

6. Wyniki badań mechanizmów strukturalnych decydujących o kształtowaniu struktury warstwy wierzchniej stopów Mg-Al-Zn obrabianych powierzchniowo

6.1. Wpływ laserowej obróbki powierzchniowej na strukturę warstw wierzchnich stopów Mg-Al-Zn

Na podstawie wykonanych badań metalograficznych przetopień uzyskanych w trakcie wtapiania laserowego cząstek ceramicznych w powierzchnię stopów Mg-Al-Zn potwierdzono wyraźny wpływ warunków procesu wtapiania, a w szczególności mocy wiązki laserowej z zakresu 1,2-2,0 kW, gęstości mocy promieniowania laserowego oraz zastosowanych cząstek użytych proszków o zróżnicowanej ziarnistości, przewodności cieplnej oraz podatności na absorpcję promieniowania laserowego na kształt lica, topografię powierzchni oraz strukturę uzyskanego kompozytu [3, 4, 22-34, 37, 43, 44]. Po wtapianiu proszków TiC oraz WC, powierzchnia lica charakteryzuje się dużą regularnością bez widocznych pęknięć i wypływek na boki ściegu (rys. 39). W przypadku zastosowania węgla VC powierzchnia przetopienia cechuje się płaskim kształtem, jednak z widocznymi nieciągłościami warstwy wierzchniej (rys. 40). Dla zastosowanych cząstek SiC badania metalograficzne potwierdziły, że otrzymana wskutek przetopienia warstwa kompozytowa odznacza się wyraźną wypukłością widoczną ponad powierzchnią materiału podłoża (rys. 41). W przypadku wtapiania cząstek proszku Al_2O_3 można zidentyfikować niewielkie zagłębienia w obszarze środka lica ściegu dla użytej mocy lasera 1,6 i 2,0 kW (rys. 42). Występujące sporadycznie nierówności i wgłębienia zidentyfikowane w obszarze warstwy wierzchniej analizowanych stopów z laserowo wtopionymi cząstkami powstają w następstwie intensywnego nagrzewania obrabianych powierzchni oraz ruchów konwekcyjnych i grawitacyjnych ciekłego jeziora przetopienia.

W zależności od rodzaju podłoża, mocy lasera, szybkości wtapiania, a także zastosowanego proszku, powierzchnia jest nierównomiernie nagrzana, co ma bezpośredni wpływ na ukształtowanie się roztopionego materiału. Część materiału stopu i wprowadzanych cząstek ulega rozpadowi i odparowaniu pod wpływem wysokiej temperatury panującej podczas obróbki laserowej, stąd charakterystyczne wgłębienia w środkowej części przetopienia uzyskanych warstw.



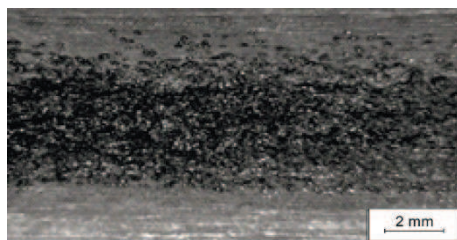
Rysunek 39. Widok lica przetopienia warstwy wierzchniej odlewniczego stopu magnezu MCMgAl9Zn1 proszku WC; moc lasera 2,0 kW, szybkość wtapiania 0,5 m/min



Rysunek 40. Widok lica przetopienia warstwy wierzchniej odlewniczego stopu magnezu MCMgAl3Zn1 proszku VC; moc lasera 1,6 kW, szybkość wtapiania 0,75 m/min

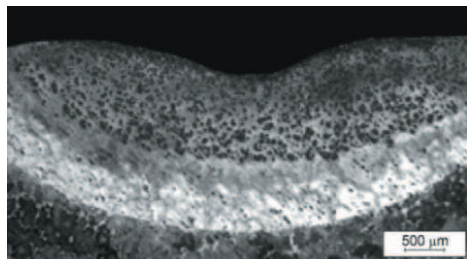


Rysunek 41. Widok lica przetopienia warstwy wierzchniej odlewniczego stopu MCMgAl9Zn1 po wtapianiu proszku SiC, moc lasera 2,2 kW, szybkość wtapiania 0,5 m/min

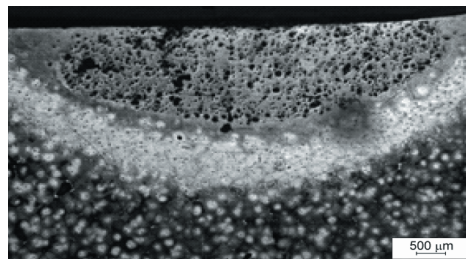


Rysunek 42. Widok lica przetopienia warstwy wierzchniej odlewniczego stopu MCMgAl6Zn1 po wtapianiu proszku Al_2O_3 , moc lasera 1,6 kW, szybkość wtapiania 0,50 m/min

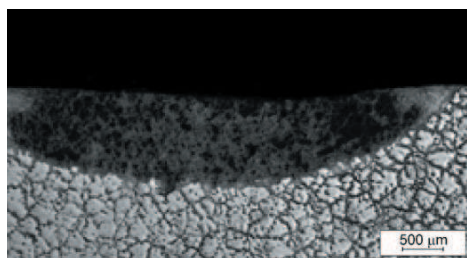
Na podstawie badań metalograficznych wykonanych na mikroskopie świetlnym stwierdzono obecność w przetapianej warstwie wierzchniej badanych odlewniczych stopów magnezu kilku stref, których grubość i występowanie są zależne od warunków obróbki laserowej oraz rodzaju zastosowanego proszku i podłoża (rys. 43-48). Poczynając od góry warstwy wierzchniej występuje strefa bogata w nierozpuszczone cząstki zlokalizowane na powierzchni stopów magnezu, kolejną strefę stanowi obszar przetopienia (SP), którego grubość i kształt ściśle zależą od użytej mocy lasera oraz strefa wpływu ciepła (SWC). Strefy te w zależności od użytej mocy lasera oraz proszku ceramicznego mają różną grubość, a także kształt. W przypadku wtapiania proszków TiC, WC oraz VC dla stopów MCMgAl6Zn1 stwierdzono minimalną strefę wpływu ciepła, która zwiększa się wraz ze wzrostem mocy lasera (rys. 46). W przypadku wtapiania proszków w powierzchnię stopów MCMgAl3Zn1



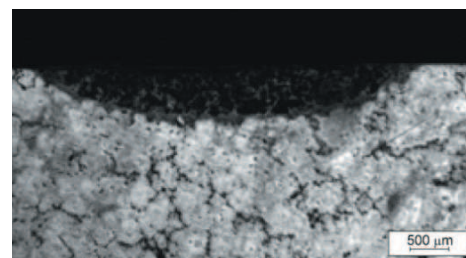
Rysunek 43. Warstwa wierzchnia stopu MCMgAl12Zn1 po wtapieniu proszkiem TiC, moc lasera 1,6 kW, szybkość wtapienia 0,75 m/min



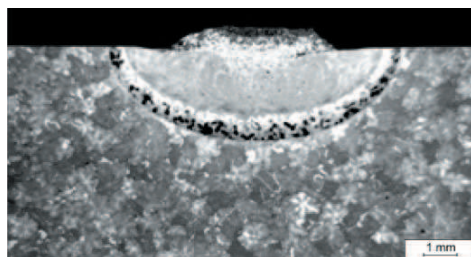
Rysunek 44. Warstwa wierzchnia stopu magnezu MCMgAl9Zn1 po wtapieniu proszku WC, moc lasera 2.0 kW, szybkość wtapienia 0,75 m/min



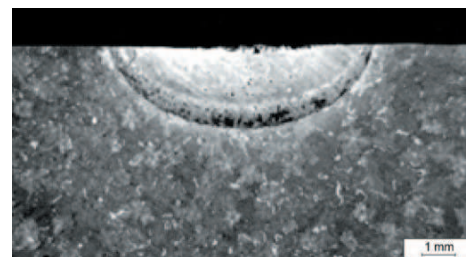
Rysunek 45. Warstwa wierzchnia stopu MCMgAl3Zn1 po wtapieniu proszku WC, moc lasera 2,0 kW, szybkość wtapienia 0,75 m/min



Rysunek 46. Warstwa wierzchnia stopu MCMgAl6Zn1 po wtapieniu proszku WC, moc lasera 1,6 kW, szybkość wtapienia 0,75 m/min

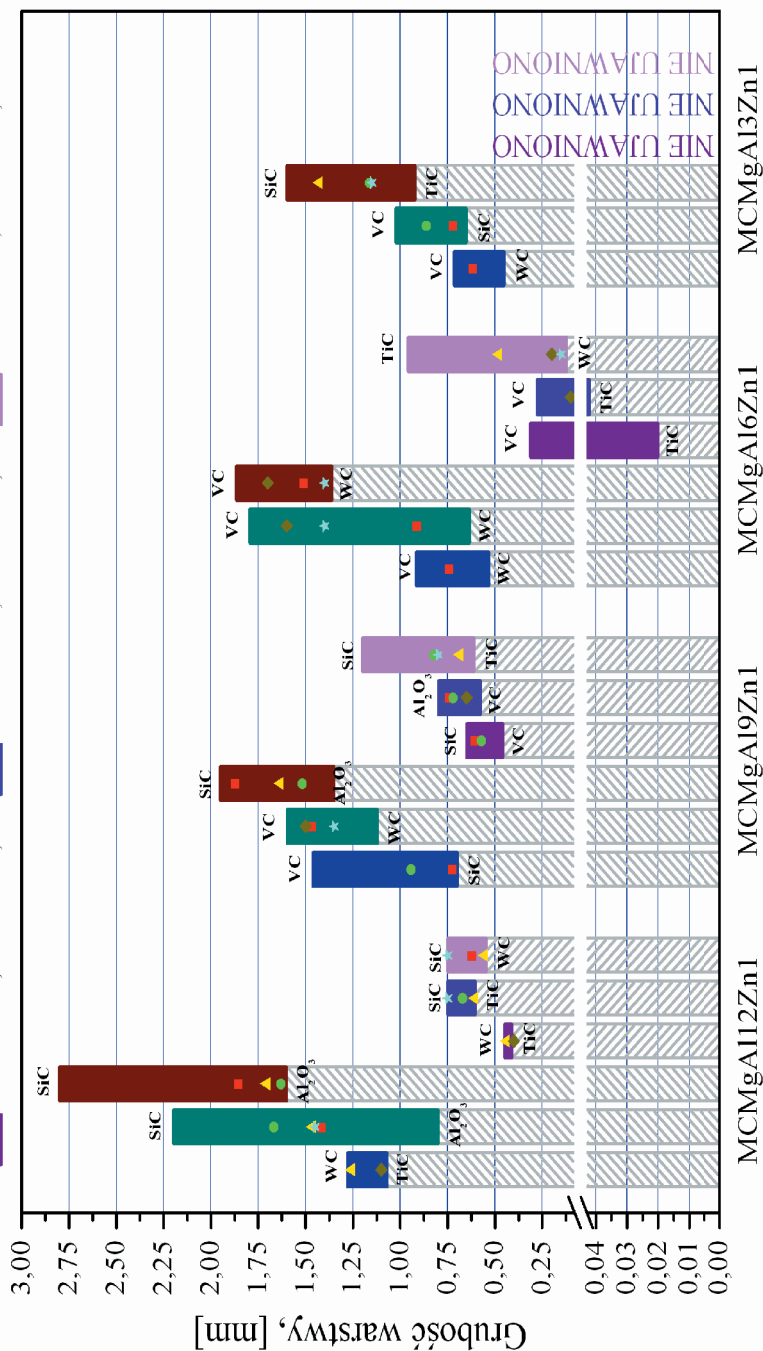


Rysunek 47. Warstwa wierzchnia stopu MCMgAl12Zn1 po wtapieniu proszku SiC, moc lasera 2,0 kW, szybkość wtapienia 0,75 m/min



Rysunek 48. Warstwa wierzchnia stopu MCMgAl12Zn1 po wtapieniu proszku Al_2O_3 , moc lasera 1,6 kW, szybkość wtapienia 0,50 m/min

występuje jedynie strefa przetopienia oraz granica pomiędzy strefą przetopienia, a materiałem rodzimym. Strefa wpływu ciepła nie została ujawniona w toku analiz metalograficznych, co może świadczyć o jej niewielkiej grubości (rys. 45).

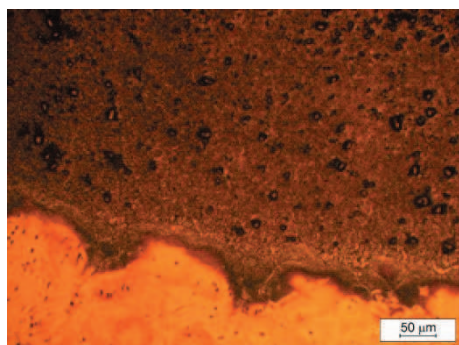


Rodzaj materiału podłoża

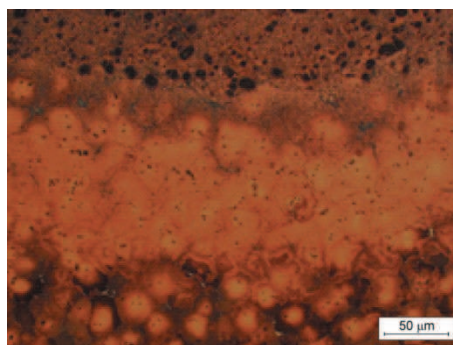
Rysunek 49. Wpływ mocy lasera na grubość strefy przetopionej SP, strefy wpływu ciepła SWC i warstwy wierzchniej odlewniczych stopów magnezu po wtapianiu laserowym

Szczegółowe wyniki pomiaru grubości stref SP i SWC w funkcji zmian mocy lasera, rodzaju materiału wtapianego, a także rodzaju podłoża, wykonane na podstawie komputerowej analizy obrazu przedstawiono na rysunku 49 [3, 4, 22-34, 37, 43, 44]. Wykonane badania jednoznacznie potwierdzają proporcjonalny wpływ mocy lasera na grubość, zarówno strefy przetopienia, jak i strefy wpływu ciepła. Największą grubość warstwy wierzchniej 3,59 mm zmierzono po wtapianiu proszku SiC z mocą lasera 2,0 kW w powierzchnię stopu MCMgAl12Zn1. Dla pozostałych zastosowanych proszków największe uzyskane grubości warstwy wierzchniej dla stopów MCMgAl12Zn1 i MCMgAl9Zn1 mieszczą się w zakresie 2,34-2,47 mm. Najmniejszą grubością warstwy wierzchniej, w przedziale 0,45-0,72 mm charakteryzują się stopy MCMgAl3Zn1 przetopione laserowo z użyciem węglików wolframu, tytanu, wanadu, dla mocy lasera 1,2 kW. W celu pełniejszej charakterystyki analizowanych przetopień wykonano również pomiary szerokości przetopienia. Badania potwierdzają, że wartość szerokości lica ściegu przetopienia dla poprawnie wykonanych przetopień dla wszystkich obrabianych stopów i użytych proszków mieści się w granicach ok. 8 mm.

Na podstawie badań metalograficznych na mikroskopie świetlnym i w elektronowym mikroskopie skaningowym stwierdzono, iż struktura materiału krzepnącego po wtapianiu laserowym jest strefowa o zróżnicowanej morfologii związanej z krystalizacją stopów magnezu (rys. 50-61) [3, 4, 22-34, 37, 43, 44]. Obserwuje się charakterystyczną dla tych obszarów



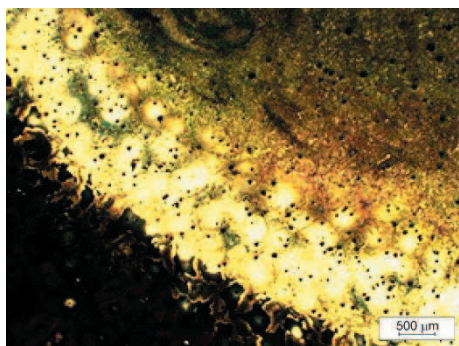
Rysunek 50. Granica przetopienia stopu MCMgAl6Zn1 po wtapianiu proszku TiC, moc lasera 1,6 kW, szybkość wtapiania 0,75 m/min



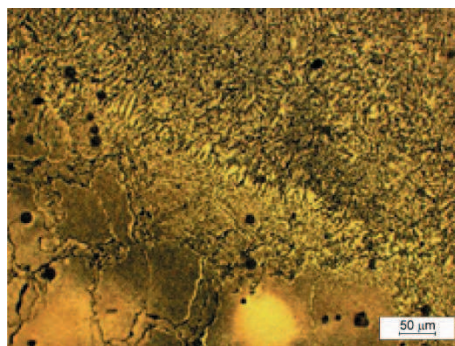
Rysunek 51. Granica pomiędzy strefą przetopienia, strefą wpływu ciepła i materiałem rodzimym stopu MCMgAl12Zn1 po wtapianiu proszku WC, moc lasera 2,0 kW, prędkość wtapiania 0,7 m/min

wielokrotną zmianę kierunku wzrostu kryształów. W obszarze znajdującym się na granicy między fazami stałą i ciekłą, występują niewielkie dendryty, których główne osie zorientowane są zgodnie z kierunkami odprowadzania ciepła (rys. 53, 56, 58). Kolejne etapy wzrostu kryształów są ściśle związane z zachowaniem uprzywilejowanej orientacji – kierunek wzrostu kryształów odpowiada kierunkowi największego gradientu temperatury, przyjmując, iż objętość materiału całej próbki przejmuje ciepło pochodzące z procesu przetapiania/wtapienia.

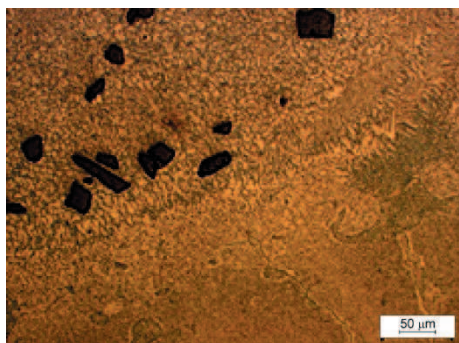
Struktura warstwy przetopionej po laserowej obróbce powierzchniowej, w tym także udział i rozkład cząstek węglików jest uzależniona od mocy lasera. Stwierdzono, że przetapianie i/lub wtapienie laserowe wpływa na rozdrobnienie struktury w warstwie wierzchniej przy całym



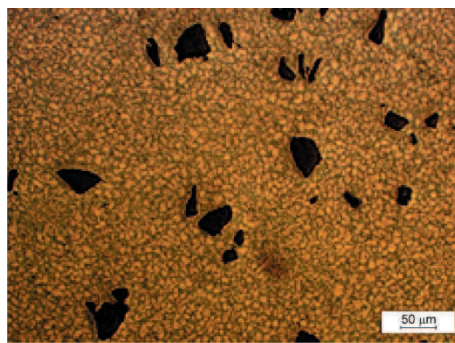
Rysunek 52. Granica przetopienia warstwy wierzchniej stopu MCMgAl9Zn1 po wtapieniu proszku WC, moc lasera 2,0 kW, szybkość wtapienia 0,75 m/min



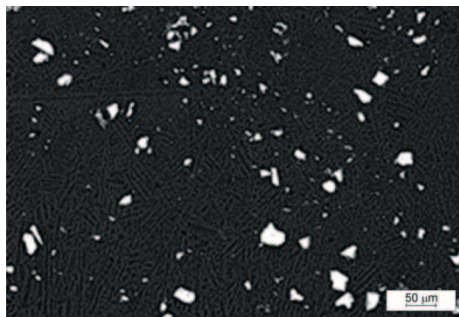
Rysunek 53. Granica strefy przetopionej warstwy wierzchniej stopu MCMgAl9Zn1 po wtapieniu proszku WC, moc lasera 1,6 kW, szybkość wtapienia 0,75 m/min



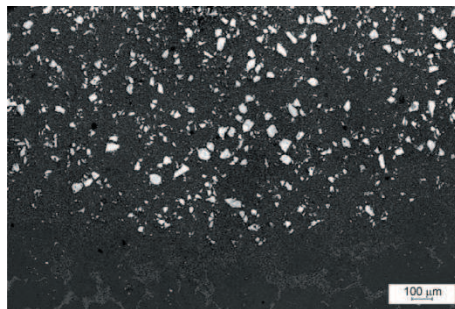
Rysunek 54. Granica strefy przetopionej warstwy wierzchniej stopu MCMgAl12Zn1 po wtapieniu proszku SiC, moc lasera 1,6 kW, szybkość wtapienia 0,75 m/min



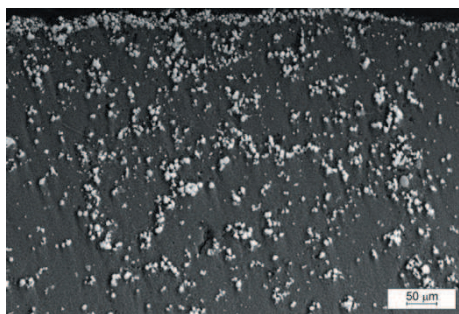
Rysunek 55. Strefa centralna warstwy wierzchniej stopu MCMgAl12Zn1 po wtapieniu proszku SiC, moc lasera 2,0 kW, szybkość wtapienia 0,75 m/min



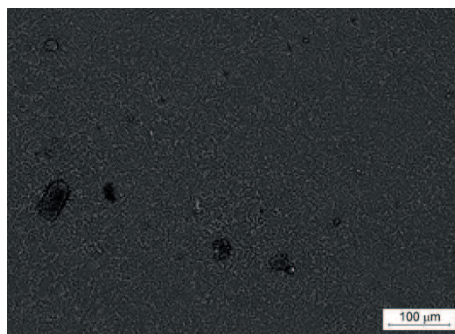
Rysunek 56. Strefa centralna pomiędzy przetopieniem i podłożem stopu MCMgAl3Zn1 po wtapieniu proszku TiC, moc lasera 1,2 kW, szybkość wtapienia 0,75 m/min



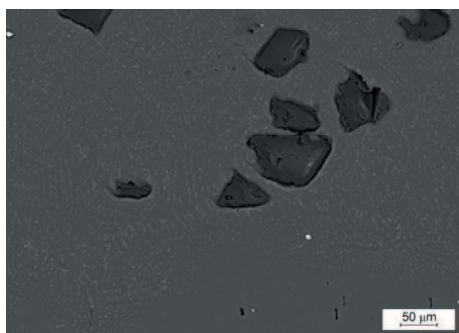
Rysunek 57. Strefa centralna warstwy wierzchniej stopu MCMgAl9Zn1 po wtapieniu proszku TiC, moc lasera 1,6 kW, prędkość wtapienia 0,50 m/min



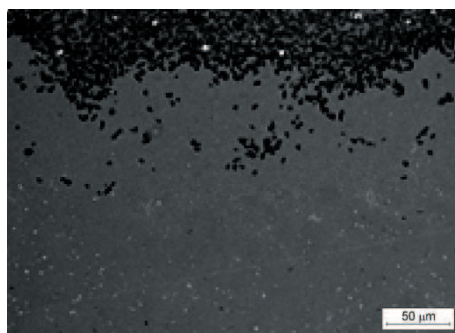
Rysunek 58. Granica przetopienia warstwy wierzchniej stopu MCMgAl6Zn1 po wtapieniu proszku WC, moc lasera 1,6 kW, szybkość wtapienia 0,75 m/min



Rysunek 59. Strefa centralna warstwy wierzchniej odlewniczego stopu magnezu MCMgAl12Zn1 po wtapieniu proszku VC, moc lasera 1,6 kW, szybkość wtapienia 0,75 m/min

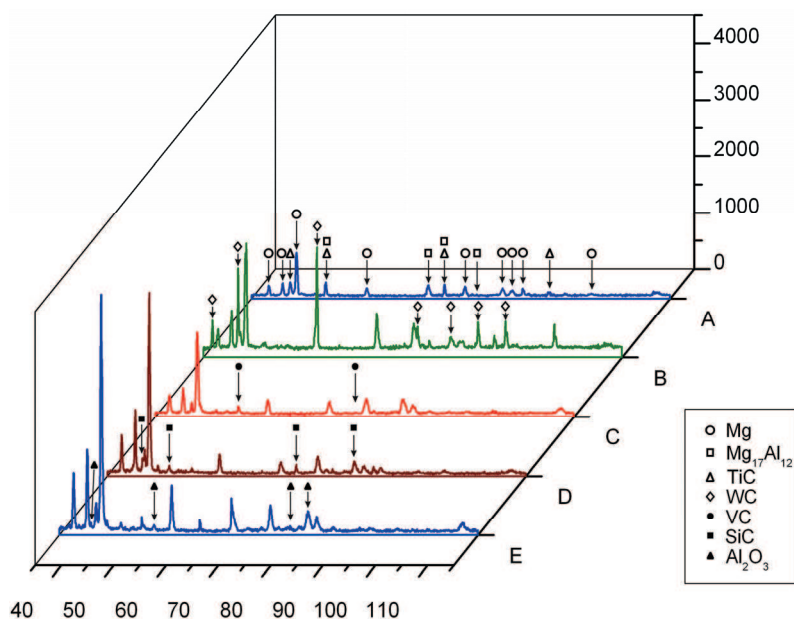


Rysunek 60. Strefa centralna warstwy wierzchniej odlewniczego stopu magnezu MCMgAl6Zn1 po wtapieniu proszku Al_2O_3 , moc lasera 2,0 kW, szybkość wtapienia 0,50 m/min



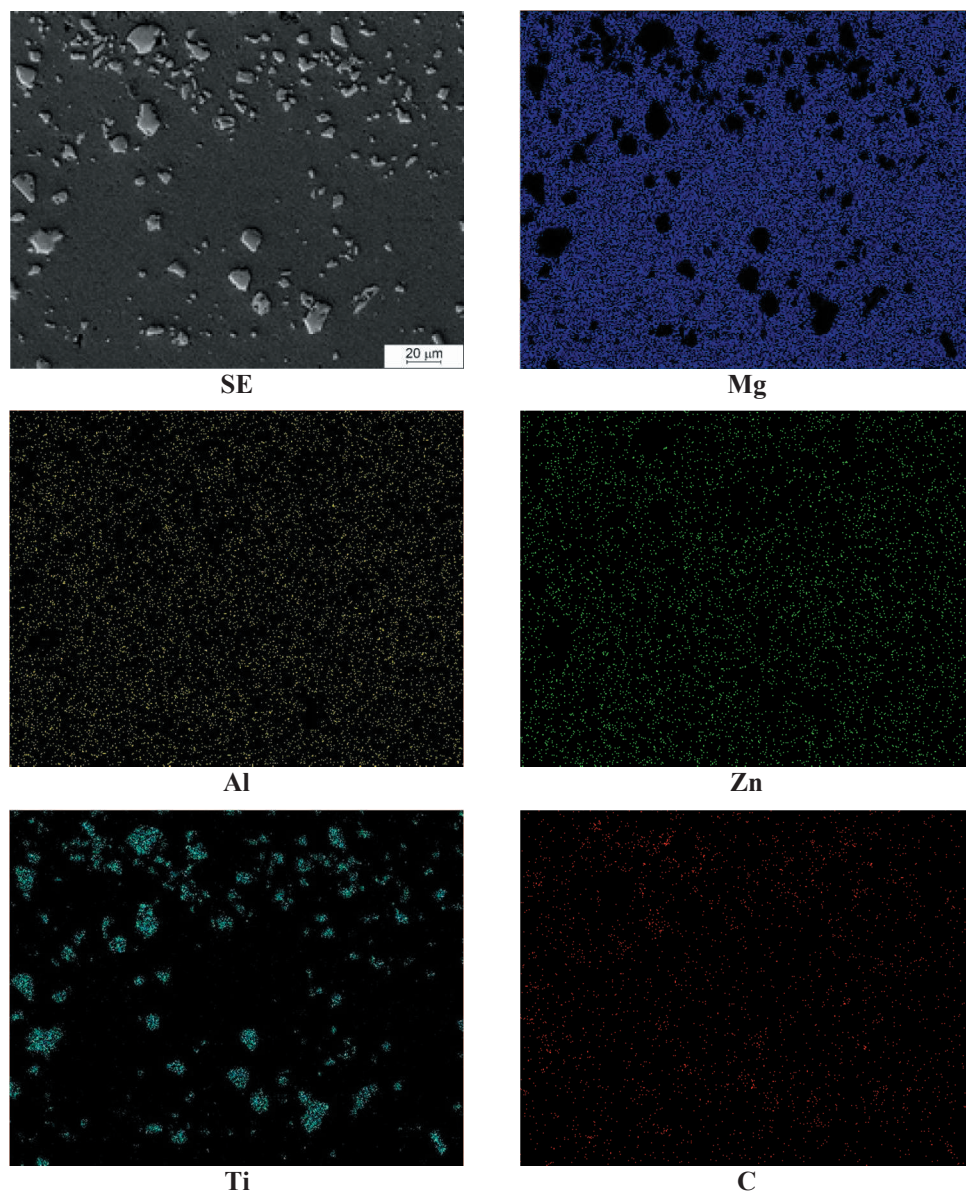
Rysunek 61. Warstwa wierzchnia stopu MCMgAl9Zn1 po wtapieniu proszku SiC, moc lasera 2,0 kW, szybkość wtapienia 0,75 m/min

stosowanym zakresie mocy lasera, tj. od 1,2 do 2,0 kW. W wyniku obserwacji metalograficznych badanych stopów stwierdzono równomierne rozmieszczenie cząstek zastosowanych proszków TiC, WC oraz Al_2O_3 w całej strefie przetopienia. (rys. 50-53, 56-58, 60). W przypadku wtapiania cząstek SiC z mocą lasera 1,2 kW węgliki rozmieszczone są głównie przy powierzchni warstwy. Dla mocy 2,0 i 1,6 kW w próbkach ze stopów MCMgAl12Zn1 oraz MCMgAl9Zn1, dzięki gwałtownemu mieszanii się roztopionego metalu w jeziorzku, cząstki SiC rozproszone są w całej strefie przetopienia, jednak z zauważalną przewagą znacznego udziału cząstek w górnej warstwie (rys. 54, 55, 61). Wyjątek od reguły stanowią odlewnicze stopy magnezu z laserowo wtopionymi cząstkami węgla wanadu, których udział w strefie przetopienia jest nieznaczny (rys. 59). Rozpatrując ogół wszystkich przypadków należy stwierdzić, że w wyniku wtapiania laserowego powstaje struktura wolna od wad z wyraźnym rozdrobnieniem ziarn materiału rodzimego, zawierająca głównie dyspersyjne cząstki



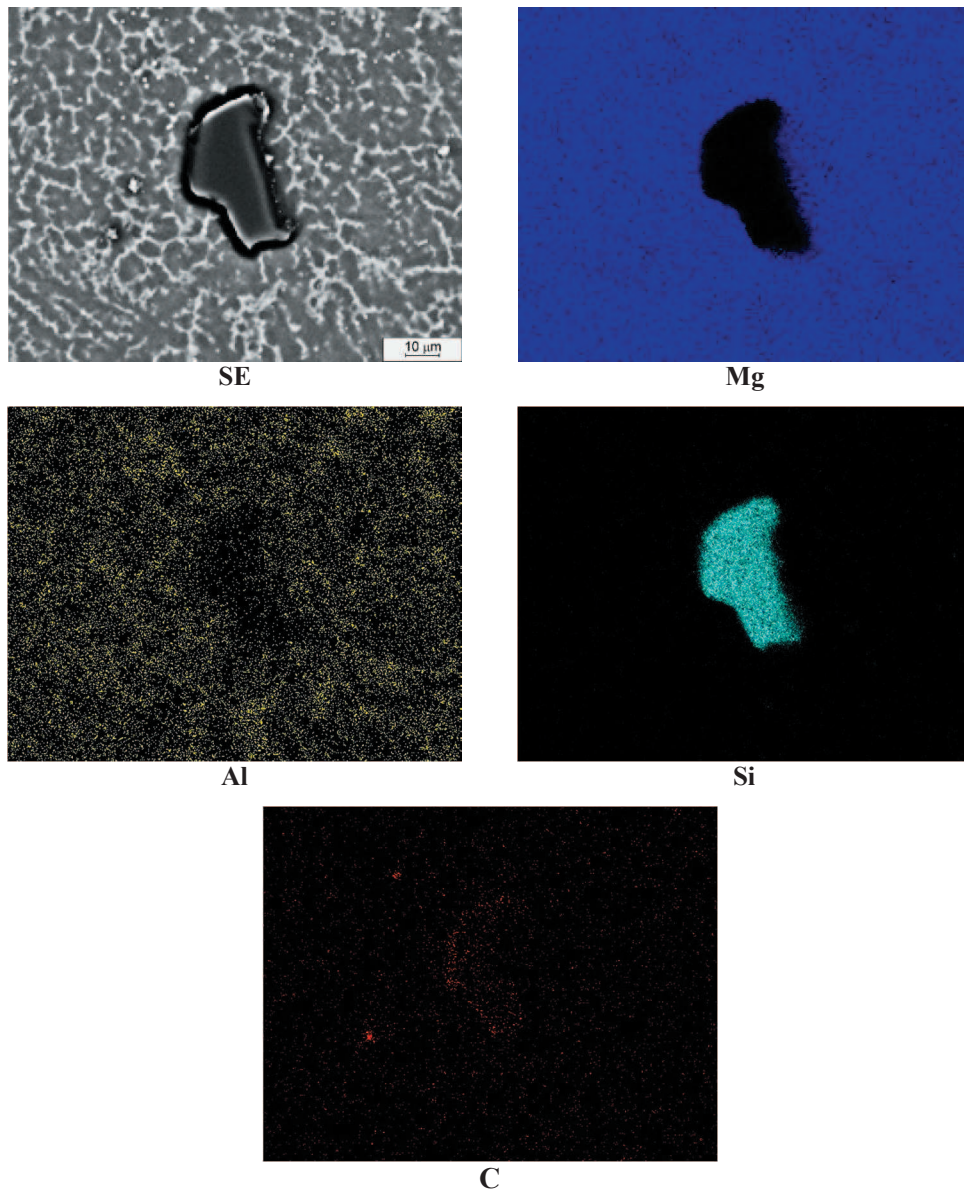
Rysunek 62. Dyfraktogram rentgenowski odlewniczego stopu magnezu MCMgAl12Zn1 w stanie po starzeniu z wtopionymi w powierzchnię cząsteczkami użytych proszków: A – TiC; B – WC; C – VC; D – SiC; E – Al_2O_3 [44]

zastosowanego węgla TiC, WC, VC, SiC lub tlenku Al_2O_3 , zapewniająca w dużej mierze wzrost własności mechanicznych obrabianych powierzchni (rys. 50-61).



Rysunek 63. Strefa centralna odlewniczego stopu MCMgAl6Zn1 po wtopianiu laserowym proszku węgla tytanu, moc lasera: 1,6 kW, szybkość wtopiania: 0,75 m/min: obraz uzyskany z wykorzystaniem elektronów wtórnych (SE) oraz mapy rozmieszczenia pierwiastków

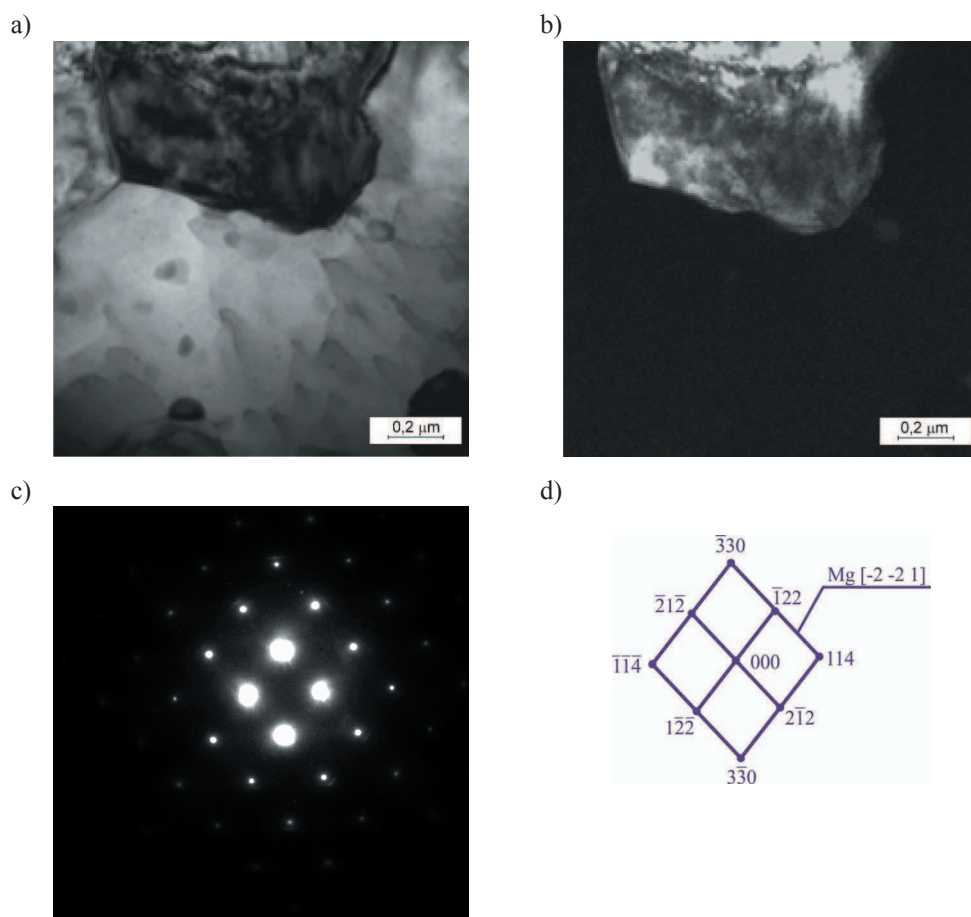
W wyniku wykonanej rentgenowskiej analizy fazowej jakościowej warstw wierzchnich odlewniczych stopów Mg-Al-Zn poddanych wtapieniu laserowemu, stwierdzono występowanie faz



Rysunek 64. Strefa przetopienia w warstwie wierzchniej stopu $MCMgAl_{12}Zn_1$ po laserowym wtapieniu węgla krzemu, moc lasera: 2,0 kW, szybkość wtapienia: 0,75 m/min: obraz uzyskany z wykorzystaniem elektronów wtórnych (SE) oraz mapy rozmieszczenia pierwiastków

z podłoża: α – Mg, fazy γ – $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$, a także refleksów pochodzących od użytych proszków węglików WC, TiC, VC, SiC oraz tlenku Al_2O_3 (rys. 62). Z uwagi na zbyt mały udział pozostałych faz, poniżej progu wykrywalności metodą rentgenowskiej analizy fazowej (<3%), wchodzących w skład struktury materiału podłoża, nie była możliwa ich jednoznaczna identyfikacja na wykonanych rentgenogramach.

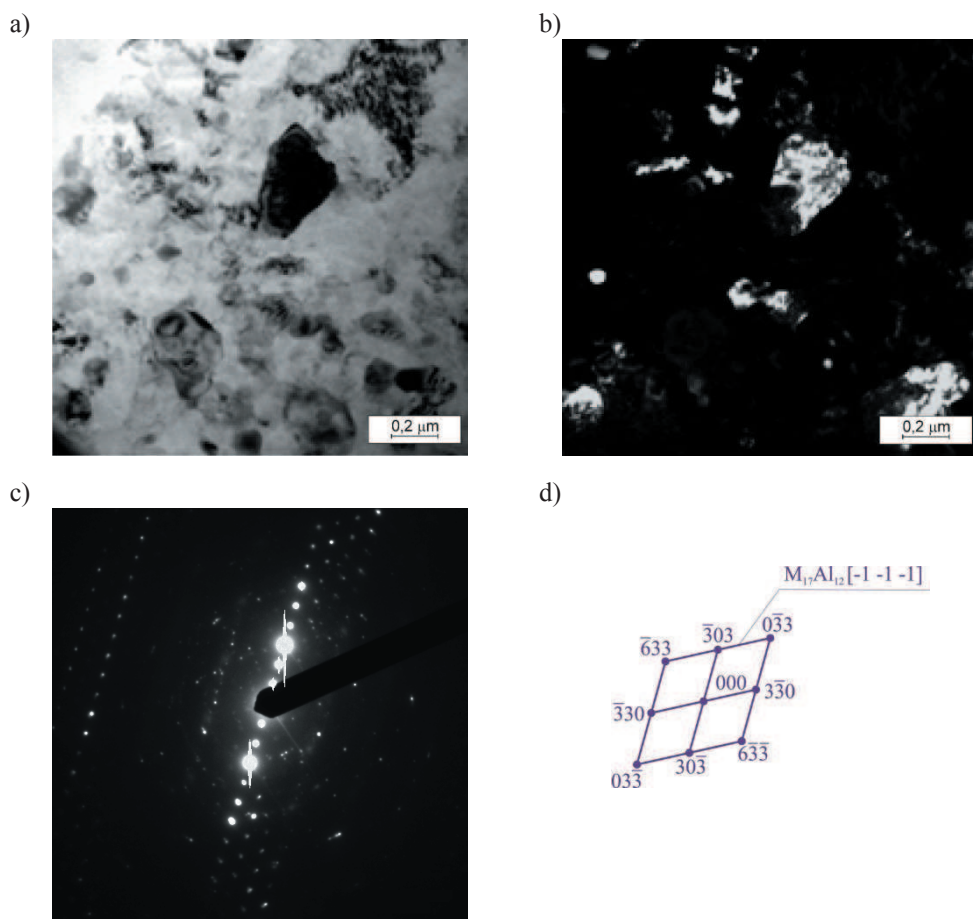
Wyniki rentgenowskiej mikroanalizy jakościowej powierzchniowej (rys. 63, 64) uzyskane na podstawie badań wykonanych na przekroju poprzecznym warstwy wierzchniej obrabianych



Rysunek 65. Struktura cienkiej folii odlewniczego stopu magnezu MCMgAl6Zn1 po wtapieniu laserowym cząstek węgla wolframu, moc wiązki lasera 1,6 kW, a) obraz w polu jasnym, b) obraz w polu ciemnym z refleksu $[-330]$ fazy α , c) dyfraktogram jak na rysunku z obszaru a), d) rozwiązanie dyfraktogramu z rysunku c)

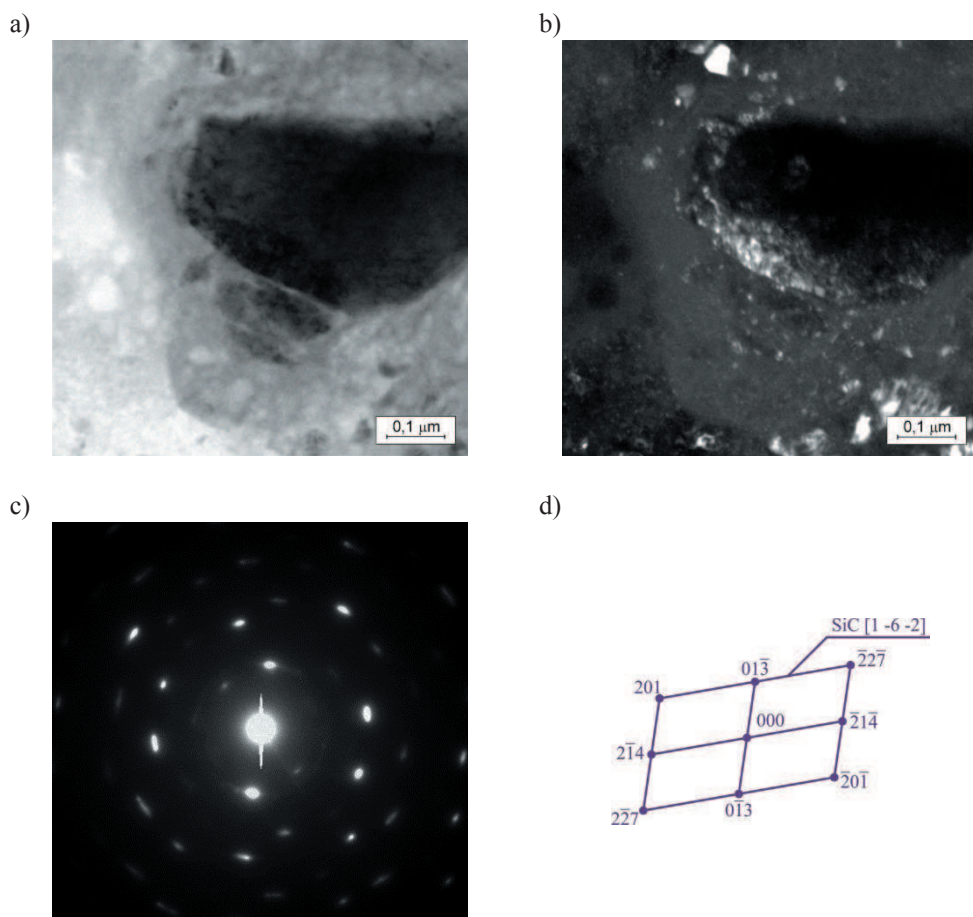
podłoży potwierdzają występowanie zarówno głównych pierwiastków stopowych wchodzących w skład stopów Mg-Al-Zn, tj. magnezu, aluminium, cynku, manganu, krzemu, jak również pierwiastków wprowadzonych do osnowy magnezowej w procesie wtapienia laserowego – tytanu, wolframu, wanadu, krzemu, aluminium oraz tlenu, co z kolei potwierdza również brak rozpuszczalności wtapianych cząstek [26, 34, 44].

Badania cienkich folii w transmisyjnym mikroskopie elektronowym wykonano dla wybranych wariantów wtapienia twardych cząstek użytych proszków w warstwę wierzchnią

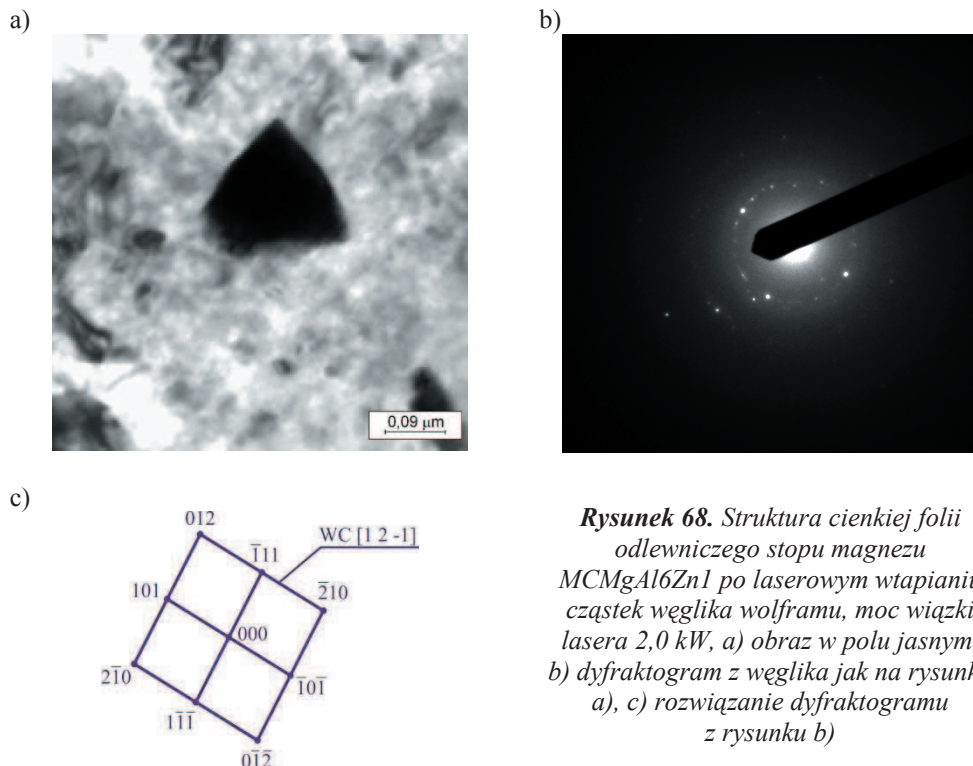


Rysunek 66. Struktura cienkiej folii odlewniczego stopu magnezu MCMgAl12Zn1 po wtapieniu laserowym cząstek węgla wanadu, moc wiązki lasera 2,0 kW, a) obraz w polu jasnym, b) obraz w polu ciemnym z refleksu $[-303]$ z fazy γ , c) dyfraktogram jak na rysunku z obszaru a), d) rozwiązanie dyfraktogramu z rysunku c)

badanych stopów. Na podstawie analiz elektronograficznych stwierdzono, że strukturę odlewniczych stopów magnezu z laserowo wtopionymi cząstkami węglików i tlenku aluminium stanowią bardzo drobne ziarna roztworu stałego α -Mg o sieci heksagonalnej z grupy przestrzennej $P6_3/mmc$ o dużej gęstości dyslokacji z wydzieleniami fazy γ - $Mg_{17}Al_{12}$ (sieć regularna, grupa przestrzenna 143m) oraz faz twardych cząstek użytych do wtapiania laserowego (rys 65-68) [26, 34, 44].



Rysunek 67. Struktura cienkiej folii odlewniczego stopu magnezu $MCMgAl9Zn1$ po wtapianiu laserowym cząstek węgliku krzemu, moc wiązki lasera 1,6 kW, a) obraz w polu jasnym, b) obraz w polu ciemnym z refleksu $[0-13]$ c) dyfraktogram jak na rysunku z obszaru a), d) rozwiązanie dyfraktogramu z rysunku c)



Rysunek 68. Struktura cienkiej folii odlewniczego stopu magnezu MCMgAl6Zn1 po laserowym wtapianiu cząstek węgla wolframu, moc wiązki lasera 2,0 kW, a) obraz w polu jasnym, b) dyfraktogram z węgla jak na rysunku a), c) rozwiązanie dyfraktogramu z rysunku b)

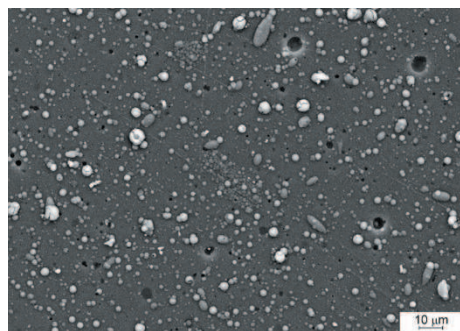
6.2. Struktura warstw powierzchniowych nanoszonych metodami fizycznego i chemicznego osadzania z fazy gazowej CVD i PVD na stopach Mg-Al-Zn

W celu określenia struktury oraz występujących zależności pomiędzy zastosowanym typem podłoża oraz rodzajem nanoszonych powłok hybrydowych, warunkami technologicznymi, czyli systemu miękkie podłoże – gradientowa warstwa przejściowa, o płynnej zmianie jednego lub kilku jej składników od podłoża do zewnętrznej jej powierzchni – oraz powłoka zewnętrzna, w procesie katodowego odparowania łukiem elektrycznym oraz w procesie chemicznego osadzania z fazy gazowej ze wspomaganie plazmowym, wykonano badania metalograficzne.

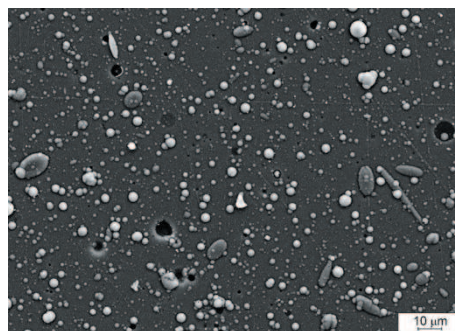
Powłoki wytworzone techniką CAE-PVD cechujące się wyraźną niejednorodnością związaną z występowaniem w strukturze licznych mikrocząstek w kształcie kropeł, co w efekcie końcowym może również wpłynąć na własności mechaniczne i fizykochemiczne badanych warstw wierzchnich (rys. 69-74). Największą niejednorodnością powierzchni w porównaniu do

powierzchni pozostałych badanych powłok charakteryzują się powłoki o zastosowanym systemie typu $\text{Ti/Ti(C,N)/(Ti,Al)N}$ oraz Ti/Ti(C,N)/CrN , w których zidentyfikowano liczne wydzielania zastygniętych kropeł odparowanego metalu (rys. 69, 70). Występowanie tych defektów morfologicznych związane jest z istotą procesu katodowego odparowania łukiem elektrycznym. W zależności od warunków procesu, w tym również energii kinetycznej jaka jest nadawana kroplom rozbijającym się o metaliczne podłoże i rodzaju zastosowanych źródeł par metali, obserwowane cząstki są wyraźnie zróżnicowane pod względem zarówno kształtu jak i wielkości. Potwierdzono, że zakrzepnięte krople równie często przybierają kształt sferoidalny jak i nieregularny lub tworzą aglomeraty będące połączeniem kilku kropeł (rys. 69-74). Ponadto zaobserwowano również na powierzchni nakładanych powłok występowanie charakterystycznych zagłębień, które tworzą się w wyniku wypadania zakrzepłych kropli po zakończeniu procesu PVD. Na podstawie obserwacji metalograficznych ustalono, że zagłębienia świadczące o wypadaniu makrocząstek nie sięgają do podłoża magnezowego. W przypadku powłoki DLC otrzymanej w procesie PACVD na powierzchni, można również zidentyfikować drobne krople, często w postaci sferoidalnej (rys. 73). 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.

W wyniku badań fraktograficznych przełomów badanych próbek ze stopów magnezu z naniesionymi na ich powierzchnię analizowanymi powłokami, wykonanych w skaningowym

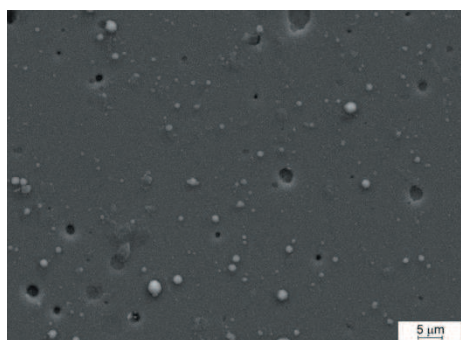


Rysunek 69. Topografia powierzchni powłoki $\text{Ti/Ti(C,N)/(Ti,Al)N}$ naniesionej na odlewniczy stop magnezu MCMgAl9Zn1

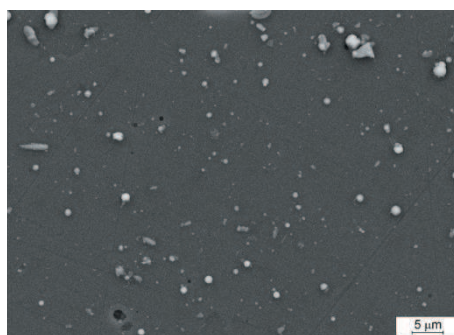


Rysunek 70. Topografia powierzchni powłoki Ti/Ti(C,N)/CrN naniesionej na odlewniczy stop magnezu MCMgAl6Zn1

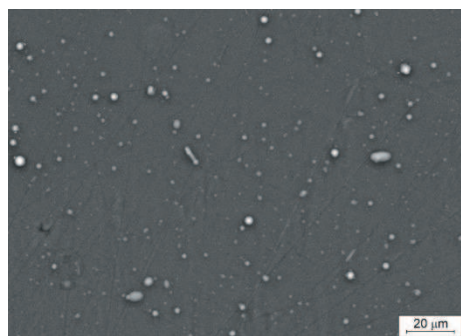
mikroskopie elektronowym, zidentyfikowano ostrą strefę przejścia pomiędzy podłożem a powłoką. Uzyskane powłoki wykazują zwartą strukturę, bez widocznych rozwarstwień i defektów, są równomiernie nałożone i szczelnie przylegają do siebie i do podłoża (rys. 75-80). Obserwacje przełomów potwierdzają, że 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. 75, 76). W przypadku powłok Cr/CrN/CrN, Ti/(Ti,Si)N/(Ti,Si)N, w których wykorzystano identyczny zestaw pierwiastków chemicznych zarówno powłoki gradientowej jak i przeciwzużyciowej nie zidentyfikowano na przekroju poprzecznym widocznych różnic (rys. 78, 79). Ustalono również, że wielowarstwowe powłoki węglowe typu Ti/DLC/DLC



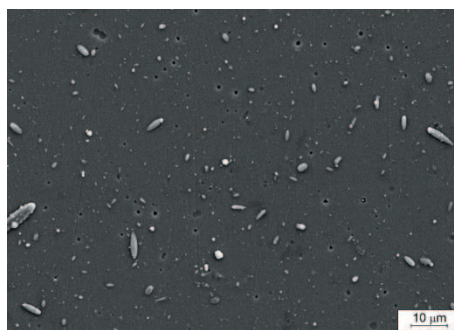
Rysunek 71. Topografia powierzchni powłoki Cr/CrN/TiN naniesionej na odlewniczy stop magnezu MCMgAl12Zn1



Rysunek 72. Topografia powierzchni powłoki Ti/(Ti,Si)N/(Ti,Si)N naniesionej na odlewniczy stop magnezu MCMgAl6Zn1

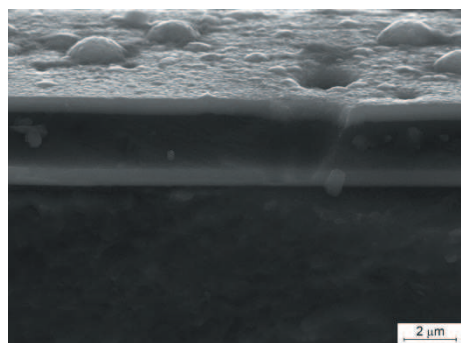


Rysunek 73. Topografia powierzchni powłoki Ti/DLC/DLC naniesionej na odlewniczy stop magnezu MCMgAl3Zn1

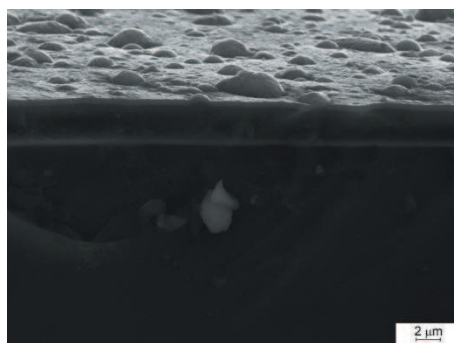


Rysunek 74. Topografia powierzchni powłoki Cr/CrN/CrN naniesionej na odlewniczy stop magnezu MCMgAl9Zn1

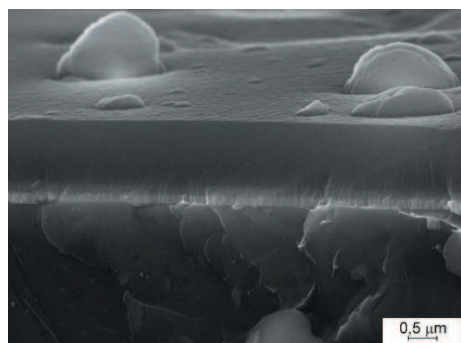
otrzymane metodą CVD, w których gradient w powłoce środkowej zapewniało zmienne stężenie krzemu, również nie wykazują wyraźnej strefy przejścia pomiędzy poszczególnymi powłokami. Ponadto w obszarze występowania cienkiej powłoki adhezyjnej, mającej na celu poprawę przyczepności powłoki DLC do podłoża możliwa była identyfikacja charakterystycznej jasnej, ciągłej warstwy tytanu, co zostało potwierdzone również przy użyciu analizy spektrometru EDS (rys. 77). W przypadku warstwy azotku tytanu nałożonej w systemie Cr/CrN/TiN potwierdzono jej zbliżony do kolumnowego charakter wzrostu krystalitów charakterystyczny dla powłok na bazie azotku tytanu konstituowanych w procesie katodowego odparowania łukiem elektrycznym (rys. 80).



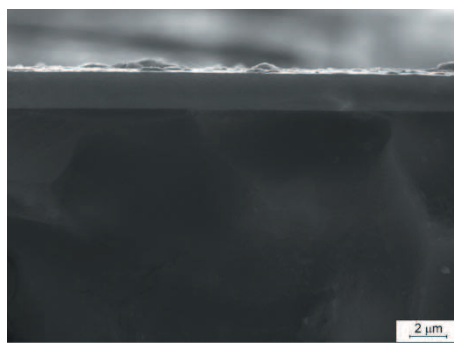
Rysunek 75. Przelom powłoki
Ti/Ti(C,N)/CrN naniesionej na odlewniczy
stop magnezu MCMgAl9Zn1



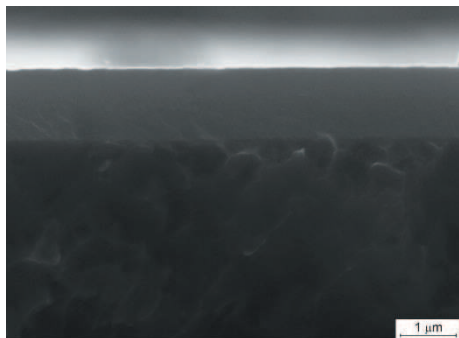
Rysunek 76. Przelom powłoki
Ti/Ti(C,N)/(Ti,Al)N naniesionej na odlewniczy
stop magnezu MCMgAl9Zn1



Rysunek 77. Przelom powłoki
Ti/DLC/DLC naniesionej na odlewniczy
stop magnezu MCMgAl6Zn1



Rysunek 78. Przelom powłoki Cr/CrN/CrN
naniesionej na odlewniczy stop magnezu
MCMgAl6Zn1

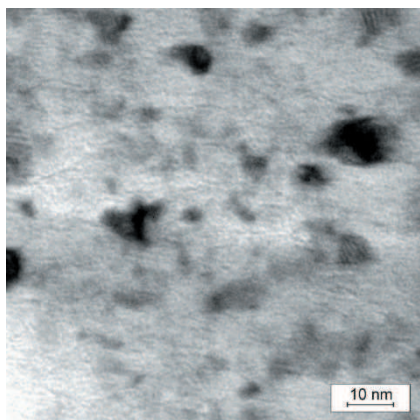


Rysunek 79. Przelom powłoki Ti/(Ti,Si)N/(Ti,Si)N naniesionej na odlewniczy stop magnezu MCMgAl9Zn1

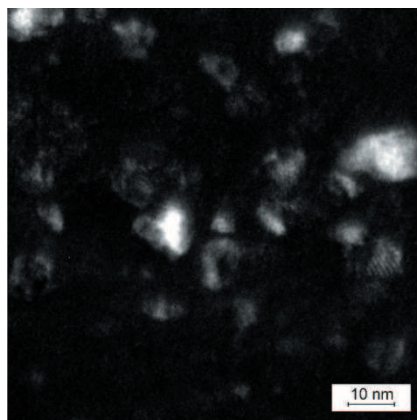


Rysunek 80. Przelom powłoki Cr/CrN/TiN naniesionej na odlewniczy stop magnezu MCMgAl9Zn1

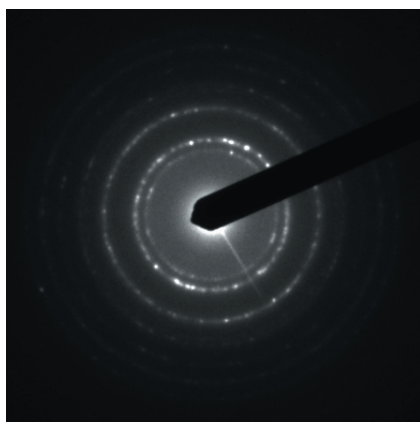
a)



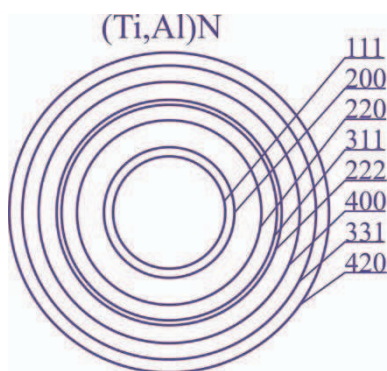
b)



c)

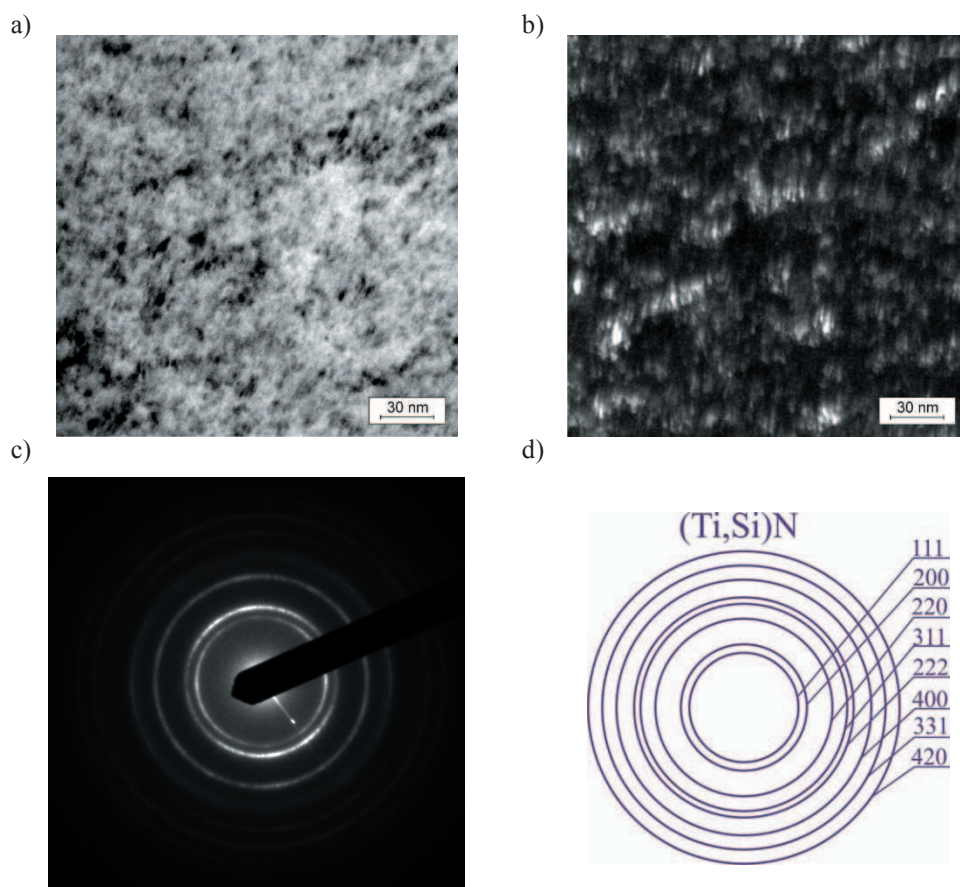


d)



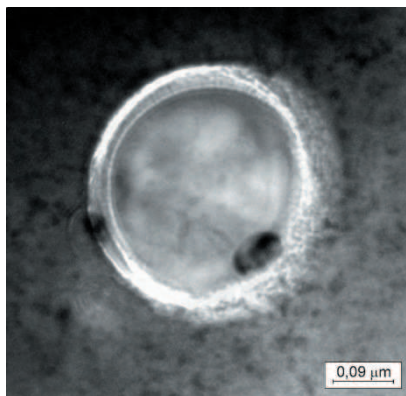
Rysunek 81. Struktura cienkiej folii z powłoki Ti/Ti(C,N)/(Ti,Al)N nałożonej na podłoże z odlewniczego stopu magnezu MCMgAl6Zn1: a) obraz w polu jasnym, b) obraz w polu ciemnym c) dyfraktogram z obszaru jak na rysunku a) i b), d) rozwiązanie dyfraktogramu z rysunku c)

Wyniki badań dyfrakcyjnych uzyskanych przy użyciu wysokorozdzielczego transmisyjnego mikroskopu elektronowego potwierdzają, że zgodnie z założeniami możliwe było zidentyfikowanie wśród występujących faz TiN o regularnej strukturze sieciowej należącej do grupy przestrzennej Fm3m (225) o periodach identyczności równych $a=b=c=0,424173$ nm oraz fazy CrN również o strukturze regularnej należącej do grupy Fm3m (225) o periodach identyczności równych $a=b=c=0,414$ nm, występujących odpowiednio w warstwach wierzchnich powłok Ti/(Ti,C,N)/(Ti,Al)N, Ti/(Ti,Si)N/(Ti,Si)N, Cr/CrN/TiN, Ti/Ti(C,N)/CrN, Cr/CrN/CrN (rys. 81-86).

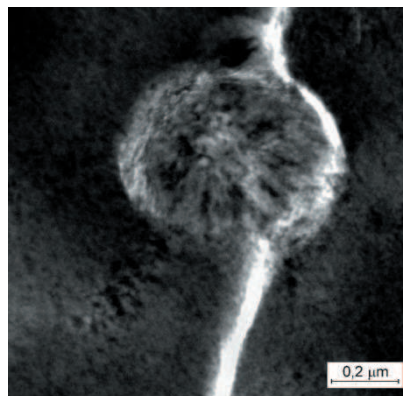


Rysunek 82. Struktura cienkiej folii z powłoki Ti/(Ti,Si)N/(Ti,Si)N nałożonej na podłoże z odlewniczego stopu magnezu MCMgAl9Zn1: a) obraz w polu jasnym, b) obraz w polu ciemnym c) dyfraktogram z obszaru jak na rysunku a) i b), d) rozwiązanie dyfraktogramu z rysunku c)

Z uwagi na izomorficzność niemożliwe było dyfrakcyjne rozróżnienie faz TiN, TiAlN i TiSiN, w przypadku których atomy tytanu był zastępowane przez atomy aluminium lub krzemu odpowiednio (Ti,Al)N oraz (Ti,Si)N. We wszystkich przypadkach analizowanych powłok udowodniono ich krystaliczny charakter w badanych obszarach. W strukturze powłoki typu Ti/(Ti,Si)N/(Ti,Si)N możliwe było również zidentyfikowanie, opisanych powyżej makrocząstek zakrzepniętego tytanu (rys. 83, 84).

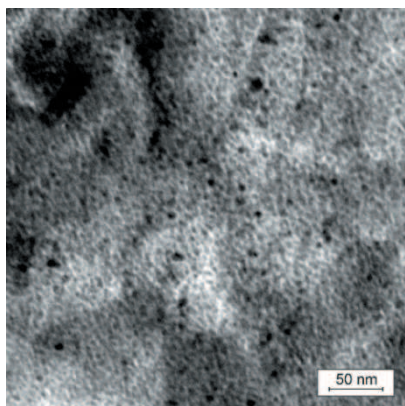


Rysunek 83. Struktura zakrzepniętej kropli tytanu z powłoki Ti/(Ti,Si)N/(Ti,Si)N nałożonej na podłoże z odlewniczego stopu magnezu MCMgAl9Zn1, pole jasne, TEM

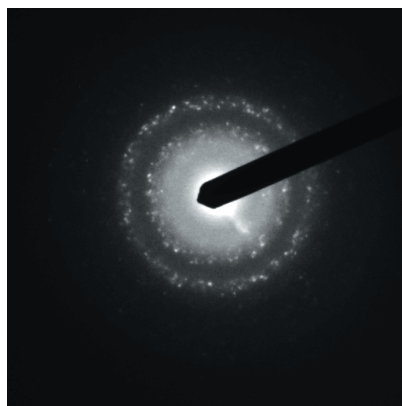


Rysunek 84. Struktura zakrzepniętej kropli tytanu z powłoki Ti/(Ti,Si)N/(Ti,Si)N nałożonej na podłoże z odlewniczego stopu magnezu MCMgAl9Zn1, pole jasne, TEM

a)

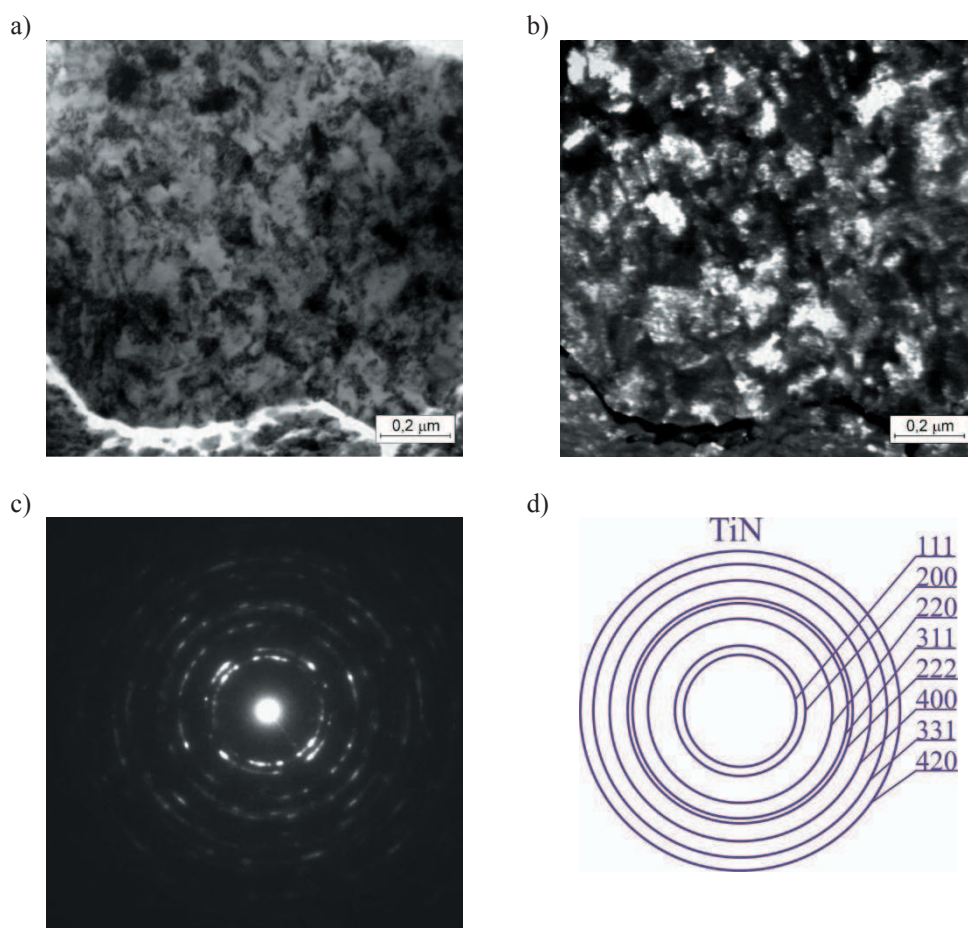


b)



Rysunek 85. 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)

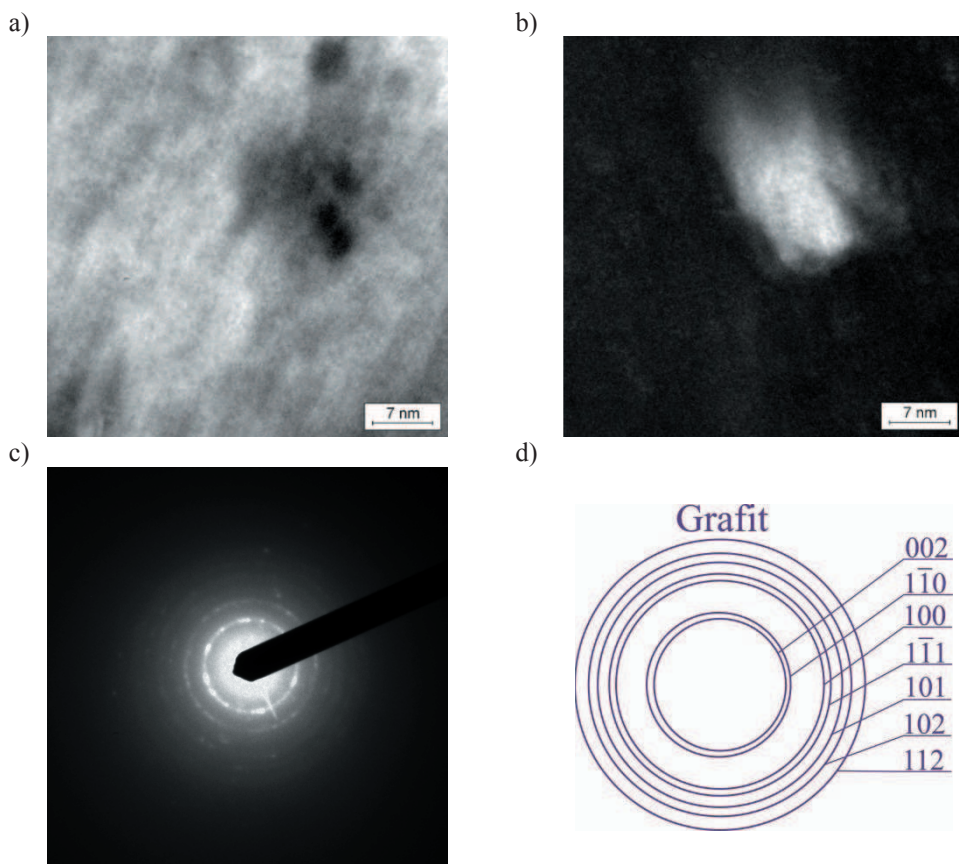
Wielkość i kształt ziarn nakładanych powłok określono w oparciu o strukturę otrzymaną przy wykorzystaniu techniki pola ciemnego oraz na podstawie uzyskanych dyfrakcji elektronowych, które świadczyły o drobnokrystalicznej strukturze analizowanych powłok. W wybranych przypadkach możliwe było również zidentyfikowanie obszarów o wielkości ziarn ≤ 10 nm, na co ewidentnie wskazuje charakter dyfrakcji (rys. 89) [107]. Ponadto ustalono, że powłoki charakteryzują się zwartą budową o dużej jednorodności i wielkości ziarn mieszczących się w przedziale od 10 do 20 nm (rys. 81, 82, 85). Jedyne odstępstwo



Rysunek 86. 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)

stanowi faza TiN w powłoce Cr/CrN/TiN, której wielkość ziarn zmierzono na poziomie ~ 200 nm (rys. 86).

W przypadku badań powłok DLC wykonanych w transmisyjnym mikroskopie elektronowym na obrazie dyfrakcyjnym (rysunek 87 c) widoczne są wyraźne pierścienie, których promienie odpowiadają odległościom międzypłaszczyznowym w graficie. Taki wynik potwierdza, że analizowana powłoka może być sklasyfikowana, jako częściowo zgrafityzowany materiał węglowy (ang. partially graphitised carbon). Ponadto badania TEM potwierdziły, że badana powłoka węglowa zawiera niewielkie domeny grafitowe (obszary, w których warstwy grafitowe ułożone są względem siebie w przybliżeniu równoległe, w odległości równej lub zbliżonej 0,335 nm). Domeny te ułożone są przypadkowo, we wszystkich kierunkach,

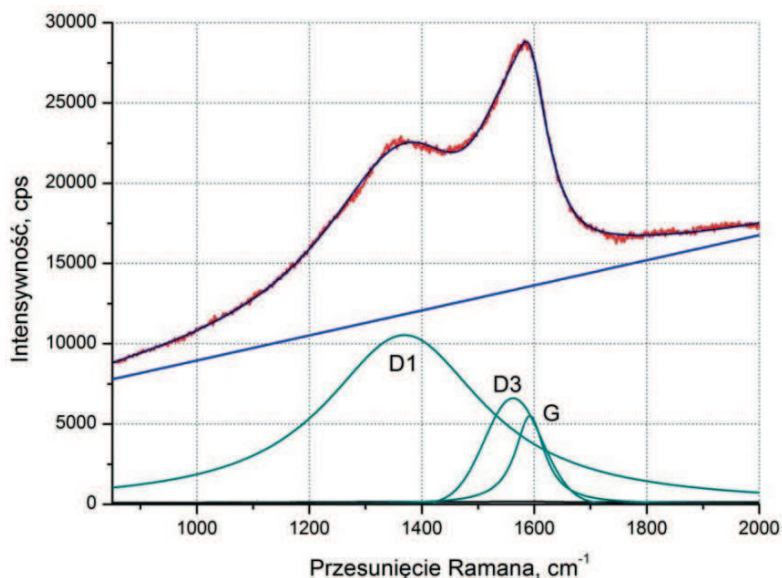


Rysunek 87. Struktura cienkiej folii z powłoki Ti/DLC/DLC nałożonej na podłoże z odlewniczego stopu magnezu MCMgAl6Zn1: a) obraz w polu jasnym, b) obraz w polu ciemnym c) dyfraktogram z obszaru jak na rysunku a) i b), d) rozwiązanie dyfraktogramu z rysunku c)

co uniemożliwia jednoznaczne określenie występowania wyróżnionej orientacji krystalograficznej. Wykonane badania z wykorzystaniem techniki pola ciemnego potwierdziły, że wielkość zidentyfikowanych domen grafitowych kształtuje się w granicach do ok. 10 nm (rys. 87 b).

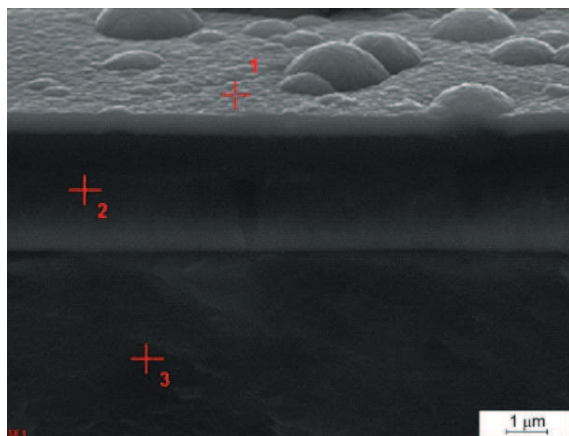
Ponadto w celu pełnej identyfikacji struktury powłoki typu Ti/DLC/DLC wytworzonej metodą PACVD wykonano badania z wykorzystaniem spektrometru ramanowskiego, które potwierdzają, że analizowane powłoki zbudowane są ze słabo uporządkowanego materiału węglowego, składającego się z węgla amorficznego, w obszarze którego "rozrzucone" są niewielkie krystality grafitu (obszary, w których warstwy grafitowe ułożone są względem siebie w przybliżeniu równolegle, w odległości równej lub zbliżonej 0,335 nm). Otrzymane widmo ramanowskie (rys. 88) przedstawiono jako sumę dwóch krzywych Lorentza i jednej krzywej Gaussa, występujących dla wartości przesunięcia ramanowskiego równego ok. 1370 cm^{-1} (pasmo D1), 1560 cm^{-1} (pasmo D3) i 1560 cm^{-1} (pasmo G). Stosunek wysokości D1/G jest miarą uporządkowania struktury analizowanego materiału węglowego. Natomiast D3 potwierdza występowanie frakcji amorficznej.

W wyniku wykonanej 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



Rysunek 88. Widmo Ramana powłoki węglowej DLC otrzymanej metodą PACVD

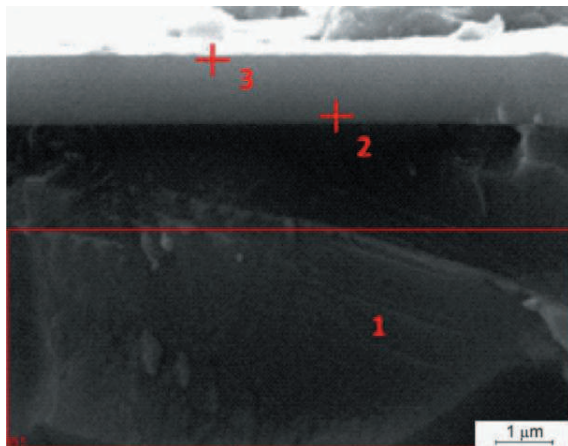
w skład zarówno podłoża jak i naniesionych powłok (rys. 89-91, tablica 13), a także uzyskano informacje o masowym i atomowym stężeniu poszczególnych pierwiastków w badanych punktowo mikroobszarach osnowy i uzyskanych powłok. Z uwagi na fakt, że analiza EDS w przypadku pomiarów stężenia pierwiastków tzw. lekkich, ze względu na silną absorbcję jest



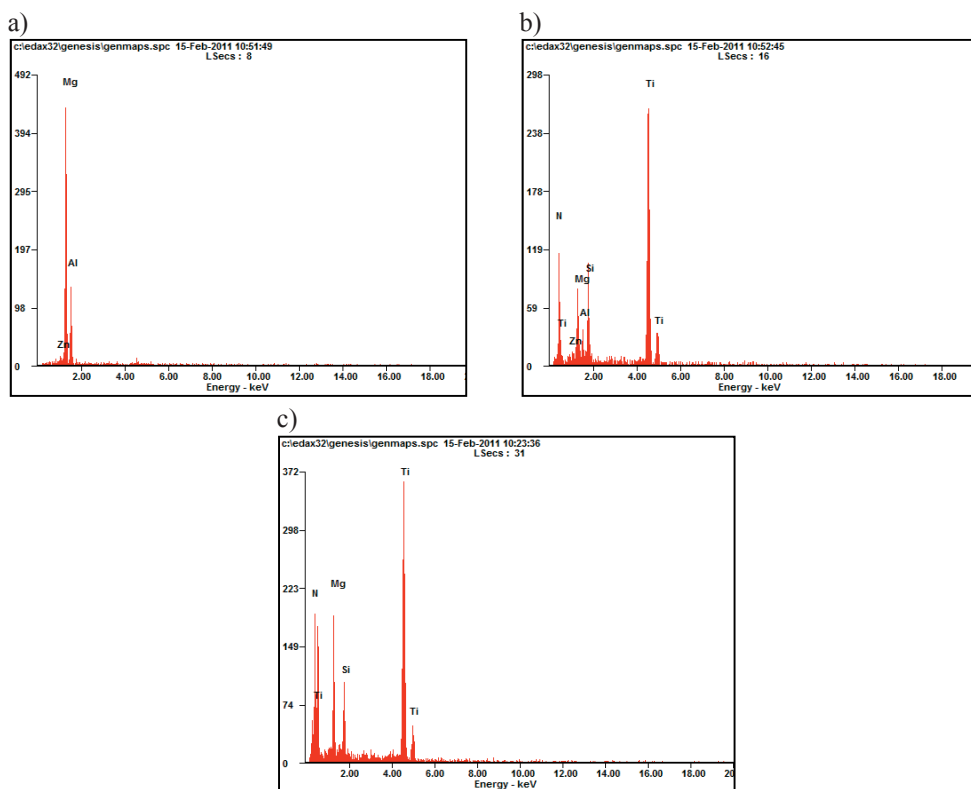
Rysunek 89. Przelom powłoki Ti/Ti(C,N)/CrN naniesionej na odlewniczy stop magnezu MCMgAl6Zn1

Tablica 13. Wyniki ilościowej analizy składu chemicznego powłoki Ti/Ti(C,N)/CrN naniesionej na odlewniczy stop magnezu: a) analiza 1, b) analiza 2, c) analiza 3 z rysunku 89

Analizowany pierwiastek	Stężenie pierwiastków, %	
	masowe	atomowe
punkt 1		
N	08,35	25,12
Ti	08,92	07,84
Cr	82,73	67,04
punkt 2		
C	15,95	39,13
N	13,63	15,35
Mg	02,24	02,62
Ti	64,22	41,55
Cr	03,96	01,35
punkt 3		
Zn	02,45	03,51
Mg	90,28	89,62
Al	07,27	06,87



Rysunek 90. Powierzchnia przełomu powłoki $\text{Ti}/(\text{Ti,Si})\text{N}/(\text{Ti,Si})\text{N}$ naniesionej na odlewniczy stop magnezu MCMgAl9Zn1



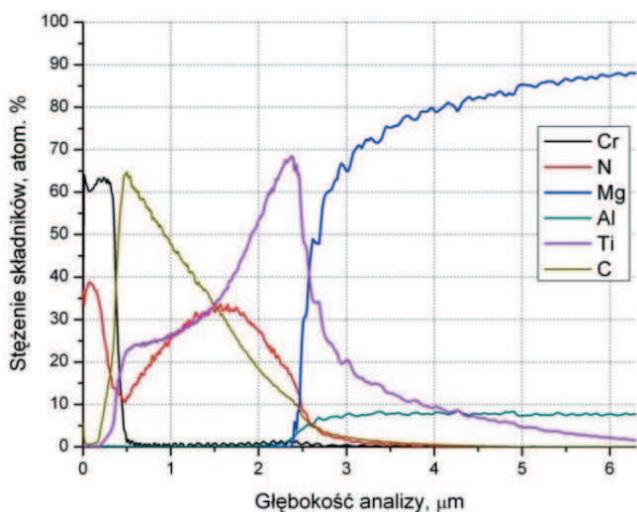
Rysunek 91. Wykresy natężenia w funkcji rozproszonego promieniowania rentgenowskiego stopu z obszaru podłoża MCMgAl12Zn1 i powłoki $\text{Ti}/(\text{Ti,Si})\text{N}/(\text{Ti,Si})\text{N}$:
a) analiza w punkcie 1, b) analiza w punkcie 2, c) analiza w punkcie 3 z rysunku 90

obarczona stosunkowo dużym błędem pomiarowym, opisane wartości należy traktować jedynie jako wartości szacunkowe. Niemniej jednak błąd pomiarowy w przypadku stężenia masowego mieszczącego się w przedziale 5 do 20% wynosi ok. 4%, a powyżej 20% stężenia masowego pierwiastka błąd ten wynosi 2% (rys. 89, tablica 13).

Badania składu chemicznego wykonane metodą wyładowania optycznego spektroskopii emisyjnej GDOES potwierdzają występowanie w wytwarzanych powłokach pierwiastków chemicznych wchodzących w skład analizowanych warstw na głębokość zależną od grubości powłoki od 1,4 do 3,4 μm (rys. 92, 93).

Charakter zmian w strefie połączenia tj. zwiększenie się stężenia pierwiastków wchodzących w skład podłoża, przy równoczesnym zmniejszającym się stężeniu pierwiastków tworzących powłoki może świadczyć o istnieniu dyfuzyjnej warstwy przejściowej pomiędzy materiałem podłoża a powłoką, wpływającej na polepszenie przyczepności nanoszonych powłok do podłoża. Ponadto przy użyciu spektrometru optycznego wyładowania jarzeniowego potwierdzono występowanie strefy o zmniejszającym się liniowo stężeniu pierwiastków wchodzących w skład badanych powłok, co wskazuje na ich gradientowość (rys. 92, 93).

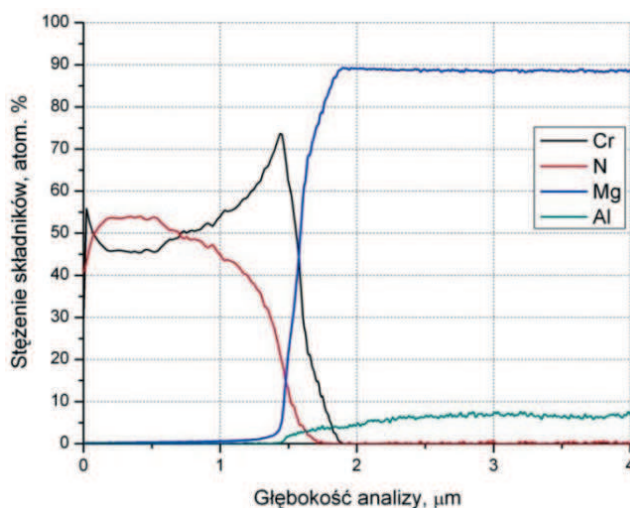
Zastosowana metoda rentgenowskiej jakościowej analizy składu fazowego wykonana w geometrii Bragga-Brentano potwierdziła występowanie odpowiednich faz z powłoki i podłoża, tj.: TiN, CrN, α -Mg, γ -Mg₁₇Al₁₂ oraz faz izomorficznych, będących wtórnym



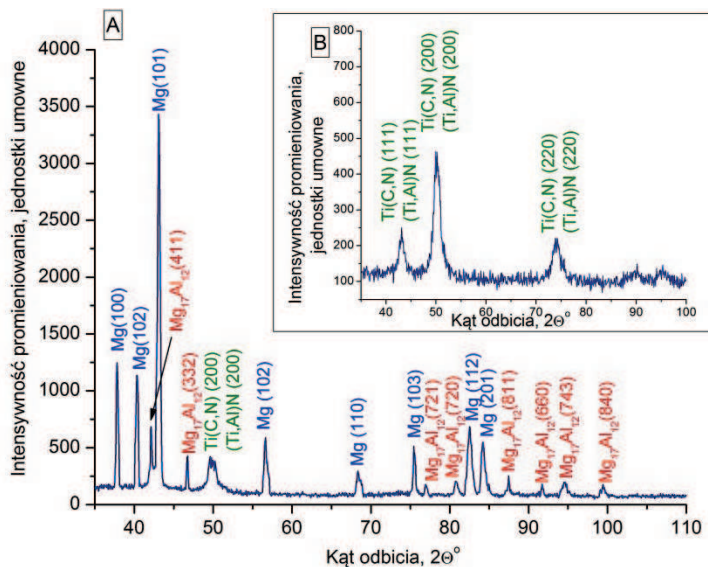
Rysunek 92. Zmiany stężenia składników powłoki Ti/Ti(C,N)/CrN naniesionej na podłoże z odlewniczego stopu magnezu MCMgAl9Zn1

roztworem stałym na bazie fazy TiN: (Ti,Al)N, (Ti,Si)N, Ti(C,N) (rys. 94, 95). Niektóre z zidentyfikowanych refleksów są przesunięte względem wartości kąta odbicia podanych w tablicach JCPDS oraz ich intensywność odbiega od wartości podanych w tych tablicach, co może wskazywać na zmienne stężenie pierwiastków chemicznych wchodzących w skład identyfikowanych faz oraz na występowanie naprężeń wewnętrznych w badanych powłokach charakterystycznych dla procesu PVD. Ze względu na nakładanie się refleksów materiału podłoża i powłoki, ich intensywność, relatywnie niewielką grubość poszczególnych powłok do 3,5 μm , jak również zbliżone wartości kąta 2Θ dla powłok typu Ti(C,N) i (Ti,Al)N utrudniona była identyfikacja poszczególnych faz. Obecność refleksów od podłoża stwierdzono na wszystkich dyfraktogramach z powłoki, co spowodowane jest grubością uzyskanych powłok, mniejszą od głębokości wnikania promieni rentgenowskich w głąb materiału.

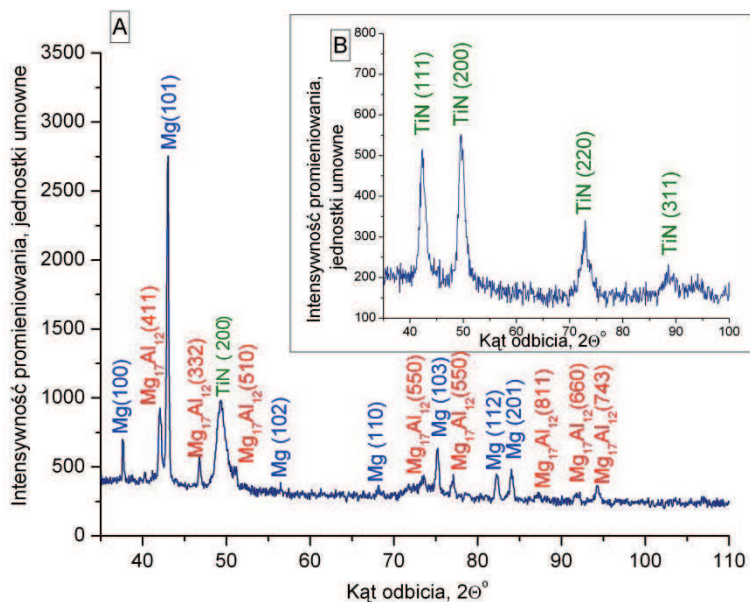
W celu uzyskania dokładniejszych informacji z warstwy wierzchniej analizowanych powłok w dalszych badaniach zastosowano technikę dyfrakcji pod stałym kątem padania pierwotnej wiązki rentgenowskiej, która umożliwia otrzymanie linii dyfrakcyjnych od cienkich warstw w wyniku zwiększenia objętości materiału badanego. Przy różnych kątach padania wiązki pierwotnej, dobranej doświadczalnie, indywidualnie do każdego rodzaju powłoki, zarejestrowano refleksy wyłącznie od cienkich warstw powierzchniowych (rys. 94, 95).



Rysunek 93. Zmiany stężenia składników powłoki Cr/CrN/CrN naniesionej na podłożu z odlewniczego stopu magnezu MCMgAl9Zn1



Rysunek 94. (A) Dyfraktogram rentgenowski powłoki Ti/Ti(C,N)/(Ti,Al)N naniesionej na odlewniczy stop magnezu MCMgAl12Zn1 uzyskany metodą Bragg-Brentano oraz (B) dyfraktogram rentgenowski powłoki wykonanej w geometrii stałego kąta padania $\alpha=3^\circ$



Rysunek 95. (A) Dyfraktogram rentgenowski powłoki Cr/CrN/TiN naniesionej na odlewniczy stop magnezu MCMgAl12Zn1 uzyskany metodą Bragg-Brentano oraz (B) dyfraktogram rentgenowski powłoki wykonanej w geometrii stałego kąta padania $\alpha=3^\circ$