy mniejszych ciśnieniach cząstkowych substratów i w niższej temperaturze procesu. Powłoki są otrzymywane jako pojedyncze lub kompozytowe, tzn. złożone z kilku

różnych warstw, np. węglika tytanu TiC i azotka tytanu TiN, o grubości nieprzekraczającej zwykle 0,01-0,02 mm. Pozwalają one zwiększyć np. trwałość narzędzi skrawających i do obróbki plastycznej przeciętnie 1,5-5 razy. Technologie realizowane z wykorzystaniem niskotemperaturowej plazmy umożliwiają wykorzystanie pozytywnych cech wysokotemperaturowych procesów CVD (duża wydajność i jakość uzyskiwanych powłok) w połączeniu z niską temperaturą pokrywania oraz korzystnym oddziaływaniem plazmy, gdyż możliwość oczyszczenia podłoża w wyniku działania plazmy zapewnia dobrą przyczepność powłoki do podłoża. Niską temperaturę osadzania warstw uzyskuje się przez wzbudzenie plazmą cząstek mieszaniny gazowej do energii wzbudzenia, kiedy nierównowagowa reakcja osadzania powłok może wystąpić w temperaturze niższej od 600°C [17, 202, 205]. Plazma jest generowana w polu elektrycznym między dwoma równoległymi płytkami – katodą i uziemioną anodą. Metody wytwarzania plazmy – stałoprądowa lub o zmiennej częstotliwości radiowej umożliwiają osadzanie cienkich warstw zarówno na materiałach przewodzących jak i nieprzewodzących prąd elektryczny. W obróbkach jarzeniowych dyfuzyjnych, a szczególnie w metodzie PACVD alternatywnie stosowane są komory robocze [202]:

- z zimną (chłodzoną) anodą (ściankami komory), w której wsad (katoda) jest ogrzewany poprzez wyładowanie jarzeniowe,
- z gorącą anodą, tj. dodatkowym grzaniem ścianek komory, co umożliwia otrzymanie korzystniejszych warunków przepływu gazów w komorze oraz stosowanie innych, niż katodowa, polaryzacji wsadu, a ponadto realizację obróbki cieplno-chemicznej przy obniżonym ciśnieniu.

Ponadto znaczne obniżenie temperatury procesu nakładania cienkich warstw metodą PACVD umożliwia zastosowanie, dotychczas niemożliwych do wykorzystania w technice CVD materiałów podłoża, w tym również stopów magnezu Mg-Al-Zn, dla których temperatura procesu chemicznego osadzania z fazy gazowej nie powinna przekraczać 180°C.

Metoda ta jest wykorzystywana często do nakładania powłok na bazie węgla, a w szczególności diamentopodobnych powłok węglowych DLC (ang.: *diamond like carbon*). Powłoki węglowe DLC charakteryzują się strukturą najczęściej amorficzną, lecz wykazują również liczne cechy naturalnego diamentu [17]. W literaturze spotyka się również inne ich nazwy i skrótory np. a-DLC, a-C, a-C:H, ta-C, a-D, i-C, twardy węgiel, chociaż bywa, że tą samą nazwą oznacza się podobne materiały, a nawet że ta sama nazwa jest stosowana do różnych materiałów. Diamentopodobne powłoki węglowe DLC stanowią mieszaninę amorficznego lub

drobnokrystalicznego węgla o hybrydyzacji elektronów  $sp^3$ ,  $sp^2$   $sp^1$ , a o udziale fazy krystalicznej w powłoce decyduje dobór metody i warunków nanoszenia tych powłok. Stosunek udziału faz  $sp^3/sp^2$  stanowi o klasyfikacji powłok węglowych. Faza  $sp^2$  (właściwa dla układu atomów węgla w płaszczyźnie grafenowej grafitu) zapewnia powłokom niski współczynnik tarcia i dobre przewodnictwo elektryczne, natomiast o obojętności chemicznej, wysokiej twardości i odporności na zużycie trybologiczne decyduje udział fazy  $sp^3$  (właściwa dla układu atomów węgla w sieci krystalograficznej diamentu). Dlatego też cienkie diamentopodobne powłoki węglowe DLC wykazują wysoką twardość, dużą odporność korozyjną i na zużycie trybologiczne, a także cechują się dużą rezystywnością, szeroką przerwą energetyczną i szerokim pasmem transmisji promieniowania świetlnego i w zakresie podczerwieni (tab. 5.1.1). O własnościach diamentopodobnych powłok węglowych DLC decyduje udział poszczególnych faz charakteryzujących się różnymi typami wiązań między atomami o różnej hybrydyzacji oraz od stężenia wodoru. W związku z sięgającym 90% udziałem wiązań  $sp^3$ , cienkie diamentopodobne powłoki węglowe DLC wykazują dobrą przyczepność do podłoża, twardość 40-80 GPa, wytrzymałość na ścinanie ok. 340 GPa, moduł Younga do 900 GPa i wysokie naprężenia wewnętrzne do 13 GPa, a ich niski współczynnik tarcia maleje ze wzrostem wilgotności. Optyczna przerwa energetyczna tych powłok sięga 4 eV. Diamentopodobne powłoki węglowe DLC o grubości większej niż 1  $\mu\text{m}$ , wykazują mniejszy poziom naprężeń między podłożem a powłoką 0,5-7 GPa, co wpływa na poprawę przyczepności do podłoża, lecz także na obniżenie twardości do 10-30 GPa, wpływając jednak na zwiększenie modułu Younga.

**Tablica 5.1.1.** Własności wybranych rodzajów niemodyfikowanych diamentopodobnych powłok węglowych DLC w odniesieniu do diamentu i grafitu [202]

Nazwa	Udział fazy $sp^3$ , %	Udział wodoru w warstwie, %	Gęstość, $\text{g/cm}^3$	Przerwa energetyczna, eV	Twardość, GPa
Diament	100	0	3,515	5,5	100
Grafit	0	0	2,267	0	–
ta-C	80-88	0	3,1	2,5	80
a-C:H (twardy)	40	30-40	1,6-2,2	1,1-1,7	10-20
a-C:H (miękki)	60	40-50	1,2-1,6	1,7-4	<10
ta-C:H	70	30	2,4	2,0-2,5	50

Własności diamentopodobnych powłok węglowych DLC decydują o ich szerokich możliwościach aplikacyjnych. Często wykorzystywana jest zdolność tych powłok do zmniejszenia zużycia ściernego. Dotyczy to elementów narzędzi, takich jak frezy, wiertła, matryce i formy. Praktycznie wszystkie ostrza brzytwy oraz maszynek do golenia na mokro są pokryte diamentopodobnymi bezwodorowymi powłokami węglowymi DLC, które w wyniku zmniejszenia współczynnika tarcia zapobiegają uszkodzeniom wrażliwej skóry twarzy. Powłoki DLC znajdują również zastosowanie do pokrywania krawędzi tnących narzędzi do szybkiego kształtowania na sucho drewna oraz aluminium, w silnikach samochodów wyścigowych (w tym Formuły 1 oraz Narodowej Organizacji Wyścigów Samochodów Seryjnych NASCAR – *National Association for Stock Car Auto Racing*) oraz w silnikach nowoczesnych motocykli sportowych. Powszechnie powłoki DLC są stosowane w medycynie, zarówno w implantach medycznych, jak i do produkcji instrumentarium medycznego, przy wytwarzaniu mikrolamp rentgenowskich, na komputerowych dyskach twardych oraz na głowicach odczytujących. Z powodu unikatowych własności elektrycznych po użyciu powłok DLC, przy niskich napięciach i w niskiej temperaturze, elektrody pokryte DLC mogą emitować regulowaną liczbę elektronów do jednorazowego użytku.

W metodzie **MOCVD** jako związki metaloorganiczne stosuje się najczęściej alkile (metylki i etylki metali grupy III) lub wodorki, które rozkładają się w temperaturze nie wyższej od 800°C. Otrzymane warstwy są bardzo cienkie i zwykle epitaksjalne, a niska temperatura procesu zapewnia osadzanie związków odpornych na ścieranie i korozję na podłożach stalowych [202, 206], aczkolwiek metoda ta ma najszersze zastosowanie w elektronice do osadzania warstw półprzewodnikowych.

Ponadto do innych technologii chemicznego osadzania powłok z fazy gazowej CVD należą następujące metody:

- CVD aktywowana laserowo **LCVD** (ang.: *laser CVD*),
- wzrostu epitaksjalnego **VPE** (ang.: *vapour phase epitaxy*),
- CVD aktywowana wiązką promieni ultrafioletowych UV (ang.: *ultraviolet CVD*),
- CVD w złożu fluidalnym **FBCVD** (ang.: *fluidized bed CVD*),
- chemiczna infiltracja z fazy gazowej CVI (ang.: *chemical vapour infiltration*),
- osadzanie warstw atomowych **ALD** (ang.: *atomic layer deposition*).

**Metoda fizycznego osadzania powłok z fazy gazowej PVD** (ang.: *Physical Vapour Deposition*) wykorzystuje zjawiska fizyczne, takie jak odparowanie metali albo stopów lub rozpylanie katodowe w próżni i jonizację gazów i par metali z wykorzystaniem różnych

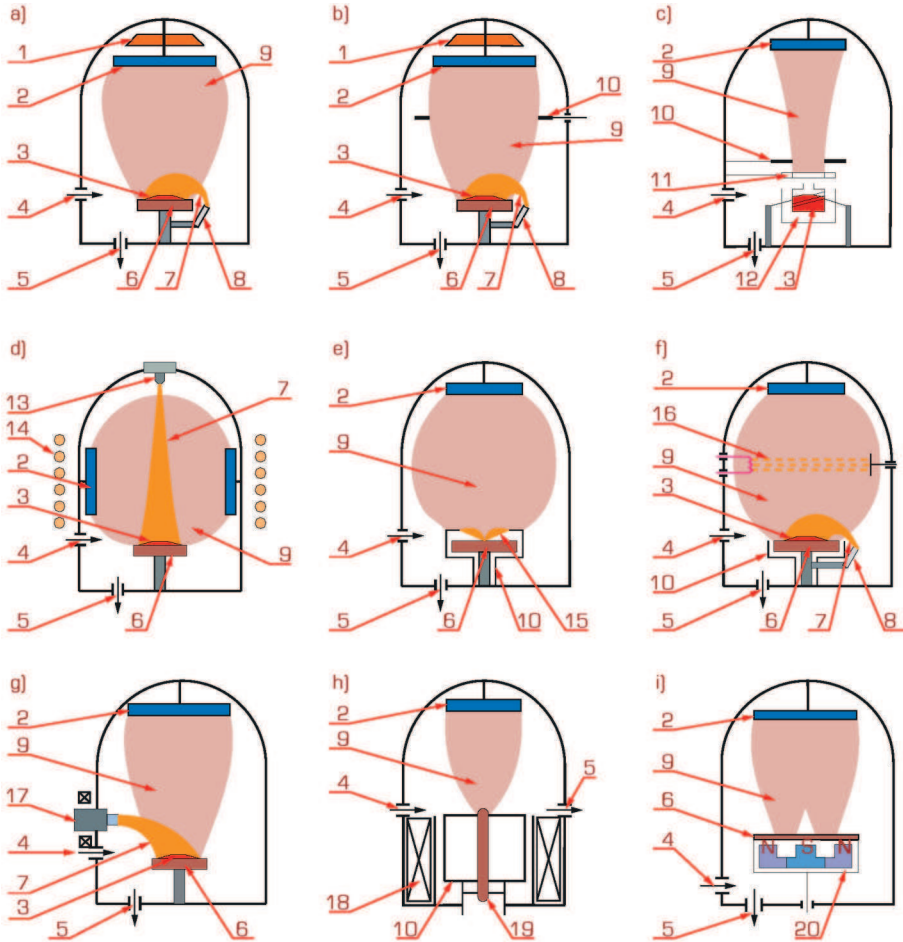
procesów fizycznych. Wspólną ich cechą jest krystalizacja par metali lub faz z plazmy. Nanoszenie powłok jest dokonywane na podłożu zimnym lub podgrzanym do 200-500°C, co umożliwia pokrywanie podłoża stalowych zahartowanych i odpuszczonych, bez obawy o spadek ich twardości, a także pokrywanie m. in. stopów Mg, lecz jednocześnie prowadzi do wytworzenia powłok bardzo cienkich i słabo związanych z podłożem. Połączenie powłoka-podłoże ma charakter dyfuzyjno-adhezyjny, o czym świadczy stężenie pierwiastków w osnowie i w powłoce, zmieniające się w strefie przejściowej o grubości 1-2  $\mu\text{m}$  i jest tym silniejsze, im bardziej czysta jest powierzchnia pokrywana. W celu uzyskania odpowiedniej czystości powierzchni podłoża prowadzi się operacje przygotowania, czyszczenia i aktywacji powierzchni podłoża przed naniesieniem powłoki. Proces przygotowania powierzchni składa się zasadniczo z dwóch głównych etapów, do których można zaliczyć chemiczne przygotowanie powierzchni (oczyszczenie zgrubne) oraz jonowe przygotowanie powierzchni, które jest operacją bezpośrednio poprzedzającą proces nanoszenia powłok i ma na celu dokładne oczyszczenie powierzchni.

W większości przypadków powstawanie powłok w procesie PVD odbywa się w trzech etapach, tj. uzyskiwanie par nanoszonego materiału; jonizacja i transport par (neutralnych lub zjonizowanych) na materiał podłoża oraz kondensacja par nanoszonego materiału na podłożu i wzrost powłoki [202, 203, 207].

Wymienione etapy procesu osadzania fizycznego w zależności od metody mogą być wspomagane ponadto przez jonizację elektryczną otrzymanych par metali i dostarczonych gazów oraz krystalizację z otrzymanej plazmy metalu lub fazy w stanie gazowym.

Duża różnorodność metod PVD stosowanych obecnie (rys. 5.1.4) uzależniona jest od szeregu czynników, tj. rozwiązań konstrukcyjnych stosowanych urządzeń jak i zachodzących w nich, w trakcie procesu zjawisk fizykochemicznych. Wśród wielu uwarunkowań, które wpływają na charakterystykę poszczególnych metod PVD należy wymienić: umiejscowienie strefy otrzymywania i jonizowania par osadzonego materiału; sposoby otrzymywania par osadzanych metali lub związków (odparowanie, sublimację, rozpylanie), nanoszenie par materiału (rozpylanie (ang.: *sputtering* – S), naporowanie (ang.: *evaporation* – E), napylenie (ang.: *ion plating* – IP); sposoby intensyfikacji osadzania warstw (metody reaktywne, związane ze stosowaniem gazów reaktywnych, metody aktywowane, z aktywowaniem procesu jonizacji gazów i par metali przez dodatkowe zjawiska, metody mieszane reaktywno-aktywowane, w których możliwe są różne kombinacje podanych procesów fizycznych) [17].





**Rysunek 5.1.4.** Schematy metod PVD: a) aktywowane reaktywne naparowanie ARE, b) aktywowane reaktywne naparowanie z ujemną polaryzacją podłoża BARE, c) reaktywne nanoszenie ze zjonizowanych klastrów ICB, d) aktywowane odparowanie reaktywne łukiem termojonowym TAE, e) katodowe odparowanie łukowe CAD, f) reaktywne napylanie jonowe RIP, g) aktywowane odparowanie gorącą katodą wnąkową HHCD, h) odparowanie impulsowo-plazmowe PPM, i) reaktywne rozpylanie magnetronowe RMS; 1 – element grzewny, 2 – przedmiot pokrywany, 3 – stopiony metal, 4 – wlot gazu, 5 – wyjście do pompy, 6 – tarcza, 7 – wiązka elektronów, 8 – działo elektronowe, 9 – plazma, 10 – elektroda dodatkowa, 11 – jonizator, 12 – tygiel, 13 – termokatoda, 14 – solenoidy, 15 – łuk elektryczny, 16 – dodatkowy strumień elektronów, 17 – katoda wnąkowa, 18 – elektromagnesy, 19 – elektroda erodująca, 20 – magnetron [202]

Ze względu na zbieżność procesów nanoszenia powłok dzieli się je na dwie grupy:

- techniki klasycznego nanoszenia, gdzie nanoszenie par metali następuje w próżni (lub atmosferze gazu niezjonizowanego) na czystym i zimnym podłożu w typowym naparowaniu

próżniowym, proces nanoszenia jest zazwyczaj powolny, a pary metalu docierając do podłoża mają niską energię, co sprawia, że nie mogą one wybić atomów z podłoża, a tylko na nim osiadają, w wyniku czego tworzone powłoki mają małą gęstość, słabą przyczepność i relatywnie duży udział zanieczyszczeń,

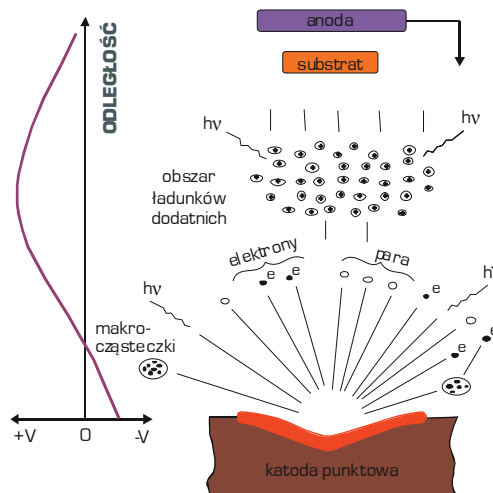
- techniki jonowego nanoszenia próżniowego (najczęściej reaktywne), które odbywa się na czystym i zimnym lub podgrzanym podłożu, obejmując wiele technik, które wspólnie można nazwać platerowaniem jonowym, charakteryzującym się bombardowaniem powierzchni nanoszonej powłoki strumieniem jonów o energii wystarczającej do spowodowania rozpylania, wpływającym na gęstość, szczelność i przyczepność powłoki do podłoża, na skutek usuwania wszelkiego rodzaju atomów zanieczyszczeń, co może spowodować również podgrzanie podłoża, a nawet płytką implantację, a także zapewnia korzystny rozkład naprężeń własnych w pobliżu granicy podłoże-powłoka.

W procesach nanoszenia powłok metodami PVD należy otrzymać możliwie najbardziej jednorodny rozkład poszczególnych składników atmosfery wewnątrz komory roboczej oraz zapewnić wysoki stopień jonizacji atmosfery roboczej, składającej się z par nanoszonego materiału oraz cząstek gazów reaktywnych i roboczych. Realizacja tych celów jest zapewniona w różnym stopniu w zależności od zastosowanej metody PVD wytwarzania powłok [17].

Metoda aktywowanego reaktywnie naporowania **ARE** (ang.: *activated reactive evaporation*) polega na użyciu działu elektronowego (wiązki elektronów) wysokonapięciowego w celu odparowania materiału w atmosferze gazu reaktywnego. Roztopione lustro metalu stanowi zarówno źródło par jak i źródło elektronów. Jonizacja par metalu, unoszących się nad całą powierzchnią roztopionego lustra, zachodzi przez niskoenergetyczne elektrony emitowane również z ciekłego lustra. W tak powstałą plazmę doprowadza się gaz reagujący ze zjonizowanymi parami metalu (reaktywny) powodując osadzanie się faz na powierzchni podłoża (rys. 5.1.4a). Udoskonaleniem metody ARE jest technika aktywowanego reaktywnie naporowania **BARE** (ang.: *bias activated reactive evaporation*) z ujemną polaryzacją podłoża. Różnica polega na zastosowaniu ujemnej polaryzacji podłoża powodującej przyspieszenie jonów uczestniczących w krystalizacji powłoki, a tym samym polepszenie przyczepności uzyskiwanych powłok. W metodzie tej stosowane są dodatkowe elektrody jonizujące, spolaryzowane dodatnio (rys. 5.1.4b). Technika charakteryzująca się dużą gęstością upakowania materiału powłoki oraz znaczną szybkością nanoszenia jest metoda reaktywnego nanoszenia ze zjonizowanych klastrow **ICB** (ang.: *ionized cluster beam*), polegająca na kierowaniu uprzednio

zjonizowanych klastrow (skupisk atomów) z prędkością ponaddźwiękową na pokrywane podłoże. Klastry po wylocie z tygla są częściowo jonizowane poprzecznym strumieniem elektronów. Dodatkowo naładowane klastry są następnie przyspieszane przez elektrodę przyspieszającą do prędkości naddźwiękowej i kierowane w stronę podłoża. (rys. 5.1.4c). W metodzie aktywowanego odparowania reaktywnego łukiem elektrycznym TAE (ang.: *thermoionic arc evaporation*), w której tarcza, stanowiąca źródło par, jest nagrzana wiązką elektronów i stanowi anodę urządzenia. Wyemitowane z tarczy jony są zamknięte w pułapce magnetycznej wytworzonej przez solenoidy nawinięte na komorę próżniową urządzenia i osadzają się na powierzchni wsadu (rys. 5.1.4d). Do podstawowych technik fizycznego osadzania z fazy gazowej PVD należy również zaliczyć metodę katodowego odparowania łukowego CAD (ang.: *cathodic arc deposition*) (rys. 5.1.4e), zwaną również CAE (ang.: *cathodic arc evaporation*). Metoda CAE polega na niskociśnieniowym erodowaniu źródła wykonanego z odparowywanego materiału plamką katodowego wyładowania łukowego o niestalonym przestrzennym charakterze, w atmosferze gazu reaktywnego [17]. Rozkład potencjału między katodą a anodą dla wyładowania punktowego pokazany jest na rysunku 5.1.5.

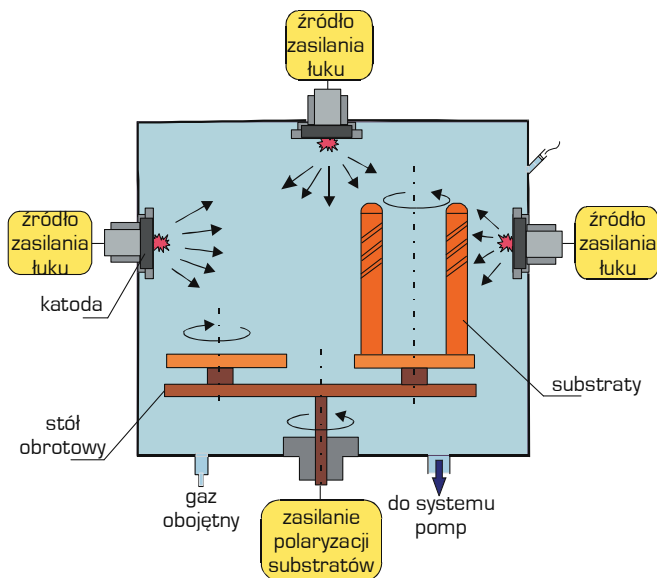
Charakterystyczną cechą tej metody jest wysoka energia jonów i atomów do 150 eV oraz bardzo duży stopień jonizacji plazmy. W celu osadzenia powłoki na trójwymiarowym substracie konieczne jest zastosowanie uchwytu obrotowego oraz kilku źródeł łukowych



**Rysunek 5.1.5.** Odparowanie łukowe oraz rozkład potencjału przy katodzie w metodzie CAE [202]

pozwalających na zminimalizowanie tak zwanego efektu cienia (nierównomierne pokrywanie wszystkich powierzchni materiału podłoża przez warstwę osadzaną) (rys. 5.1.6). Metodę katodowego odparowania łukiem elektrycznym można stosować do szerokiego spektrum materiałów podłoża, tj.: różnych gatunków stali, materiałów kompozytowych na osnowie metalowej, ceramiki inżynierskiej, metali kolorowych, stopów lekkich, w tym również omawianych w tej publikacji odlewniczych stopów Mg-Al-Zn [17].

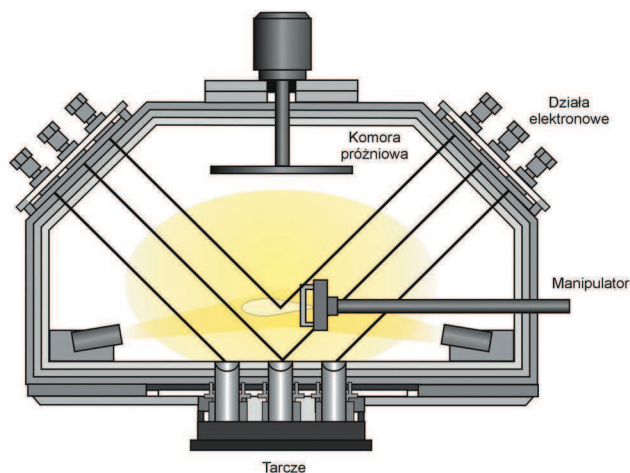
Podobnie jak w metodzie **BARE** również w technice katodowego odparowania z wykorzystaniem gorącej katody wnękowej **HHCD** (ang.: *hot hollow cathode deposition*) zastosowano do odparowania metalu niskonapięciowe działo elektronowe. Odparowany metal jest częściowo jonizowany w wyniku zderzeń ze strumieniem elektronów i reagując z doprowadzonym gazem reaktywnym prowadzi do osadzania utworzonych związków chemicznych na ujemnie spolaryzowanym podłożu (rys. 5.1.4g). W odróżnieniu od metody **HHCD** technika reaktywnego napyłania jonowego **RIP** (ang.: *reactive ion plating*) polega na stopieniu i odparowaniu metali przy pomocy wysokonapięciowego działa elektronowego w obecności wyładowania jarzeniowego, wzbudzanego wokół ujemnie spolaryzowanego podłoża, początkowo z bardzo wysoką wartością około -2000 V, a w dalszej fazie procesu z polaryzacją podłoża o napięciu ok. -100 V (rys. 5.1.4f). Kolejna metoda odparowania impulsowo-plazmowego



*Rysunek 5.1.6. Urządzenie CAE z trzema katodami [202]*

**PPM** (ang.: *pulse plasma method*) polega na gwałtownym impulsowym odparowaniu ze stanu stałego umieszczonej w generatorze plazmy centralnej elektrody, w wyniku silnoprądowego (100 kA) rozładowania baterii kondensatorów o napięciu 1-10 kV. Jonizacja cząstek elektrody zachodzi przez impulsowe jej odparowanie oraz przez ablację plazmową związaną z przemieszczaniem się wzdłuż walcowej centralnej elektrody. Poszczególne odstępy czasu między impulsami wynoszą około 5 s, natomiast czas krystalizacji ze zjonizowanych porcji par metalu i czas ogrzewania podłoża plazmą o temperaturze 2000 K nie przekracza 100  $\mu$ s (rys. 5.1.4h). Technika pokrywania PVD oparta na metodzie reaktywnego rozpylania magnetronowego **RMS** (ang.: *reactive magnetron sputtering*) polega na rozpylaniu materiału, stanowiącego substrat otrzymywanej powłoki, przez jony gazu wytworzone w obszarze między plazmą a wsadem (rys. 5.1.4i). Rozpylone jony przechodzą przez plazmę ulegając jonizacji oraz ewentualnym reakcjom z jonami i atomami gazu reaktywnego, powodując osadzanie się powłoki. Wśród metod, które często wykorzystywane są do nakładania powłok na bazie węgla, a w szczególności powłok typu DLC, duże znaczenie odgrywa technika osadzania w asyście wiązki jonów **IBAD** (ang.: *ion beam assisted deposition*) nazywana także **IBSD** (ang.: *ion beam sputter deposition*). Zasada działania techniki **IBAD** polega na reaktywnym rozpylaniu jonowym materiału tarczy wiązką jonów wytworzonych w źródle o dowolnej konstrukcji. Wybite z tarczy atomy reagują z jonami wiązki i w postaci powłoki osadzają się na pokrywany elemencie. Modyfikacje tej techniki polegają na wprowadzeniu do układu gazu reaktywnego lub zastosowaniu dwóch źródeł jonów (jednego rozpylającego tarczę i jonizującego jony, drugiego reagującego chemicznie z rozpylonym materiałem). Wśród wielu już opisanych technik PVD należy również wymienić metodę osadzania warstw przy użyciu wiązki elektronowej **EB-PVD** (ang.: *electron beam physical vapour deposition*). Wykorzystywana w tej metodzie wiązka elektronów emitowana jest w wysokiej próżni przez wolframowe działo elektronowe i kierowana bezpośrednio na odparowywany materiał, stanowiący anodę. Istotą procesu jest osadzanie na podłożu powłoki powstałej ze strumienia zjonizowanej plazmy kierowanej elektrycznie na stosunkowo zimne podłoże. Proces zachodzi w komorze reakcyjnej, w warunkach obniżonego ciśnienia (rys. 5.1.7).

Efektom oddziaływania wiązki elektronów z materiałem tarczy jest przede wszystkim wzrost temperatury powierzchni oraz emisja elektronów wtórnych i charakterystycznego promieniowania rentgenowskiego. Wzrost temperatury powierzchni umożliwia odparowanie materiału podłoża i przejście atomów materiału tarczy do fazy gazowej, które następnie osadzają się w postaci cienkiej warstwy na powierzchni podłoża.



*Rysunek 5.1.7. Schemat metody EB-PVD [202]*

Powłoki otrzymywane w procesie PVD można podzielić na dwie podstawowe grupy:

- **proste**, zwane powłokami jednowarstwowymi lub monowarstwowymi, składające się z jednego materiału (metal, np. Al, Cr, Cu, lub fazy, np. TiN, TiC),
- **złożone**, składające się z więcej niż jednego materiału, przy czym materiały te zajmują różne pozycje w tworzonej powłoce.

O ile w przypadku powłok jednowarstwowych trudno mówić o skomplikowanym schemacie konfiguracji pod względem składu chemicznego i ilościowego, o tyle w przypadku powłok złożonych możliwości jest wiele. W szczególności do powłok złożonych należy zaliczyć powłoki **wieloskładnikowe**, w których podsieć jednego pierwiastka wypełniona jest częściowo innym pierwiastkiem, tj. węgliki i azotki tworzą ze sobą ciągle roztwory stałe (trójskładnikowe lub czteroskładnikowe) charakteryzujące się lepszymi własnościami, zwłaszcza trybologicznymi, niż powłoki proste; własnościami tymi można ponadto sterować wykorzystując szeroki zakres wzajemnej rozpuszczalności, charakterystyczny dla tych roztworów. Rozpatrując złożoność powłok od strony ilościowej wymieniane są często w literaturze powłoki **wielowarstwowe** zwane także multiwarstwami, wytwarzane w wyniku nanoszenia na siebie kolejno warstw różnych materiałów, najczęściej powłok prostych o różnych własnościach. Poszczególne warstwy tworzące powłokę wielowarstwową powinny zapewniać odpowiednio do swego umiejscowienia pożądane własności, a tworząc strefy przejściowe między sobą gwarantować płynne przejście między często odmiennymi własnościami. Warstwa wewnętrzna najbliższa podłożu pokrywanemu powinna zapewniać odpowiednią przyczepność

do podłoża, warstwa lub warstwy pośrednie powinny charakteryzować się wysoką twardością i wytrzymałością, natomiast warstwa zewnętrzna zapewniać powinna dobre własności trybologiczne, antykorozyjne bądź dekoracyjne. Odmianą powłok wielowarstwowych są powłoki **gradientowe** różniące się składem chemicznym i własnościami warstw pojedynczych, zmieniających się płynnie na ich grubości. W celu wytworzenia powłok o dobrych własnościach trybologicznych często wykorzystuje się jednocześnie kilka odmiennych źródeł par metali i stosowanych gazów. Powłoki tego typu nazywane są powłokami **wielofazowymi**, składającymi się z mieszanin różnych faz. Szczególną odmianą powłok wielofazowych są powłoki **kompozytowe**, w której jedna faza jest dyspersyjnie rozproszona w innej, występującej w sposób ciągły. Powłoki, które łączą w sobie zróżnicowane własności materiałów metalicznych z kowalencyjnymi są nazywane **metastabilnymi**. Powłoki tego typu tworzone są w wyniku syntezy faz nierównowagowych (metastabilnych), np. krystalizujących w układzie regularnym AlN, SiC (gdy ich odmiany heksagonalne są równowagowe) umożliwiając tworzenie powłok umocnionych roztworowo, np. typu (Ti,Al)N, (Hf,Al)N, (Ti,Si)C oraz (Ti,Al,Si)N. Rozpatrując podział powłok złożonych pod względem ich struktury i wielkości krystalitów, z których się składają nie sposób nie wspomnieć o powłokach **nanometrycznych**, w przypadku których wielkość krystalitów nie przekracza 10 nm.

Ciągła ewolucja metod PVD zmierza w kierunku poprawy przyczepności powłok, czego efektem jest szybki rozwój technik gwarantujących połączenia dyfuzyjno-adhezyjne, a więc technik wysokotemperaturowych i zapewniających jak największą energię jonów i atomów wykorzystywanych do konstytuowania powłoki, a także w kierunku wytwarzania materiałów powierzchniowo gradientowych [17, 202, 208-210]. Przykładem powłok gradientowych wytwarzanych metodą PVD, które również wykorzystano do pokrywania badanych odlewniczych stopów magnezu Mg-Al-Zn są:

- $\text{Ti}_{1-x}\text{Al}_x\text{N}$  uzyskiwana poprzez stopniową zmianę napięcia polaryzacji podłoża podczas trwania procesu nanoszenia powłok lub zmianę parametrów pracy urządzenia, gdzie stężenie aluminium  $x$  zmienia się od podłoża do zewnętrznej powierzchni warstwy w wyniku intensywniejszego przyciągania zjonizowanych cząstek tytanu przez podłoże, do którego przyłożono wyższe ujemne napięcie i co wpływa na zmianę proporcji stężenia Ti i Al w powłoce,
- $\text{Ti}(\text{C}_x\text{N}_{1-x})$  – gdzie stężenie  $x$  węgla a przez to azotu płynnie zmienia się od podłoża do powierzchni powłoki w wyniku kontrolowanej zmiany stężenia  $\text{N}_2$  i  $\text{CH}_4$  w czasie trwania procesu nanoszenia,

- $Ti_xAl_ySi_{1-(x+y)}N$  – gdzie stężenie  $x$  tytanu i stężenie  $y$  aluminium, a przez to i krzemu płynnie zmienia się odpowiednio do powierzchni powłoki w wyniku regulacji warunków nanoszenia,
- $(Ti,Al,Si)N$  i  $(Al,Ti,Si)N$  – gdzie zmiana własności i struktury od podłoża do zewnętrznej powierzchni powłoki jest uzyskiwana poprzez zastosowanie zmiennych „tarcz” w czasie trwania procesu nanoszenia.

Gwałtowny rozwój procesów PVD spowodował wykorzystanie na skalę przemysłową specyficznych własności powłok nie tylko do pokrywania materiałów narzędziowych [211-218], lecz również w innych obszarach zastosowań, w tym m. in. do poprawy własności stopów Mg, czego dotyczą m. in. prace własne [17, 206, 219]. Twarde, odporne na zużycie powłoki są coraz częściej używane do poprawy własności i funkcjonalności różnych materiałów użytkowych. Powłoki PVD znajdują zastosowanie w optyce i mikroelektronice, biomedycynie, aeronautyce i przemyśle kosmicznym, energetyce, przemyśle samochodowym, przemyśle budowlanym i mieszkalnictwie, budowie maszyn. Zwiększenie trwałości, ograniczenie szybkości zużycia, odporność na oddziaływanie wysokiej temperatury, niski współczynnik przewodności cieplnej oraz ograniczenie procesów utleniania i korozyjnych w głównej mierze zdecydowało o wykorzystaniu powłok otrzymanych w procesach PVD do pokrywania wielu materiałów inżynierskich. W przypadku zastosowania powłok otrzymanych metodami PVD stawiane im wymagania dotyczą głównie nie pogorszenia własności mechanicznych podłoża przez powłokę oraz poprawy własności trybologicznych, antykorozyjnych w zależności od przeznaczenia powłok.

Niewątpliwie swoje korzystne własności powłoki zawdzięczają przede wszystkim silnie zdefektowanej, drobnokrystalicznej a niekiedy nawet amorficznej strukturze oraz mniejszej wielkości ziarna [203, 208, 209]. Duży wpływ wywierają również warunki techniczne procesu nanoszenia powłok, takie jak: ciśnienie gazów w komorze pieca, napięcie przyspieszające (polaryzacja podłoża), temperatura procesu, odległość między podłożem a źródłem materiału osadzanego, jak również skład chemiczny powłok powodujący uzyskanie żądanych własności.

Technologie fizycznego osadzania z fazy gazowej należą do najpowszechniej stosowanych metod obróbki powierzchni konstrukcyjnych materiałów inżynierskich [202, 206-209, 220-225].

## 5.2. Struktura i własności powłok na podłożu ze stopów Mg-Al-Zn nanoszonych z fazy gazowej metodami chemicznymi i fizycznymi CVD i PVD

W celu ustalenia zależności między strukturą i własnościami nanoszonych powłok hybrydowych, czyli systemu miękkie podłożo – gradientowa warstwa przejściowa, o płynnej



zmianie jednego lub kilku jej składników od podłoża do zewnętrznej jej powierzchni – oraz powłoka zewnętrzna, wykonano pokrycia w procesie katodowego odparowania łukiem elektrycznym oraz w procesie chemicznego osadzania z fazy gazowej ze wspomaganie plazmowym na podłożu z odlewniczych stopów magnezu Mg-Al-Zn (tab. 4.2.1, 4.2.2), o następującej konfiguracji: Ti/Ti(C,N)/CrN, Ti/Ti(C,N)/(Ti,Al)N, Cr/CrN/CrN, Cr/CrN/TiN, Ti/(Ti,Si)N/(Ti,Si)N oraz Ti/DLC/DLC [17, 204, 206].

Z uwagi na specyfikę materiału jakim są stopy magnezu, a w szczególności na ich niską temperaturę topnienia proces nanoszenia powłok wykonano w zakresie do 180°C [208, 209, 219] przy użyciu dwóch metod: chemicznego osadzania z fazy gazowej ze wspomaganie plazmowym PACVD (ang.: *plasma assisted CVD*) i katodowego naparowania łukowego PVD CAE (ang.: *cathodic arc evaporation*) [17]. Proces PACVD, w którym można uzyskać względnie niską temperaturę obróbki powierzchni wykorzystano do wytworzenia powłok węglowych typu DLC przy zadanym ciśnieniu i w atmosferze acetylenu C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> oraz krzemu, którego zmienne stężenie w środkowej powłoce stanowiło zastosowany gradient. Drugą metodę realizowano przy wykorzystaniu urządzenia DREVA ARC400 niemieckiej firmy Vakuumtechnik metodą katodowego odparowania łukiem elektrycznym. Urządzenie wyposażone jest w trzy niezależne źródła par metali. Przed nanoszeniem powłok podłoża czyszczono chemicznie z wykorzystaniem procesu mycia i płukania w myjkach ultradźwiękowych i płuczka kaskadowych oraz suszono w strumieniu gorącego powietrza. Ponadto czyszczono je jonowo z wykorzystaniem jonów Ar przy napięciu polaryzacji podłoża 800/200 V przez 20 min. Do nanoszenia powłok metodą PVD użyto tarcz o średnicy 65 mm, chłodzonych wodą, zawierających czyste metale (Cr, Ti) oraz stopy Ti-Al i Ti-Si. Powłoki nanoszono w atmosferze gazu obojętnego Ar oraz gazów reaktywnych N<sub>2</sub> w celu uzyskania azotków oraz mieszaniny N<sub>2</sub> i C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> w celu uzyskania warstw węglikoazotków. Gradientową zmianę stężenia składu chemicznego na przekroju poprzecznym powłok uzyskano poprzez zmianę proporcji dozowania gazów reaktywnych lub zmianę natężenia prądu odparowania tarcz na źródłach łukowych. Zadane warunki procesu nanoszenia powłok zestawiono w tabelicy 5.2.1 [17]. W trakcie procesu PVD nakładania warstw substraty wykonane z odlewniczych stopów magnezu przemieszczały się względem źródeł par, wykonując ruchy obrotowe w celu uzyskania równomiernej grubości pokryć oraz przeciwdziałając tym samym powstawaniu zjawiska tzw. cienia na powlekanych powierzchniach.

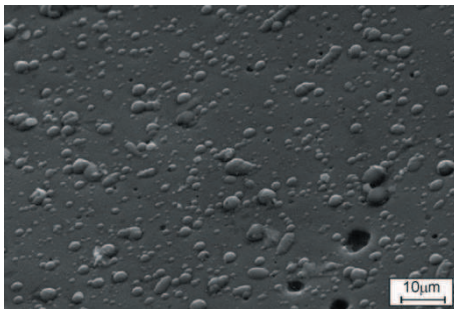
W wyniku badań metalograficznych wykonanych w skaningowym mikroskopie elektronowym stwierdzono, że morfologia powierzchni powłok wytworzonych techniką PVD cechuje się wyraźną niejednorodnością związaną z występowaniem w strukturze licznych mikrocząstek

Tablica 5.2.1. Warunki osadzania badanych warstw [17]

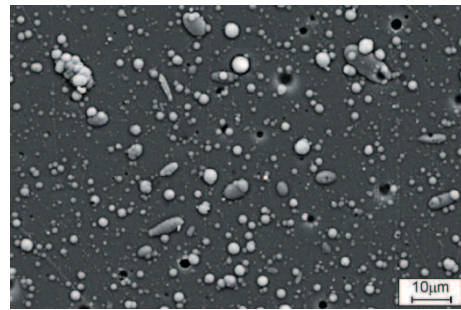
Parametry procesu	Rodzaj wytworzonej powłoki oraz zastosowana technika nakładania powłoki					
	PVD					PACVD
	Ti/Ti(C,N)-gradient/CrN	Ti/Ti(C,N)-gradient/(Ti,Al)N	Cr/CrN-gradient/CrN	Cr/CrN-gradient/TiN	Ti/(Ti,Si)N-gradient/(Ti,Si)N	Ti/DLC/DLC
Ciśnienie bazowe, Pa	$5 \cdot 10^{-3}$	$5 \cdot 10^{-3}$	$5 \cdot 10^{-3}$	$5 \cdot 10^{-3}$	$5 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-3}$
Ciśnienie robocze, Pa	0,9/1,1-1,9/2,2	0,9/1,1-1,9/2,8	1,0/1,4-2,3/2,2	1,0/1,4-2,3/2,2	0,89/1,5-2,9/2,9	2
Przepływ argonu, $\text{cm}^3/\text{min}$	80*	80*	80*	80*	80*	80*
	10**	10**	80**	80**	20**	–
	10***	10***	20***	20***	20***	–
Przepływ azotu, $\text{cm}^3/\text{min}$	225→0**	0→225**	0→250**	0→250**	0→300**	–
	250***	350***	250***	250***	–	–
Przepływ acetyleny, $\text{cm}^3/\text{min}$	0→170**	140→0**	–	–	–	230
Napięcie na podłożu, V	70*	70*	60*	60*	70*	500
	70**	70**	60**	60**	100**	
	60***	70***	60***	100***	100***	
Natężenie prądu na katodzie, A	60	60	60	60	60	–
Temperatura procesu, °C	<150	<150	<150	<150	<150	<180

\* podczas nanoszenia warstwy metalicznej, \*\* podczas nanoszenia warstwy gradientowej, \*\*\* podczas nanoszenia warstwy ceramicznej

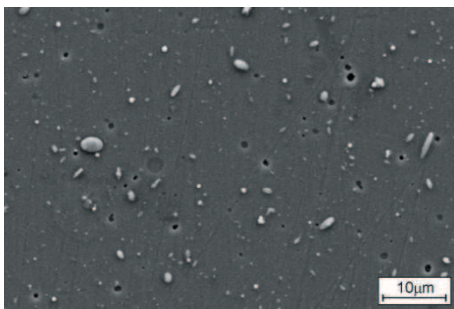
w kształcie kropeł, co w efekcie końcowym może również wpłynąć na własności mechaniczne i fizykochemiczne badanych powierzchni [17]. Największą niejednorodność powierzchni w porównaniu do powierzchni pozostałych badanych powłok wykazują powłoki typu Ti/Ti(C,N)/(Ti,Al)N oraz Ti/Ti(C,N)/CrN, w których zidentyfikowano liczne wydzielения zastygniętych kropeł (rys. 5.2.1, 5.2.2). Występowanie tych defektów morfologicznych związane jest z istotą procesu katodowego odparowania łukiem elektrycznym. Obserwowane krople są wyraźnie zróżnicowane pod względem kształtu i wielkości, w zależności od warunków procesu i rodzaju zastosowanych źródeł par metali (rys. 5.2.1-5.2.4). Stwierdzono również występowanie zagłębień, które tworzą się w wyniku wypadania zakrzepłych kropli po zakończeniu procesu PVD (rys. 5.2.1-5.2.4). W przypadku powłoki DLC otrzymanej w procesie PACVD na powierzchni, można również zidentyfikować drobne krople, często w postaci sferoidalnej (rys. 5.2.5). Wyniki badań wykonanych przy użyciu spektrometru energii rozproszonego



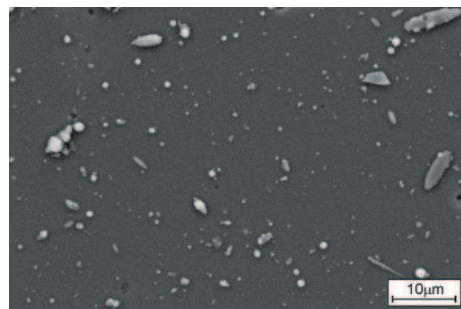
**Rysunek 5.2.1.** Topografia powierzchni powłoki Ti/Ti(C,N)/(Ti,Al)N naniesionej na odlewniczy stop magnezu MCMgAl6Zn1



**Rysunek 5.2.2.** Topografia powierzchni powłoki Ti/Ti(C,N)/CrN naniesionej na odlewniczy stop magnezu MCMgAl6Zn1



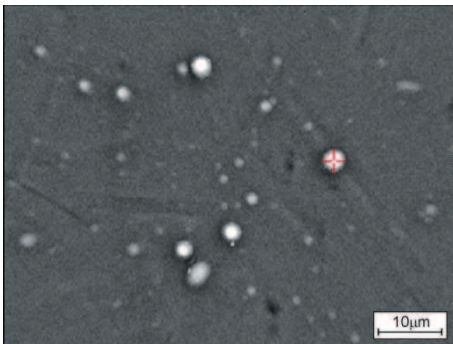
**Rysunek 5.2.3.** Topografia powierzchni powłoki Cr/CrN/CrN naniesionej na odlewniczy stop magnezu MCMgAl9Zn1



**Rysunek 5.2.4.** Topografia powierzchni powłoki Ti/(Ti,Si)N/(Ti,Si)N naniesionej na odlewniczy stop magnezu MCMgAl12Zn1

promieniowania rentgenowskiego wskazują, że zidentyfikowane krople w ~95% atomowo składają się z węgla (tab. 5.2.2). Morfologia powierzchni uzyskanej powłoki DLC odbiega znacząco od morfologii powierzchni uzyskiwanych w klasycznych wysokotemperaturowych procesach CVD, których charakterystyczną cechą jest występowanie np. sieci mikroszczelin, powierzchni falistych lub powierzchni o kulistych kształtach.

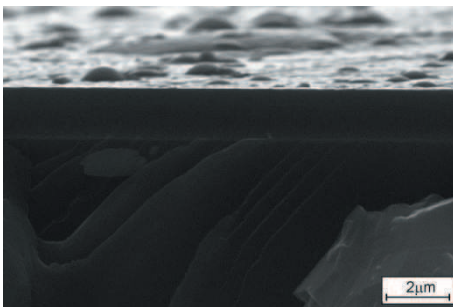
Na podstawie badań fraktograficznych przelomów badanych próbek ze stopów magnezu z naniesionymi na ich powierzchnię analizowanymi powłokami, wykonanych w skaningowym mikroskopie elektronowym, można zidentyfikować ostrą strefę przejścia pomiędzy podłożem a powłoką. Uzyskane powłoki wykazują zwartą budowę, bez widocznych rozwarstwień i defektów, są równomiernie nałożone i szczelnie przylegają do podłoża (rys. 5.2.6, 5.2.7) [17].



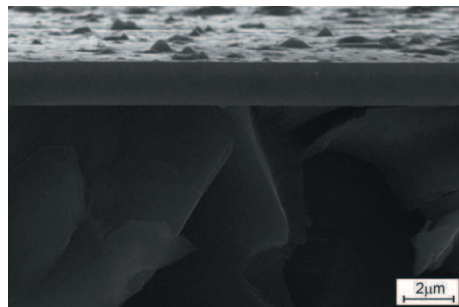
**Rysunek 5.2.5.** Topografia powierzchni powłoki Ti/DLC/DLC naniesionej na podłoże z odlewniczego stopu magnezu MCMgAl12Zn1

**Tablica 5.2.2.** Wyniki ilościowej analizy składu chemicznego powłoki Ti/DLC/DLC naniesionej na podłoże z odlewniczego stopu magnezu MCMgAl12Zn1

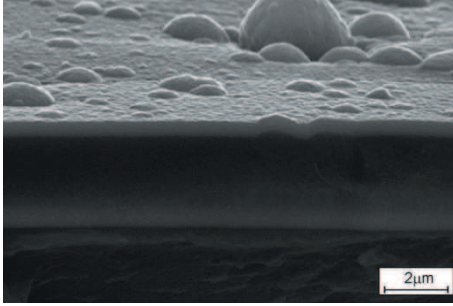
Pierwiastki	Stężenie pierwiastków w analizowanym punkcie (rys. 5.2.5), %	
	masowe	atomowe
C	84,11	95,21
Mg	4,38	2,11
Ti	10,31	2,68



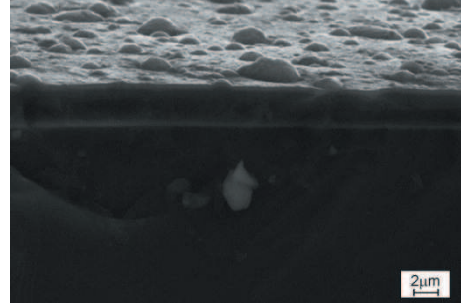
**Rysunek 5.2.6.** Powierzchnia przelomu powłoki Ti/DLC/DLC naniesionej na odlewniczy stop magnezu MCMgAl12Zn1



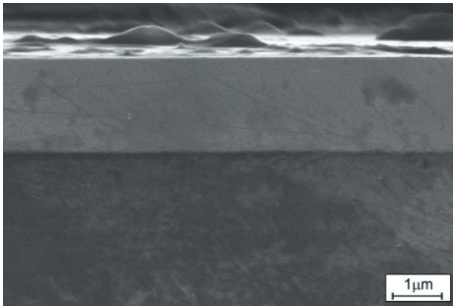
**Rysunek 5.2.7.** Powierzchnia przelomu powłoki Cr/CrN/CrN naniesionej na odlewniczy stop magnezu MCMgAl12Zn1



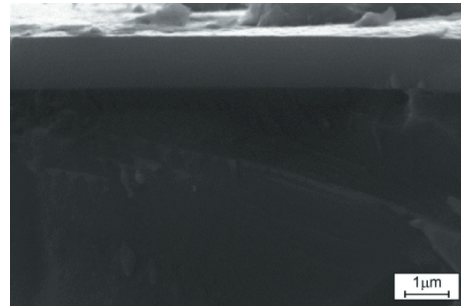
**Rysunek 5.2.8.** Powierzchnia przelomu powłoki Ti/Ti(C,N)/CrN naniesionej na odlewniczy stop magnezu MCMgAl6Zn1



**Rysunek 5.2.9.** Powierzchnia przelomu powłoki Ti/Ti(C,N)/(Ti,Al)N naniesionej na odlewniczy stop magnezu MCMgAl9Zn1



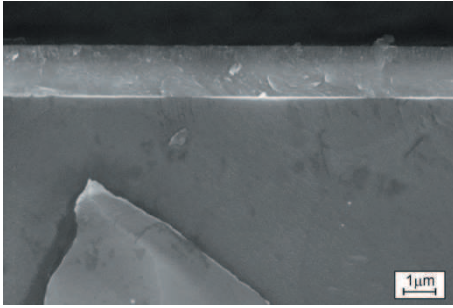
**Rysunek 5.2.10.** Powierzchnia przelomu powłoki Cr/CrN/CrN naniesionej na odlewniczy stop magnezu MCMgAl6Zn1



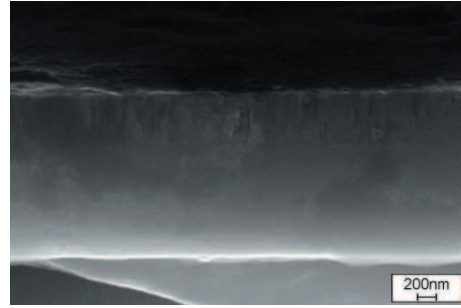
**Rysunek 5.2.11.** Powierzchnia przelomu powłoki Ti/(Ti,Si)N/(Ti,Si)N naniesionej na odlewniczy stop magnezu MCMgAl9Zn1

Obserwacje przelomów potwierdzają, że powłoki typu Ti/Ti(C,N)/(Ti,Al)N oraz Ti/Ti(C,N)/CrN wykazują budowę warstwową, z wyraźnie zaznaczoną strefą przejścia pomiędzy powłoką gradientową i powłoką przeciwzużyciową, uzyskaną w wyniku stosowania oddzielnych źródeł par metali (rys. 5.2.8, 5.2.9). W przypadku powłok typu Cr/CrN/CrN, Ti/(Ti,Si)N/(Ti,Si)N nie zidentyfikowano na przekroju poprzecznym widocznych różnic (rys. 5.2.10, 5.2.11).

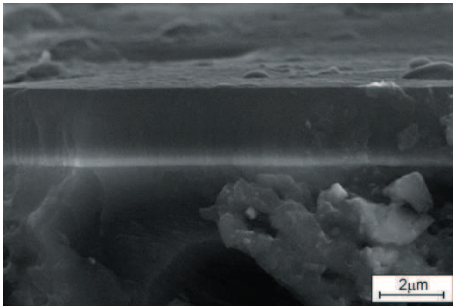
Warstwa azotku tytanu w przypadku powłoki Cr/CrN/TiN wykazuje budowę zbliżoną do kolumnowej (rys. 5.2.12, 5.2.13) [17]. Ponadto ustalono, że wielowarstwowe powłoki węglowe typu Ti/DLC/DLC otrzymane metodą CVD, z uwagi na podobieństwo składu fazowego zarówno powłoki gradientowej, jak i przeciwzużyciowej, nie wykazują wyraźnej strefy przejścia pomiędzy poszczególnymi powłokami. W obszarze występowania cienkiej powłoki adhezyjnej, mającej na celu poprawę przyczepności powłoki do podłoża, identyfikowana jest charakterystyczna jasna, ciągła warstwa tytanu, co zostało potwierdzone przy użyciu analizy EDS (rys. 5.2.14).



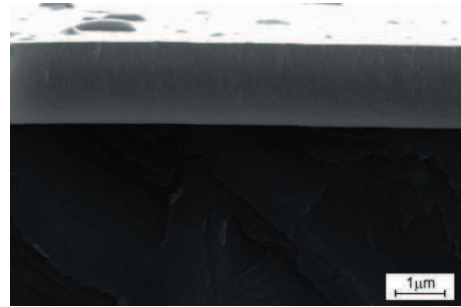
**Rysunek 5.2.12.** Powierzchnia przelomu powłoki Cr/CrN/TiN naniesionej na odlewnicy stop magnezu MCMgAl9Zn1



**Rysunek 5.2.13.** Powierzchnia przelomu powłoki Cr/CrN/TiN naniesionej na odlewnicy stop magnezu MCMgAl9Zn1



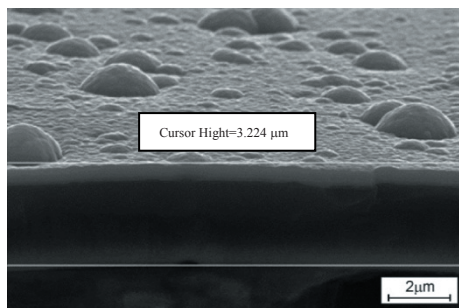
**Rysunek 5.2.14.** Powierzchnia przelomu powłoki Ti/DLC/DLC naniesionej na odlewnicy stop magnezu MCMgAl9Zn1



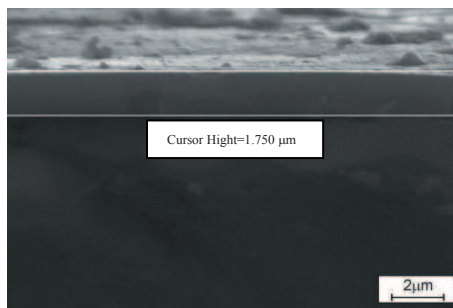
**Rysunek 5.2.15.** Powierzchnia przelomu powłoki Cr/CrN/CrN naniesionej na odlewnicy stop magnezu MCMgAl12Zn1

W przypadku powłok typu Ti/DLC/DLC i Cr/CrN/CrN nałożonych na analizowane stopy magnezu, stwierdzono że gradientowe warstwy tych powłok odpowiednio DLC i CrN wykazują strukturę, którą zaklasyfikowano do strefy T wg modelu Thortona (rys. 5.2.14, 5.2.15) [17]. Na podstawie obserwacji metalograficznych powierzchni oraz przelomów wytwarzanych powłok na odlewnicznych stopach magnezu, o zmiennym stężeniu składników stopowych, a w szczególności aluminium zmiennego od 3 do 12%, trudno wyznaczyć wyraźne różnice w charakterze otrzymanych warstw w zależności od zastosowanego podłoża.

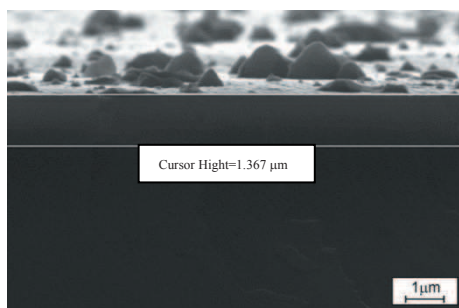
W celu zmierzenia grubości nakładanych powłok posłużono się obserwacjami metalograficznymi przelomów badanych próbek wykonanymi w mikroskopie skaningowym. Pomiar grubości powłoki w różnych miejscach obserwowanych przelomów potwierdziły równomierność nałożonych warstw. W przypadku powłok Ti/Ti(C,N)/(Ti,Al)N oraz Ti/Ti(C,N)/CrN, gdzie zidentyfikowano wyraźną budowę warstwową, możliwe było zmierzenie grubości



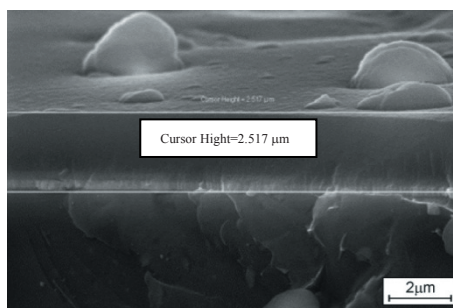
**Rysunek 5.2.16.** Powierzchnia przełomu powłoki Ti/Ti(C,N)/CrN naniesionej na odlewniczy stop magnezu MCMgAl6Zn1



**Rysunek 5.2.17.** Powierzchnia przełomu powłoki Cr/CrN/CrN naniesionej na odlewniczy stop magnezu MCMgAl3Zn1



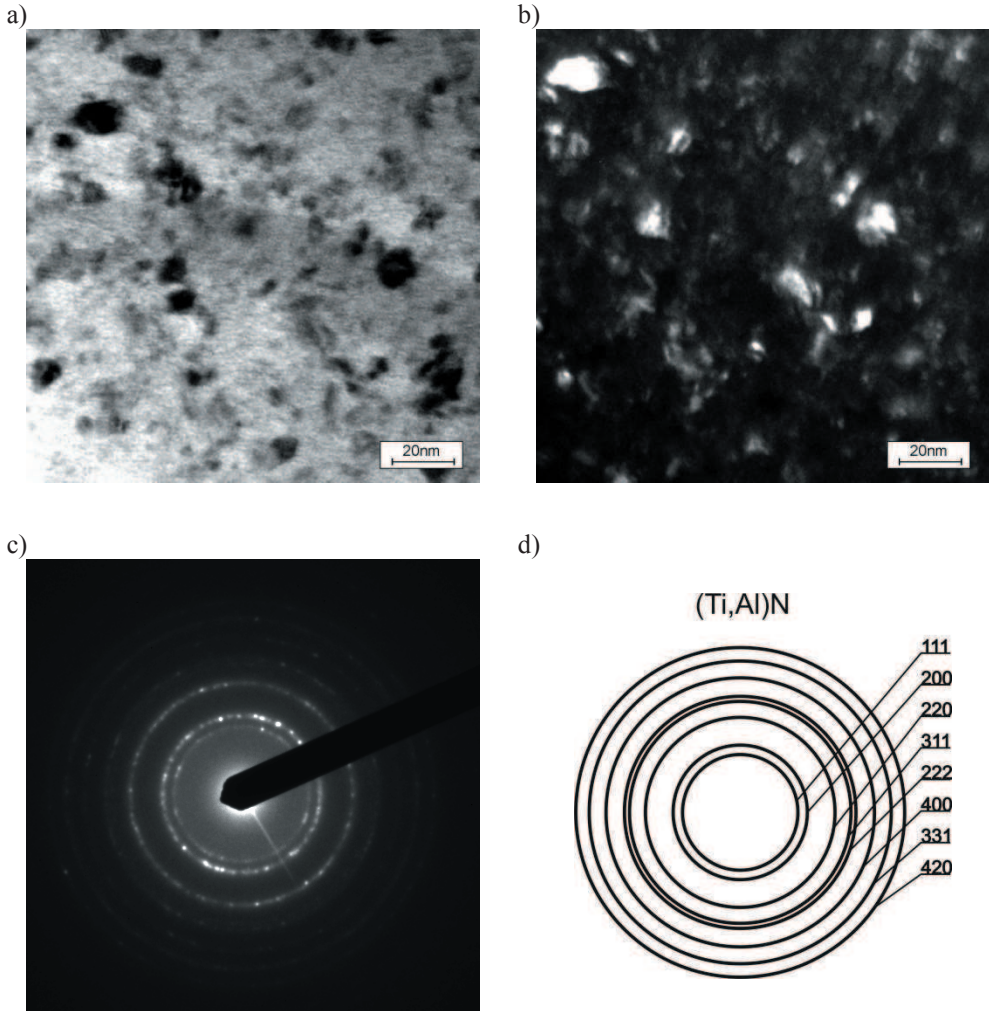
**Rysunek 5.2.18.** Powierzchnia przełomu powłoki Ti/(Ti,Si)N/(Ti,Si)N naniesionej na odlewniczy stop magnezu MCMgAl9Zn1



**Rysunek 5.2.19.** Powierzchnia przełomu powłoki Ti/DLC/DLC naniesionej na odlewniczy stop magnezu MCMgAl6Zn1

poszczególnych warstw. Grubość warstwy gradientowej jest nie większa od 2,5  $\mu\text{m}$ , natomiast powłoka górna, przeciwzużyciowa charakteryzuje się grubością do ok. 0,6  $\mu\text{m}$  (rys. 5.2.16). Grubość pozostałych powłok, tj. Cr/CrN/CrN, Cr/CrN/TiN, Ti/(Ti,Si)N/(Ti,Si)N oraz Ti/DLC/DLC, nie przekraczała 2,6  $\mu\text{m}$ , odpowiednio  $\sim 1,8$ ;  $\sim 1,8$ ;  $\sim 1,4$ ;  $\sim 2,5$   $\mu\text{m}$  (rys. 5.2.17-5.2.19).

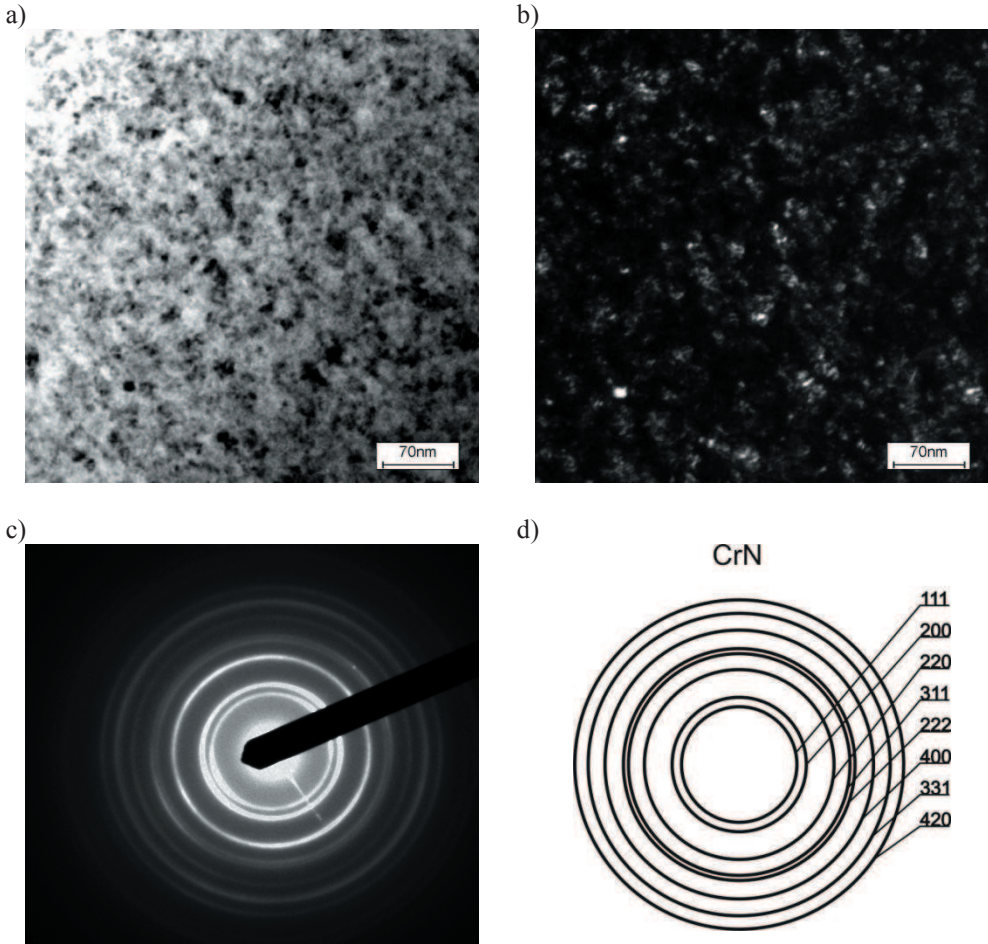
Wyniki badań dyfrakcyjnych uzyskanych przy użyciu wysokorozdzielczego transmisyjnego mikroskopu elektronowego potwierdzają, że zgodnie z założeniami możliwe było zidentyfikowanie faz TiN, CrN oraz grafitu, występujących odpowiednio w warstwach wierzchnich powłok Ti/Ti(C,N)/(Ti,Al)N, Ti/Ti(C,N)/CrN, Cr/CrN/CrN, Ti/(Ti,Si)N/(Ti,Si)N, Cr/CrN/TiN oraz Ti/DLC/DLC (rys. 5.2.20-5.2.25) [17]. Należy podkreślić, że izomorfizm fazy TiN, warunkujący zastępowanie pozycji atomowych tytanu przez aluminium lub krzem odpowiednio (Ti,Al)N oraz (Ti,Si)N uniemożliwił dyfrakcyjne rozróżnienie faz (Ti,Al)N i (Ti,Si)N.



**Rysunek 5.2.20.** Struktura cienkiej folii z powłoki  $Ti/Ti(C,N)/(Ti,Al)N$  nałożonej na podłoże z odlewniczego stopu magnezu  $MgAl6Zn1$ : a) obraz w polu jasnym, b) obraz w polu ciemnym c) dyfraktogram z obszaru jak na rysunku a) i b), d) rozwiązanie dyfraktogramu z rysunku c)

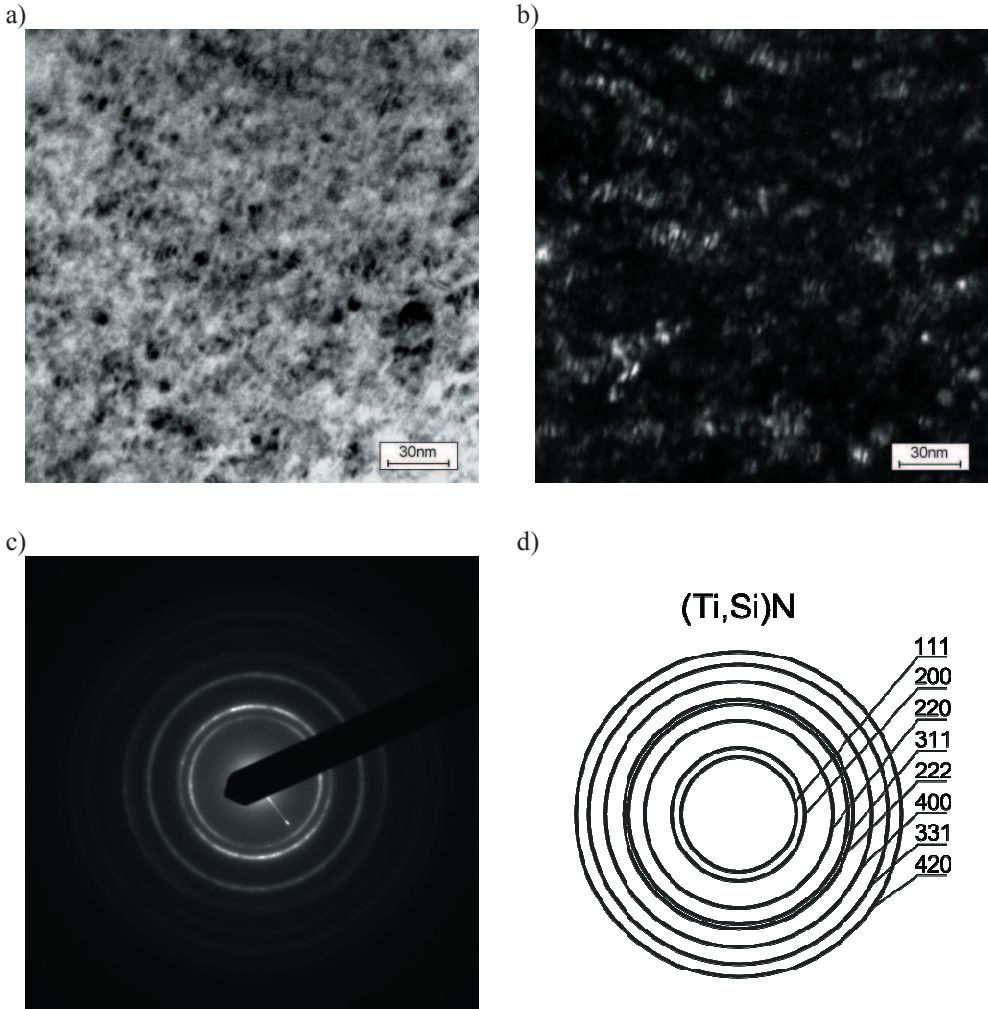
We wszystkich przypadkach analizowanych powłok wytwarzanych na stopach lekkich magnezu udowodniono ich nanokrystaliczny charakter w badanych obszarach (rys. 5.2.20-5.2.25) [17]. Wewnątrz powłoki typu  $Ti/(Ti,Si)N/(Ti,Si)N$  możliwe było również zaobserwowanie kropeł zastygniętego metalu, których obecność wynika z charakteru procesu katodowego odparowania łukiem elektrycznym (rys. 5.2.24, 5.2.25).





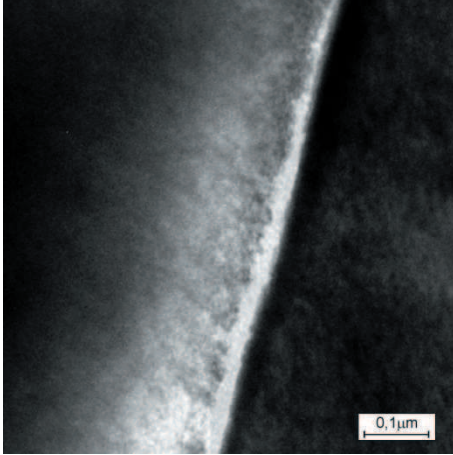
**Rysunek 5.2.21.** Struktura cienkiej folii z powłoki Cr/CrN/CrN nałożonej na podłoże z odlewniczego stopu magnezu MCMgAl3Zn1: a) obraz w polu jasnym, b) obraz w polu ciemnym c) dyfraktogram z obszaru jak na rysunku a) i b), d) rozwiązanie dyfraktogramu z rysunku c)

W przypadku fazy TiN potwierdzono jej regularną strukturę sieciową należącą do grupy przestrzennej Fm3m (225) o periodach identyczności równych  $a=b=c=0,424173$  nm. Również faza CrN zarówno dla powłoki typu Ti/Ti(C,N)/CrN jak i Cr/CrN/CrN była zidentyfikowana jako regularna należąca do grupy Fm3m (225) o periodach identyczności równych  $a=b=c=0,414$  nm [17]. Obraz dyfrakcji elektronowej z powłoki Ti(C,N)/CrN świadczy o występowaniu struktury drobnziarnistej o wielkości kryształitów nie większych niż  $\leq 10$  nm (rys. 5.2.26). Przeprowadzone badania dyfrakcyjne potwierdziły również występowanie

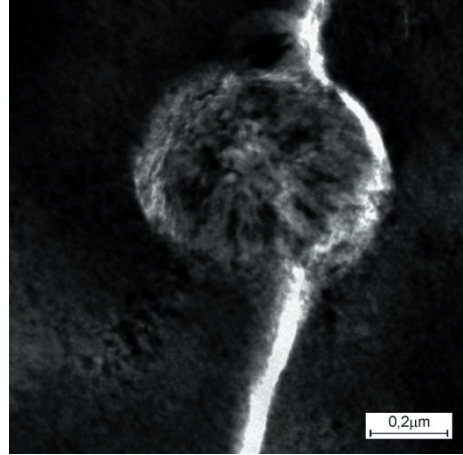


**Rysunek 5.2.23.** Struktura cienkiej folii z powłoki  $Ti/(Ti,Si)N/(Ti,Si)N$  nałożonej na podłoże z odlewniczego stopu magnezu  $MgAl9Zn1$ : a) obraz w polu jasnym, b) obraz w polu ciemnym c) dyfraktogram z obszaru jak na rysunku a) i b), d) rozwiązanie dyfraktogramu z rysunku c)

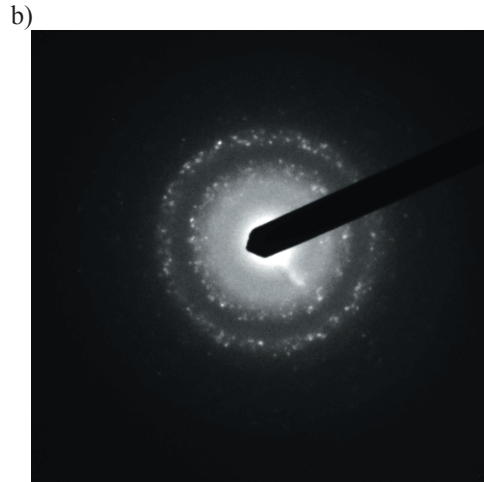
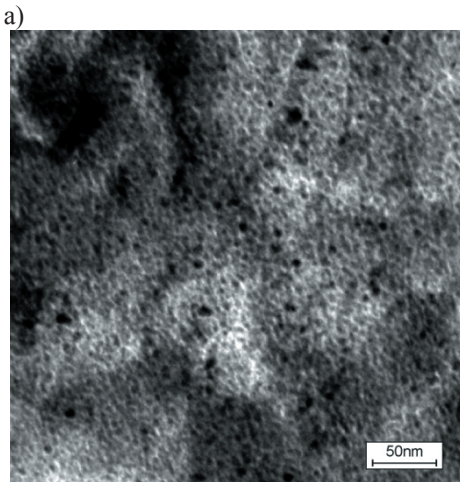
w obszarach badanych warstw wierzchnich powłoki  $Ti/DLC/DLC$  wytwarzanej w procesie PACVD grafitu krystalizującego w komórce heksagonalnej należącej do grupy  $P63mc$  (186) o parametrach sieci  $a=b=0,2$  nm,  $c=0,679$  nm, identyfikacja promienia pierwszego okręgu widocznego na otrzymanej dyfrakcji (rys. 5.2.27) pozwoliła na jednoznaczne potwierdzenie występowania fazy grafitowej [17].



**Rysunek 5.2.24.** Granica warstwy wierzchniej powłoki Ti/(Ti,Si)N/(Ti,Si)N nałożonej na podłoże z odlewniczego stopu magnezu MCMgAl9Zn1, pole jasne, TEM

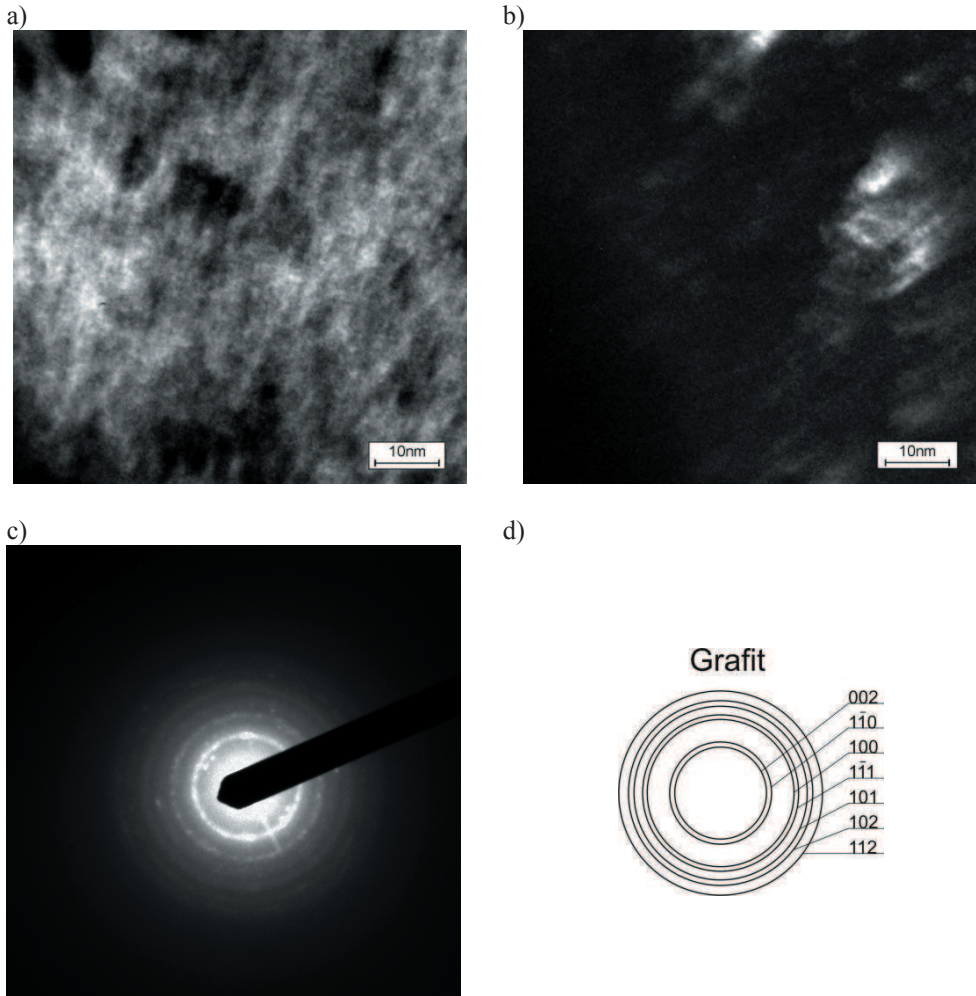


**Rysunek 5.2.25.** Struktura kropli zastygniętego metalu powłoki Ti/(Ti,Si)N/(Ti,Si)N nałożonej na podłoże z odlewniczego stopu magnezu MCMgAl9Zn1, pole jasne, TEM



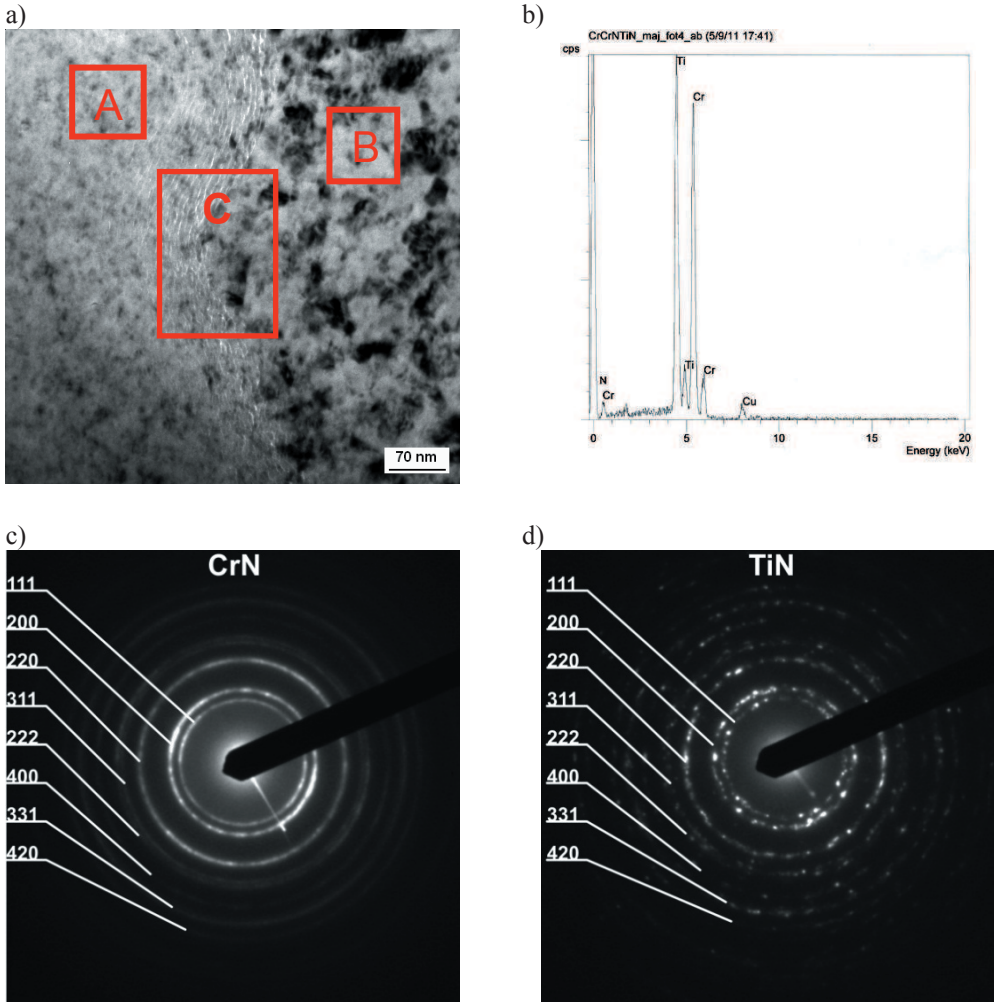
**Rysunek 5.2.26.** Struktura cienkiej folii z powłoki Ti/Ti(C,N)/CrN nałożonej na podłoże z odlewniczego stopu magnezu MCMgAl6Zn1: a) obraz w polu jasnym, b) dyfraktogram z obszaru jak na rysunku a)

Wielkość i dyspersję krystalitów nakładanych powłok określono w oparciu o strukturę otrzymaną przy wykorzystaniu techniki pola ciemnego. Ustalono, że powłoki charakteryzują się zwartą budową o dużej jednorodności krystalitów, a także małym rozrzucie pod względem ich wielkości mieszczącej się w przedziale od 10 do 20 nm (rys. 5.2.20-5.2.27) [17].



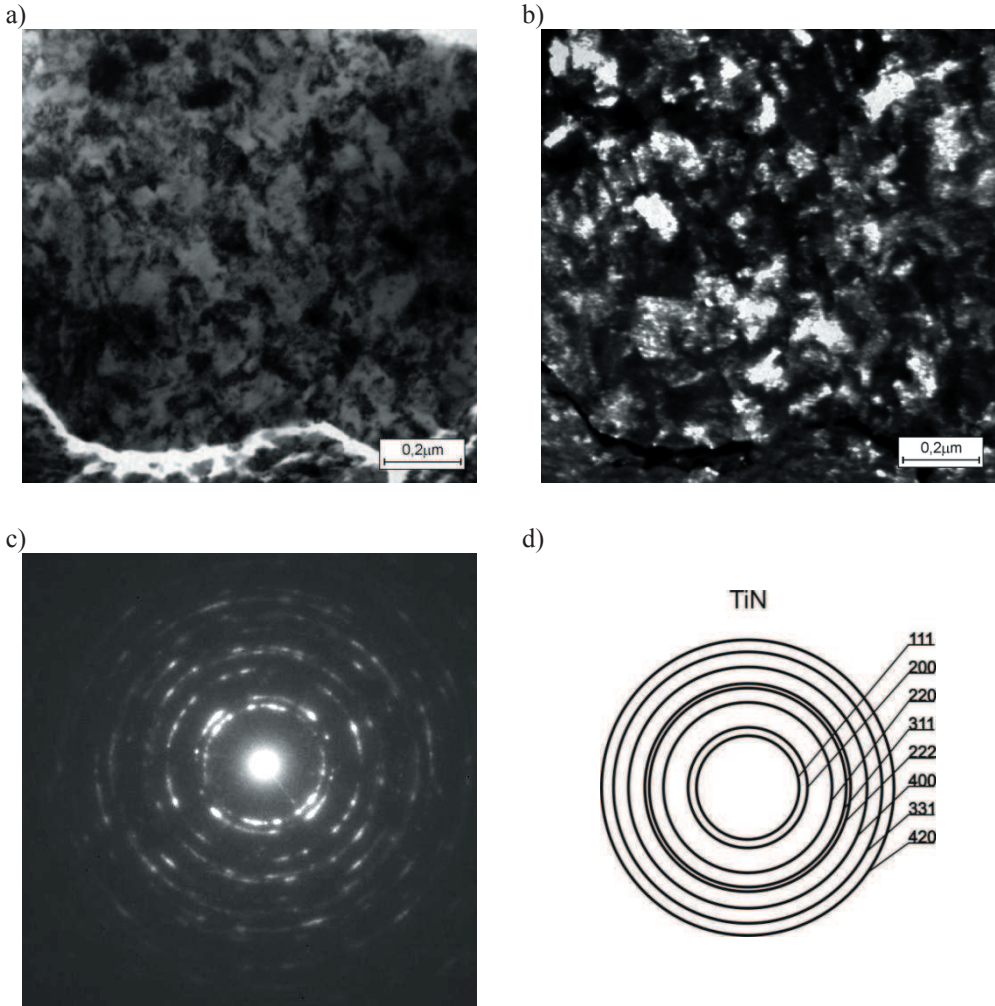
**Rysunek 5.2.27.** Struktura cienkiej folii z powłoki Ti/DLC/DLC nałożonej na podłożę z odlewniczego stopu magnezu MCMgAl6Zn1: a) obraz w polu jasnym, b) obraz w polu ciemnym c) dyfraktogram z obszaru jak na rysunku a) i b), d) rozwiązanie dyfraktogramu z rysunku c)

Jedynym odstępstwem stanowi faza TiN w powłoce Cr/CrN/TiN, której wielkość krystalitów zmierzono na ok. 200 nm (rys. 5.2.28, 5.2.29). W wyniku przeprowadzonych badań rentgenowskiej mikroanalizy jakościowej na mikroskopie transmisyjnym, wykonanych przy pomocy spektrometru energii rozproszonego promieniowania rentgenowskiego EDS, w obszarach analizowanych powłok oraz na granicy międzyfazowej, potwierdzono obecność pierwiastków, tj. tytanu, chromu, krzemu, węgla, azotu, wchodzących w skład badanych powłok (rys. 5.2.28, 5.2.29).



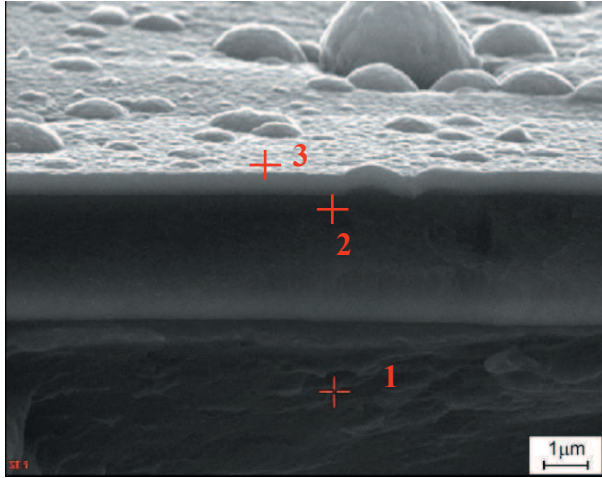
**Rysunek 5.2.28.** Struktura cienkiej folii z powłoki Cr/CrN/TiN nałożonej na podłoże z odlewniczego stopu magnezu MCMgAl9Zn1: a) obraz w polu jasnym, b) wykres natężenia w funkcji energii promieniowania rentgenowskiego z obszaru C widocznego na rysunku a), c) dyfraktogram z rozwiązaniem z obszaru A jak na rysunku a), d) dyfraktogram z rozwiązaniem z obszaru B jak na rysunku a)

W wyniku przeprowadzonej rentgenowskiej mikroanalizy ilościowej i jakościowej wykonanej za pomocą spektrometru energii rozproszonego promieniowania rentgenowskiego EDS potwierdzono obecność głównych dodatków stopowych Mg, Al, Zn, Ti, Cr, C, N, Si wchodzących w skład zarówno badanych odlewniczych stopów magnezu jak i przygotowanych powłok (rys. 5.2.30-5.2.33, tab. 5.2.3), a także uzyskano informacje o masowym i atomowym

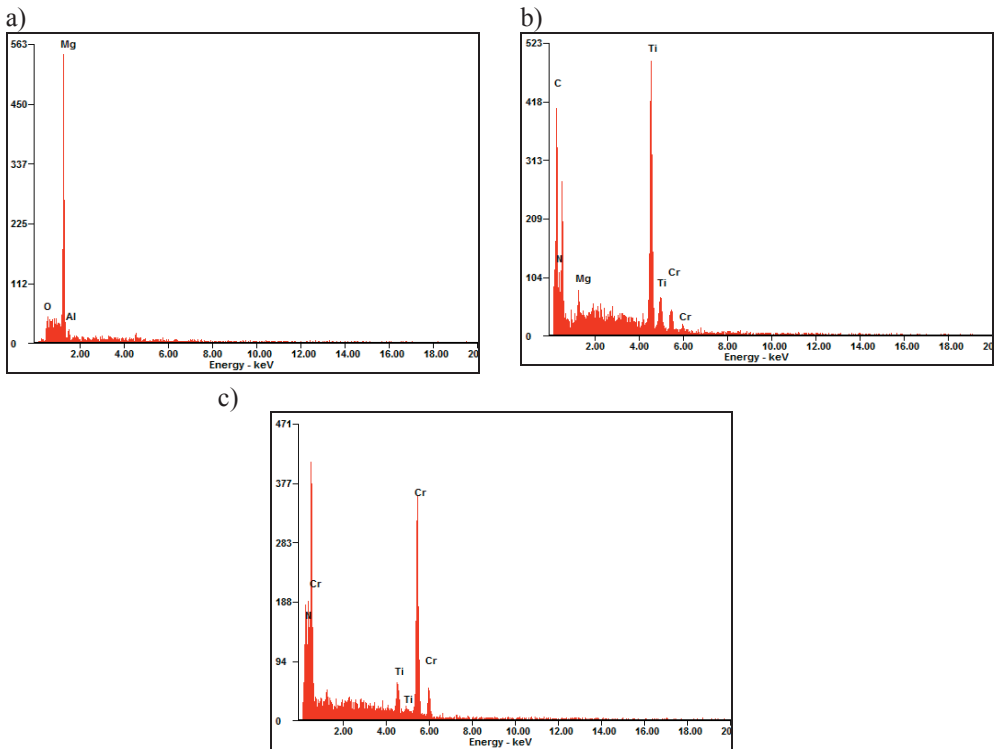


**Rysunek 5.2.29.** Struktura cienkiej folii z powłoki Cr/CrN/TiN nałożonej na podłoże z odlewniczego stopu magnezu MCMgAl9Zn1: a) obraz w polu jasnym, b) obraz w polu ciemnym, c) dyfraktogram z obszaru jak na rysunku a) i b), d) rozwiązanie dyfraktogramu z rysunku c)

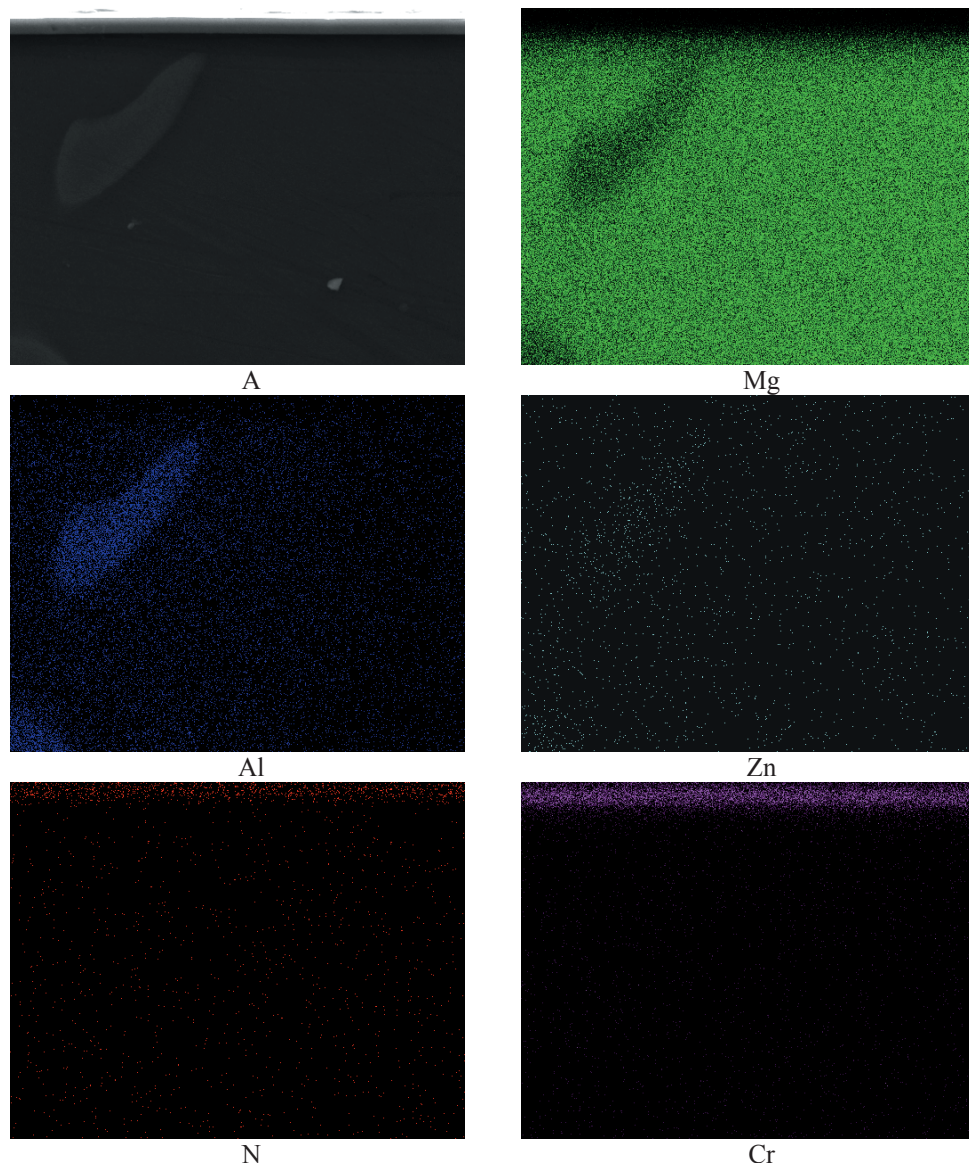
stężeniu poszczególnych pierwiastków w badanych punktowo mikroobszarach osnowy i naniesionych powłok. Z uwagi na fakt, że analiza EDS w przypadku pomiarów stężenia pierwiastków tzw. lekkich, dla których energia  $< 1$  keV (C, N) ze względu na silną absorpcję jest obciążona stosunkowo dużym błędem pomiarowym, opisane wartości należy traktować jedynie jako wartości szacunkowe. Niemniej jednak błąd pomiarowy w przypadku stężenia



*Rysunek 5.2.30. Powierzchnia przelomu powłoki Ti/Ti(C,N)/CrN naniesionej na odlewniczy stop magnezu MCMgAl6Zn1*



*Rysunek 5.2.31. Wykresy natężenia w funkcji energii rozproszonego promieniowania rentgenowskiego z obszaru podłoża ze stopu MCMgAl6Zn1 i powłoki Ti/Ti(C,N)/CrN: a) analiza 1, b) analiza 2, c) analiza 3, z miejsc zaznaczonych na rysunku 5.2.30*

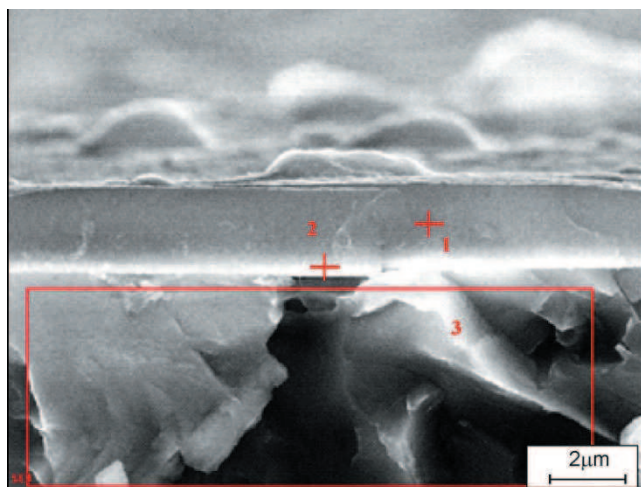


**Rysunek 5.2.32.** Powierzchnia przelomu powłoki Cr/CrN/CrN naniesionej na odlewniczy stop magnezu  $Mg_{16}Al_6Zn_1$ : obraz uzyskany z wykorzystaniem elektronów wtórnych (A) oraz mapy powierzchniowego rozmieszczenia pierwiastków

masowego mieszczącego się w przedziale 5 do 20% wynosi ok. 4%, a powyżej 20% stężenia masowego pierwiastka błąd ten wynosi 2% [17]. Ponieważ wielkość poszczególnych elementów struktury, w przeważającej mierze, jest mniejsza od średnicy analizującej wiązki, uzyskany przy analizie ilościowej skład chemiczny może zostać uśredniony, w wyniku czego



niektóre wartości stężenia pierwiastków mogą być zawyżone. Analiza jakościowa rozkładu powierzchniowego pierwiastków wykonana na przekroju poprzecznym badanych próbek wyraźnie potwierdza jednak zwiększenie stężenia pierwiastków na granicach konstytuowanych powłok (gradientowa/wieloskładnikowa) (rys. 5.2.33, tab. 5.2.3) [17].



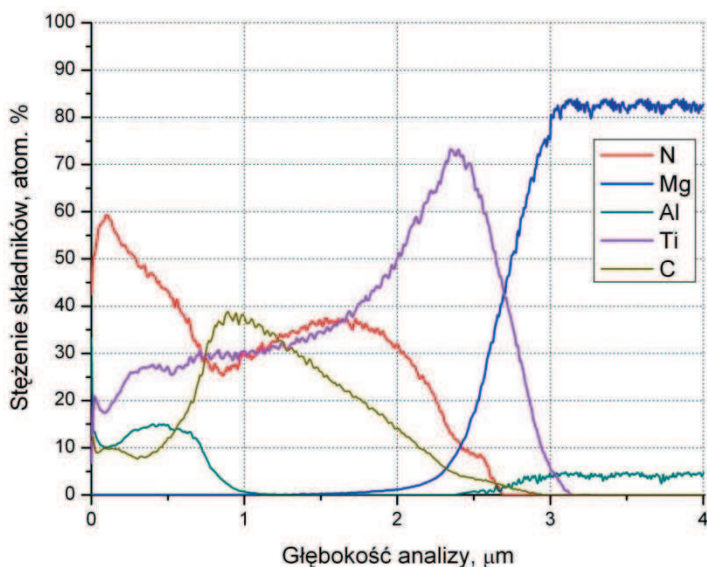
**Rysunek 5.2.33.** Powierzchnia przelomu powłoki Ti/DLC/DLC naniesionej na odlewnicy stop magnezu MCMgAl9Zn1

**Tablica 5.2.3.** Wyniki ilościowej analizy składu chemicznego powłoki Ti/DLC/DLC naniesionej na odlewnicy stop magnezu; miejsca analiz podano na rysunku 5.2.33

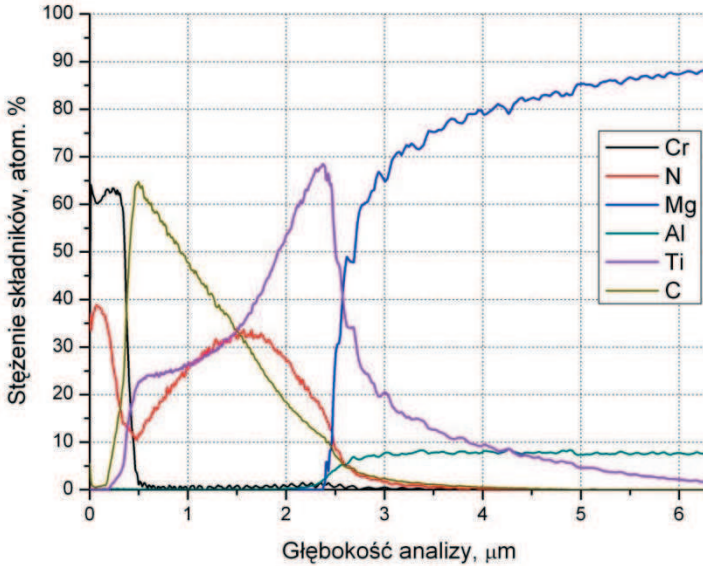
Pierwiastek	Stężenie pierwiastków w stopie, %	
	masowe	atomowe
Analiza 1 (punkt 1)		
C	92,80	95,92
Mg	3,38	1,04
Al	0,52	0,24
Si	3,30	2,8
Analiza 2 (punkt 2)		
C	76,59	89,31
Zn	0,84	0,18
Mg	12,56	7,23
Al	1,55	0,81
Ti	8,46	2,47
Analiza 3 (obszar 3)		
Zn	5,67	2,25
Mg	67,38	71,85
Al	26,95	25,9

Badania składu chemicznego wykonane przy użyciu spektrometru wyładowania jarzeniowego GDOES potwierdzają występowanie w wytwarzanych powłokach pierwiastków chemicznych wchodzących w skład analizowanych warstw (rys. 5.2.34-5.2.37). Charakter zmian w strefie połączenia, tj. zwiększenie się stężenia pierwiastków wchodzących w skład podłoża, przy równoczesnym gwałtownie zmniejszającym się stężeniu pierwiastków tworzących powłoki może świadczyć o istnieniu warstwy przejściowej pomiędzy materiałem podłoża a powłoką, wpływającej na polepszenie przyczepności nanoszonych powłok do podłoża, pomimo iż wyniki te nie mogą być zinterpretowane jednoznacznie w związku z niejednorodnym odparowaniem materiału z powierzchni próbek [17]. Ponadto przy użyciu spektrometru optycznego wyładowania jarzeniowego potwierdzono występowanie strefy o liniowo zmiennym stężeniu pierwiastków wchodzących w skład badanych powłok, co wskazuje na ich gradientowość (rys. 5.2.34-5.2.37) [17].

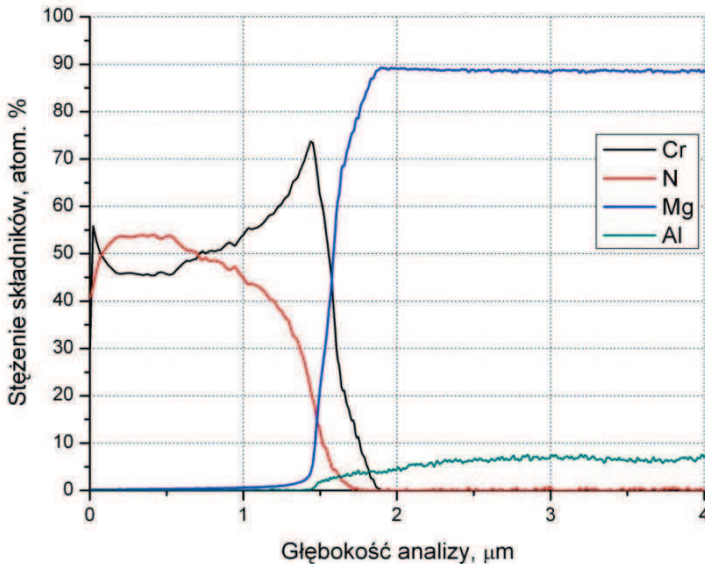
Jakościowa analiza składu fazowego wykonana metodą dyfrakcji rentgenowskiej techniką Bragg-Brentano potwierdziła poprawność wytworzonych powłok TiN, (Ti,Al)N, (Ti,Si)N, Ti(C,N), CrN (rys. 5.2.38-5.2.40). Ze względu na nakładanie się refleksów materiału podłoża i powłoki, relatywnie niewielką grubość poszczególnych powłok do 3,5  $\mu\text{m}$ , jak również identyczność wartości wskaźników Millera ( $hkl$ ) dla powłok typu Ti(C,N) i (Ti,Al)N utrudniona



**Rysunek 5.2.34.** Zmiany stężenia składników powłoki Ti/Ti(C,N)/(Ti,Al)N naniesionej na podłożu z odlewniczego stopu magnezu MCMgAl9Zn1



**Rysunek 5.2.35.** Zmiany stężenia składników powłoki Ti/Ti(C,N)/CrN naniesionej na podłoże z odlewniczego stopu magnezu MCMgAl9Zn1

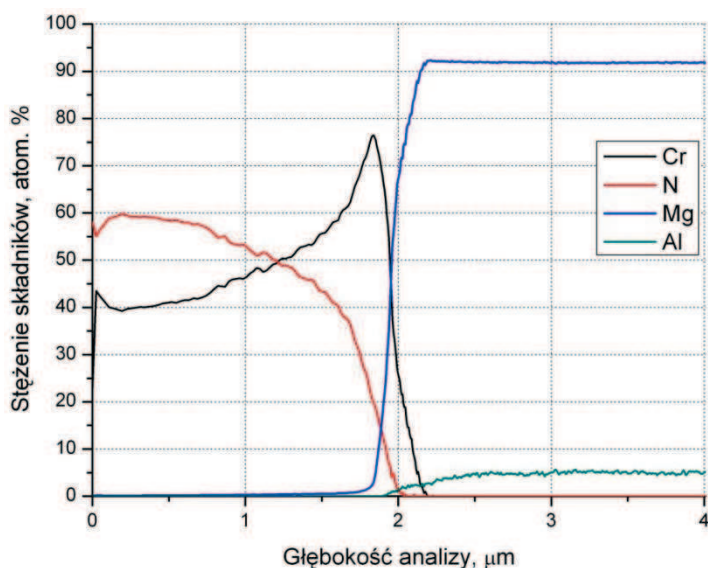


**Rysunek 5.2.36.** Zmiany stężenia składników powłoki Cr/CrN/CrN naniesionej na podłoże z odlewniczego stopu magnezu MCMgAl9Zn1

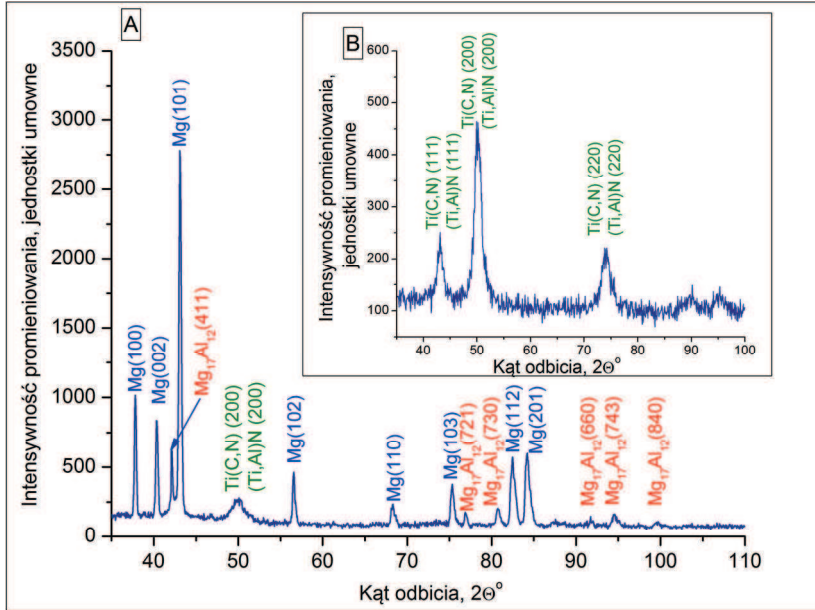
była identyfikacja poszczególnych faz. Stwierdzono także występowanie refleksów pochodzących od faz występujących w podłożu, tj.  $\alpha$ -Mg i  $\gamma$ -Mg<sub>17</sub>Al<sub>12</sub>. Zbyt mały udział objętościowy pozostałych faz występujących w materiale podłoża nie pozwala na ich jednoznaczną

identyfikację na wykonanych dyfraktogramach rentgenowskich. Obecność refleksów od podłoża stwierdzono na wszystkich dyfraktogramach z powłoki, co spowodowane jest grubością uzyskanych powłok, mniejszą od głębokości wnikania promieni rentgenowskich w badany materiał. W celu uzyskania dokładniejszych informacji z warstwy wierzchniej analizowanych powłok w dalszych badaniach zastosowano technikę dyfrakcji pod stałym kątem padania pierwotnej wiązki rentgenowskiej (SKP). Przy różnych kątach padania wiązki pierwotnej zarejestrowano refleksy wyłącznie od cienkich warstw powierzchniowych (rys. 5.2.38-5.2.40) [17].

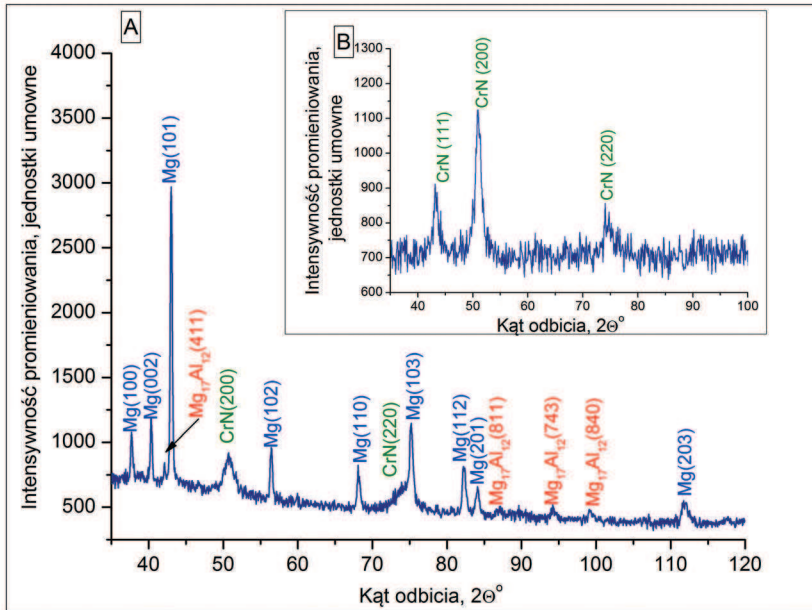
Badania chropowatości  $R_a$  powierzchni odlewniczych stopów magnezu z nałożonymi powłokami potwierdzają brak znaczącego wpływu rodzaju zastosowanego podłoża na wartość parametru chropowatości analizowanych powierzchni, o czym może świadczyć fakt, że różnice w wartościach parametru chropowatości mierzone dla różnych podłoży ze stopów magnezu dla poszczególnych powłok wynoszą najwyżej  $0,05 \mu\text{m}$  (rys. 5.2.41) [17]. Najmniejsze wartości chropowatości powierzchni w zakresie  $0,12$  do  $0,18 \mu\text{m}$  zmierzono dla powłok z gradientową warstwą azotku chromu, co najpewniej spowodowane jest występowaniem na powierzchni powłoki mikrocząstek w kształcie zastygniętych kropeł. Ogólny zakres chropowatości powierzchni pokrywanych materiałów mieści się w przedziale  $0,12$  do  $0,32 \mu\text{m}$  (rys. 5.2.41).



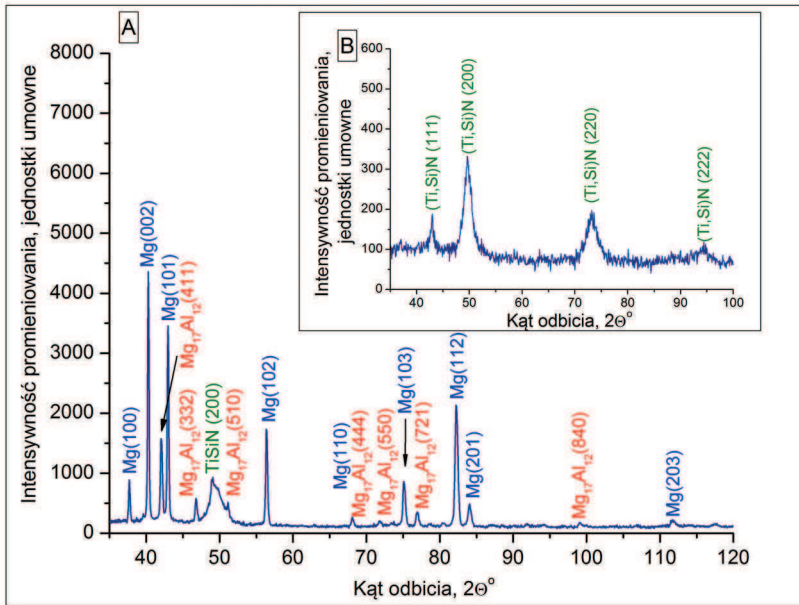
**Rysunek 5.2.37.** Zmiany stężenia składników powłoki Cr/CrN/CrN naniesionej na podłożę z odlewniczego stopu magnezu MCMgAl6Zn1



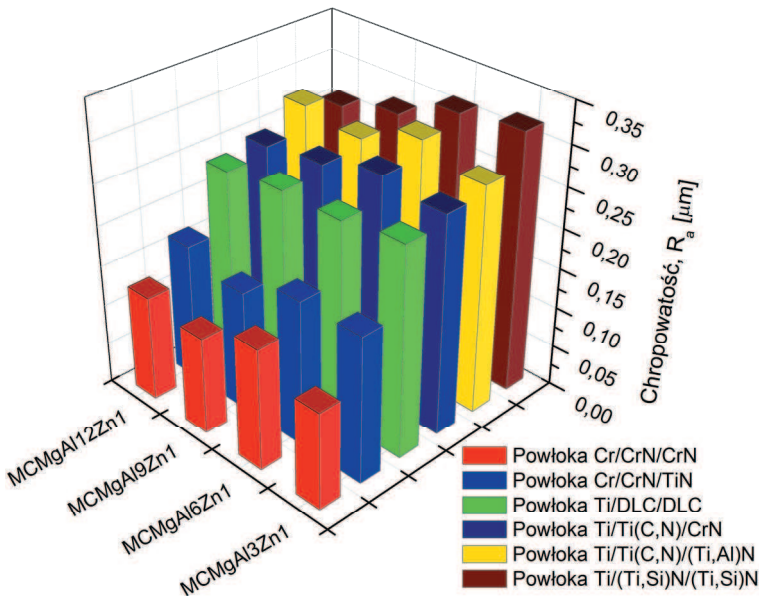
**Rysunek 5.2.38.** (A) Dyfraktogram rentgenowski powłoki Ti/Ti(C,N)/(Ti,Al)N naniesionej na odlewniczy stop magnezu MCMgAl9Zn1, uzyskany metodą Bragg-Brentano oraz (B) dyfraktogram rentgenowski powłoki wykonany w geometrii stałego kąta padania  $\alpha=4^\circ$



**Rysunek 5.2.39.** (A) Dyfraktogram rentgenowski powłoki Cr/CrN/CrN naniesionej na odlewniczy stop magnezu MCMgAl6Zn1, uzyskany metodą Bragg-Brentano oraz (B) dyfraktogram rentgenowski powłoki wykonany w geometrii stałego kąta padania  $\alpha=4^\circ$



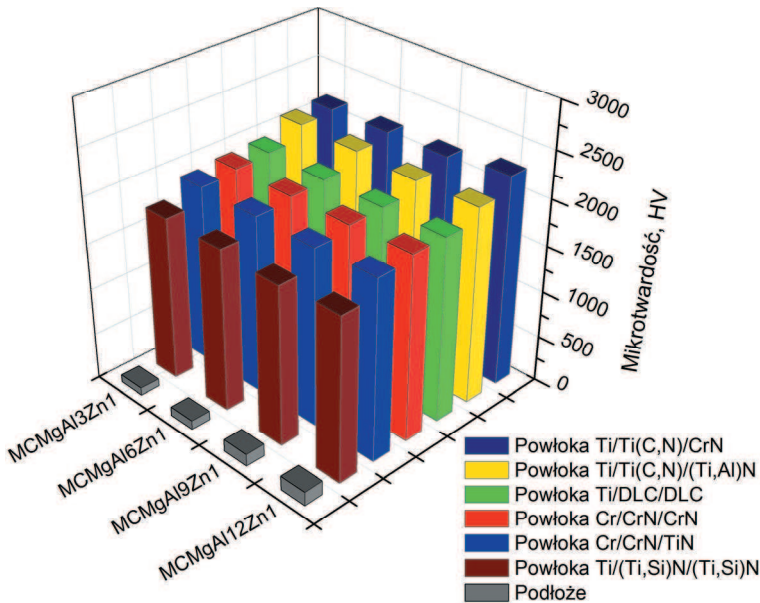
**Rysunek 5.2.40.** (A) Dyfraktogram rentgenowski powłoki Ti/(Ti,Si)N/(Ti,Si)N naniesionej na odlewniczy stop magnezu MCMgAl12Zn1 uzyskany metodą Bragg-Brentano oraz (B) dyfraktogram rentgenowski powłoki wykonany w geometrii stałego kąta padania  $\alpha=4^\circ$



**Rysunek 5.2.41.** Zestawienie wartości parametrów chropowatości  $R_a$  powierzchni badanych powłok naniesionych na odlewnicze stopy magnezu MCMgAl3Zn1, MCMgAl6Zn1, MCMgAl9Zn1, MCMgAl12Zn1

Na podstawie badań mikrotwardości powierzchni analizowanych odlewniczych stopów magnezu, pokrytych i niepokrytych badanymi powłokami, stwierdzono wyraźny wzrost twardości po wykonanej obróbce powierzchniowej osadzania z fazy gazowej. Zmierzona mikrotwardość dla odlewniczych stopów magnezu MCMgAl3Zn1, MCMgAl6Zn1, MCMgAl9Zn1, MCMgAl12Zn1 nie pokrywanych badanymi powłokami, wynosiła odpowiednio 82, 98, 133 i 153 HV. Wszystkie analizowane przypadki konstytuowanych powłok należy rozpatrywać osobno, niemniej jednak można wyodrębnić na podstawie przeprowadzonych prób twardości dwie grupy, powłoki charakteryzujące się mikrotwardością do 2000 HV, typu CrCrN/CrN, Cr/CrN/TiN i Ti/(Ti,Si)N/(Ti,Si)N, Ti/DLC/DLC oraz grupę powłok Ti/Ti(C,N)/CrN, Ti/Ti(C,N)/(Ti,Al)N cechujących się wartościami zmierzonej twardości powyżej 2000 HV, co również w dużym stopniu koreluje z odpornością tych powłok na ścieranie (rys. 5.2.42) [17].

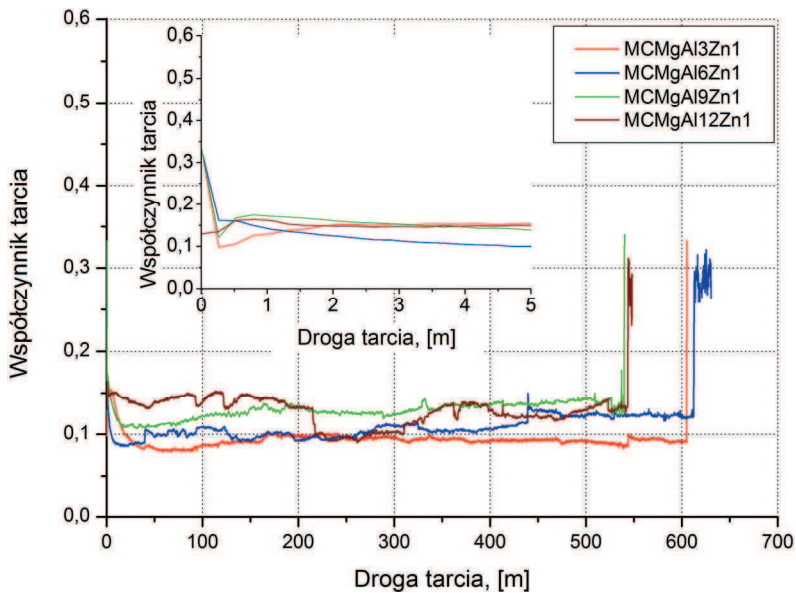
Identyfikację odporności na ścieranie badanych hybrydowych powłok wytworzonych na podłożu z odlewniczych stopów magnezu wykonano na podstawie próby odporności na ścieranie (*ball-on-disk*) w warunkach tarcia suchego w konfiguracji poziomej osi obrotu tarczy przy wykorzystaniu kulki z węgla wolframu jako przeciwpróbki. Wykonane próby pozwoliły w precyzyjny sposób zbadać odporność na zużycie ściernie i współczynnik tarcia dla dowolnie



**Rysunek 5.2.42.** Zestawienie mikrotwardości badanych powłok naniesionych na odlewnicze stopy magnezu

skojarzonego zestawu (powłoka-przeciwpróbka), w zależności od prędkości przesuwu, nacisków powierzchniowych, warunków atmosferycznych i innych czynników (rys. 5.2.44-5.2.46) [17]. W trakcie badania odporności trybologicznej wytworzonych powłok rejestrowano wykresy zależności współczynnika tarcia i/lub przemieszczenia przeciwpróbki w osi pionowej w zależności od liczby obrotów tarczy lub przebytej drogi tarcia przez przeciwpróbkę do momentu przetarcia badanej powłoki. Dla wszystkich zarejestrowanych krzywych współczynnika tarcia w zależności od liczby obrotów lub drogi tarcia wyznaczono podobną charakterystykę, którą można podzielić na dwie części (rys. 5.2.43) [17]. W pierwszej części stwierdzono gwałtowny wzrost współczynnika tarcia wraz ze wzrostem drogi tarcia. Przyjęto, iż jest to stan nieustalony procesu tarcia. Druga część wykresu ma charakter zbliżony do stanu ustalonego. Gwałtowne zmiany współczynnika tarcia rejestrowane w trakcie badania spowodowane są przez wykruszenia z próbki i przeciwpróbki.

Uzyskane wartości drogi tarcia do momentu przetarcia badanej powłoki mieściły się w szerokim zakresie 6 do 630 m (rys. 5.2.44) [17]. Porównując otrzymane wyniki współczynnika tarcia oraz drogę tarcia stwierdzono, że najlepszą odpornością na ścieranie charakteryzują

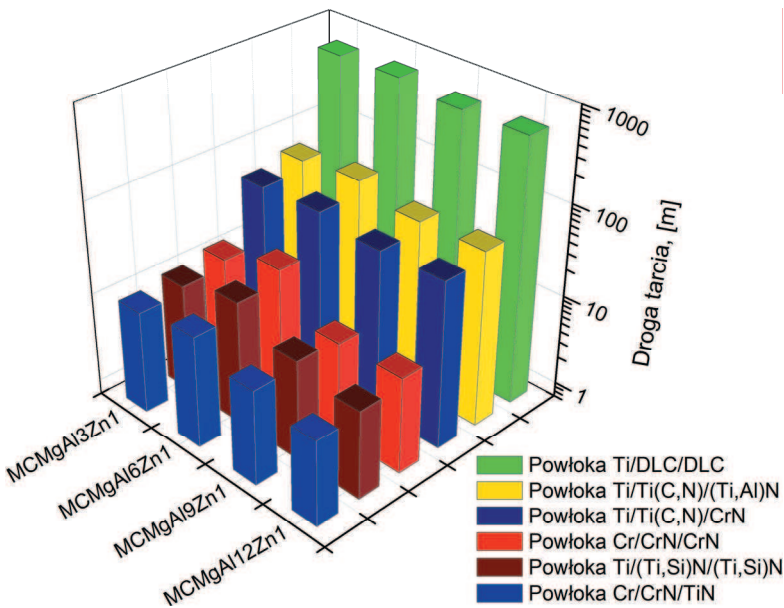


**Rysunek 5.2.43.** Zależność współczynnika tarcia powłoki od drogi tarcia przeciwpróbki uzyskana na podstawie badania odporności na ścieranie metodą ball-on-disk dla powłok Ti/DLC/DLC osadzonych na podłożu z odlewniczych stopów magnezu

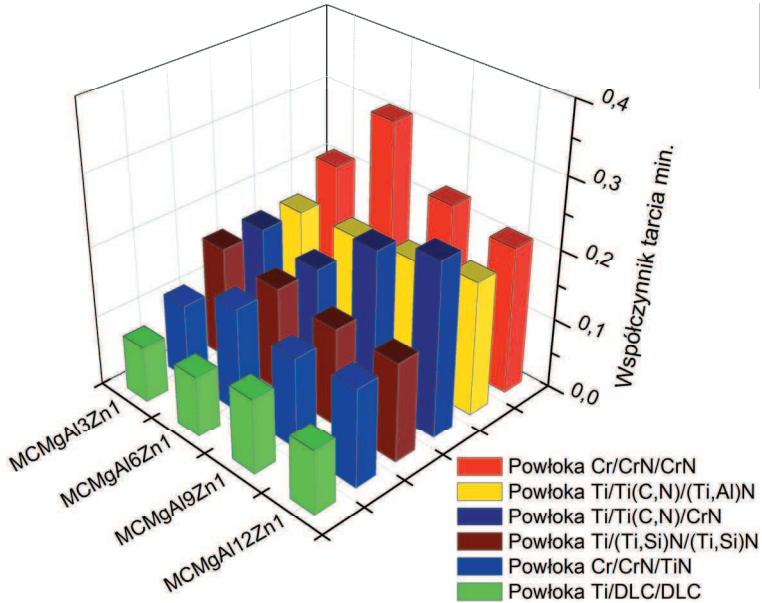


się materiały pokryte powłokami węglowymi DLC. Zgodnie z zastosowanym obciążeniem 5 N, średni współczynniki tarcia powłok DLC uzyskany przy prędkości ślizgowej 0,05 m/s kształtował się w przedziale 0,08-0,15  $\mu\text{m}$ , odpowiednio niższym o rząd wielkości w porównaniu do współczynnika tarcia pozostałych badanych powłok. Taki stan jest charakterystyczny dla powłok typu DLC złożonych z grafitu, który w procesie ścierania działa podobnie jak smar, osadzając się na przeciwpróbcie. Ponadto wysoka prędkość przesuwu i związana z tym akumulacja ciepła powoduje łatwiejsze tworzenie się warstwy samosmarującej, co dodatkowo skutkuje niższym współczynnikiem tarcia [17, 211]. Wartości drogi tarcia do momentu przetarcia powłok DLC kształtowały się na poziomie przewyższającym nawet 70-krotnie wartości tej drogi tarcia np. dla powłoki Cr/CrN/CrN (rys. 5.2.44).

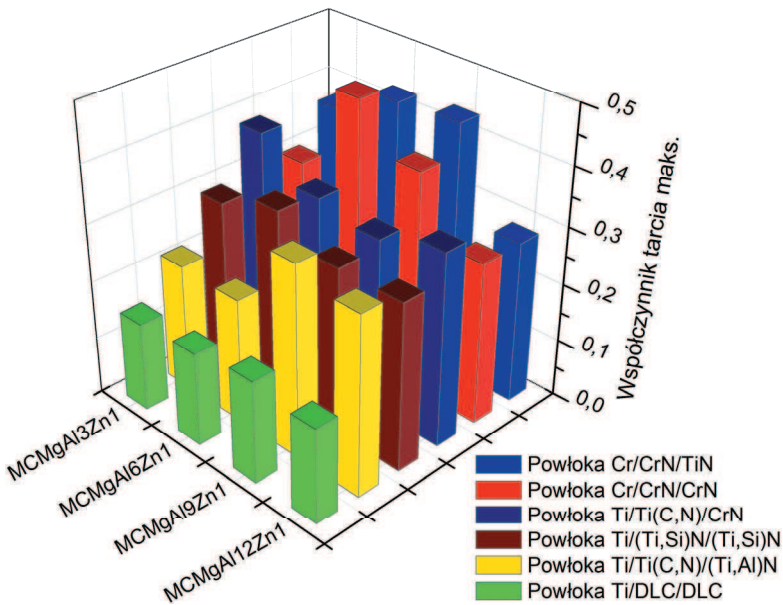
Najmniejszą siłę, przy której następuje uszkodzenie powłoki, zwaną obciążeniem krytycznym  $L_C$  będącą miarą przyczepności powłoki do podłoża ustalono metodą zarysowania (*scratch-test*). Współczynnik  $L_{C1}$  i  $L_{C2}$  określono na podstawie zmienności wartości emisji akustycznej zarejestrowanej w czasie pomiaru, powstającej na styku węgelnik-badana próbka oraz na podstawie pomiaru siły tarcia diamentowego węgelnika i obserwacji metalograficznych na mikroskopie świetlnym sprzężonym z urządzeniem pomiarowym (rys. 5.2.47-5.2.49).



**Rysunek 5.2.44.** Zestawienie drogi tarcia do momentu przetarcia powłoki w próbie odporności na ścieranie (*ball-on-disk*) badanych powłok naniesionych na odlewnicze stopy magnezu

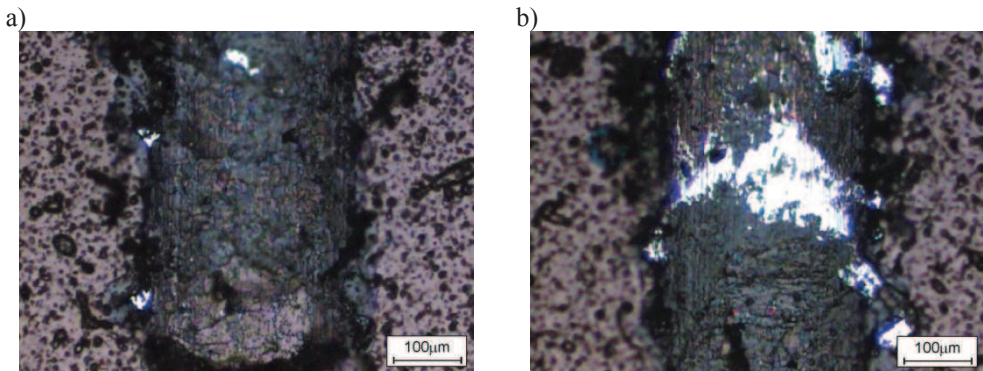


**Rysunek 5.2.45.** Zestawienie minimalnego współczynnika tarcia w próbie odporności na ścieranie (ball-on-disk) badanych powłok naniesionych na odlewnicze stopy magnezu

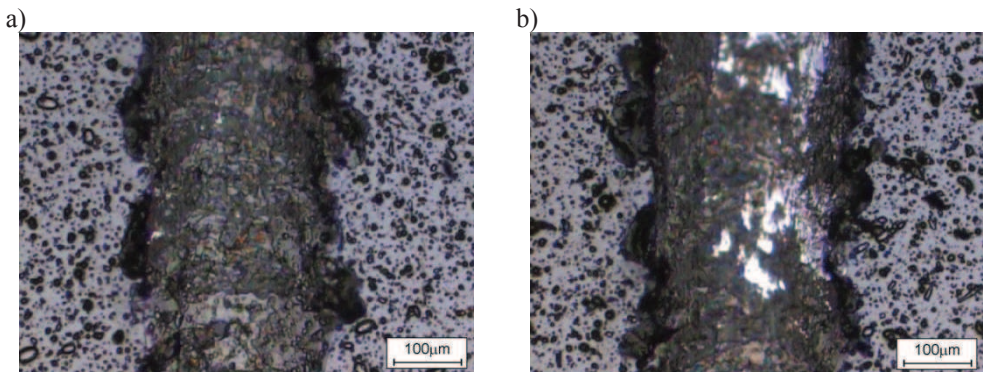


**Rysunek 5.2.46.** Zestawienie maksymalnego współczynnika tarcia w próbie odporności na ścieranie (ball-on-disk) badanych powłok naniesionych na odlewnicze stopy magnezu

Obciążenie krytyczne  $L_{C1}$  rejestrowane jest na wykresie zależności siły tarcia i emisji akustycznej od obciążenia, jako pierwszy, niewielki skok sygnału emisji akustycznej. Natomiast obciążenie krytyczne  $L_{C2}$  odnosi się do punktu w którym następuje delaminacja powłoki, pojawiają się pęknięcia, wykruszenia, rozwarstwienia na zewnątrz i wewnątrz drogi zarysowania wraz z odkryciem materiału podłoża oraz wzrasta sygnał dźwiękowy. Wszystkie otrzymane wyniki zgrupowano i przedstawiono na rysunkach 5.2.50, 5.2.51. Najwyższe wartości krytycznego obciążenia  $L_{C1}$  i  $L_{C2}$  wynoszą odpowiednio 7 i 19 N, a tym samym najlepszą przyczepność powłoki do podłoża uzyskano dla powłoki Ti/DLC/DLC wytworzonej na podłożu MCMgAl9Zn1 [17]. Pozostałe zmierzone wartości obciążenia krytycznego świadczące o przyczepności powłoki do podłoża nie przekraczają 14 N (rys. 5.2.50, 5.2.51).



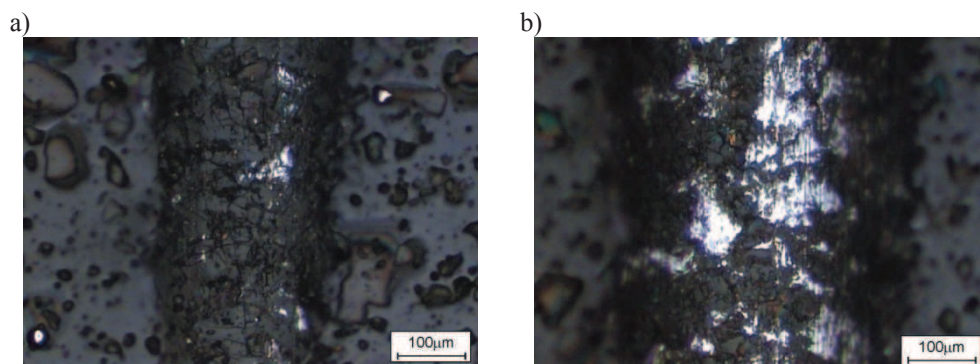
**Rysunek 5.2.47.** Ślad zarysowania powierzchni powłoki Ti/Ti(C,N)/(Ti,Al)N osadzonej na podłożu z odlewniczego stopu magnezu MCMgAl6Zn1 węgelnikiem diamentowym w metodzie scratch test przy obciążeniu krytycznym: a)  $L_{C1}$ , b)  $L_{C2}$



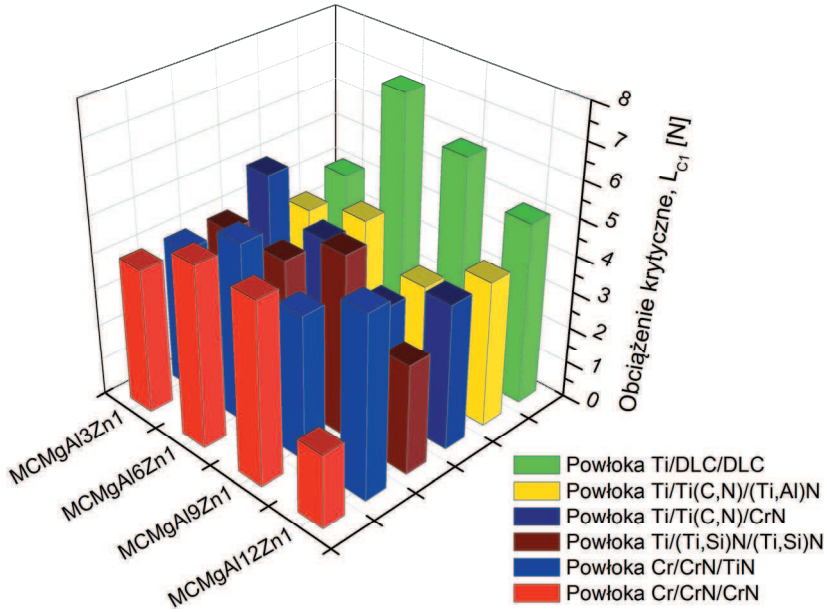
**Rysunek 5.2.48.** Ślad zarysowania powierzchni powłoki Ti/Ti(C,N)/CrN osadzonej na podłożu z odlewniczego stopu magnezu MCMgAl6Zn1 węgelnikiem diamentowym w metodzie scratch test przy obciążeniu krytycznym: a)  $L_{C1}$ , b)  $L_{C2}$

Oporność na korozję wżerową wytworzonych powłok na odlewniczych stopach magnezu oceniano na podstawie rejestracji krzywych polaryzacji anodowej metodą potencjodynamiczną w 1 M wodnym roztworze NaCl. Badania rozpoczynano od potencjału  $E_{pocz} = E_{OCP} - 100$  mV. Zmiana potencjału następowała w kierunku anodowym z szybkością 1 mV/s. Po osiągnięciu maksymalnej wartości gęstości prądu anodowego  $100 \text{ mA/cm}^2$ , próbkę przetrzymywano spolaryzowaną uzyskanym potencjałem przez 1 minutę, a następnie zmieniano kierunek polaryzacji. Metoda ta stanowi jeden z podstawowych sposobów określania odporności korozyjnej konstrukcyjnych materiałów inżynierskich. Na podstawie zarejestrowanych krzywych polaryzacji anodowej wyznaczono charakterystyczne wielkości opisujące odporność na korozję wżerową, tj.: potencjał korozyjny  $E_{kor}$  (mV), opór polaryzacyjny  $R_p$  ( $\Omega\text{cm}^2$ ), gęstość prądu korozyjnego  $i_{kor}$  ( $\mu\text{A/cm}^2$ ) (rys. 5.2.52-5.2.55) [17].

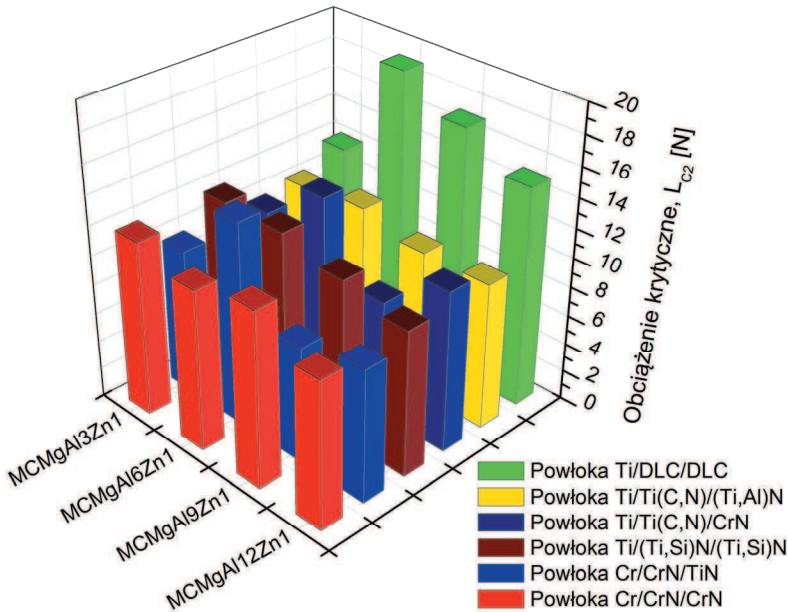
W toku przeprowadzonych badań potencjodynamicznych, analizując przebieg krzywych polaryzacyjnych dla poszczególnych stopów magnezu z nałożonymi warstwami, stwierdzono że nie zachodzi zjawisko repasywacji w zakresie pasywnym i ulegają one korozji wżerowej w badanym środowisku. Na podstawie zarejestrowanych wyników badań korozji elektrochemicznej dla odlewniczych stopów magnezu MCMgAl3Zn1, MCMgAl6Zn1, MCMgAl9Zn1, MCMgAl12Zn1 pokrytych analizowanymi powłokami typu Cr/CrN/CrN, Cr/CrN/TiN, Ti/Ti(C,N)/CrN, Ti/Ti(C,N)/(Ti,Al)N, Ti/(Ti,Si)N/(Ti,Si)N oraz Ti/DLC/DLC stwierdzono, że najlepszymi własnościami elektrochemicznymi w trakcie badań korozyjnych w środowisku 1 M roztworu NaCl charakteryzowały się powłoki typu Ti/DLC/DLC oraz Cr/CrN/CrN, dla których zarejestrowano najniższe wartości gęstości prądu korozyjnego (rys. 5.2.56-5.2.58) [17].



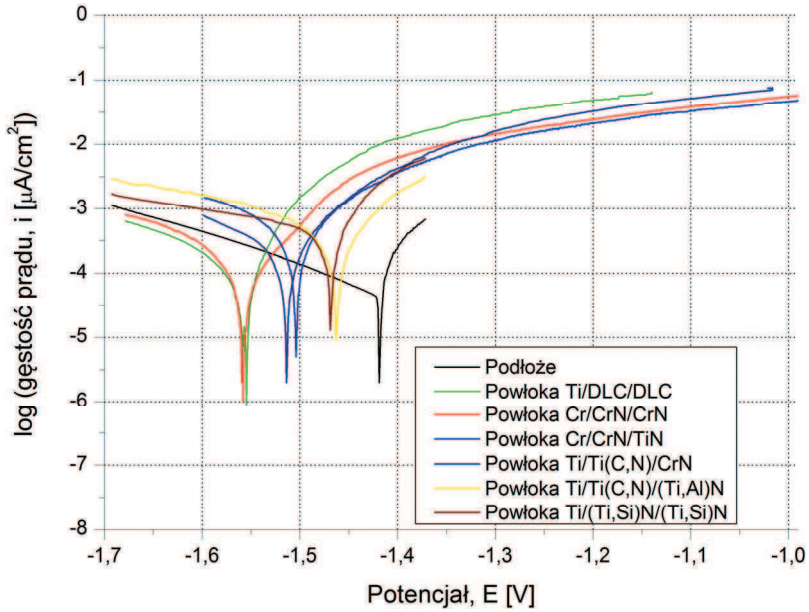
**Rysunek 5.2.49.** Ślad zarysowania powierzchni powłoki Ti/DLC/DLC osadzonej na podłożu z odlewniczego stopu magnezu MCMgAl6Zn1 węglńnikiem diamentowym w metodzie scratch test przy obciążeniu krytycznym: a)  $L_{C1}$ , b)  $L_{C2}$



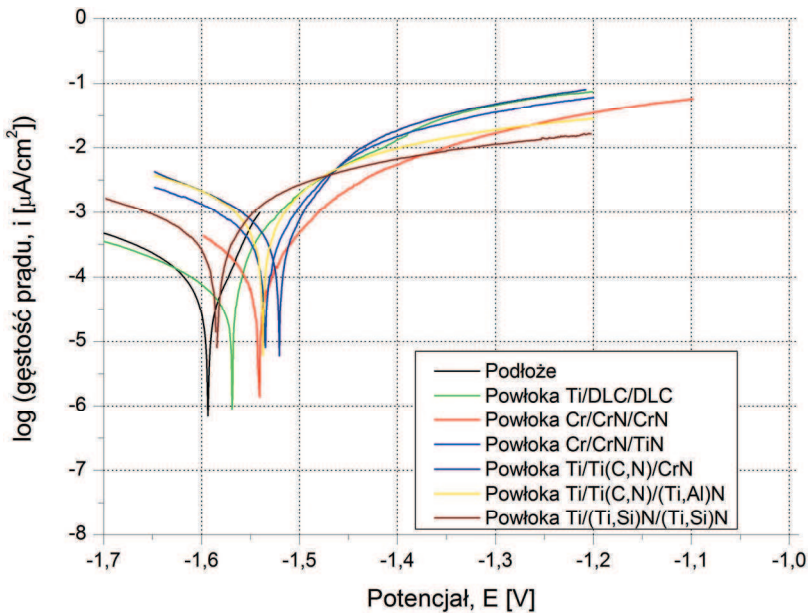
*Rysunek 5.2.50. Zestawienie obciążenia krytycznego  $L_{C1}$  badanych powłok naniesionych na odlewnicze stopy magnezu*



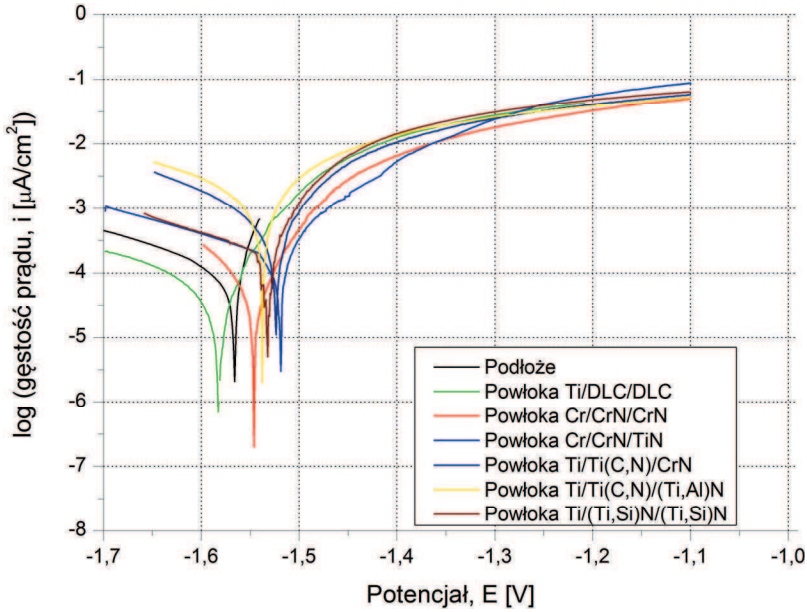
*Rysunek 5.2.51. Zestawienie obciążenia krytycznego  $L_{C2}$  badanych powłok naniesionych na odlewnicze stopy magnezu*



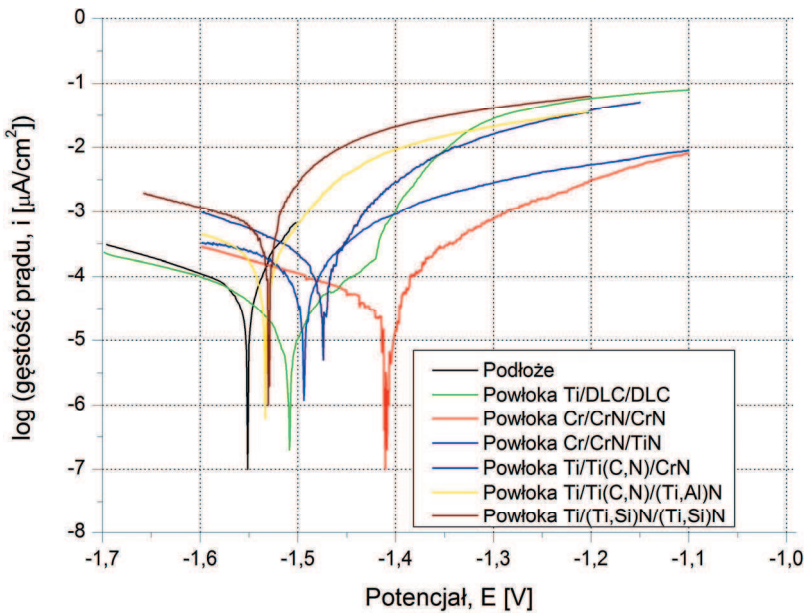
*Rysunek 5.2.52. Wykres polaryzacji anodowej badanych powłok naniesionych na odlewniczy stop magnezu MCMgAl3Zn1*



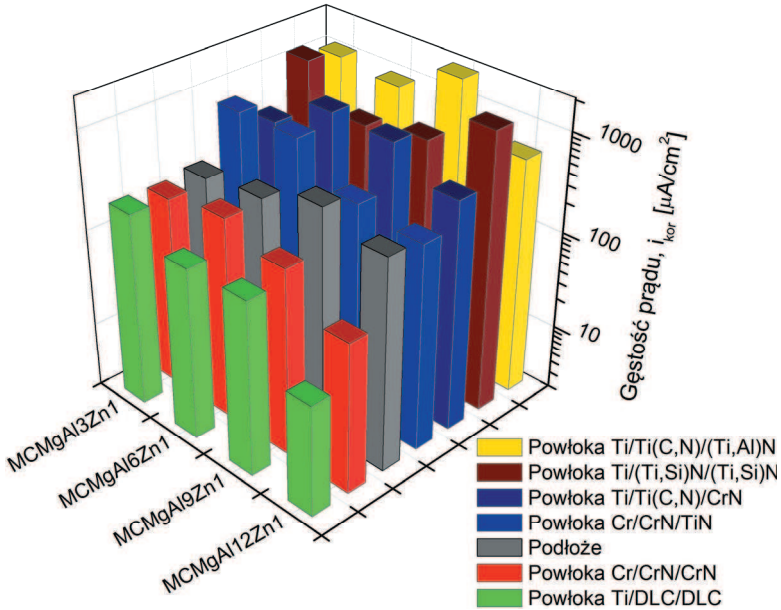
*Rysunek 5.2.53. Wykres polaryzacji anodowej badanych powłok naniesionych na odlewniczy stop magnezu MCMgAl6Zn1*



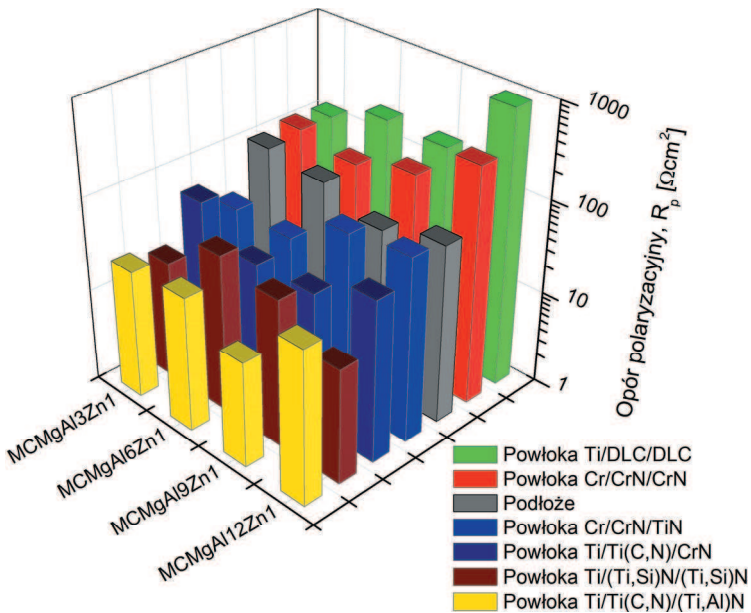
*Rysunek 5.2.54. Wykres polaryzacji anodowej badanych powłok naniesionych na odlewniczy stop magnezu MCMgAl9Zn1*



*Rysunek 5.2.55. Wykres polaryzacji anodowej badanych powłok naniesionych na odlewniczy stop magnezu MCMgAl12Zn1*

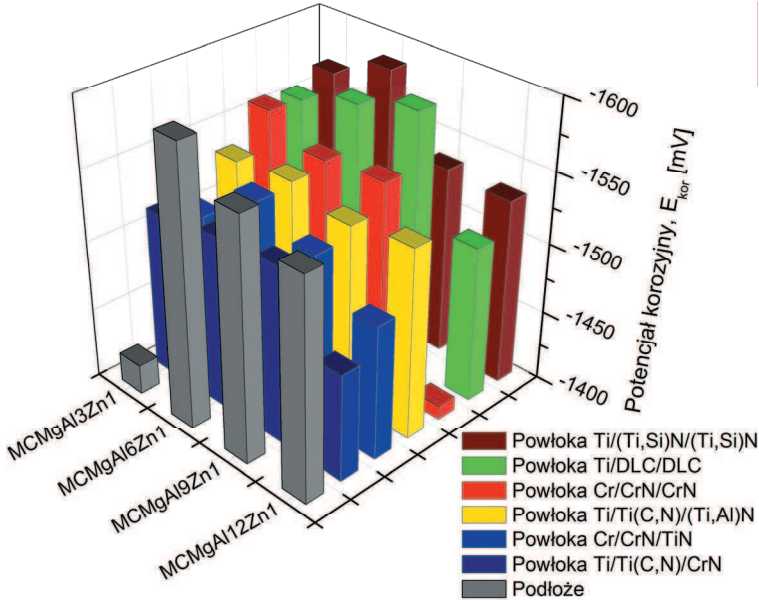


*Rysunek 5.2.56. Zmiana gęstości prądu korozyjnego badanych powłok naniesionych na odlewnicze stopy magnezu*

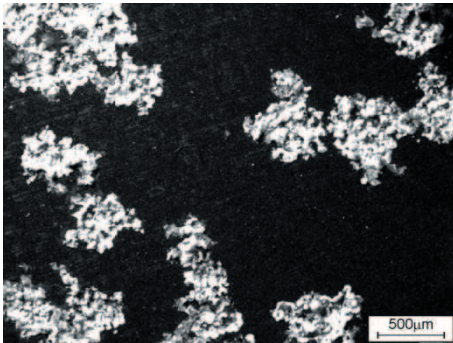


*Rysunek 5.2.57. Zmiana oporu polaryzacyjnego badanych powłok naniesionych na odlewnicze stopy magnezu*

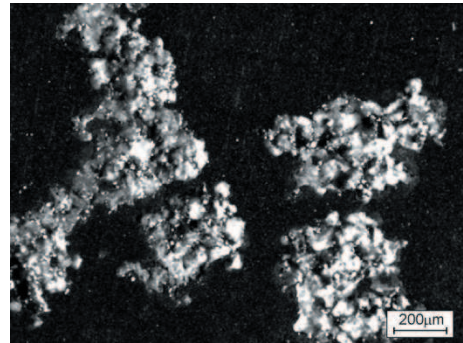




**Rysunek 5.2.58.** Zmiana potencjału korozyjnego badanych powłok naniesionych na odlewnicze stopy magnezu



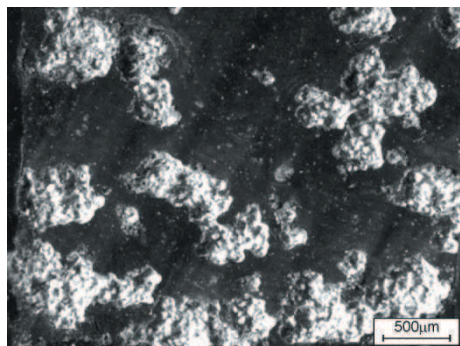
**Rysunek 5.2.59.** Struktura powierzchni powłoki Cr/CrN/CrN naniesionej na odlewniczy stop magnezu MCMgAl9Zn1 po teście korozyjnym pow. 15x



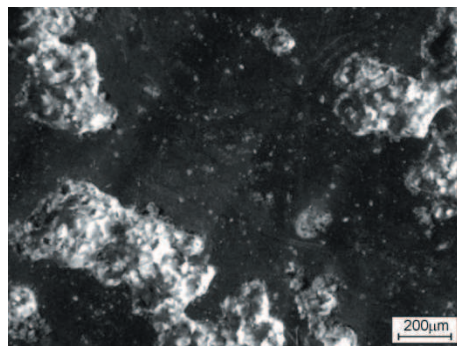
**Rysunek 5.2.60.** Struktura powierzchni powłoki Cr/CrN/CrN naniesionej na odlewniczy stop magnezu MCMgAl9Zn1 po teście korozyjnym pow. 30x

Identyfikację uszkodzeń powłok powstałych w wyniku badań korozyjnych dokonano na podstawie obserwacji w konfokalnym mikroskopie skaningowym firmy Zeiss LSM 5 Exciter oraz w mikroskopie świetlnym stereoskopowym firmy Zeiss SteREO Discovery V12. Korozja wżerowa definiowana jest z reguły jako rodzaj korozji lokalnej, ponieważ powstające ubytki

często są niewidoczne na etapie powstawania, a mierzony ubytek masy w porównaniu z korozją ogólną jest niewielki, jednakże w dłuższym okresie czasu prowadzi również do perforacji powierzchni, a tym samym do zniszczenia elementu. Zarodkowanie i rozwój wżerów zachodzą w najsłabszych miejscach warstwy (w miejscach potencjalnych ognisk korozyjnych) pasywnej tworzącej się na powierzchni materiałów metalowych, tj. w miejscach uszkodzeń mechanicznych, w pobliżu wydzielań, porów, zastygniętych kropeł materiału osadzanego (CAD, PVD), zagłębień pozostających po wypadniętych kroplach, na granicach ziarn. Na podstawie badań metalograficznych zidentyfikowano w strukturze badanych powłok i podłoża z odlewniczych stopów magnezu po teście korozyjnym wżery otwarte, charakterystyczne dla trudno pasywujących się materiałów o różnych kształtach – od półkulistych do walcowych, zależnie od rodzaju zastosowanej powłoki, podłoża, środowiska korozyjnego oraz warunków polaryzacji, w najmniejszej liczbie widoczne dla przypadku powłok Cr/CrN/CrN i Ti/DLC/DLC (rys. 5.2.59-5.2.62) [17]. Z uwagi na fakt, że powierzchnia wżeru jest anodą (otoczenie wżeru jest katodą) na dnie wżerów można zidentyfikować produkty korozji powstające w następstwie rozpuszczania się badanego materiału.



**Rysunek 5.2.61.** *Struktura powierzchni powłoki Ti/DLC/DLC naniesionej na odlewniczy stop magnezu MCMgAl6Zn1 po teście korozyjnym*



**Rysunek 5.2.62.** *Struktura powierzchni powłoki Ti/DLC/DLC naniesionej na odlewniczy stop magnezu MCMgAl6Zn1 po teście korozyjnym*