

4. Materiał, stanowisko i metodyka badawcza

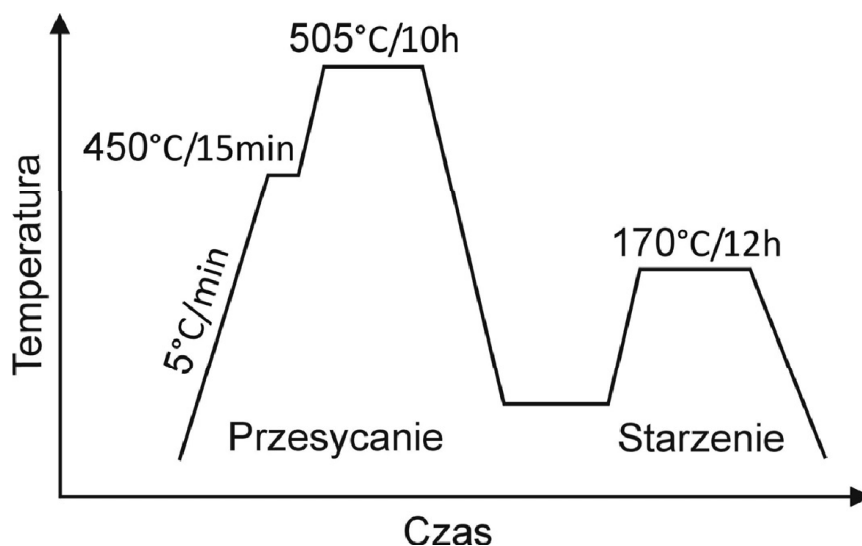
4.1. Materiał do badań

Prezentowane wyniki badań opisane w niniejszej rozprawie dotyczą eksperymentalnych odlewniczych stopów aluminium AlSi9Cu i AlSi9Cu4 o składzie chemicznym podanym w tablicy 4.1.

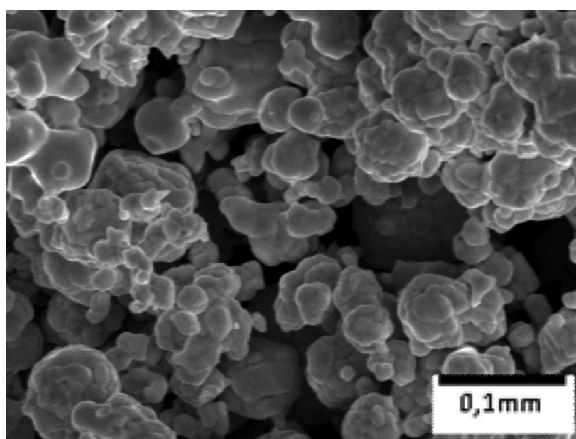
Tablica 4.1. Skład chemiczny analizowanych stopów aluminium

Nazwa stopu	Stężenie masowe pierwiastków stopowych w badanych stopach, %							
	Si	Cu	Fe	Mn	Mg	Zn	Al	Reszta
ACAlSi9Cu	9,09	1,05	0,72	0,36	0,27	0,14	88,17	0,15
ACAlSi9Cu4	9,27	4,64	0,17	0,01	0,28	0,05	85,4	0,18

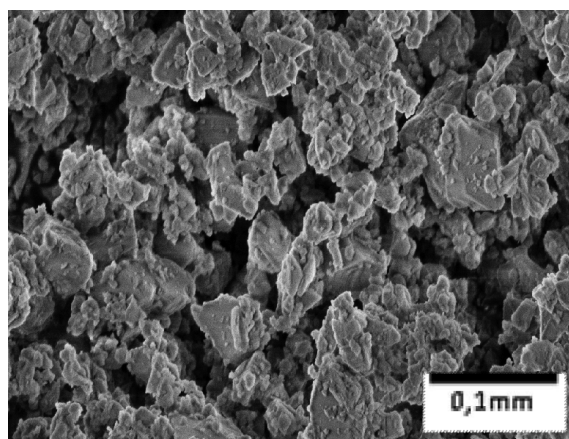
Badane stopy wytopiono w piecu indukcyjnym z tygłem ceramicznym mieszając w odpowiedniej proporcji składniki bazowe: odlewniczy stop aluminium z krzemem, dwuskładnikowy stop bazowy AlSi49 oraz dwuskładnikowy stop AlCu55. Po roztopieniu składników bazowych stop nagrzano do temperatury 850 ± 10 °C, a następnie wytrzymało go w tej temperaturze przez 2 godziny. Topienie i wygrzewanie stopu wykonano w atmosferze ochronnej argonu dla ograniczenia dyfuzji wodoru, tlenu i azotu z atmosfery. Bezpośrednio przed odlaniem wlewków przeznaczonych do badań każdy wytop poddano dodatkowo odgazowaniu za pomocą argonu. Próbkę zalewano ciągłą, nieprzerwaną strugą do całej objętości wlewka. Z każdego wytopu wykonano 3 wlewki o średniej masie 15 kg, które poddano obróbce cieplnej i mechanicznej. Zastosowaną standardową obróbkę cieplną stopów aluminium wykonano w piecu elektrycznym oporowym U117, z szybkością nagrzewania 5°C/min według ustalonego schematu (rys. 4.1). Podczas nagrzewania zastosowano przystanek izotermiczny w temperaturze 450°C przez 15 minut. Po przesycaniu zastosowano chłodzenie w wodzie natomiast po starzeniu materiał chłodzono na powietrzu w temperaturze pokojowej. Temperatura wytrzymania wynosiła odpowiednio dla przesycania 505°C przez 10 godzin, a dla następnego starzenia 170°C przez 12 godzin (tablica 4.2). Stopy po obróbce cieplnej stanowiły punkt odniesienia w stosunku do stopów obrobionych powierzchniowo.



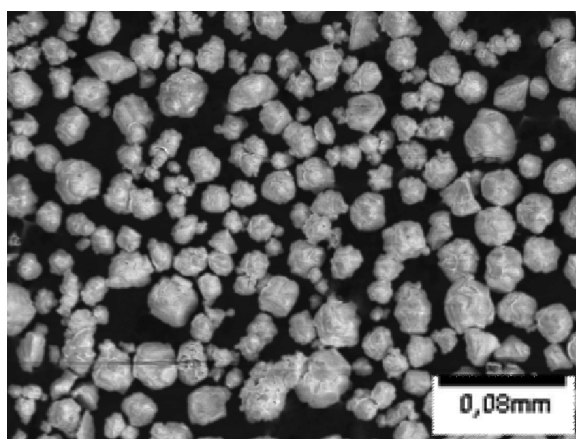
Rysunek 4.1. Schemat obróbki cieplnej badanych stopów aluminium



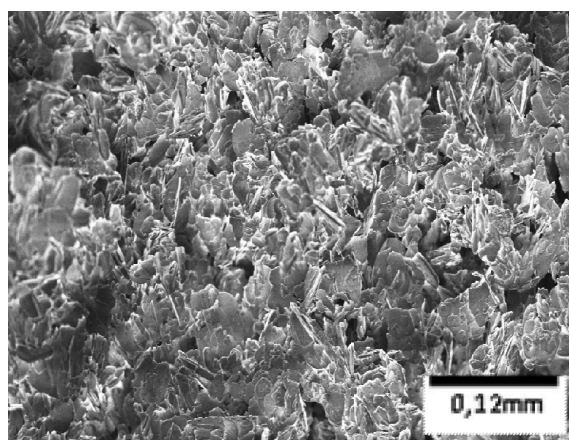
Rysunek 4.2. Morfologia powierzchni
proszku węgla wolframu (SEM)



Rysunek 4.3. Morfologia powierzchni
proszku węgla krzemu (SEM)



Rysunek 4.4. Morfologia powierzchni
proszku tlenku glinu (SEM)

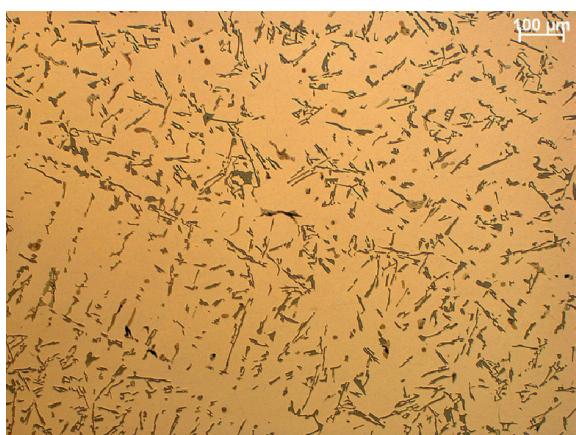


Rysunek 4.5. Morfologia powierzchni
proszku tlenku cyrkonu (SEM)

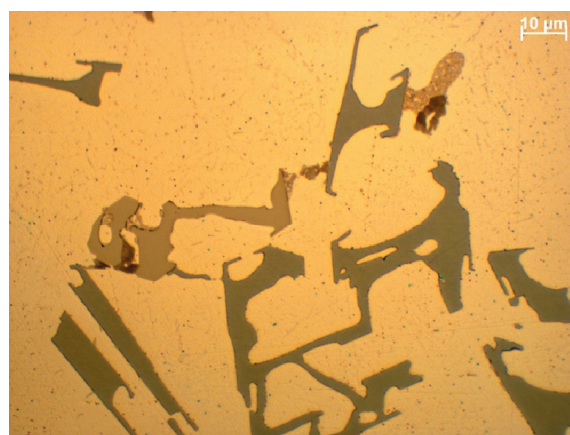
Tablica 4.2. Zastosowane warunki obróbki cieplnej badanych stopów aluminium

Oznaczenie stanu obróbki cieplnej	Warunki obróbki cieplnej		
	Temperatura, °C	Czas wygrzewania, h	Sposób chłodzenia
przesycanie	505	10	woda
starzenie	170	12	powietrze (temperatura otoczenia)

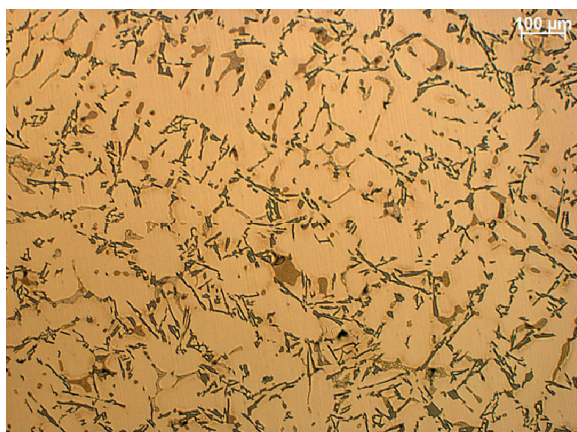
Badania metalograficzne wykonane na mikroskopie świetlnym (rys. 4.6-4.13) wskazują, że odlewnicze stopy aluminium AlSi9Cu i AlSi9Cu4 charakteryzują się strukturą roztworu stałego α stanowiącego podstawę stopu oraz nieciągłej fazy β -Si tworzącej ziarna eutektyczne $\alpha+\beta$, których morfologia uzależniona jest od stężenia masowego krzemu i miedzi. Potwierdzono, że w stopach AlSi9Cu oraz AlSi9Cu4 występuje faza β -Si w postaci dużych nieregularnych płytek z ostro-krawędziowymi narożami rozmieszczona w osnowie w dużej odległości względem siebie w sposób nieuporządkowany (rys. 4.6-4.9). Ponadto struktura badanych stopów charakteryzuje się występowaniem iglastych wydzieleni fazy Al_5FeSi , które lokalizują się zazwyczaj w pobliżu eutektyk $\alpha+\text{Al}_2\text{Cu}+\text{AlCuMgSi}+\beta$ (rys. 4.7), które to eutektyki mogą obejmować dodatkowo fazę zawierającą żelazo i mangan, przypuszczalnie $\text{Al}_{15}(\text{FeMn})_3\text{Si}_2$. W badanych odlewniczych stopach Al-Si-Cu faza Al_2Cu występuje jako składnik potrójnej eutektyki (rys. 4.8-4.9) oraz jako osobne wydzielienia o nieregularnych kształtach, które przy użytych odczynnikach zabarwia się na kolor brązowy (rys. 4.7, 4.9).



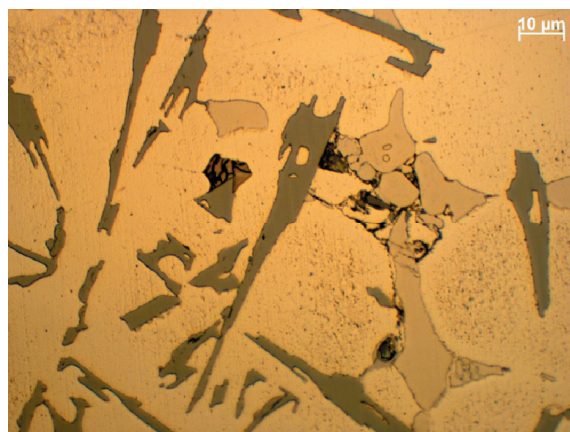
Rysunek 4.6. Mikrostruktura odlewniczego stopu aluminium AlSi9Cu w stanie lanym



Rysunek 4.7. Mikrostruktura odlewniczego stopu aluminium AlSi9Cu w stanie lanym



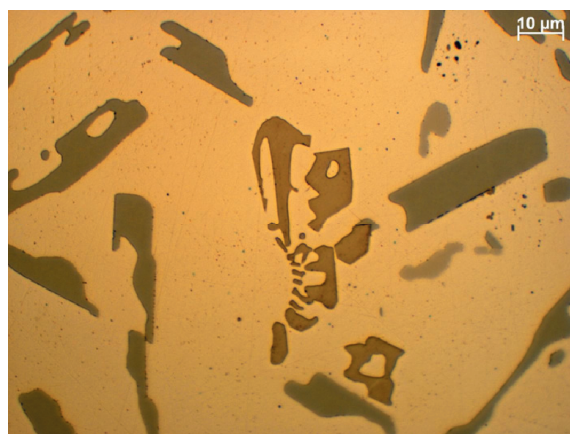
Rysunek 4.8. Mikrostruktura odlewniczego stopu aluminium AlSi9Cu4 w stanie lany



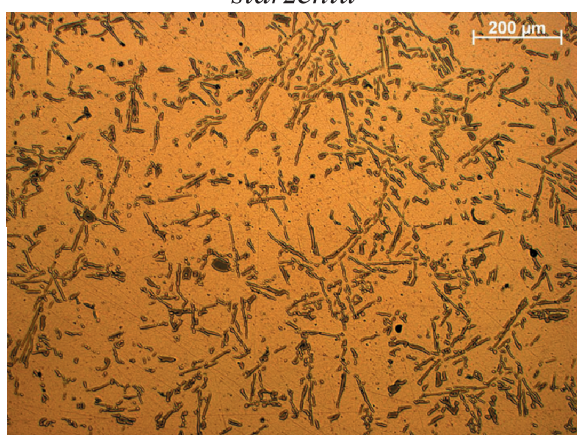
Rysunek 4.9. Mikrostruktura odlewniczego stopu aluminium AlSi9Cu w stanie lany



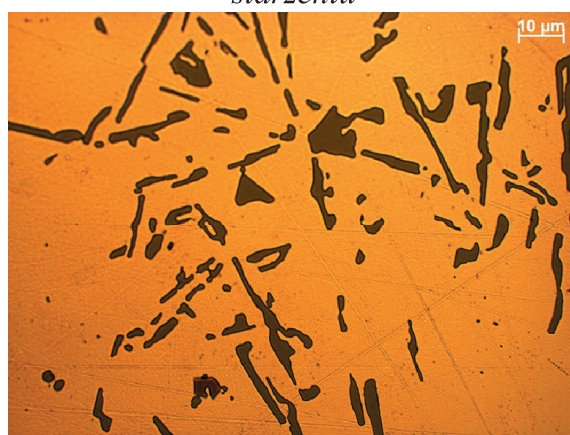
Rysunek 4.10. Mikrostruktura odlewniczego stopu aluminium AlSi9Cu w stanie po starzeniu



Rysunek 4.11. Mikrostruktura odlewniczego stopu aluminium AlSi9Cu w stanie po starzeniu



Rysunek 4.12. Mikrostruktura odlewniczego stopu aluminium AlSi9Cu4 w stanie po starzeniu



Rysunek 4.13. Mikrostruktura odlewniczego stopu aluminium AlSi9Cu4 w stanie po starzeniu

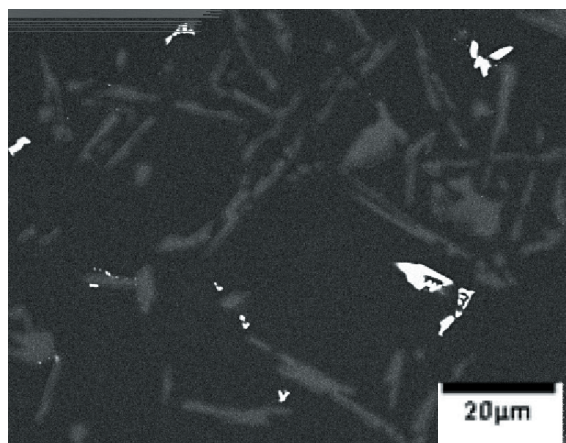
W celu weryfikacji poprawności wykonanej obróbki cieplnej wykonano szereg analiz metalograficznych, które potwierdziły duży wpływ zastosowanej obróbki cieplnej na kształt i ilość wydzieleni znajdujących się w roztworze stałym. Wtórne wydzielienia fazy α w stopach po obróbce cieplnej uległy widocznemu zaokrągleniu w porównaniu ze stanem wyjściowym (rys. 4.10-4.13). Potwierdzono również, że fazy międzymetaliczne Al_2Cu oraz Al_5FeSi umiejscowione nierównomiernie w stanie wyjściowym po utwardzaniu wydzieleniowym częściowo ulegają rozpuszczeniu w osnowie stopów. Efekty zmian struktury przedstawiono na rysunkach 4.11 i 4.13.

Tablica 4.3. Wynik ilościowej analizy składu chemicznego odlewniczego stopu aluminium AlSi9Cu4 w stanie lanym (miejscza analizy zaznaczono na rys. 4.15)

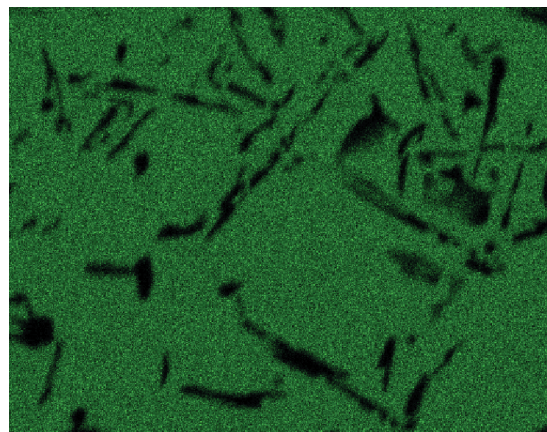
Analizowany pierwiastek	Stężenie pierwiastków w stopie, %	
	masowe	atomowe
punkt 1		
Al	16,28	16,83
Si	83,72	83,17
punkt 2		
Al	54,85	67,95
Si	09,32	11,09
Mn	12,55	07,64
Fe	14,81	08,86
Cu	08,48	04,46
punkt 3		
Al	50,84	69,57
Si	02,54	03,34
Cu	46,62	27,09
punkt 4		
Al	54,33	67,55
Si	09,42	11,25
Mn	12,35	07,54
Fe	14,33	08,61
Cu	09,57	05,05
punkt 5		
Cu	04,75	02,07
Al	95,25	97,93

W wyniku badań rozkładu powierzchniowego pierwiastków i rentgenowskiej mikroanalizy ilościowej, wykonanych przy pomocy spektrometru energii rozproszonego promieniowania rentgenowskiego EDS, potwierdzono obecność głównych dodatków stopowych Si, Cu, Mg, a także Fe i Mn wchodzących w skład odlewniczych stopów Al-Si-Cu (rys. 4.14-4.15 oraz

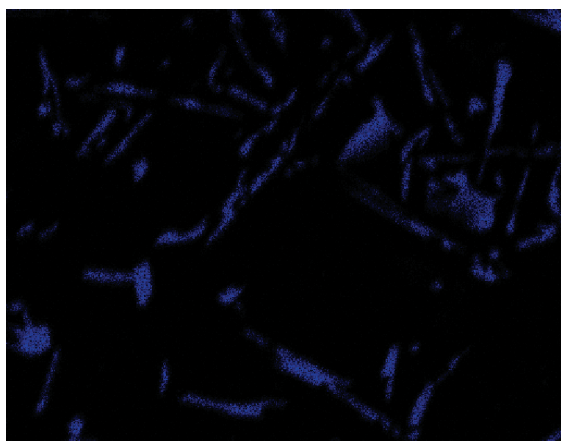
tablica 4.3), a także uzyskano informacje o masowym i atomowym stężeniu poszczególnych pierwiastków w badanych punktowo mikroobszarach osnowy i wydzieliń.



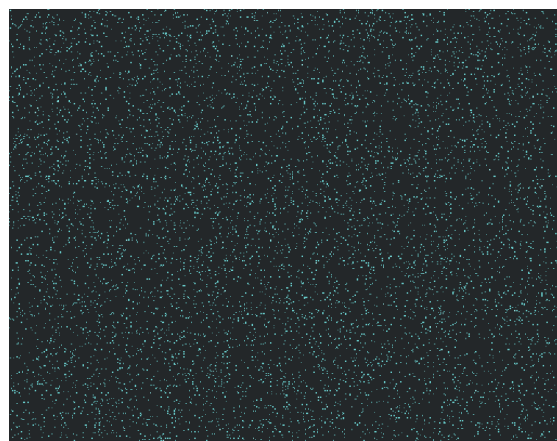
SE



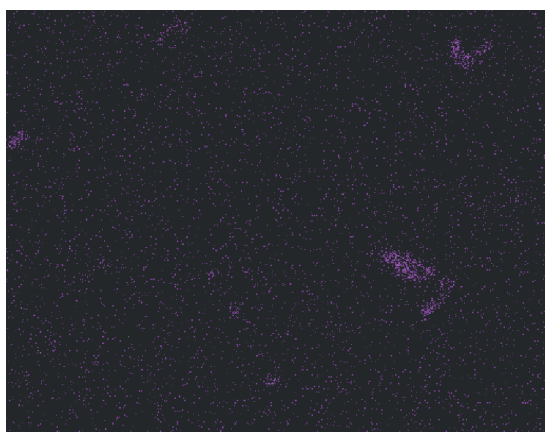
Al



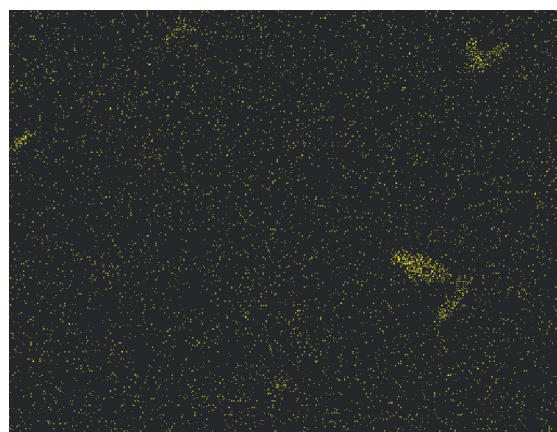
Si



Cu



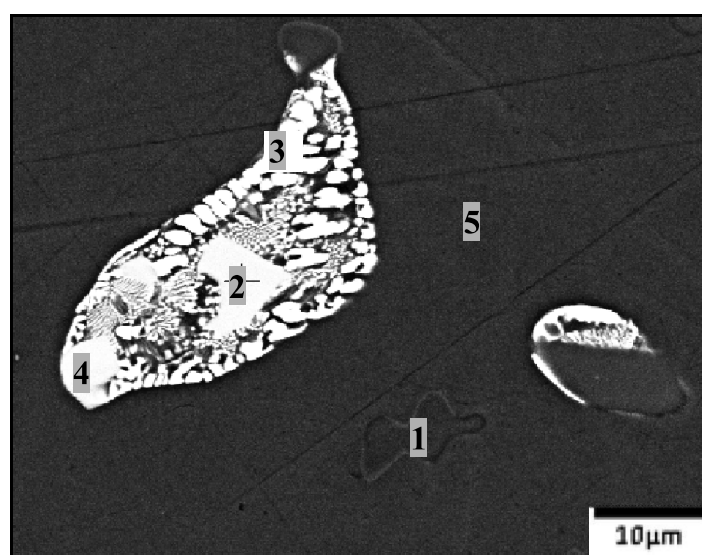
Fe



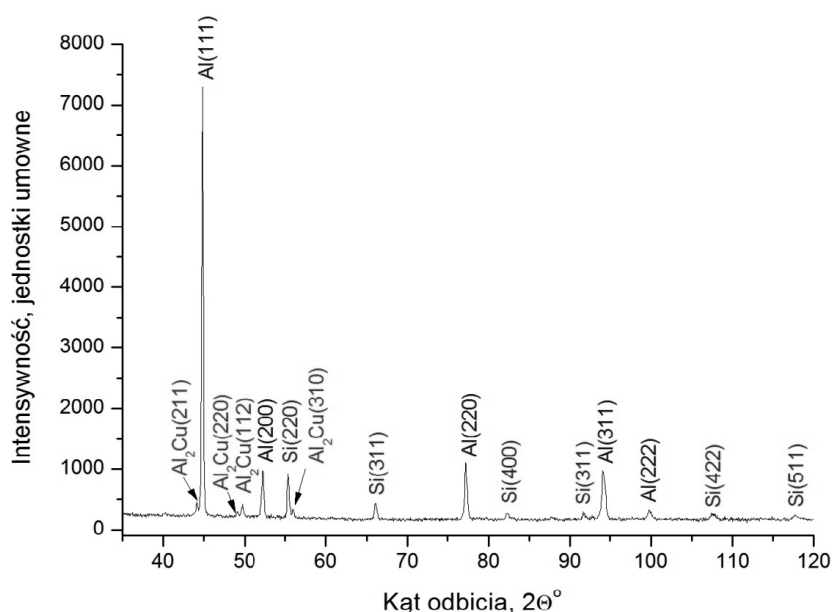
Mn

Rysunek 4.14. Struktura odlewniczego stopu AlSi9Cu w stanie lanym: obraz uzyskany z wykorzystaniem elektronów wtórnych (A) oraz mapy rozmieszczenia pierwiastków

Obserwacje struktury wykonane za pomocą skaningowego mikroskopu elektronowego oraz badania rentgenowskiej mikroanalizy ilościowej potwierdzają obecność w badanych stopach eutektyk $\alpha+\beta$ oraz pozwalają przypuszczać, iż w analizowanych stopach występują również eutektyki potrójne $\alpha+\text{Al}_2\text{Cu}+\beta$, których obecność charakteryzują wykresy równowagi fazowej tych materiałów. Ponadto w badanych stopach zaobserwowano występowanie eutektyk wieloskładnikowych typu $\alpha+\text{Al}_2\text{Cu}+\text{AlSiMgCu}+\beta$. Ponieważ wielkość poszczególnych elementów struktury w przeważającej mierze jest mniejsza od średnicy analizującej wiązki, uzyskany przy analizie ilościowej skład chemiczny jest uśredniony, w wyniku czego niektóre wartości stężenia pierwiastków mogą być zawyżone.



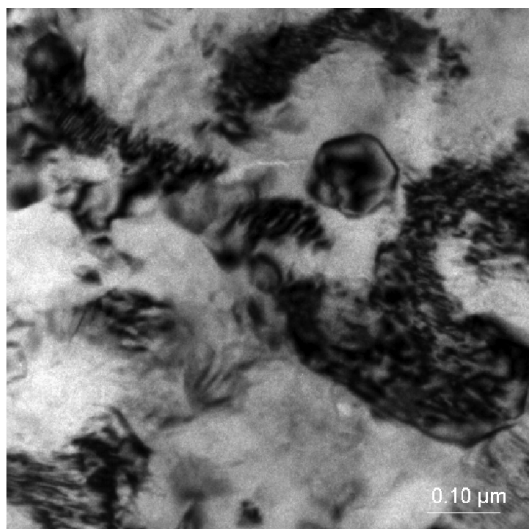
Rysunek 4.15. Struktura odlewniczego stopu aluminium AlSi9Cu4 w stanie lanim



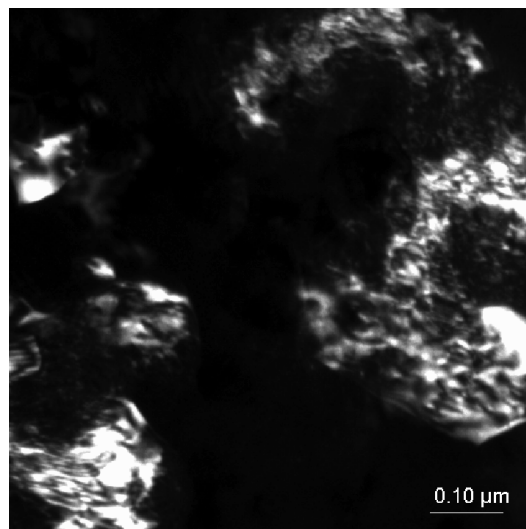
Rysunek 4.16. Dyfraktogram rentgenowski stopu AlSi9Cu w stanie lanim

Ponadto w celu pełnej analizy metalograficznej struktury badanych stopów wykonano rentgenowską analizę fazową jakościową, oraz badania cienkich folii w transmisyjnym mikroskopie elektronowym, stwierdzając, iż strukturę odlewniczych stopów aluminium Al-Si-Cu w stanie lanym stanowi roztwór stały α -Al z wydzieleniami fazy β -Si rozmieszczonymi w osnowie, w postaci dużych aglomeratów w formie płytkowych lub włóknistych wydzieleni tworzących ziarna eutektyki $\alpha+\beta$ (rys. 4.17).

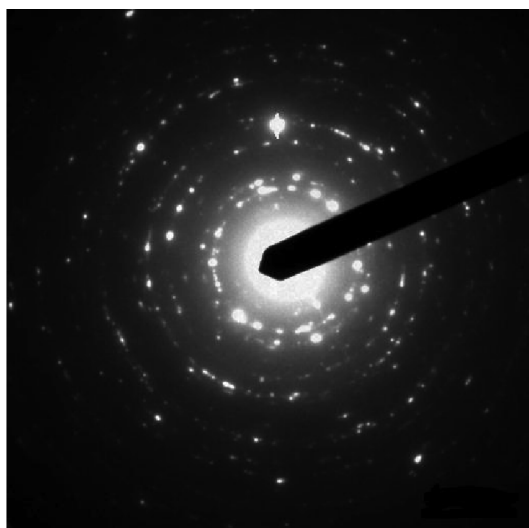
a)



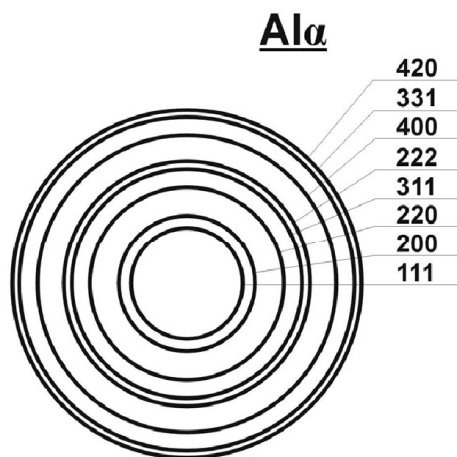
b)



c)



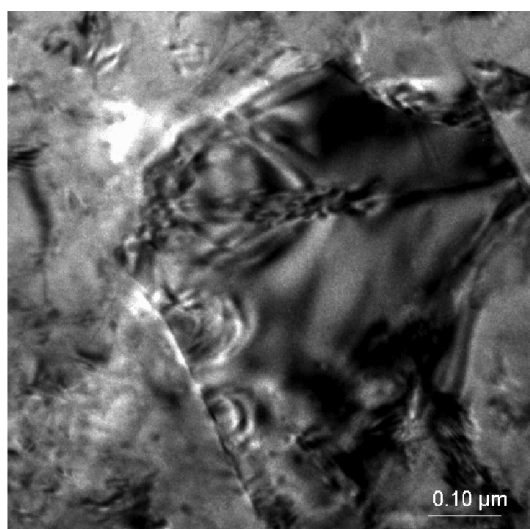
d)



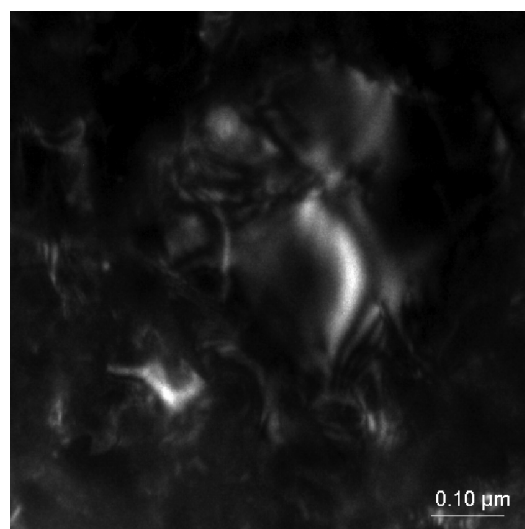
Rysunek 4.17. Struktura cienkiej folii z odlewniczego stopu AlSi9Cu4: a) obraz w polu jasnym, b) obraz w polu ciemnym, c) dyfraktogram z obszaru jak na rysunku a), d) rozwiązanie dyfraktogramu z rysunku c)

Ponadto badania cienkich folii potwierdzają występowanie nierównomiernie rozmieszczonych wydzieleni fazy Al_2Cu (rys. 4.18), wydzieleni fazy Si (rys. 4.19) oraz Mg_2Si (rys. 4.20). Na podstawie badań rentgenograficznych potwierdzono występowanie w osnowie stopów aluminium fazy β -Si, faza α -Al stanowiącą osnowę stopów oraz zidentyfikowano wydzielania fazy Al_2Cu (rys. 4.16).

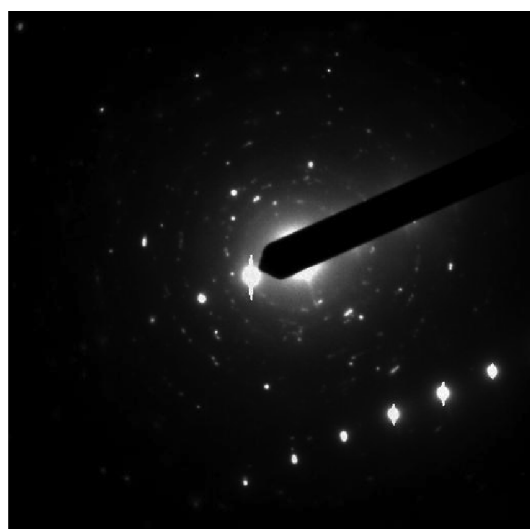
a)



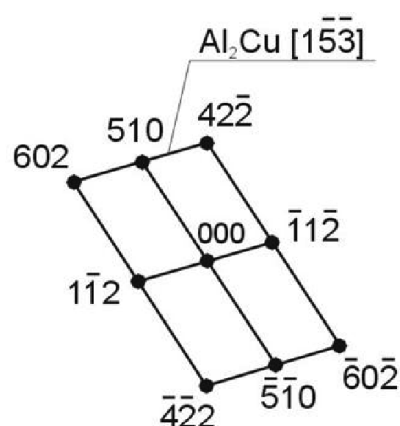
b)



c)

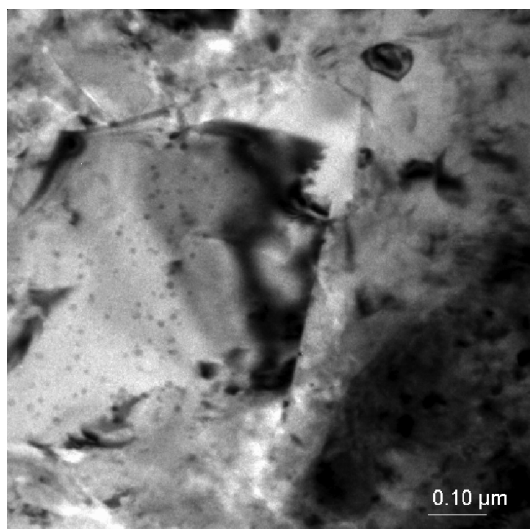


d)

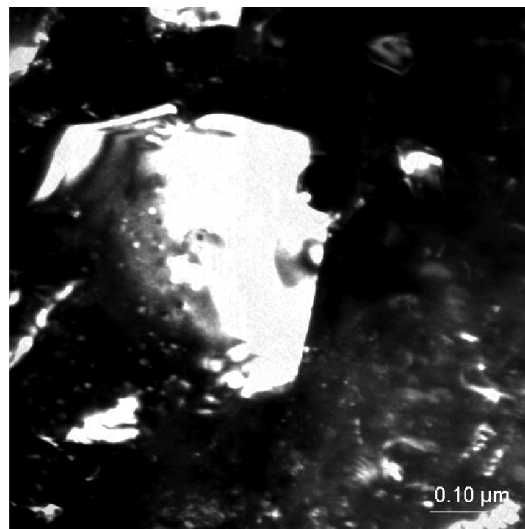


Rysunek 4.18. Struktura cienkiej folii z odlewniczego stopu AlSi9Cu , faza Al_2Cu : a) obraz w polu jasnym, b) obraz w polu ciemnym z refleksu 510, c) dyfraktogram z obszaru jak na rysunku. a), d) rozwiązanie dyfraktogramu z rysunku. c)

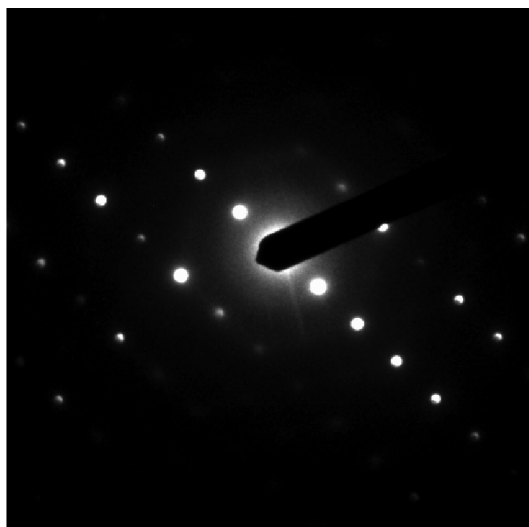
a)



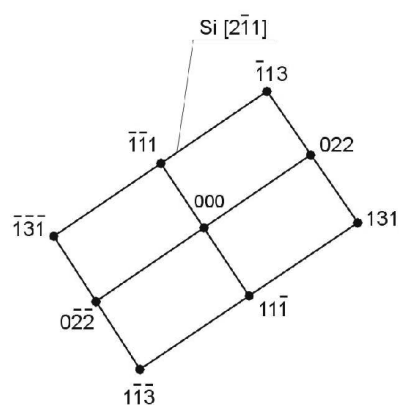
b)



c)

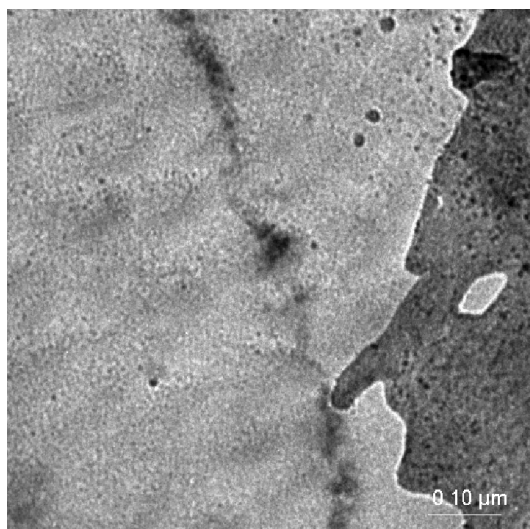


d)

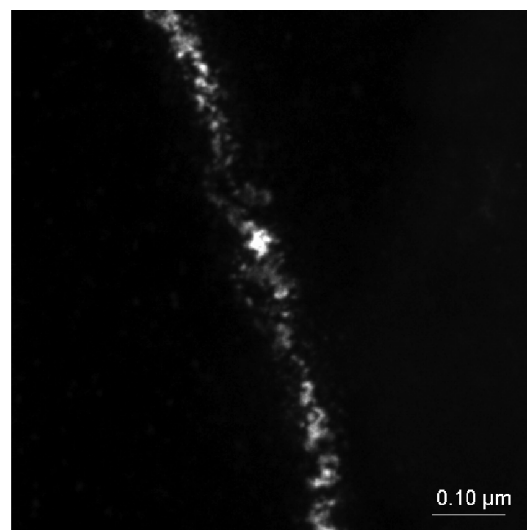


Rysunek 4.19. Struktura cienkiej folii z odlewniczego stopu AlSi9Cu: a) obraz w polu jasnym, b) obraz w polu ciemnym z refleksu -1-3-1, c) dyfraktogram z obszaru jak na rysunku. a), d) rozwiązanie dyfraktogramu z rysunku. c)

a)



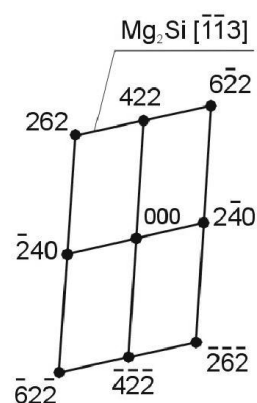
b)



c)



d)



Rysunek 4.20. Struktura cienkiej folii z odlewniczego stopu $AlSi9Cu$: a) obraz w polu jasnym, b) obraz w polu ciemnym z refleksu-240, c) dyfraktogram z obszaru jak na Rys. a), d) rozwiązanie dyfraktogramu z rysunku. c)

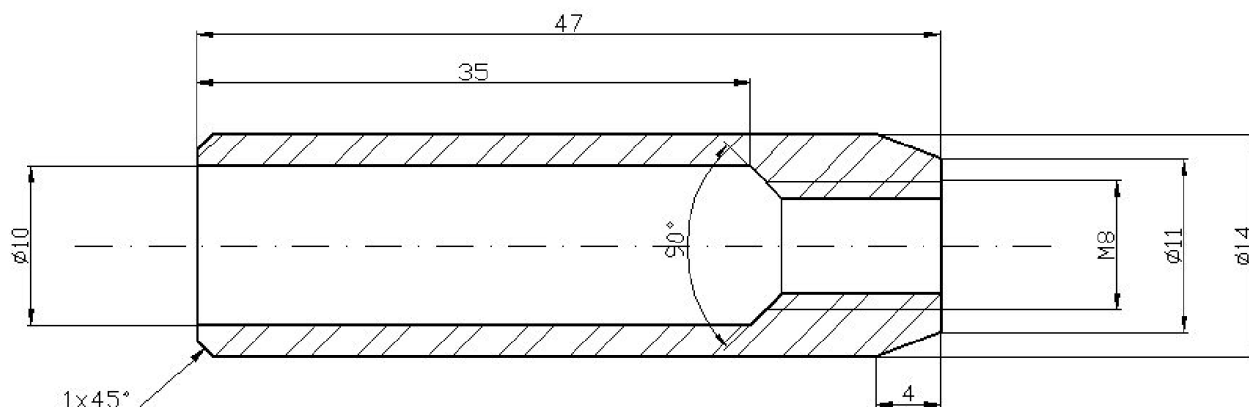
4.2. Określenie wstępnych parametrów obróbki laserowej

Docelowe laserowe wtapienie i przetapianie wykonano techniką podawania proszku z szybkością w zakresie 1-10 g/min w sposób ciągły do obszaru jeziora przetopionego metalu poprzez dozowanie granulatu przy użyciu podajnika fluidyzacyjnego lub grawitacyjnego. Podajnik proszku połączony był z butlą gazu transportującego oraz dyszą podawania proszku. Wtapienie wykonano w osłonie argonu, w celu ochrony podłoża przed utlenianiem. W celu poprawy własności użytkowych powierzchni badanych stopów wykonano obróbkę powierzchniową wtapienia laserowego, jako materiał stopujący zastosowano proszki ceramiczne WC, SiC, Al₂O₃, ZrO₂ o własnościach podanych w tablicy 4.4.

Tablica 4.4. Własności proszków ceramicznych użytych do wtapienia

Własności	WC	ZrO ₂	SiC	Al ₂ O ₃
Gęstość, g/cm ³	15,69	5,68	3,44	3,97
Twardość HV, Kg/mm ²	2400	1100	2800	2300
Temperatura topnienia, °C	2870	2715	rozpad w 2700	2047
Temperatura wrzenia, °C	6000	4300	sublimacja	2977
Współczynnik załamania promieniowania, n _D	3,19	2,13	2,55	1,76
Przewodnictwo cieplne, Wm ⁻¹ K ⁻¹	84	2	120	30
Struktura krystaliczna, komórka	heksagonalna regularna	jednoskośna, tetragonalna, regularna	regularna	trygonalna
Kolor	czarny	biały	szary	biały

W przypadku skierowania za dużego nadmuchu gazu ochronnego w obszar przetopienia, następowało rozdmuchiwanie jeziora ciekłego metalu i w konsekwencji uzyskanie lica przetopienia o bardzo nieregularnych kształtach, o charakterystycznych wpływach ciekłego metalu na boki ściegu, co automatycznie eliminowało wykonane próbki do dalszego etapu badań. Dlatego w ramach eksperymentów dobrano odpowiednią odległość dyszy od powierzchni próbki, wynoszącą 20 mm. Mając na uwadze powyższe założenia oraz ciągłość dostarczania materiału dodatkowego do ciekłego jeziora, minimalną wielkość przepływu nośnika ustalono eksperymentalnie na 3 l/s. Na podstawie badań wstępnych dowiedziono również, że na prawidłowe wtapienie cząstek proszków ceramicznych duży wpływ ma kształt zastosowanej dyszy, co stanowi obecnie zakres zgłoszenia patentowego (rys. 4.21).

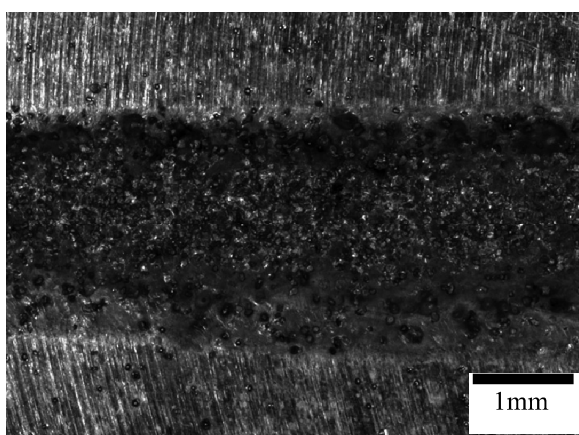


Rysunek 4.21. Zmodyfikowana dysza zastosowana do wtapienia laserowego proszków w powierzchnie obrabianych materiałów

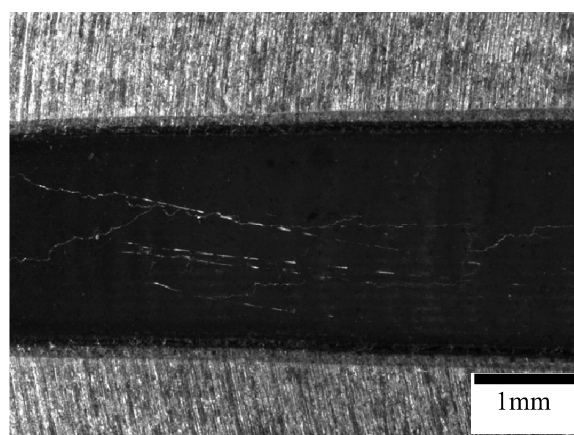
Na podstawie oględzin makro struktury przetopienia warstwy wierzchniej (rys. 4.22-4.24) ustalono optymalne wartości mocy lasera dla materiału podłoża stopu aluminium AlSi9Cu4 mieszczące się w przedziale 1,0 kW do 2,0 kW, oraz odpowiednią szybkość wtapienia i przetapiania warstwy wierzchniej badanych stopów aluminium (rys. 4.25-4.27) z przedziału 0,5 m/min do 1,0 m/min. Stwierdzono, że optymalna prędkość przetapiania i wtapienia wynosi 0,5 m/min, dlatego po wstępnych próbach do badań przyjęto moc lasera w zakresie 1,5-2,0 kW oraz szybkość wtapienia proszków 0,5 m/min. Wzrost szybkości wtapienia powoduje skrócenie czasu oddziaływania wiązki laserowej na materiał, a tym samym skutkuje ograniczeniem ilości zaabsorbowanej energii przez podłoże i w efekcie prowadzi do ograniczenia zasięgu zmian strukturalnych. Zastosowanie zbyt wysokiej mocy lasera i za niskiej szybkości skanowania powoduje parowanie powierzchni i tworzenie się kraterów, natomiast zastosowanie zbyt małej mocy i zbyt dużej szybkości wtapienia może być przyczyną nieodpowiedniego przetopienia charakteryzującego się niejednorodnym rozmieszczeniem cząstek wtapianych w osnowę odlewniczych stopów aluminium Al-Si-Cu, lub może skutkować brakiem przetopienia.

Właściwy dobór warunków wtapienia umożliwia osiągnięcie na powierzchni przetapianego materiału jednolitego kompozytu złożonego z osnowy i wtopionych twardych cząstek ceramicznych. Przy określaniu warunków osadzania należy wziąć pod uwagę kilka istotnych czynników, z których najważniejsze to: różnica gęstości i napięcia powierzchniowego pomiędzy cząstkami zastosowanych węglików lub tlenku (WC, SiC, Al₂O₃ oraz ZrO₂) i osnową stopu, różnice absorpcji energii wiązki pomiędzy użytymi proszkami i stopami Al oraz zróżnicowana przewodność cieplna użytych proszków, która znacząco wpływa na ilość ciepła dostarczonego od wiązki laserowej do podłoża umożliwiając tym samym uzyskanie

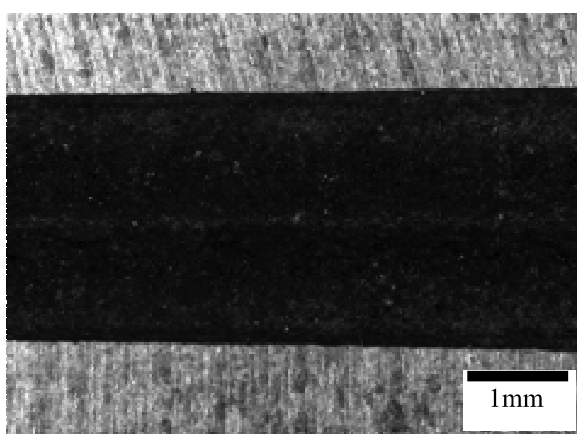
lepszego przetopienia o równomiernie rozmieszczonych dyspersyjnych cząstkach proszku. Ponadto ze względu na niską absorpcję promieniowania laserowego przez proszki tlenków Al_2O_3 oraz ZrO_2 wykonano wstępne próby łączenia ich z proszkami mającymi kolor czarny, charakteryzującymi się względnie lepszą powierzchniową absorpcją promieniowania, jak np. TiC. Z uwagi na szereg dodatkowych zmiennych występujących podczas łączenia proszków oraz ich wtapiania próby te wymagają jednak dalszych, zaawansowanych badań i zostaną zaprezentowane w przyszłych publikacjach autorskich.



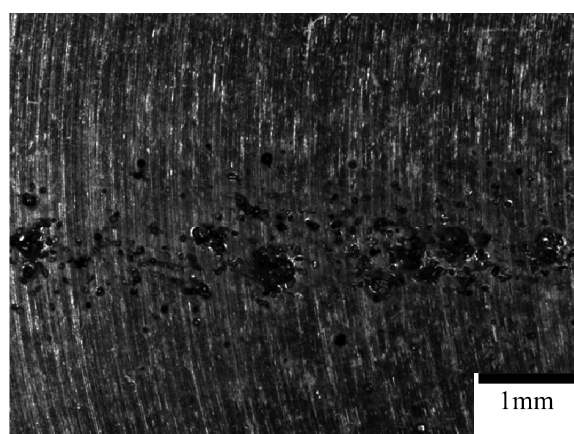
Rysunek 4.22. Powierzchnia po przetopianiu laserowym z mocą lasera 1.0 kW, prędkość skanowania 0,5 m/min, stop AlSi9Cu4



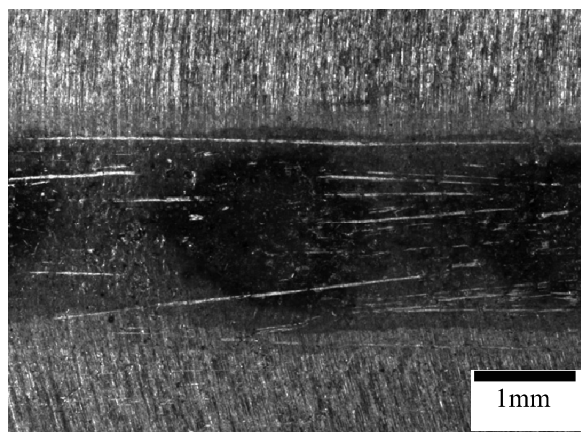
Rysunek 4.23. Powierzchnia po przetopianiu laserowym z mocą lasera 1.5 kW, prędkość skanowania 0,5 m/min, stop AlSi9Cu4



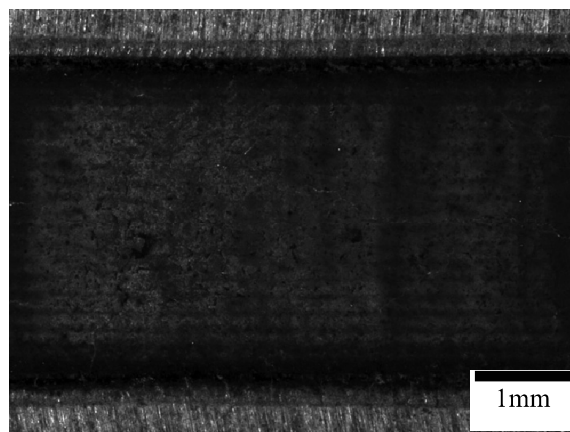
Rysunek 4.24. Powierzchnia po przetopianiu laserowym z mocą lasera 2.0 kW, prędkość skanowania 0,5 m/min, stop AlSi9Cu4



Rysunek 4.25. Powierzchnia po przetopianiu laserowym z mocą lasera 1.5 kW, prędkość skanowania 1 m/min, stop AlSi9Cu4



Rysunek 4.26. Powierzchnia po przetapianiu laserowym z mocą lasera 1.5 kW, prędkość skanowania 0.75 m/min, stop AlSi9Cu4



Rysunek 4.27. Powierzchnia po przetapianiu laserowym z mocą lasera 1.5 kW, prędkość skanowania 0.5 m/min, stop AlSi9Cu4

4.3. Obróbka laserowa oraz CAE PVD i PA CVD

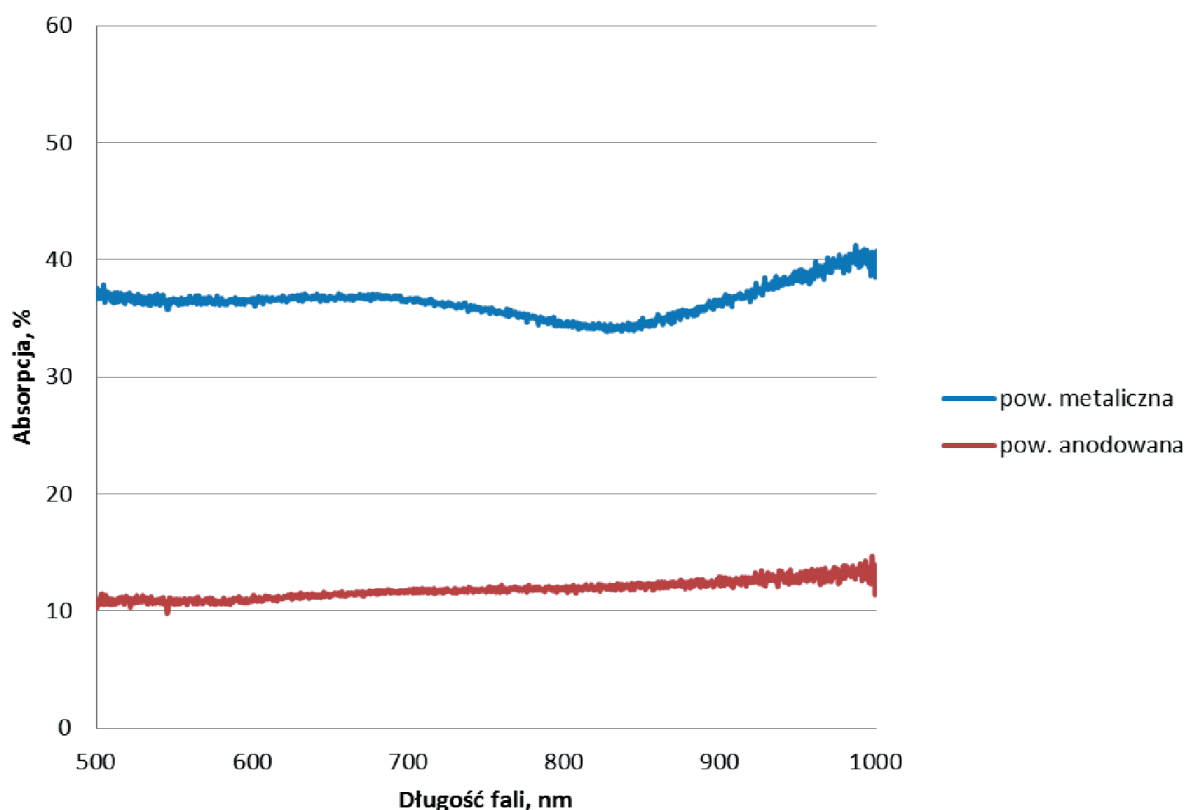
Do wtapiania i przetapiania zastosowano laser półprzewodnikowy diodowy dużej mocy HPDL Rofin DL 020, wraz z oprzyrządowaniem, stosowany głównie w obróbce powierzchniowej materiałów inżynierskich. W skład wyposażenia lasera wchodzi głowica laserowa, system chłodzenia, systemem komputerowy, sterujący położeniem stolika roboczego oraz dysze podajnika i osłony gazowej.

Kluczowym elementem stanowiska do wtapiania i przetapiania laserem HPDL jest wyposażenie w nadmuch gazu osłonowego, który ma za zadanie zapobiegać utlenianiu podłoża aluminiowego oraz stosowanych proszków ceramicznych w wysokiej temperaturze, dochodzącej nawet do 3000°C. Wtapianie wykonano w atmosferze argonu (argon 5,0), którego nadmuch skierowano w kierunku posuwu próbki, przy zapewnieniu przepływu o szybkości 10 l/min. Na każdej z analizowanych powierzchni wykonano odpowiednio jeden ścieg przetopienia. Ustalona doświadczalnie prędkość wtapiania wynosi 0,25 m/s i 0,5 m/s.

Określając warunki wtapiania laserowego należy wziąć pod uwagę kilka istotnych czynników, w tym także energię wiązki laserowej, różnicę absorpcji między badanymi stopami aluminium jak również prędkość skanowania wiązki. Wszystkie te czynniki są zmiennymi zależnymi od badanego materiału i wymagają osobnej optymalizacji w przypadku zmiany składu chemicznego materiału poddanego laserowej obróbce powierzchniowej. Ważnym zagadnieniem jest także absorpcja promieniowania laserowego powierzchni badanych stopów

aluminium (rys. 4.28) jak również proszku ceramicznego. Z tego też względu podjęto próby określenia wpływu przygotowanej powierzchni na absorpcję promieniowania. Wykonane próby potwierdziły absorpcję na poziomie ok. 35% dla zastosowanego źródła lasera. Badania dowiodły, że wartość ta ulega znacznemu obniżeniu po zastosowaniu określonych zabiegów w tym anodowania warstwy wierzchniej co przyczynia się do znacznego polepszenia wtapiania i przetapiania z uwagi na większą ilość energii wprowadzonej do strefy przetopienia w porównaniu z powierzchnią nieobrobioną. Zagadnienie to jest w dalszym ciągu w fazie badań, jednak planuje się rozwinięcie tej tematyki w ramach przyszłych działań.

Oprócz wyżej opisanej techniki inżynierii powierzchni wtapiania laserowego w dalszym etapie eksperymentu wykorzystano techniki próżniowego osadzania powłok z fazy gazowej na powierzchni próbek z odlewniczych stopów aluminium.



Rysunek 4.28. Absorpcja promieniowania elektromagnetycznego powierzchni badanego stopu aluminium AlSi9Cu na powierzchni metalicznej, a także po anodowaniu

Biorąc pod uwagę fakt, iż niektóre własności są pożądane jedynie na powierzchni materiału, zostały wykonane badania nad kształtowaniem powierzchni stopów aluminium poprzez nanoszenie warstw powierzchniowych metodami fizycznego i chemicznego osadzania z fazy gazowej. Ze względu na niedostateczną sztywność i twardość materiału podłoża

zastosowano dualny system powłok o zmiennej twardości na przekroju powłoki tj. miękkie podłoże – gradientowa warstwa przejściowa – twarda, odporna na zużycie ścierne i warstwa zewnętrzna. Cienkie, twarde powłoki PVD na miękkim podłożu, okazują się być z punktu widzenia trybologicznego korzystną kombinacją materiałową. W celu ustalenia zależności występujących pomiędzy strukturą a własnościami mechanicznymi i użytkowymi naniesionych powłok hybrydowych, o płynnej zmianie jednego lub kilku jej składników od podłoża do powierzchni zewnętrznej - oraz powłoką zewnętrzną, wykonano niezależnie pokrycia przy użyciu katodowego odparowania łukiem elektrycznym CAEPVD (ang. Cathodic Arc Evaporation) oraz z wykorzystaniem chemicznego osadzania z fazy gazowej ze wspomaganie plazmowym PACVD (ang. Plasma Assisted CVD) na podłożu z odlewniczych stopów aluminium. Zadane warunki nanoszenia powłok zestawiono w tablicy 4.5.

Przed nanoszeniem powłok podłoże zostało w każdym przypadku oczyszczone mechanicznie oraz chemicznie z wykorzystaniem czyszczenia w płuczce ultradźwiękowej a następnie osuszone w strumieniu gorącego powietrza. Ponadto powierzchnia próbek była czyszczona także metodą jonową z wykorzystaniem jonów Ar przy napięciu polaryzacji podłoża 800/200 V przez 20 min. W celu nanoszenia powłok metodą PVD użyto tarcz o średnicy 65 mm, chłodzonych wodą, zawierających czyste metale (Cr, Ti) oraz stopy TiAl i TiSi. Powłoki nanoszono w atmosferze gazu obojętnego Ar oraz reaktywnego azotu w postaci gazowej N_2 , a w celu otrzymania warstwy węglikoazotków zastosowano mieszaninę N_2 i C_2H_2 . Cząstki wybite z powierzchni tarczy wchodziły w reakcję z cząstkami gazu reaktywnego tworząc fazy o określonych proporcjach stężenia pierwiastków. Otrzymanie właściwych proporcji stężenia poszczególnych pierwiastków w fazie w znaczącym stopniu umożliwia kształtowanie własności nanoszonych powłok.

Powłoki DLC wytworzono w atmosferze C_2H_2 (acetylen) przy zadanym ciśnieniu, wykorzystując metodę PACVD, umożliwiającą zapewnienie względnie niskiej temperatury osadzania próżniowego, koniecznej w przypadku obrobionych stopów aluminium, pozwalającej na uniknięcie zmian strukturalnych w materiale podłoża. Gradient w otrzymanej powłoce uzyskano poprzez zmienne stężenie krzemu (Me) w środkowej warstwie, dostarczonego do komory pieca z fazy gazowej – $Ti/a-C:H:Me/a-C:H$. Następną z przedstawionych metod zastosowana była z wykorzystaniem urządzenia DREVA ARC400 firmy Vakuumtechnik metodą katodowego odparowania łukiem elektrycznym. Urządzenie wyposażone jest w trzy niezależne źródła par metali: Ti, Cr oraz stop TiSi.

Tablica 4.5. Warunki osadzania badanych warstw

Parametry	Rodzaj wytworzonej powłoki i technika nakładania					
	CAE PVD					PA CVD
	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-gradient/DLC
Ciśnienie bazowe, Pa	5×10^{-3}	5×10^{-3}	5×10^{-3}	5×10^{-3}	5×10^{-3}	1×10^{-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, cm^3/min	80*	80*	80*	80*	80*	80*
	10**	10**	80**	80**	20**	-
	10***	10***	20***	20***	20***	-
Przepływ azotu, cm^3/min	225→0**	0→225**	0→250**	0→250**	0→300**	-
	250***	350***	250***	250***		-
Przepływ acetyleny, cm^3/min	0→170**	140→0**	-	-		230
Napięcie, 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, °C	<150	<150	<150	<150	<150	<180

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

W trakcie nakładania warstw PVD próbki substratu 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.

Badane powłoki hybrydowe wykonane były wstępnie w dziesięciu możliwych kombinacjach i dopiero dalsze badania wyeliminowały cztery z nich. Miękkie podłoże oraz osadzona na nim gradientowa warstwa przejściowa, w której zmianę stężenia składu chemicznego na przekroju poprzecznym powłok zapewniono poprzez zmianę proporcji gazów reaktywnych, a także poprzez zmianę natężenia prądu odparowania na tarczach źródeł łukowych. Badania obejmowały wytworzenie dziesięciu możliwych kombinacji warstw, różniących się zastosowanymi warunkami technologicznymi, takimi jak: natężenie prądu katody oraz napięcie, uwzględniając następujące kombinacje powłok:

- Ti/Ti(C,N)/CrN • Ti/Ti(C,N)/(Ti,Al)N • Ti/(Ti,Al)N/(Ti,Al,Si)N
- Ti/(Ti,Al)N/(Ti,Si)N • Ti/TiN/(Ti,Al)N • Ti/(Ti,Si)N/(Ti,Si)N
- Cr/Ti(C,N)/(Ti,Al)N • Cr/CrN/CrN • Cr/CrN/TiN
- Ti/DLC/DLC

Na podstawie badań metalograficznych struktury oraz makrostruktury zewnętrznej próbki wybrano najlepsze możliwe warianty wytworzonych powłok, w tym :

- Ti/Ti(C,N)/CrN • Ti/Ti(C,N)/(Ti,Al)N • Ti/(Ti,Si)N/(Ti,Si)N
- Cr/CrN/CrN • Cr/CrN/TiN • Ti/DLC/DLC

4.4. Metodyka badawcza

Badania metalograficzne i obserwacje strukturalne wykonano na próbkach z odlewniczych stopów aluminium po wykonanej obróbce cieplnej i powierzchniowej. Obserwacje strukturalne badanych materiałów odlewniczych wykonano w skaningowym mikroskopie elektronowym SUPRA 35 firmy Zeiss z wykorzystaniem detekcji elektronów wtórnych, a także elektronów wstecznie rozproszonych oraz w mikroskopie świetlnym Leica MEF4A firmy Zeiss w zakresie powiększeń 50-2000x. Mikroanalizę rentgenowską jakościową i ilościową oraz analizę

rozkładu powierzchniowego pierwiastków stopowych w próbkach badanych odlewniczych stopów aluminium poddanych zwykłej obróbce cieplnej oraz obróbce powierzchniowej wykonano na zglądach poprzecznych w mikroskopie skaningowym SUPRA 35 firmy Zeiss ze spektrometrem rozproszonego promieniowania rentgenowskiego Trident XM4 firmy EDAX przy napięciu przyspieszającym 15 kV i 20 kV. Mikroanalizę rentgenowską ilościową wykonano także na transmisyjnym mikroskopie elektronowym JEM 3010 firmy JEOL, przy napięciu przyspieszającym 300kV, z wykorzystaniem techniki badawczej w polu jasnym i ciemnym, wyposażonym w spektrometr rozproszonego promieniowania rentgenowskiego EDS LINK ISIS firmy Oxford.

Badania faktograficzne wytworzonych próżniowo powłok CAEPVD i PACVD wykonano na podstawie analizy przełomów poprzecznych w skaningowym mikroskopie elektronowym Supra 35 firmy Zeiss, z wykorzystaniem detektora bocznego oraz wewnątrzsoczewkowego InLeans, stosując detekcję elektronów wtórnych (ang. SE, secondary electrons) w zakresie napięcia przyspieszającego 15-20 kV oraz przy powiększeniu do 35000x. Próbki przed złamaniem chłodzono w ciekłym azocie, zapewniając tym samym otrzymanie kruchych przełomów ograniczając tym samym występowanie odkształcenia plastycznego w badanym materiale.

Badanie dyfrakcyjne oraz struktury cienkich folii wykonano przy użyciu transmisyjnej mikroskopii elektronowej (TEM) na urządzeniach Titan 80/300 firmy FEI oraz JEM 3010 firmy JEOL wykorzystując technikę w polu jasnym i ciemnym oraz dyfrakcję SAD, przy napięciu przyspieszającym 300 kV.

Analizę promieniowania rozproszenia Ramana powłok węglowych typu Ti/DLC/DLC nanoszonych metodą PACVD wykonano przy użyciu zintegrowanego spektrometru ramanowskiego inVia Reflex firmy Renishaw, wyposażonego w mikroskop optyczny umożliwiający wykorzystanie techniki badań konfokalnych oraz wyposażonego w laser argonowy o mocy 50mW przeznaczony do wzbudzenia promieniowania. Uzyskane widma Ramana dopasowano za pomocą krzywych rozkładu Gaussa.

Rentgenowską analizę fazową jakościową badanych materiałów wykonano z zastosowaniem dyfraktometru XPert firmy Philips, w detekcji krokowej, co $0,05^\circ$ i czasie zliczania w zakresie 5-10 s, stosując filtrowane promieniowanie rentgenowskie pasma $K\alpha_1$, o długości fali $\lambda=1,54056$ nm wykorzystując w tym celu lampę rentgenowską o anodzie miedzianej. Pomiary wykonano w zakresie kątowym od 20° do 140° przy różnych kątach

padania wiązki pierwotnej 20. W przypadku badań rentgenowskich cienkich powłok nanoszonych techniką PVD i CVD z uwagi na nakładanie się refleksów materiału podłoża i powłoki oraz ze względu na ich intensywność, utrudniającą analizę otrzymanych wyników, w celu uzyskania dokładniejszych informacji z warstwy wierzchniej analizowanych materiałów w dalszych badaniach zastosowano technikę dyfrakcji pod stałym kątem padania pierwotnej wiązki rentgenowskiej z wykorzystaniem kolimatora wiązki równoległej przed detektorem proporcjonalnym. Dyfraktogramy otrzymano przy różnych kątach padania wiązki pierwotnej.

Badania mikrotwardości podłoża i osadzonych próżniowo powłok wykonano przy wykorzystaniu metody Vickersa na ultramikrotwardościomierzu DUH 202 firmy Shimadzu. Zastosowano obciążenie wgłębnika przy wykonywanych próbach o wartości 10 mN, co pozwoliło na wyeliminowanie wpływu podłoża na uzyskane wyniki badania. Badanie wykonano w trybie pacy urządzenia umożliwiającym obciążenie wgłębnika zadaną siłą, utrzymanie obciążania w zdefiniowanym czasie oraz następującym odciążeniu.

Badania twardości wykonano za pomocą twardościomierza Vickersa z automatycznym torem pomiarowym z wykorzystaniem analizy obrazu FUTURE-TECH FM-ARS 9000, przy obciążeniu 60 kG. A także na automatycznym twardościomierzu Rockwella ZWICK ZHR 4150 TK. Dla każdego pomiaru wykonano 10 wgłębień na każdej z badanych próbek.

Badania odporności na zużycie ściernie uzyskanych warstw powierzchniowych wykonano metodą kula-płytką (ang. ball-on-plate) na trybometrze firmy CSM Instruments wyposażonym w profilometr Sutronic 25 firmy Taylor Hobson. Próby były wykonywane w warunkach tarcia suchego w konfiguracji ruchu poziomego posuwistozwrotnego. Jako przeciwpróbki użyto kulki z węgla wolframu o średnicy 6 mm. Badania wykonano w temperaturze pokojowej, przy zadanej drodze tarcia stosując następujące warunki testu: siła nacisku F_n 5N, odcinek badany 5mm, prędkość liniowa przesuwu v 0,05 m/s.

Badania chropowatości powierzchni warstw powierzchniowych uzyskanych metodami CAEPVD i PACVD wykonano przy użyciu urządzenia Diavite Compact Firmy Asmeo AG. Długość pomiarową przyjęto na poziomie $L_c=0,8\text{mm}$ z dokładnością pomiaru $\pm 0,02\mu\text{m}$. Za wielkość opisującą chropowatość powierzchni przyjęto parametr R_a wg normy PN-EN ISO 4287:1999.

Zmiany stężenia chemicznego składników powłok PVD i CVD w kierunku prostopadłym do jej powierzchni oraz zmiany stężenia w strefie przejściowej pomiędzy powłoką i materiałem

podłoża oceniono na podstawie badań w spektrometrze optycznym wyładowania jarzeniowego GDOS-75 QDP firmy Leco Instruments. W urządzeniu tym wykorzystano spektrometr ciągły równoczesny w układzie Paschen - Runge o ogniskowej 750 mm z holograficzną siatką o 2400 liniach na milimetr.

Oceny przyczepności powłok PVD i CVD do materiału podłoża dokonano metodą zarysowania (ang. scratch test) standardowo stosowaną w przypadku cienkich powłok. W metodzie tej diamentowy wgłębnik z końcówką o promieniu zaokrąglenia 200 μm przemieszczał się po powierzchni badanej próbki ze stałą prędkością przy ciągle wzrastającej sile obciążenia. Badania wykonano na urządzeniu CSEM REVETEST wyposażonym w detektor akustyczny stosując następujące warunki prób: zakres obciążenia 0-100 N; szybkość przyrostu obciążenia (dL/dt) 100 N/min; szybkość przesuwu wgłębnika (dx/dt) 100 mm/min; czułość detektora emisji akustycznej 1,2. Charakter utworzonego uszkodzenia oceniono na podstawie obserwacji na mikroskopie świetlnym.

Badania korozyjne otrzymanych powłok PVD/CVD oraz obrobionych laserowo warstw wierzchnich wykonano z wykorzystaniem elektrochemicznej metody potencjodynamicznej w 1 molowym wodnym roztworze NaCl. Zużycie korozyjne powierzchni badanych materiałów określono w zależności od stężenia masowego składników stopowych, a także rodzaju zastosowanej obróbki, w tym umocnienia wydzieleniowego (stan wyjściowy) oraz obróbki powierzchniowej metodą laserową oraz PVD i CVD. Na podstawie wykonanych badań potencjodynamicznych otrzymano krzywe polaryzacji i pętle anodowe dla stopów w stanie po obróbce cieplnej i powierzchniowej wyznaczając charakterystyczne wielkości tj.: potencjał korozyjny E_{kor} (mV), opór polaryzacyjny R_p (Ωcm^2), gęstość prądu korozyjnego I_{kor} ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$).