

5. Wyniki badań i analizy mechanizmów strukturalnych wpływających na strukturę badanych stopów

5.1. Analiza termiczno-derywacyjna jako metoda oceny wpływu krystalizacji metali i stopów na ich strukturę

W warunkach rzeczywistych, krystalizacja stopów Al wykazuje odstępstwa od przebiegu wynikającego z wykresu równowagi fazowej Al–Si, stanowiącego układ podwójny z eutektyką i ograniczoną rozpuszczalnością składników w stanie stałym. Przyczyną tych odchyłeń jest przede wszystkim znacznie szybsza krystalizacja stopu, niż odpowiadająca warunkom równowagowym mająca na celu zmianę morfologii struktury eutektyki $\alpha+\beta$ lub przesunięcie charakterystycznych punktów wykresu równowagi fazowej, na skutek podwyższenia ciśnienia podczas krystalizacji stopu. Poznanie przebiegu krystalizacji jest bardzo ważne ze względu na zmiany struktury zależne od warunków krzepnięcia oraz składu chemicznego, co determinuje własności mechaniczne i użytkowe ważne przy doborze odpowiedniego materiału podłoża stosowanego do wtapiania laserowego oraz nanoszenia powłok PVD/CVD.

Analizując badane stopy Al–Si–Cu stwierdzono, że ich strukturę stanowi roztwór stały α z wydzieleniami fazy β rozmieszczonymi w osnowie, w postaci dużych konglomeratów tworzących ziarna eutektyki $\alpha+\beta$. W badanych stopach stwierdzono również występowanie wydzieleni fazy Al_2Cu i Mg_2Si , oraz faz zawierających żelazo i mangan, prawdopodobnie Al_5SiFe , $\text{Al}_8\text{FeMg}_3\text{Si}_6$ lub $\text{Al}_{15}(\text{FeMn})_3\text{Si}_2$. Wzrost szybkości chłodzenia nie powoduje zmian w składzie fazowym badanych stopów, jedynie wpływa na zmianę ich rozmieszczenia i wielkości. Wraz ze wzrostem szybkości chłodzenia zmniejsza się wielkość ziarna oraz odległość dendrytów drugiego rzędu, rozdrobnieniu ulega również eutektyka $\alpha+\beta$.

Pierwszym etapem analizy termiczno–derywacyjnej jest obliczenie krzywej krzepnięcia oraz wyznaczenie punktów (tablica 5.1) opisujących procesy cieplne zachodzące podczas krystalizacji stopu, definiujące wielkości temperatury i czasu krzywych analizy termiczno–derywacyjnej. Zmiany temperatury oraz związany z tym przepływ ciepła w trakcie chłodzenia wyznacza się na podstawie zależności (4) jako pochodna temperatury po czasie, będącej wynikiem chwilowej zmiany wydzielania ciepła krystalizacji określonej zależnością (1):

$$\frac{dQ}{dt} = c_p(t) \cdot m \cdot \left[\frac{dT}{dt} - \left(\frac{dT}{dt} \right)_b \right] \quad (1)$$

W celu obliczenia ciepła krystalizacji w jednostce czasu koniecznym jest uwzględnienie także pojemności cieplnej, zależnej od stosunku ilości zakrzepniętego metalu do pozostałej jego części. Pojemność cieplna jako funkcja opisana jest równaniem (2).

$$c_p(t) = c_{p_{Sol}} \cdot \int_{t_N}^t f_S(t) dt + c_{p_{Liq}} \cdot \left(1 - \int_{t_N}^t f_S(t) dt \right) \quad (2)$$

Całkowite ciepło krystalizacji można obliczyć jako całkę na podstawie zależności (3)

$$Q = c_p \cdot m \cdot \int_{t_N}^{t_{Sol}} \left[\frac{dT}{dt} - \left(\frac{dT}{dt} \right)_b \right] dt \quad (3)$$

Ogólne równanie, opisujące przebieg krystalizacji jako pochodną krystalizacji ma postać (4)

$$\frac{dT}{dt} = \frac{A}{m \cdot c_p} \cdot \alpha(t) \cdot (T - T_0) + \frac{K_K}{m \cdot c_p} \cdot \left(m \frac{dz}{dt} + z \frac{dm}{dt} \right) \quad (4)$$

Gdzie: Q -ciepło krystalizacji, c_p -pojemność cieplna, m -masa zakrzepniętego metalu, f_S -udział frakcji stałej, $\alpha(T)$ -współczynnik przepływu ciepła przez próbnik, T -temperatura w czasie dt , T_0 -temperatura otoczenia, A -powierzchnia próbника, K_K -stała krystalizacji, z -liczba zarodków

Reprezentatywne krzywe analizy termiczno–derywacyjnej wraz z zaznaczonymi punktami opisującymi procesy cieplne zachodzące podczas krystalizacji przedstawiono na rys. 5.1 i 5.2. Punkty opisujące zmiany cieplne zachodzące podczas krystalizacji wyznaczono stosując konstrukcję geometryczną opracowaną przez Schultze’a [205]. Punkt charakterystyczny przemiany procesu cieplnego zachodzącego podczas krystalizacji określono jako punkt przecięcia stycznej w punkcie przegięcia krzywej z krzywą bazową, lub jako punkt otrzymany przez ekstrapolację prostoliniowych odcinków krzywych analizy termiczno–derywacyjnej.

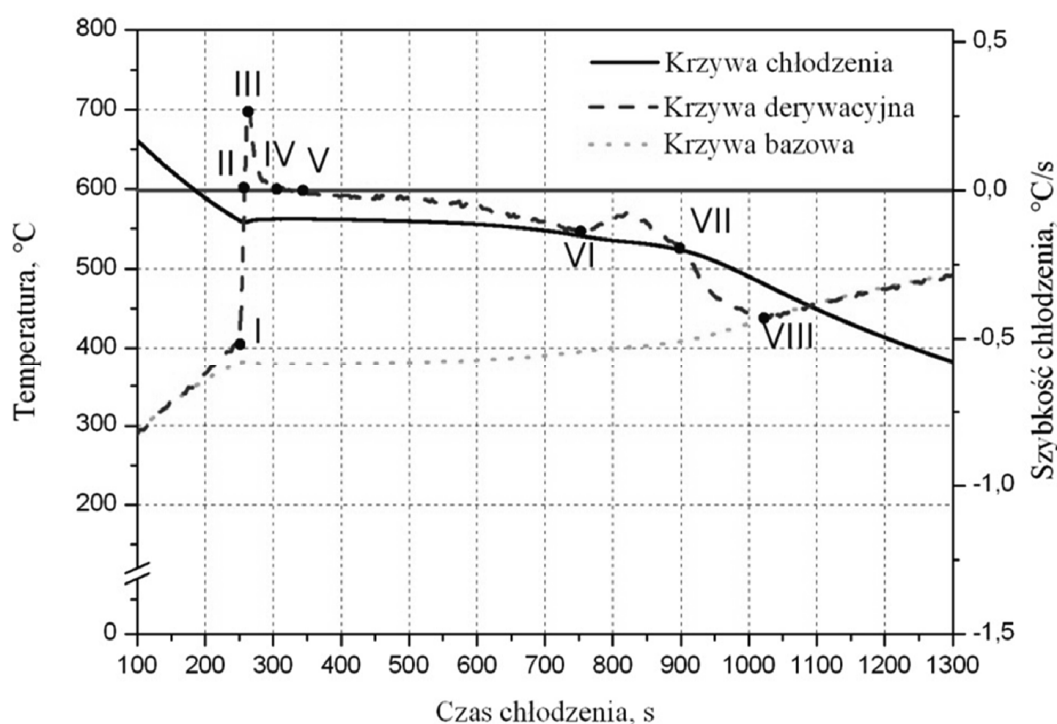
W pracy przyjęto następujące oznaczenia punktów charakterystycznych procesów cieplnych, zachodzących podczas procesu krystalizacji (rys. 5.1, 5.2, tablica 5.1):

Tablica 5.1. Opis charakterystycznych punktów na krzywych chłodzenia

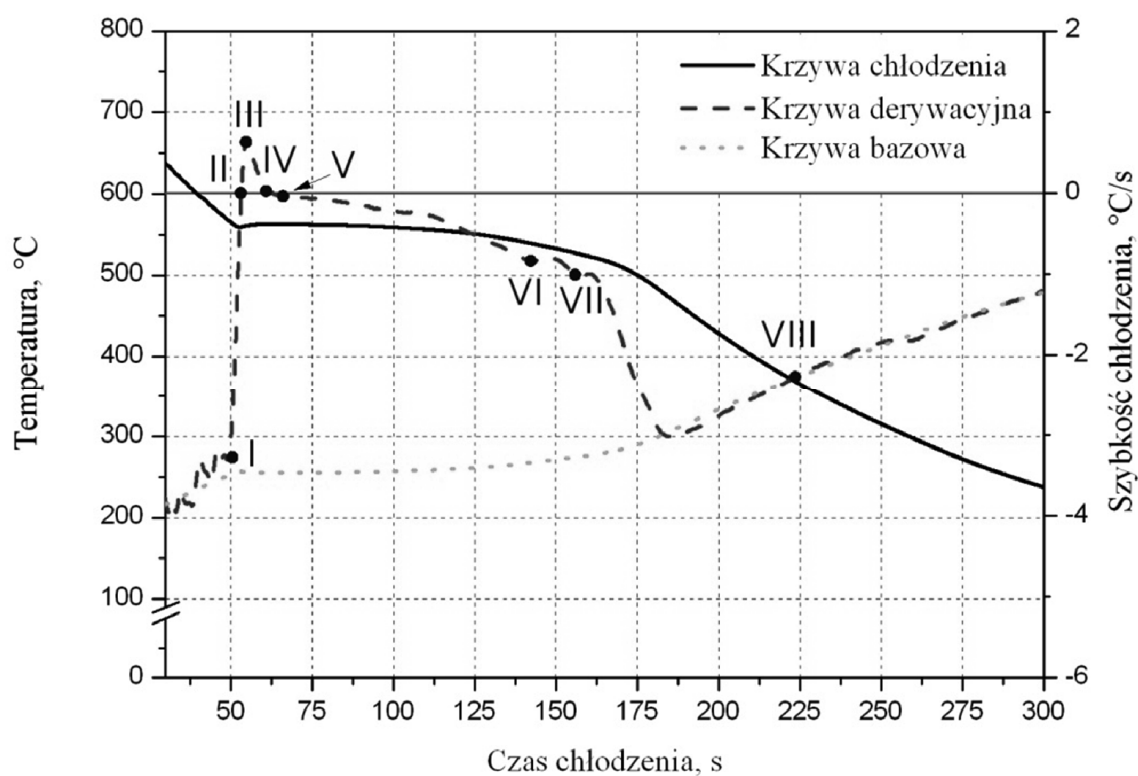
Punkt na wykresie	Opis
I	T_{DN} temperatura zarodkowania. Punkt, w którym rozpoczyna się zarodkowanie dendrytów fazy α w badanych stopach aluminium. Punkt ten wyznaczono przez przecięcie stycznej poprowadzonej do prostego odcinka krzywej krystalizacji z krzywą bazową.
II	T temperatura początku wzrostu kryształów (dendrytów fazy alfa α). Punkt, w którym utworzone zarodki osiągają wartość krytyczną i następuje wzrost kryształów dendrytycznej fazy α . W punkcie tym, pierwsza pochodna krzywej stygnięcia osiąga wartość zero. Od tego momentu następuje wzrost ciepła ukrytego procesu krystalizacji dendrytycznej fazy α .
III	Temperatura wzrostu dendrytów (faza α). Punkt, w którym utworzone w ciekłym stopie dendryty fazy α stają się koherentne-spójne. W punkcie tym druga pochodna krzywej stygnięcia osiąga wartość zero. Sposób wyznaczania punktu koherencji siatki dendrytów fazy α przedstawiono szczegółowo w pracach [34, 36, 37, 40, 41]
IV	T temperatura końca wzrostu kryształów (dendrytów fazy alfa α). Punkt, w którym następuje ustalony wzrost dendrytycznej fazy α . W punkcie tym, pochodna krzywej stygnięcia osiąga wartość zero.
V	Temperatura zarodkowania eutektyki $\alpha+\beta$. Punkt, w którym rozpoczyna się zarodkowanie eutektyki $\alpha+\beta$. Punkt ten wyznaczono przez przecięcie stycznej poprowadzonej do prostego odcinka krzywej różniczkowej, w miejscu gdzie następuje maksymalna szybkość stygnięcia po maksymalnym efekcie cieplnym krystalizacji dendrytycznej fazy α oraz w miejscu gdzie następuje wzrost ukrytego ciepła krystalizacji związanego z rozpoczęciem zarodkowania eutektyki $\alpha+\beta$.
VI	Temperatura krystalizacji fazy Al_2Cu i eutektyki $\alpha+\beta$. Punkt, w którym rozpoczyna się krystalizacja trójskładnikowych eutektyk.
VII	Temperatura krystalizacji fazy Mg i eutektyki $\alpha+\beta$. Punkt, w którym rozpoczyna się krystalizacja trójskładnikowych eutektyk.
VIII	T_{Sol} temperatura końca krystalizacji. Punkt, w którym kończy się krystalizacja wieloskładnikowych eutektyk oraz następuje całkowite wykrysztalizowanie stopu. Od tego punktu mogą jedynie zachodzić przemiany w stanie stałym na skutek ich zmniejszającej się rozpuszczalności w aluminium wraz z obniżaniem temperatury.

Na podstawie analizy krzywych termiczno derywacyjnych oraz wyznaczonych na nich charakterystycznych punktach stwierdzono, że w temperaturze TDN rozpoczyna się proces zarodkowania dendrytów fazy α , jako fazy osnowy, w obrębie której w następnej kolejności krystalizować będą kolejne fazy. Na krzywej derywacyjnej objawia się to niewielkim przegięciem w punkcie **I** oraz chwilowym spadkiem szybkości stygnięcia stopu (punkt **II**). Efekty cieplne towarzyszące procesowi zarodkowania dostarczają dodatkowego ciepła do pozostałej cieczy, jednakże bilans cieplny stygnącego wlewka jest ujemny. Ciepło dostarczane przez zarodki fazy α jest nieproporcjonalnie mniejsze niż ciepło oddawane do otoczenia przez stygnący metal i powoduje jedynie hamowanie szybkości stygnięcia pozostałej cieczy. Proces ten trwa do osiągnięcia minimalnej temperatury krystalizacji dendrytycznej fazy α – T_{Dmin} , w której utworzone zarodki osiągają wartość krytyczną i rozpoczyna się proces wzrostu kryształów dendrytów fazy α (punkt **III**). Krzywa różniczkowa w tym punkcie przyjmuje wartość zero. Ciepło krystalizacji podgrzewa pozostałą ciecz do temperatury T_{DKP} , w której utworzone i rosnące swobodnie kryształy dendrytycznej fazy α zaczynają się stykać ze sobą niektórymi powierzchniami zamykając wewnątrz pozostałą ciecz. Dalszy wzrost kryształów powoduje wzrost temperatury pozostałej cieczy do maksymalnej temperatury krystalizacji fazy α , T_G (punkt **IV**). Skład chemiczny pozostałej cieczy zmienia się zgodnie z linią likwidus wykresu Al-Si. Ciecz wzbogaca się w krzem i po osiągnięciu temperatury $T_{E(Al+Si)N}$ następuje zarodkowanie eutektyki $\alpha+\beta$ (punkt **V**). W wyniku dalszego ochładzania pozostała ciecz zostaje przechłodzona o wartość $\Delta T_E = T_{E(Al+Si)} - T_{E(Al+Si)min}$ i rozpoczyna się wzrost eutektyki $\alpha+\beta$ (punkt **VI**). Temperatura podwyższa się do maksymalnej temperatury krystalizacji eutektyki, $T_{E(Al+Si)G}$ (punkt **VII**), w której zachodzi samorzutne wydzielanie się trwałych faz α i β . Dalsze ochłodzenie stopu powoduje rozpoczęcie krystalizacji faz bogatych w miedź, żelazo i magnez, które wydzielają dodatkowe ciepło krystalizacji co objawia się na krzywej różniczkowej wyraźnymi efektami cieplnymi (punkt **VIII**). Krystalizacja ta rozpoczyna się w temperaturze $T_{(Al+Cu+Si)}$ oraz $T_{(Al+Cu+Mg+Si/Al+Fe+Mn+Si)}$ i trwa do osiągnięcia temperatury solidus T_{Sol} .

Jak wynika z analizy szybkości chłodzenia badanych stopów, nie pływa ona znacząco na wartość temperatury zarodkowania fazy α . Zwiększenie szybkości chłodzenia z 0,2 do 1,25 °C powoduje osiągnięcie temperatury zarodkowania fazy α zgodnie z linią likwidus wynoszącej dla stopu AlSi9Cu 578°C. W wyniku pomiarów minimalnej i maksymalnej temperatury krystalizacji fazy α stwierdzono, że w obu przypadkach badana temperatura obniża się jednak wraz ze zwiększeniem stężenia miedzi. Dla badanych stopów, w których stężenie miedzi wynosi 1% stwierdzono obniżenie minimalnej temperatury krystalizacji z 476 °C do 468 °C.



Rysunek. 5.1. Krzywa chłodzenia, krzywa krystalizacji oraz krzywa bazowa stopu AlSi9Cu chłodzonego z szybkością 0.2 °C/s



Rysunek. 5.2. Krzywa chłodzenia, krzywa krystalizacji oraz krzywa bazowa stopu AlSi9Cu chłodzonego z szybkością 1.25 °C/s

Generalizując można stwierdzić, że wzrost szybkości chłodzenia dla badanych stopów nie powoduje podwyższenia temperatury zarodkowania dendrytów fazy α , temperatury zarodkowania eutektyki $\alpha+\beta$, jednak wpływa znacząco na obniżenie temperatury solidus.

W wyniku zmiany struktury badanych stopów spowodowanej zmianami warunków chłodzenia podwyższeniu ulegają własności mechaniczne badanych stopów. Najwyższą twardością, charakteryzuje się stop AlSi9Cu4. Natomiast zmiana szybkości chłodzenia badanego stopu w zakresie od 0.2 °C/s do ~ 1,25 °C/s powoduje wzrost twardości odpowiednio z 69 HRF do 92 HRF.

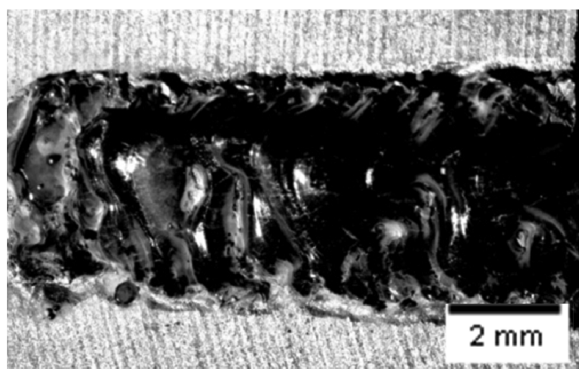
5.2. Struktura warstw powierzchniowych otrzymanych w wyniku wtapiania laserowego oraz nanoszonych metodami fizycznego i chemicznego osadzania z fazy gazowej CVD i PVD na stopach Al-Si-Cu

5.2.1. Wpływ wtapiania laserowego proszków ceramicznych na strukturę warstw wierzchnich stopów Al-Si-Cu

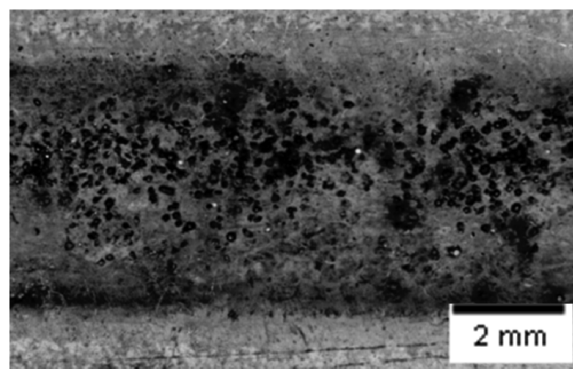
Analiza metalograficzna przekrojów poprzecznych próbek ze stopów aluminium w powierzchnię, których wtopiono laserowo proszki ceramiczne WC, SiC, Al₂O₃ i ZrO₂ przy mocy lasera 1,5 kW oraz 2,0 kW potwierdza występowanie charakterystycznego rodzaju topografii powierzchni próbek dla każdego zastosowanego do wtapiania proszku ceramicznego, a także wyraźny wpływ mocy lasera na kształt lica ściegu (rys. 5.3-5.10). Warstwa wierzchnia przetapianych laserowo stopów aluminium, bez użycia proszku ceramicznego wykazuje bardziej regularny i płaski kształt przetopienia w porównaniu do warstwy wierzchniej otrzymanej po wtapianiu proszków ceramicznych, w przypadku których zaobserwowano typowe fluktuacje materiału dodatkowego na powierzchni próbki. Tego typu wahania spowodowane są zmianą napięcia powierzchniowego, a także absorpcją energii promieniowania laserowego przez używany proszek w trakcie obróbki laserowej, co z kolei znacząco wpływa na zwiększenie chropowatości powierzchni próbek.

Analiza wyników badań strukturalnych wykonanych w wysokorozdzielczym skaningowym mikroskopie elektronowym laserowo obrobionych stopów aluminium AlSi9Cu i AlSi9Cu4 proszkami ceramicznymi WC, SiC, Al₂O₃ i ZrO₂ potwierdziła występowanie strefy przetopienia z widoczną strukturą dendrytyczną dla wszystkich użytych proszków ceramicznych (rys. 5.11-5.34). Rozpoznawalny dla tego typu technologii jest również strefowy charakter otrzymanej warstwy wierzchniej, co również potwierdziły badania strukturalne, dla wybranej grupy

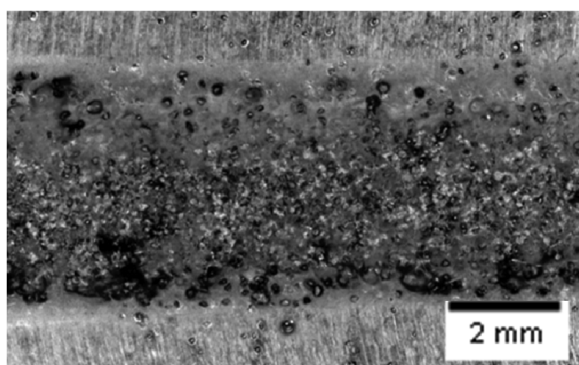
proszków, w skład której wchodzi: strefa przetopienia, strefa wpływu ciepła oraz strefa przejściowa łącząca strefę wpływu ciepła z materiałem podłoża. Po wtapianiu laserowym warstwy wierzchniej stopów aluminium AlSi9Cu i AlSi9Cu4 proszkiem ceramicznym tlenku glinu Al_2O_3 (rys. 5.11 -5.18) ujawniono występowanie litej spieczonej warstwy wierzchniej tlenku glinu oraz brak obecności cząsteczek użytego proszku w strefie przetopienia dla całego zakresu zastosowanej mocy lasera (rys. 5.36-5.45, tabl. 5.4, tabl. 5.5). Zwiększenie ilości podawanego proszku z 4,0 g/min nawet do 6,0 g/min nie zapewniło wtapiania proszku Al_2O_3 do osnowy, potwierdzono jedynie zwiększenie grubości otrzymanej warstwy wierzchniej tlenku aluminium (rys. 5.17-5.18). Wytworzone warstwy tlenku glinu, wykazują jednak znaczną nierówność, są pofałdowane, a widoczne pęknięcia świadczą o dużej kruchości otrzymanej warstwy.



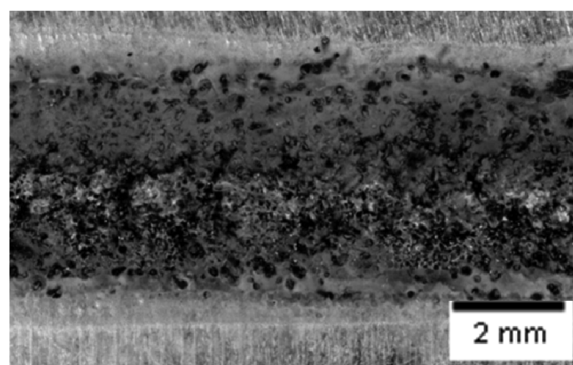
Rysunek. 5.3. Widok lica po wtapianiu proszku Al_2O_3 w warstwę wierzchnią stopu AlSi9Cu , moc lasera 2,0 kW, 1g/min, szybkość przetapiania 0,5 m/min



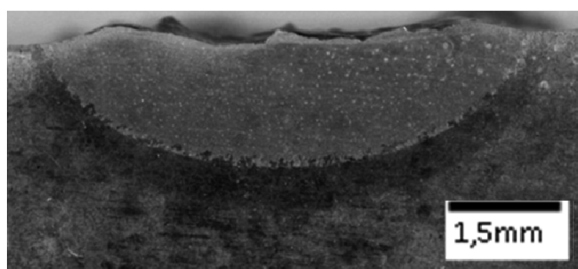
Rysunek. 5.4. Widok lica po wtapianiu proszku ZrO_2 w warstwę wierzchnią stopu AlSi9Cu , moc lasera 2,0 kW, 8,0 g/min, szybkość przetapiania 0,25 m/min



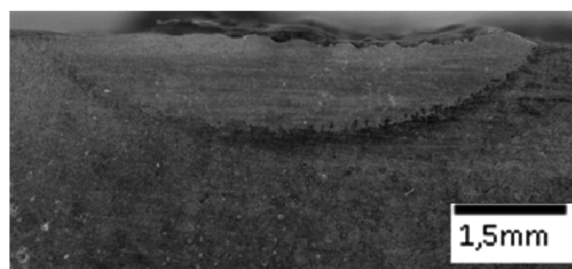
Rysunek. 5.5. Widok lica po wtapianiu proszku WC w warstwę wierzchnią stopu AlSi9Cu , moc lasera 1,5 kW, 1,5g/min, szybkość przetapiania 0,25 m/min



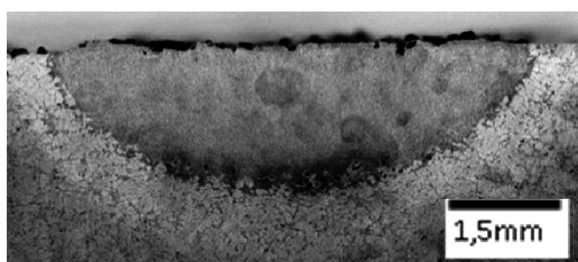
Rysunek. 5.6. Widok lica po wtapianiu proszku SiC w warstwę wierzchnią stopu AlSi9Cu , moc lasera 1,5 kW, 1,5 g/min, szybkość przetapiania 0,25 m/min



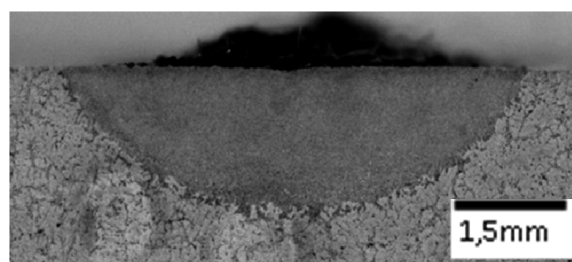
Rysunek. 5.7. Struktura warstwy wierzchniej po wtapieniu proszku Al_2O_3 , stopu AlSi9Cu, moc lasera 2,0 kW/1g/min, szybkość przetapiania 0,5 m/min



Rysunek. 5.8. Struktura warstwy wierzchniej po wtapieniu proszku ZrO_2 , stopu AlSi9Cu, moc lasera 2,0 kW, 8,0 g/min, szybkość przetapiania 0,25 m/min

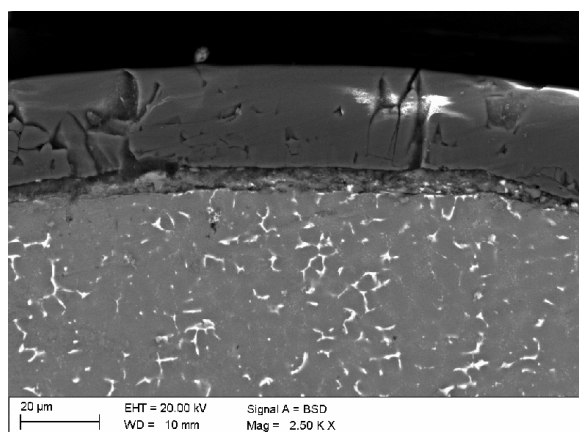


Rysunek. 5.9. Struktura warstwy wierzchniej po wtapieniu proszku WC, stopu AlSi9Cu, moc lasera 1,5 kW, 1,5g/min, szybkość przetapiania 0,25 m/min

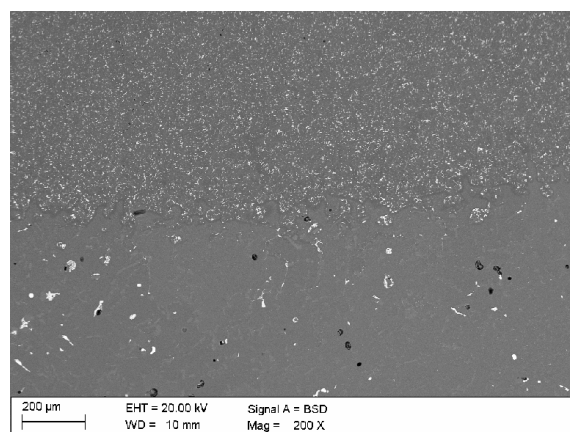


Rysunek. 5.10. Struktura warstwy wierzchniej po wtapieniu proszku SiC, stopu AlSi9Cu, moc lasera 1,5 kW, 1,5 g/min, szybkość przetapiania 0,25 m/min

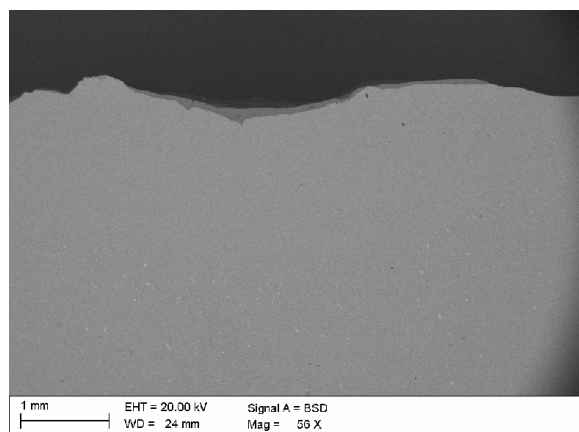
Analiza warstw wierzchnich otrzymanych w wyniku wtapienia z wykorzystaniem proszku tlenku cyrkonu ZrO_2 wykazała zbliżony charakter przetopienia do przetopień uzyskanych dla użytego proszku tlenku aluminium wykazując występowanie spieczonej warstwy wierzchniej bez obecności cząsteczek materiału stopującego w strefie przetopionej. Zwiększenie ilości podawanego proszku w zakresie do 8g/min (rys. 5.19) nie zapewniło uzyskania oczekiwanej struktury warstwy wierzchniej z widocznymi wtopionymi cząstkami w strefie przetopienia. Wytworzona warstwa wierzchnia ZrO_2 jest pofałdowana o nieregularnej grubości, jednakże w przeciwieństwie do warstwy uzyskanej po wtapieniu proszku Al_2O_3 , nie wykryto w jej strukturze pęknięć i nieciągłości. W celu zbadania możliwości wtopienia proszku tlenku cyrkonu do osnowy badanych stopów aluminium wykonano wtapienie stosując maksymalną ilość podawanego proszku w ilości 10 g/min (Rys. 5.20), jednak także w tym przypadku nie odnotowano obecności proszku w osnowie, a co najważniejsze nie stwierdzono występowania strefy przetopionej, ze względu na znikomą absorpcję promieniowania laserowego przez fazę ZrO_2 .



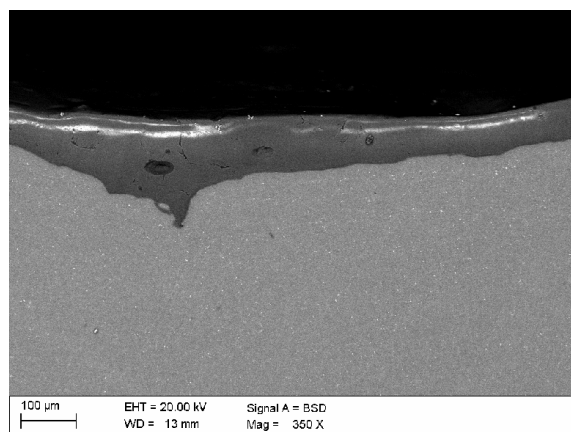
Rysunek. 5.11. Warstwa wierzchnia stopu $AlSi9Cu4$ po wtapieniu proszku Al_2O_3 , moc lasera 1,5 kW, 1g/min, szybkość przetapiania 0,5 m/min



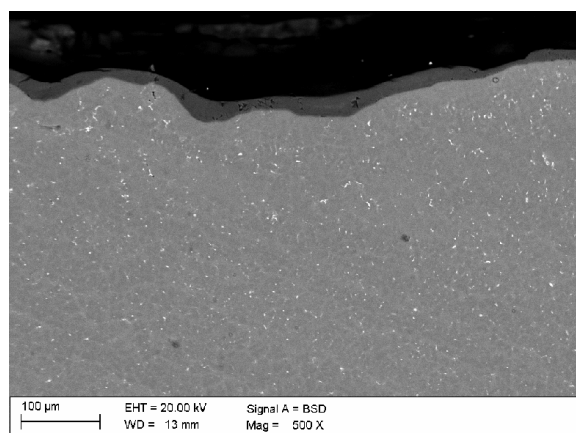
Rysunek. 5.12. Warstwa wierzchnia stopu $AlSi9Cu4$ po wtapieniu proszku Al_2O_3 , moc lasera 2,0 kW, 1g/min, szybkość przetapiania 0,5 m/min



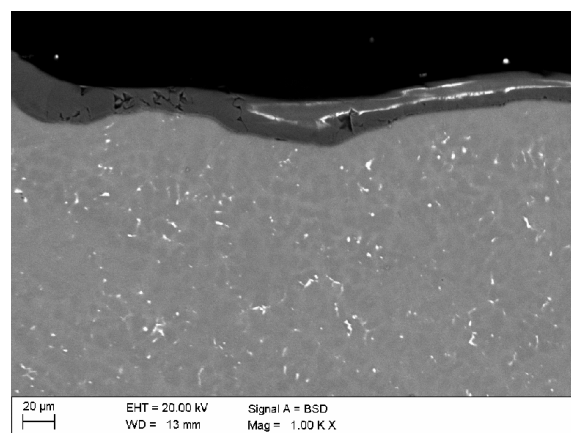
Rysunek. 5.13. Warstwa wierzchnia stopu $AlSi9Cu$ po wtapieniu proszku Al_2O_3 , moc lasera 2,0 kW, 1g/min, szybkość przetapiania 0,5 m/min



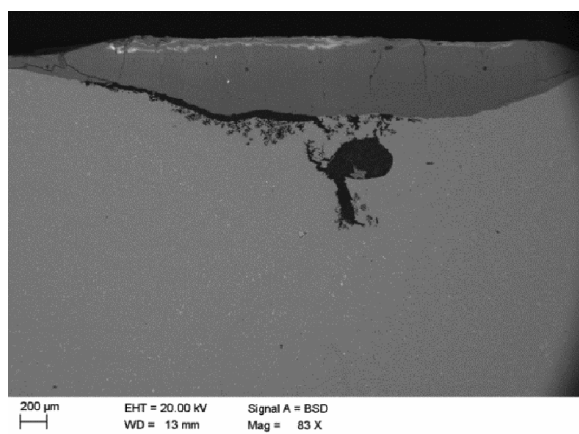
Rysunek. 5.14. Warstwa wierzchnia stopu $AlSi9Cu$ po wtapieniu proszku Al_2O_3 , moc lasera 2,0 kW, 1g/min, szybkość przetapiania 0,5 m/min



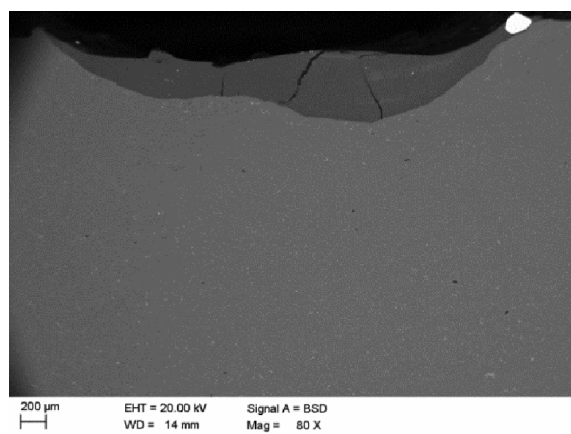
Rysunek. 5.15. Warstwa wierzchnia stopu $AlSi9Cu$ po wtapieniu proszku Al_2O_3 , moc lasera 1,5 kW, 1g/min, szybkość przetapiania 0,5 m/min



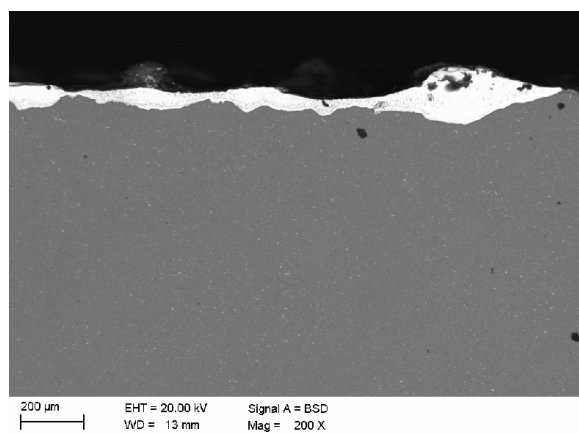
Rysunek. 5.16. Warstwa wierzchnia stopu $AlSi9Cu$ po wtapieniu proszku Al_2O_3 , moc lasera 1,5 kW, 1g/min, szybkość przetapiania 0,5 m/min



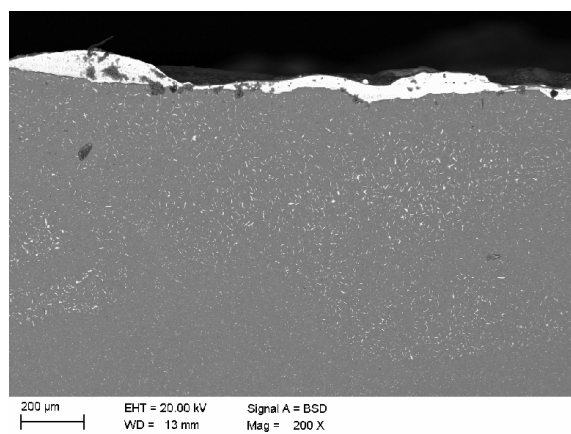
Rysunek. 5.17. Warstwa wierzchnia stopu AlSi9Cu po wtapieniu proszku Al_2O_3 , moc lasera 2,0 kW, 4g/min, szybkość przetapiania 0,5 m/min



Rysunek. 5.18. Warstwa wierzchnia stopu AlSi9Cu po wtapieniu proszku Al_2O_3 , moc lasera 2,0 kW, 6g/min, szybkość przetapiania 0,5 m/min



Rysunek. 5.19. Warstwa wierzchnia stopu AlSi9Cu4 po wtapieniu proszku ZrO_2 , moc lasera 2,0 kW, 8,0 g/min, szybkość przetapiania 0,25 m/min

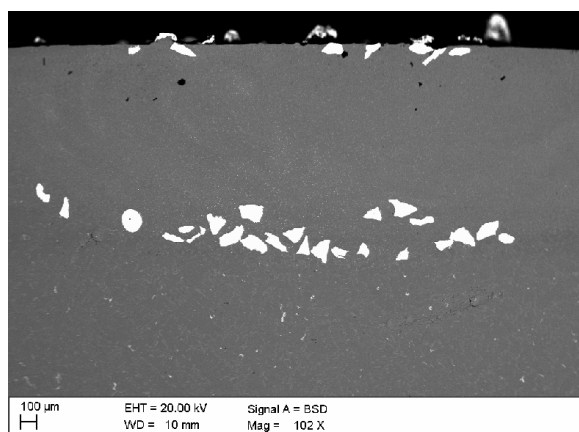


Rysunek. 5.20. Warstwa wierzchnia stopu AlSi9Cu4 po wtapieniu proszku ZrO_2 , moc lasera 2,0 kW, 10,0 g/min, szybkość przetapiania 0,25 m/min

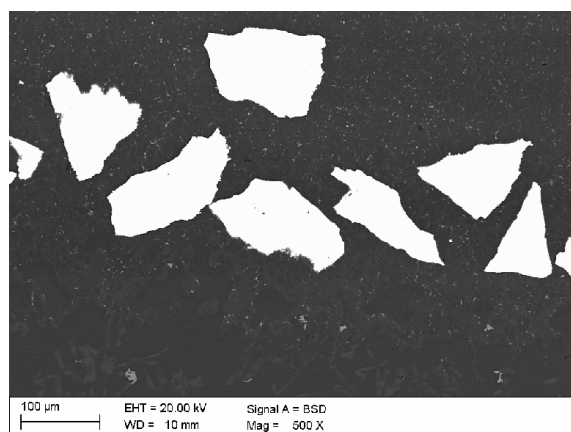
Należy podkreślić, że wytworzone na powierzchni badanych stopów, z udziałem tlenków aluminium i cyrkonu warstwy wierzchnie, z uwagi na swój specyficzny charakter, litej spieczonej warstwy wierzchniej, można również klasyfikować jako swoistego rodzaju quasi powłoki. Trudność w opisie charakteru tego typu wytworzonych warstw powierzchniowych wynika z faktu braku jednoznacznych dowodów, określających charakter połączenia pomiędzy podłożem i wytworzoną warstwą wierzchnią. Należy jednak ewidentnie podkreślić, że wytworzona quasi powłoka, w nielicznych przypadkach jest wyraźnie oddzielona od podłoża, co potwierdzają badania strukturalne wykonane w mikroskopie skaningowym (rys. 5.11, 5.19, 5.20), jak również morfologicznie jest połączona ze strefą przetopienia materiału podłoża (rys. 5.14, 5.16).

Podobnej analogii, polegającej na otrzymaniu spieczonej warstwy wierzchniej w materiale wtapianym nie zaobserwowano w przypadku obróbki laserowej z zastosowaniem proszku WC (rys. 5.21-5.28). Zarówno dla ilości podawanego proszku wynoszącej 1,5 g/min oraz 3,0 g/min stwierdzono obecność cząstek WC w osnowie przetopionego stopu, jednak rozkład materiału wzmacniającego w osnowie ogranicza się jedynie do górnej oraz dolnej strefy warstwy przetopienia, gdzie zastosowany proszek WC opada grawitacyjnie w trakcie wtapiania (rys. 5.21-5.28, 5.35-5.41, tabl. 5.2, tabl. 5.3). Ustalając wartość mocy lasera podczas wtapiania laserowego na 1,5 kW oraz ilość podawanego proszku na 1,5 g/min osiągnięto optymalny rozkład wtopionego proszku WC w strukturze warstwy wierzchniej, unikając jednocześnie występowania niezapełnionej proszkiem strefy środkowej wytworzonej warstwy. W celu otrzymania równomiernego rozmieszczenia wtapianego proszku oraz zapełnienia całego obszaru strefy przetopienia podjęto próby zwiększenia ilości podawanego proszku do wartości 4,0 g/min, 6,0 g/min oraz 8,0 g/min, stwierdzając, że dla ilości podawanego proszku 4,0 g/min oraz 6,0 g/min występuje kolejno zwiększenie głębokości strefy przetopionej bez poprawy dyspersji proszku WC w osnowie. W przypadku maksymalnej wartości podawanego proszku wynoszącej 8,0 g/min stwierdzono występowanie wypływek i znaczną nieregularność powierzchni ściegu, co spowodowane jest nadmierną ilością energii zaabsorbowanej przez proszek WC, w wyniku czego zachodzi gwałtowna reakcja termiczna w roztopionym jeziorze metalu, skutkując pojawieniem się znacznej nieregularności otrzymanej warstwy wierzchniej po zakrzepnięciu roztopionego metalu. Natomiast podwyższanie mocy lasera do 2,0 kW przy ilości podawanego proszku od 6 do 8 g/min spowodowało rozpad cząstek WC (rys. 5.25-5.26), z tego też powodu dalsze zwiększanie mocy okazało się nieuzasadnione z uwagi na charakter zmian strukturalnych wtopionego proszku ceramicznego mogących wpłynąć na obniżenie jego własności mechanicznych.

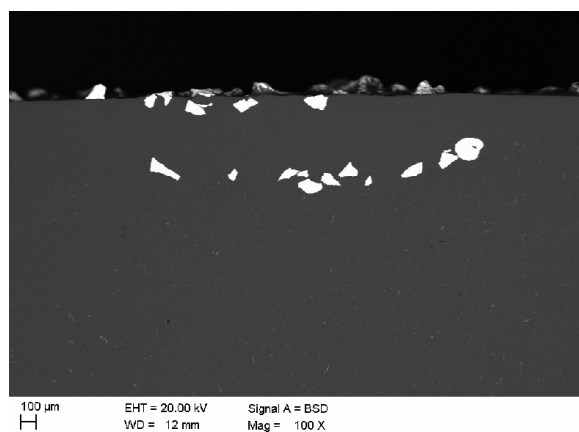
Podobny charakter struktury warstwy wierzchniej jak w przypadku wtapiania proszku WC stwierdzono także po zastosowaniu proszku SiC, potwierdzając występowanie proszku w osnowie w całym zakresie strefy przetopionej. W przypadku proszku SiC osiągnięto optymalny rozkład wtapianego proszku w osnowie warstwy wierzchniej przy zastosowanych parametrach wtapiania: mocy lasera 2,0 kW, oraz ilości podawanego proszku 1,5 g/min, (rys. 5.29-5.34, 5.37).



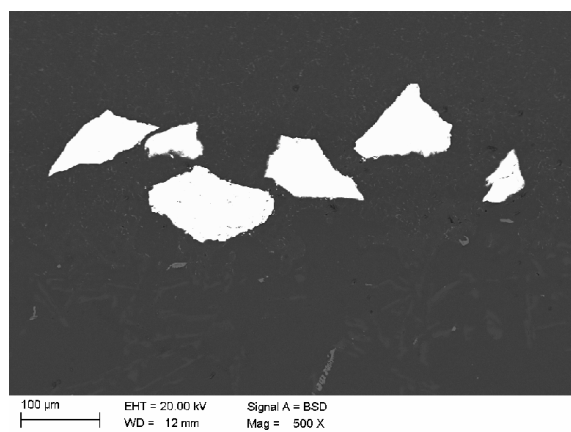
Rysunek. 5.21. Warstwa wierzchnia stopu AlSi9Cu po wtapieniu proszku WC, moc lasera 2,0 kW, 1,5g/min, szybkość przetapiania 0,25 m/min



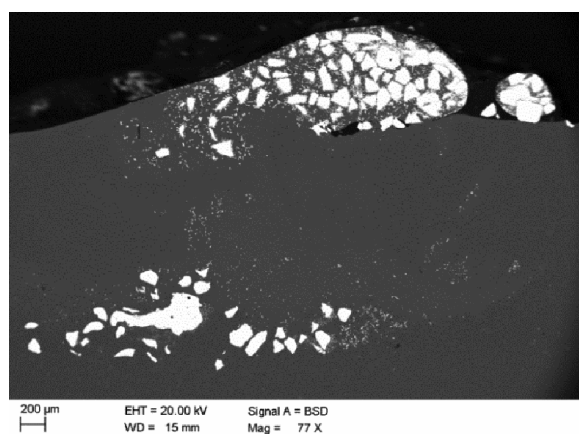
Rysunek. 5.22. Warstwa wierzchnia stopu AlSi9Cu po wtapieniu proszku WC, moc lasera 2,0 kW, 1,5g/min, szybkość przetapiania 0,25 m/min



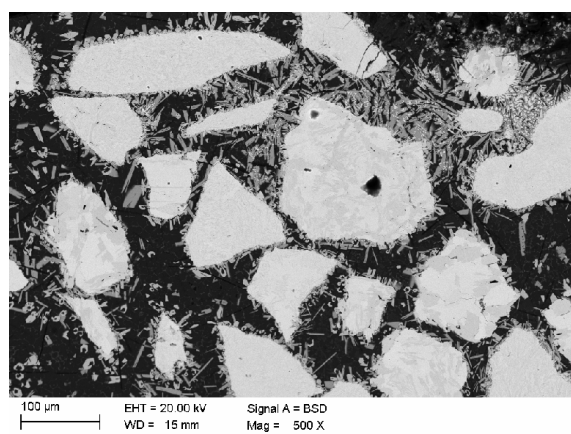
Rysunek. 5.23. Warstwa wierzchnia stopu AlSi9Cu po wtapieniu proszku WC, moc lasera 1,5 kW, 1,5 g/min, szybkość przetapiania 0,25 m/min



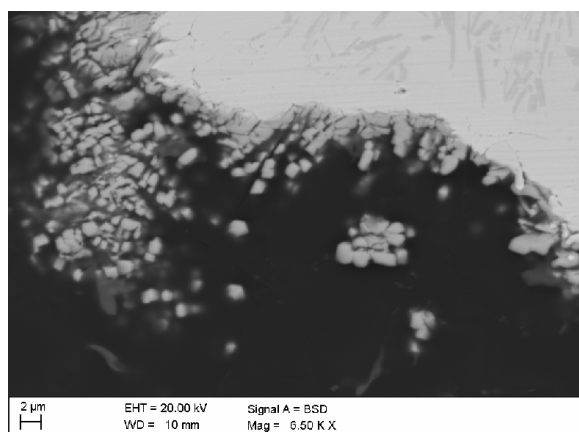
Rysunek. 5.24. Warstwa wierzchnia stopu AlSi9Cu po wtapieniu proszku WC, moc lasera 1,5 kW, 1,5 g/min, szybkość przetapiania 0,25 m/min



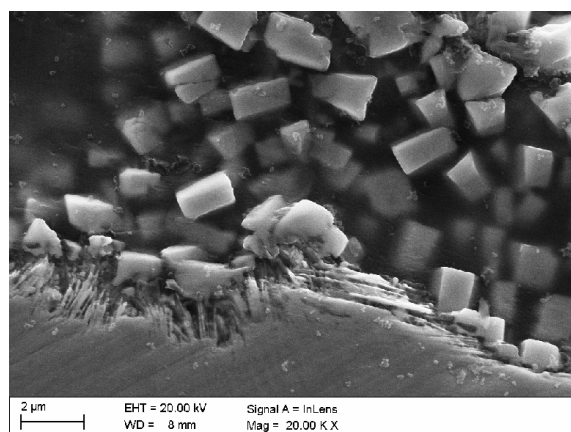
Rysunek. 5.25. Warstwa wierzchnia stopu AlSi9Cu po wtapieniu proszku WC, moc lasera 2,0 kW, 8,0 g/min, szybkość przetapiania 0,25 m/min



Rysunek. 5.26. Warstwa wierzchnia stopu AlSi9Cu po wtapieniu proszku WC, moc lasera 2,0 kW, 8,0 g/min, szybkość przetapiania 0,25 m/min

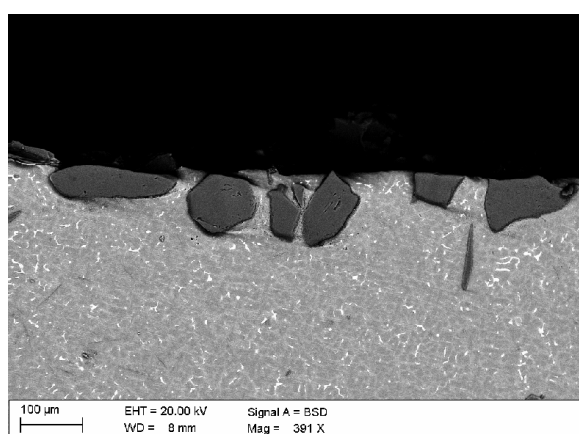


Rysunek. 5.27. Warstwa wierzchnia stopu AlSi9Cu4 po wtapieniu proszku WC, moc lasera 1,5 kW, 1,5 g/min, szybkość przetapiania 0,25 m/min

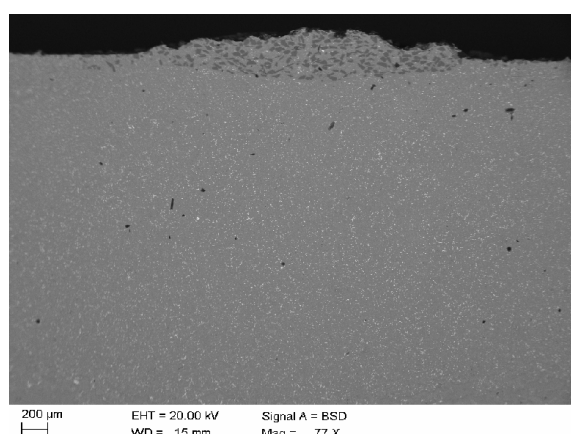


Rysunek. 5.28. Warstwa wierzchnia stopu AlSi9Cu4 po wtapieniu proszku WC, moc lasera 1,5 kW, 1,5 g/min, szybkość przetapiania 0,25 m/min

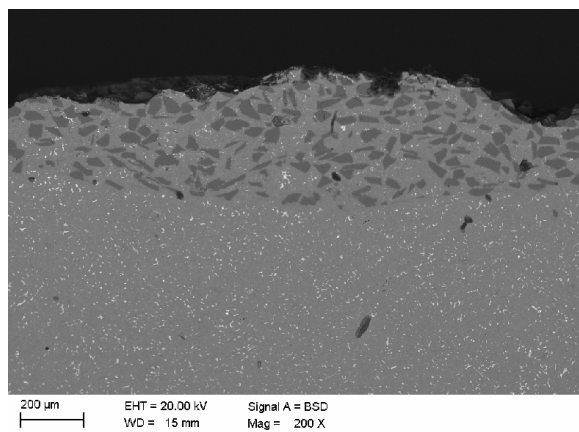
Analogicznie jak miało to miejsce w przypadku proszku WC, zwiększenie ilości podawanego proszku do 2,0 g/min wtapianego z mocą lasera 2,0 kW spowodowało wytworzenie na powierzchni przetopienia charakterystycznych wypływek i spieków, zawierających cząstki proszku SiC (rys. 5.33), przy równoczesnym braku obecności proszku w osnowie materiału (rys. 5.34). Ważną rolę odgrywa w tym przypadku odpowiednia zdolność absorpcji promieniowania laserowego, która dla proszku Al_2O_3 oraz ZrO_2 powoduje formowanie i spiekanie tych materiałów w nieregularną powłokę.



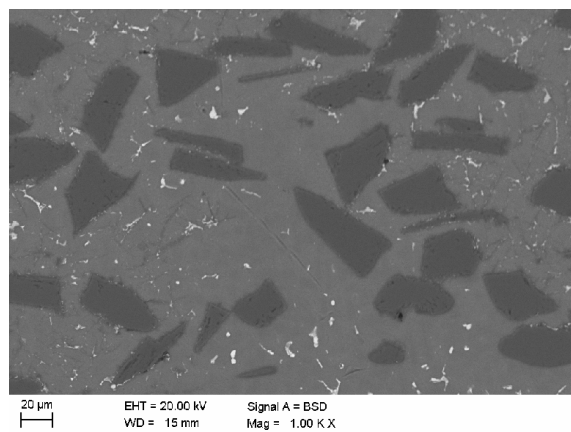
Rysunek. 5.29. Warstwa wierzchnia stopu AlSi9Cu4 po wtapieniu proszku SiC, moc lasera 2,0 kW, 1,2 g/min, szybkość przetapiania 0,25 m/min



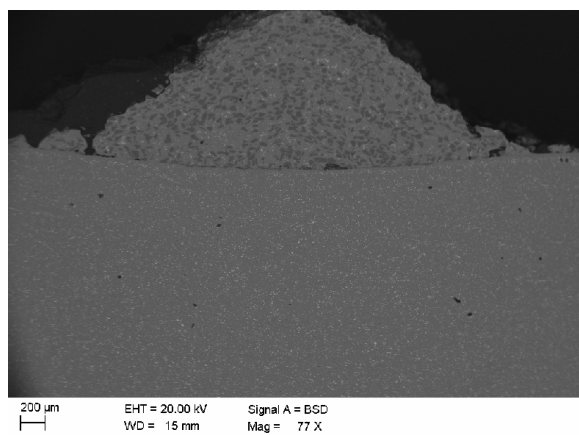
Rysunek. 5.30. Warstwa wierzchnia stopu AlSi9Cu4 po wtapieniu proszku SiC, moc lasera 2,0 kW, 1,5 g/min, szybkość przetapiania 0,25 m/min



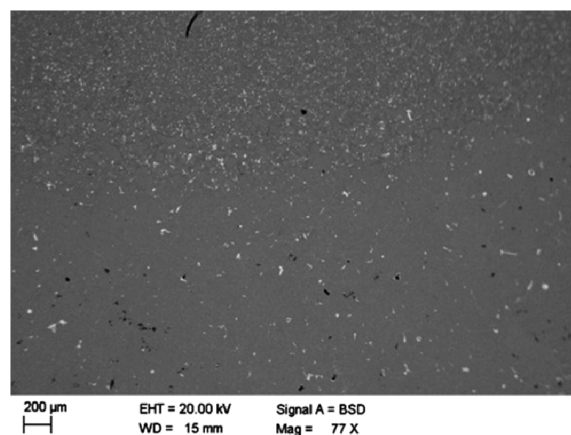
Rysunek. 5.31. Warstwa wierzchnia stopu AlSi9Cu4 po wtapieniu proszku SiC, moc lasera 2,0 kW, 1,5 g/min, szybkość przetapiania 0,25 m/min



Rysunek. 5.32. Warstwa wierzchnia stopu AlSi9Cu4 po wtapieniu proszku SiC, moc lasera 2,0 kW, 1,5 g/min, szybkość przetapiania 0,25 m/min



Rysunek. 5.33. Warstwa wierzchnia stopu AlSi9Cu4 po wtapieniu proszku SiC, moc lasera 2,0 kW, 2,0 g/min, szybkość przetapiania 0,25 m/min

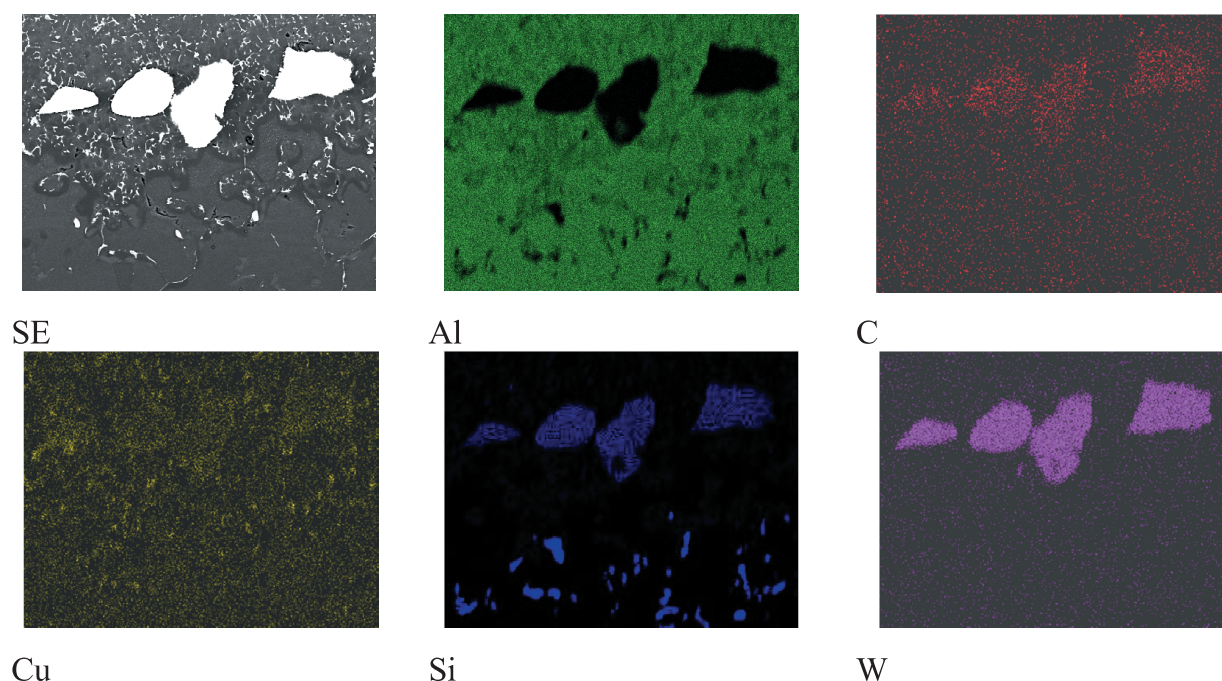


Rysunek. 5.34. Warstwa wierzchnia stopu AlSi9Cu4 po wtapieniu proszku SiC, moc lasera 2,0 kW, 2,0 g/min, szybkość przetapiania 0,25 m/min

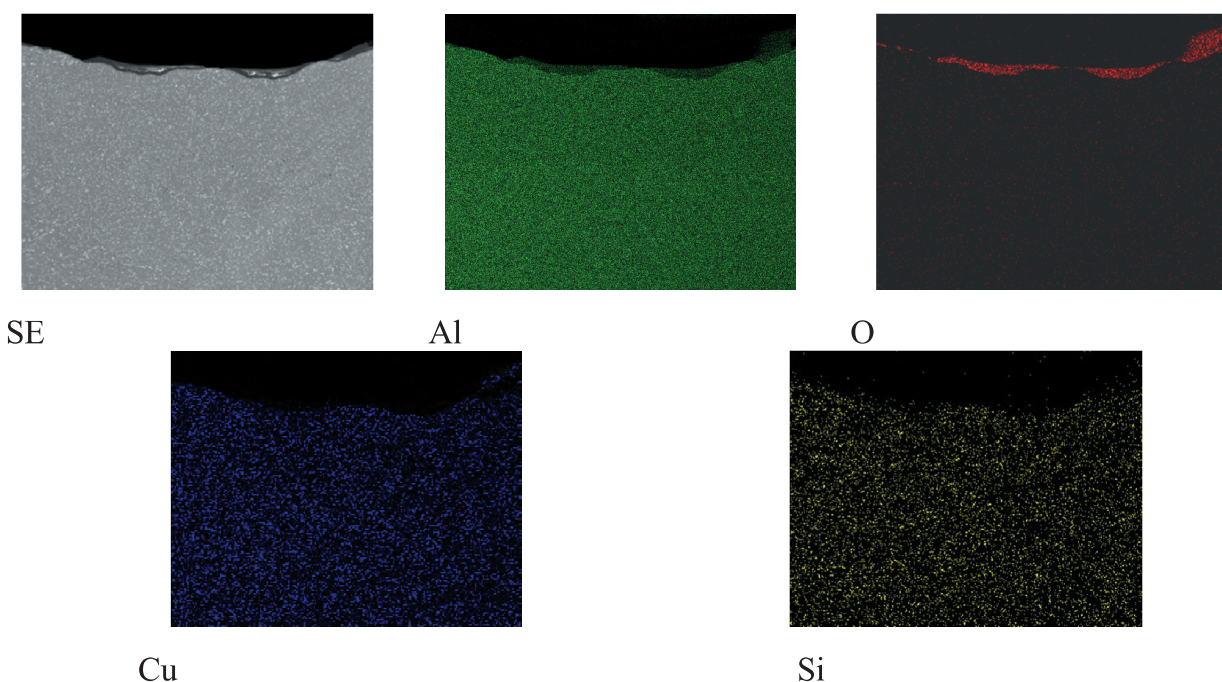
Widoczną na rysunkach 5.13, 5.14 oraz 5.19-5.20 warstwę powierzchniową wytworzoną podczas wtapienia proszku Al_2O_3 , składającą się najprawdopodobniej z amorficznej fazy tlenku glinu można również sklasyfikować jako powłokę, ponieważ wykonane badania nie dostarczyły dotychczas dowodów na wtopienie się proszku Al_2O_3 w osnowę aluminium. Istotną kwestią jest także zbadanie strefy przejściowej pomiędzy wytworzoną amorficzną powłoką oraz podłożem aluminiowym, aby możliwym było określenie, czy amorficzna powłoka jest ściśle oddzielona od podłoża, lub występuje strefa wtopienia omawianej powłoki w substrat Al.

Wyniki rentgenowskiej mikroanalizy ilościowej i jakościowej EDS pozwalają na potwierdzenie obecności pierwiastków stopowych Al, Si, Cu jako składnika osnowy odlewniczych stopów aluminium z krzemem oraz pierwiastków wchodzących w skład wtapianych proszków ceramicznych WC i Al_2O_3 (Rys. 5.35-5.37).

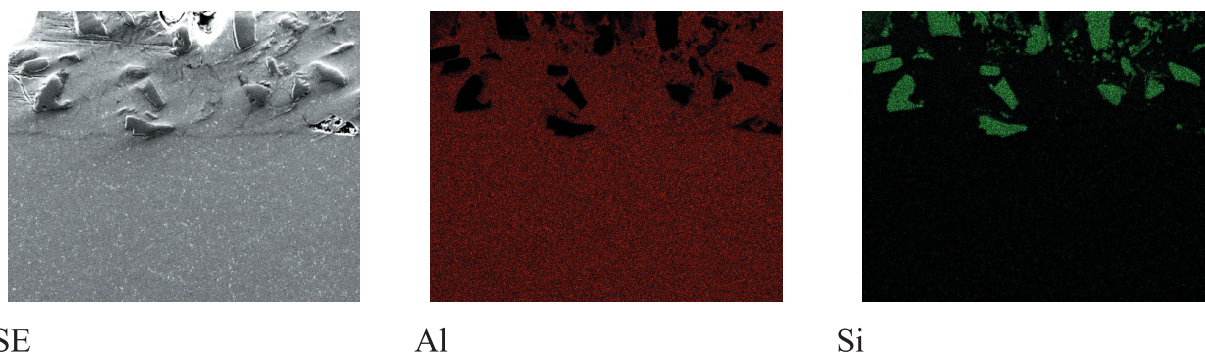
Uzyskano także informacje o masowym i atomowym stężeniu poszczególnych pierwiastków w badanych punktowo mikroobszarach warstwy wierzchniej po wtapianiu laserowym.



Rysunek 5.35. Powierzchnia przełomu warstwy wierzchniej po wtapianiu proszku WC w powierzchnię odlewniczego stopu aluminium AlSi9Cu4: obraz uzyskany z wykorzystaniem elektronów wtórnych (A) oraz mapy powierzchniowego rozmieszczenia pierwiastków Al, C, Cu, Si, W



Rysunek 5.36. Powierzchnia przełomu warstwy wierzchniej po wtapianiu proszku Al₂O₃ w powierzchnię odlewniczego stopu aluminium AlSi9Cu4: obraz uzyskany z wykorzystaniem elektronów wtórnych (A) oraz mapy powierzchniowego rozmieszczenia pierwiastków Al, O, Cu, Si



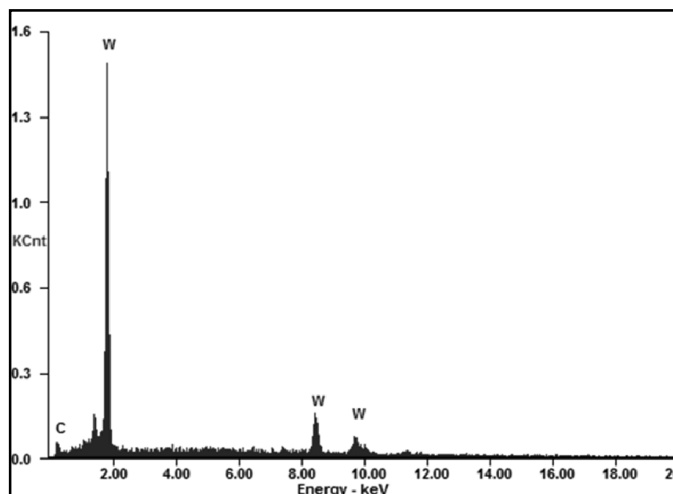
Rysunek 5.37. Powierzchnia przełomu warstwy wierzchniej po wtapieniu proszku SiC w powierzchnię odlewniczego stopu aluminium AlSi9Cu4: obraz uzyskany z wykorzystaniem elektronów wtórnych (A) oraz mapy powierzchniowego rozmieszczenia pierwiastków Al, Si



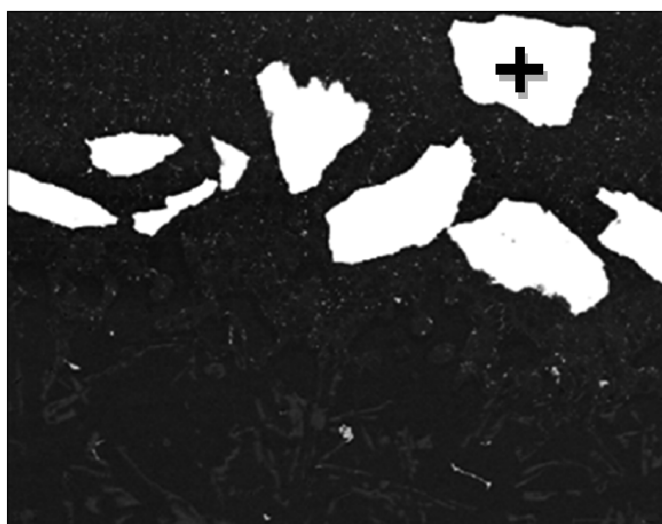
Rysunek 5.38. Przekrój poprzeczny warstwy wierzchniej po wtapieniu proszku WC w powierzchnię odlewniczego stopu aluminium AlSi9Cu, moc lasera 1,5 kW

Tablica 5.2. Wyniki ilościowej analizy składu chemicznego warstwy wierzchniej po wtapieniu proszku WC w powierzchnię odlewniczego stopu aluminium AlSi9Cu, moc lasera 1,5 kW

Analizowany pierwiastek	Stężenie pierwiastków, %	
	masowe	atomowe
C	9,40	61,36
W	90,60	38,64



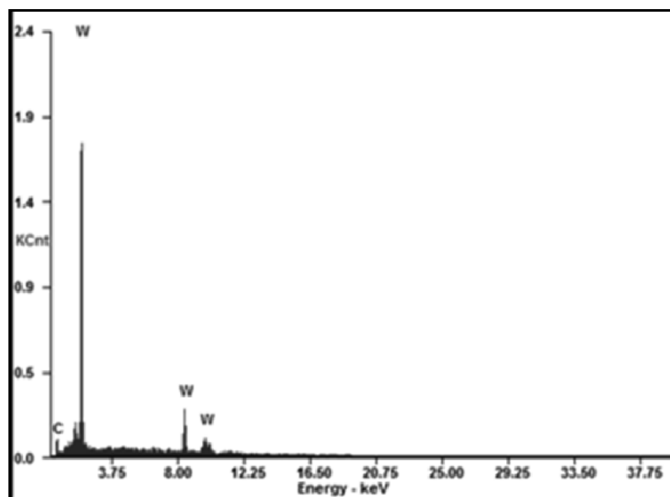
Rysunek 5.39. Wykresy natężenia w funkcji rozproszonego promieniowania rentgenowskiego stopu z obszaru otrzymanego quasi-kompozytu $AlSi9Cu$ z wtopionymi cząstkami WC , moc lasera 1,5 kW, analiza w punkcie z rysunku 5.38



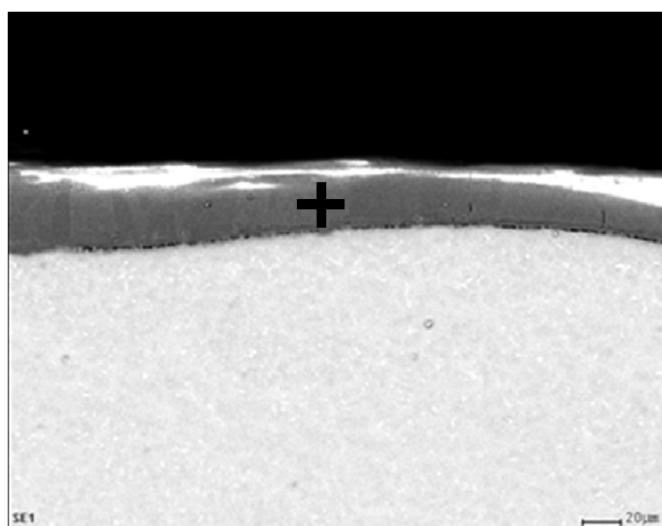
Rysunek 5.40. Przekrój poprzeczny warstwy wierzchniej po wtopianiu proszku WC w powierzchnię odlewniczego stopu aluminium $AlSi9Cu4$, moc lasera 1,5 kW

Tablica 5.3. Wyniki ilościowej analizy składu chemicznego warstwy wierzchniej po wtopianiu proszku WC w powierzchnię odlewniczego stopu aluminium $AlSi9Cu4$, moc lasera 1,5 kW

Analizowany pierwiastek	Stężenie pierwiastków, %	
	masowe	atomowe
C	10,31	63,75
W	89,69	36,25



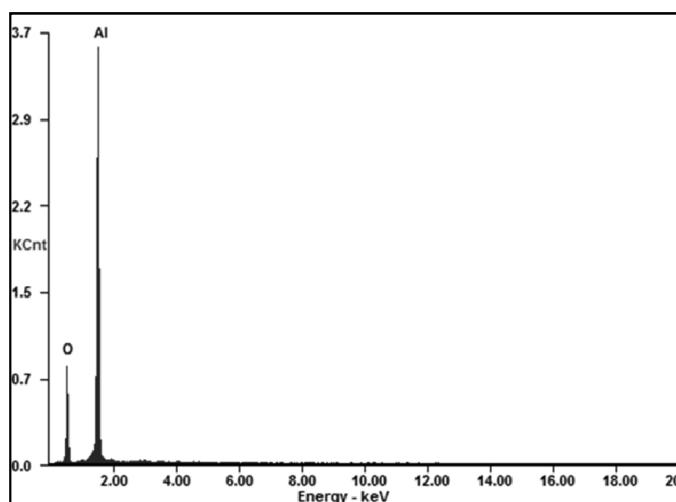
Rysunek 5.41. Wykresy natężenia w funkcji rozproszonego promieniowania rentgenowskiego stopu z obszaru otrzymanego quasi-kompozytu AlSi9Cu4 z wtopionymi cząstkami WC, moc lasera 1,5 kW, analiza w punkcie z rysunku 5.40



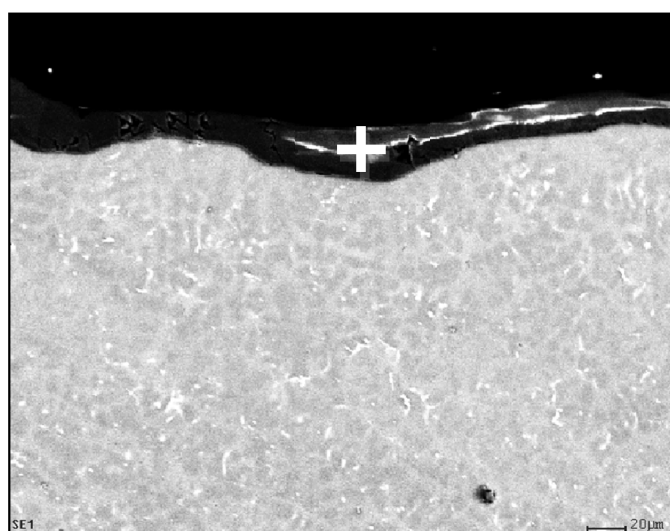
Rysunek 5.42. Przekrój poprzeczny warstwy wierzchniej po wtapieniu proszku Al_2O_3 w powierzchnię odlewniczego stopu aluminium AlSi9Cu, moc lasera 1,5 kW

Tablica 5.4. Wyniki ilościowej analizy składu chemicznego warstwy wierzchniej po wtapieniu proszku Al_2O_3 w powierzchnię odlewniczego stopu aluminium AlSi9Cu1, moc lasera 1,5 kW

Analizowany pierwiastek	Stężenie pierwiastków, %	
	masowe	atomowe
Al	36,42	49,14
O	63,58	50,86



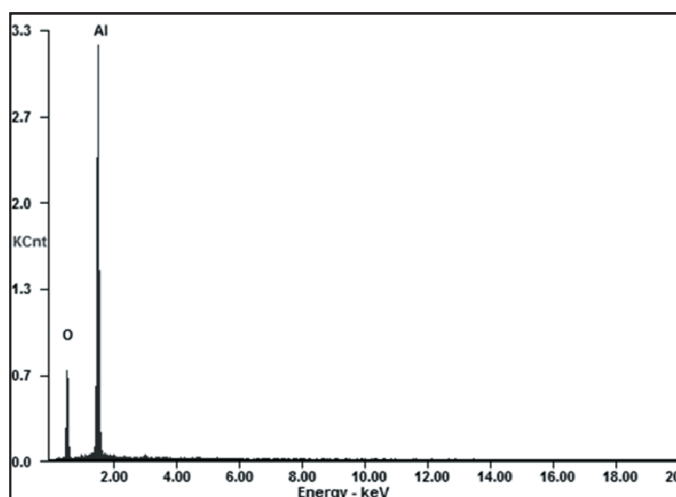
Rysunek 5.43. Wykresy natężenia w funkcji rozproszonego promieniowania rentgenowskiego stopu z obszaru otrzymanego quasi-kompozytu AlSi9Cu z wtopionymi cząstkami Al_2O_3 , moc lasera 1,5 kW, analiza w punkcie z rysunku 5.42



Rysunek 5.44. Przekrój poprzeczny warstwy wierzchniej po wtopianiu proszku Al_2O_3 w powierzchnię odlewniczego stopu aluminium AlSi9Cu4, moc lasera 1,5 kW

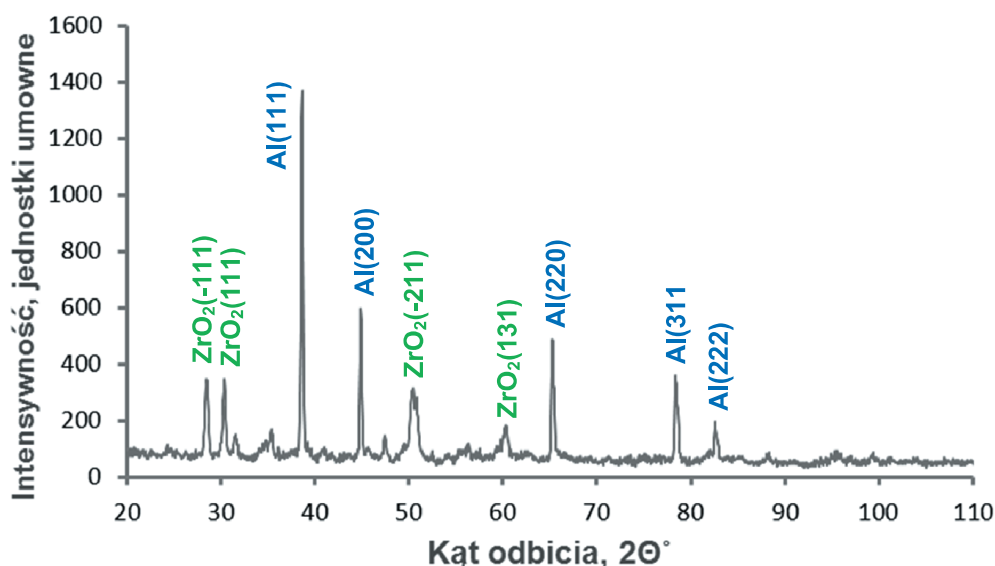
Tablica 5.5. Wyniki ilościowej analizy składu chemicznego warstwy wierzchniej po wtopianiu proszku Al_2O_3 w powierzchnię odlewniczego stopu aluminium AlSi9Cu4, moc lasera 1,5 kW

Analizowany pierwiastek	Stężenie pierwiastków, %	
	masowe	atomowe
Al	38,30	51,14
O	61,70	48,86



Rysunek 5.45. Wykresy natężenia w funkcji rozproszonego promieniowania rentgenowskiego stopu z obszaru otrzymanego quasi-kompozytu $AlSi9Cu4$ z wtopionymi cząstkami Al_2O_3 , moc lasera 1,5 kW, analiza w punkcie jak na rysunku 5.44

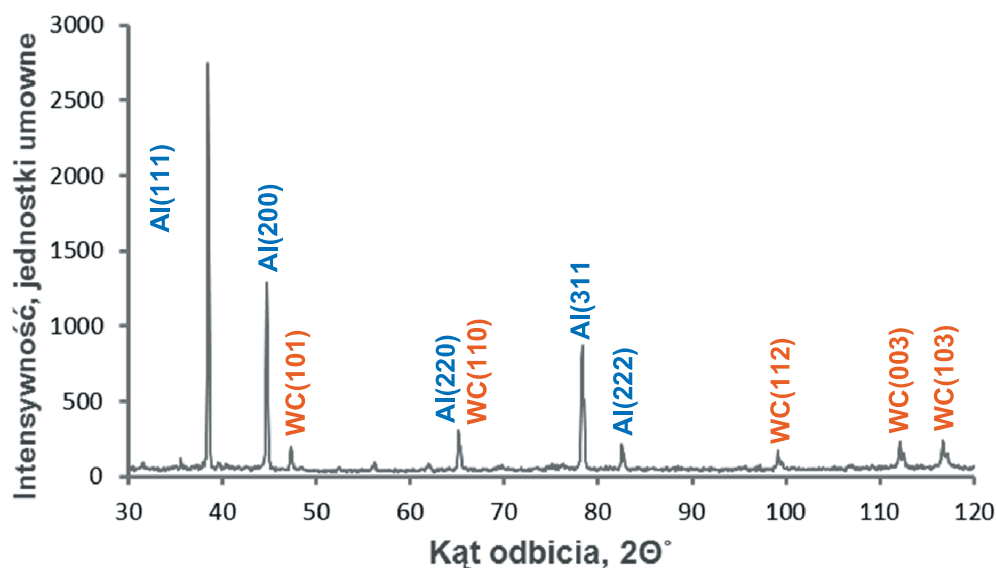
Na rysunkach 5.46-5.48 przedstawiono dyfraktogramy rentgenowskie badanego stopu aluminium po wtopianiu laserowym proszków ceramicznych WC, SiC, oraz ZrO_2 z mocą lasera 1,5 kW.



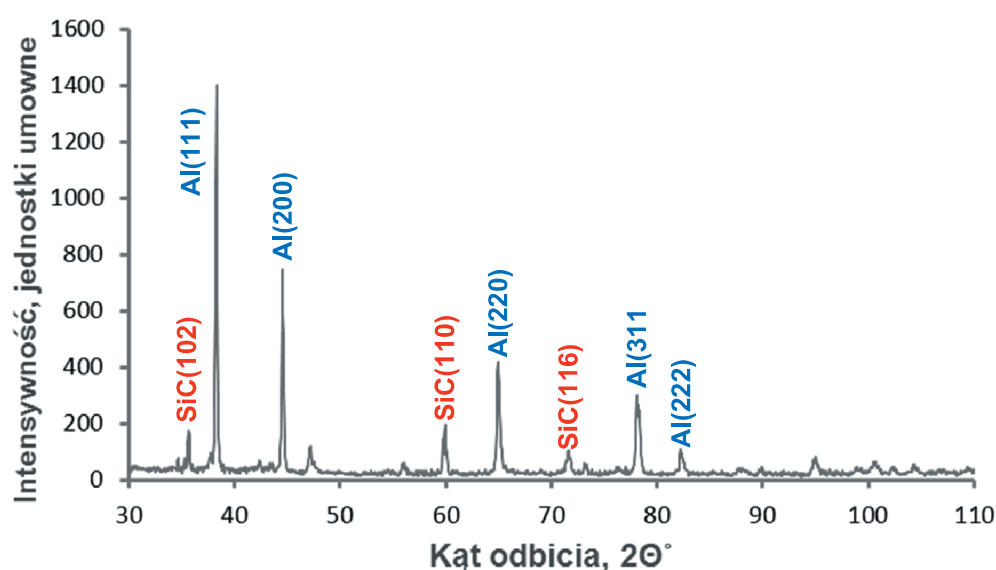
Rysunek 5.46. Dyfraktogram rentgenowski odlewniczego stopu aluminium $AlSi9Cu4$ z wtopianym proszkiem ZrO_2 uzyskany metodą Bragg-Brentano

Po wykonanym wtopianiu, w każdym z analizowanych przypadków zidentyfikowano fazę osnowy α -Al. Bardzo mały udział fazy Al_2Cu oraz Mg_2Si nie przekraczający progu detekcji

w tej metodzie, wynoszącym ok. 3% nie pozwala na ich jednoznaczne zidentyfikowanie. Wykonane badania analizy rentgenograficznej warstw kompozytowych wytwarzanych przez wtapienie w powierzchnie obrabianych stopów cząstek tlenku glinu nie potwierdziły występowania w badanych mikroobszarach fazy Al_2O_3 , co może być spowodowane zmianą struktury sieciowej tej fazy z krystalicznej w amorficzną na skutek działania wysokiej temperatury obróbki laserowej.



Rysunek 5.47. Dyfraktogram rentgenowski odlewniczego stopu aluminium AlSi9Cu4 z wtapiącym proszkiem WC uzyskany metodą Bragg-Brentano

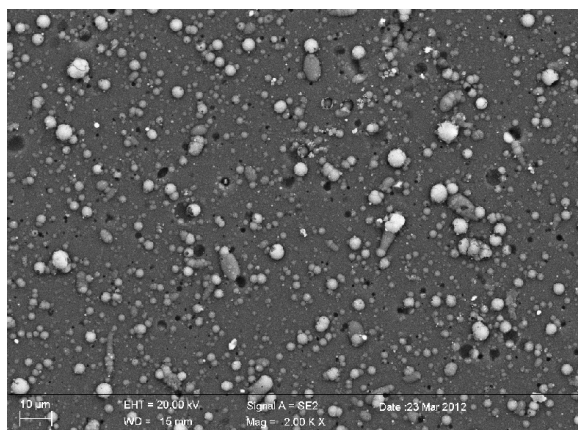


Rysunek 5.48. Dyfraktogram rentgenowski odlewniczego stopu aluminium AlSi9Cu4 z wtapiącym proszkiem SiC uzyskany metodą Bragg-Brentano

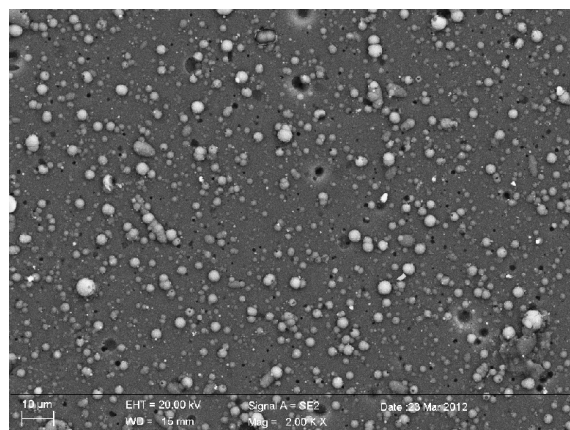
5.2.2. Wpływ zastosowanej metody fizycznego i chemicznego osadzania z fazy gazowej CVD i PVD na strukturę powłok otrzymanych na stopach Al-Si-Cu

Analizując powierzchnię osadzanych próżniowo powłok technologiami CAEPVD i PACVD stwierdzono wyraźną różnicę związaną z niejednorodnością struktury wytworzonych powłok. W szczególności na powierzchni powłok typu Ti/Ti(C,N)/(Ti,Al)N oraz Ti/Ti(C,N)/CrN zidentyfikowano występowanie obszarów zawierających dużą ilość cząstek w kształcie kropeł powstałych w wyniku zakrzepnięcia materiału odparowanego i osadzanego próżniowo na powierzchni podłoża (rys. 5.49-5.60). Charakterystycznym dla tego typu struktur jest zróżnicowana morfologia oraz wielkość zakrzepniętych cząstek, występujących często w kształcie, np. kolistym, eliptycznym oraz tworzących swoistego rodzaju konglomeraty. W przypadku powłoki Ti/Ti(C,N)/(Ti,Al)N potwierdzono, że zakrzepnięte cząstki odparowanego metalu są mniejsze w porównaniu do cząstek zaobserwowanych na powłoce Ti/Ti(C,N)/CrN. Najmniejszą ilością wad powierzchniowych w porównaniu do powierzchni pozostałych badanych powłok charakteryzują się powłoki o zastosowanym systemie typu Cr/CrN/TiN oraz Cr/CrN/CrN, w strukturze których zidentyfikowano krople charakteryzujące się zróżnicowaną morfologią, ujawniając kształt zarówno okrągły jak i podłużny, którego nie stwierdzono w przypadku omawianych powłok Ti/Ti(C,N)/(Ti,Al)N oraz Ti/Ti(C,N)/CrN (rys. 5.49-5.52). Występowanie tych defektów morfologicznych powiązać należy z charakterem samego odparowania katodowego, wpływającego na kształt i morfologię kropeł w zależności od przyjętych warunków osadzania powłok, takich jak: energii kinetycznej kropeł osadzanych na metaliczne podłoża i rodzaju źródeł par metali.

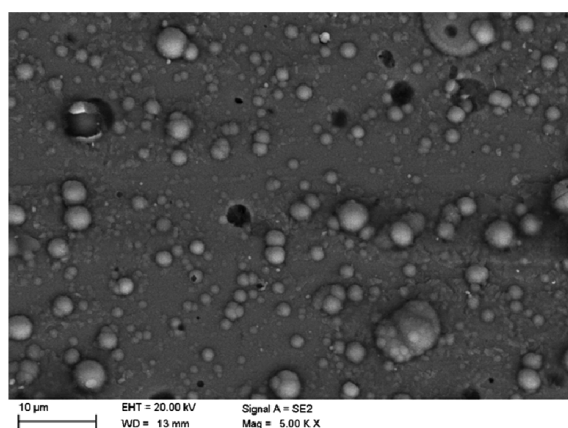
Zaobserwowano także charakterystyczne wgłębienia na powierzchni analizowanych powłok PVD, powstałe w wyniku wypadania zastygłych kropeł odparowanego materiału, jednakże wgłębienia te umiejscowione są jedynie w naniesionej powłoce i nie sięgają do podłoża (rys. 5.61.-5.64). Tego typu wady mogą bardzo często wpływać na własności mechaniczne i użytkowe uzyskanych powłok, dlatego też poprzez sterowanie parametrami obróbki dążono do ograniczenia ich występowania. W przypadku powłok DLC również stwierdzono występowanie defektów, o podobnym charakterze jak w przypadku powłok uzyskanych metodą CAEPVD (rys. 5.59, 5.60), jednakże co warto zauważyć występujące wady wykazują odmienny charakter od wad powstających na powierzchni powłok otrzymanych klasycznymi metodami CVD, gdzie mają one zazwyczaj charakter sieci mikroszczelin oraz mikropęknięć.



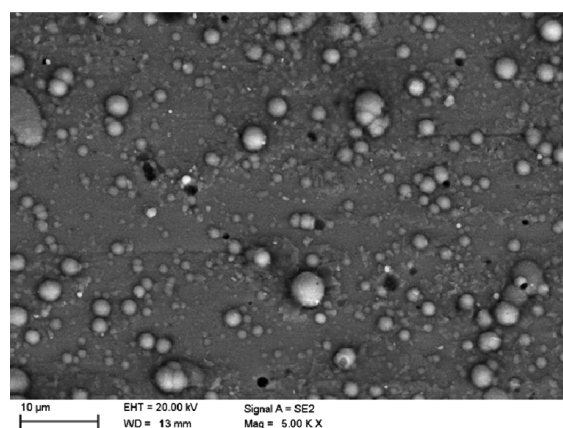
Rysunek 5.49. Topografia powierzchni powłoki Ti/Ti(C,N)/(Ti,Al)N naniesionej na odlewniczy stop aluminium AlSi9Cu4



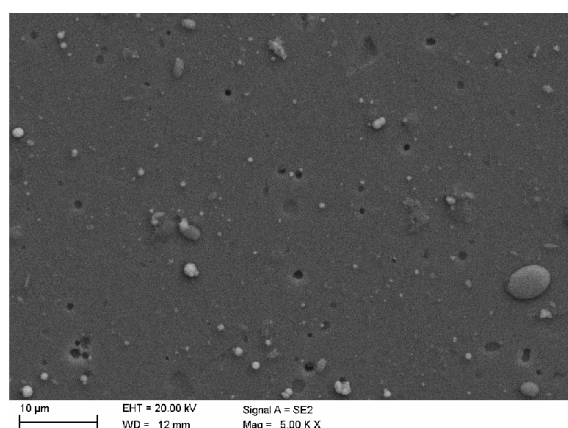
Rysunek 5.50. Topografia powierzchni powłoki Ti/Ti(C,N)/(Ti,Al)N naniesionej na odlewniczy stop aluminium AlSi9Cu4



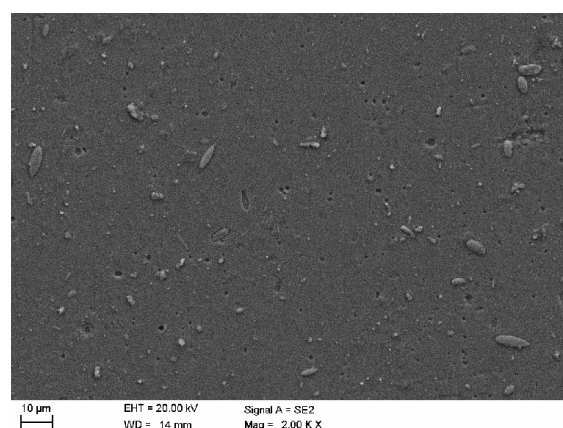
Rysunek 5.51. Topografia powierzchni powłoki Ti/Ti(C,N)/CrN naniesionej na odlewniczy stop aluminium AlSi9Cu4



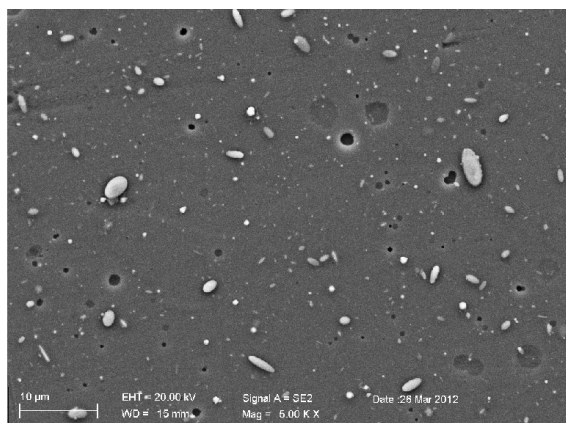
Rysunek 5.52. Topografia powierzchni powłoki Ti/Ti(C,N)/CrN naniesionej na odlewniczy stop aluminium AlSi9Cu4



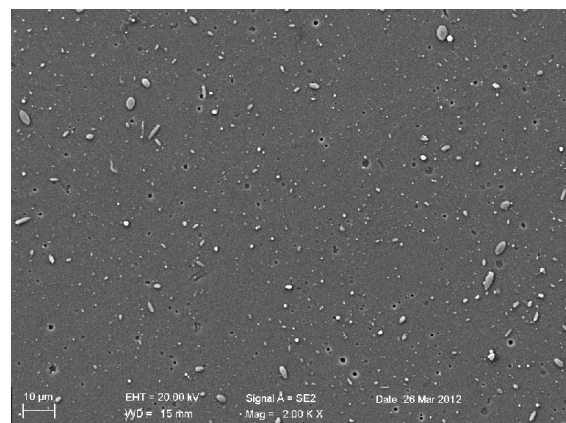
Rysunek 5.53. Topografia powierzchni powłoki Cr/CrN/TiN naniesionej na odlewniczy stop aluminium AlSi9Cu4



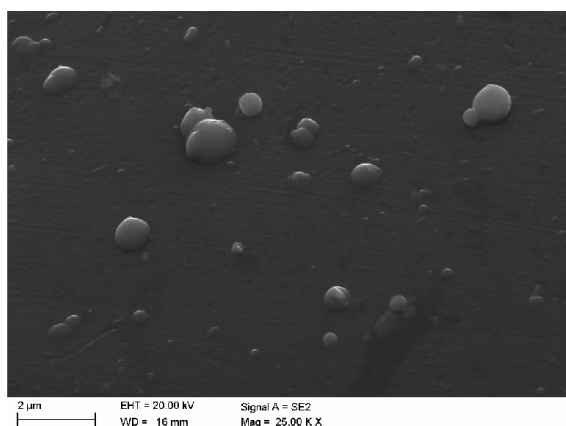
Rysunek 5.54. Topografia powierzchni powłoki Cr/CrN/TiN naniesionej na odlewniczy stop aluminium AlSi9Cu4



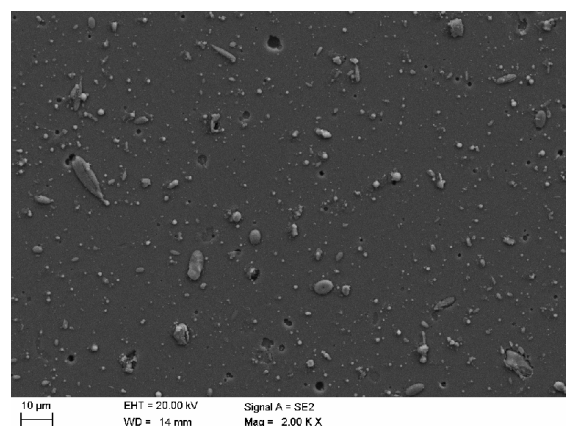
Rysunek 5.55. Topografia powierzchni powłoki Cr/CrN/CrN naniesionej na odlewniczy stop aluminium AlSi9Cu



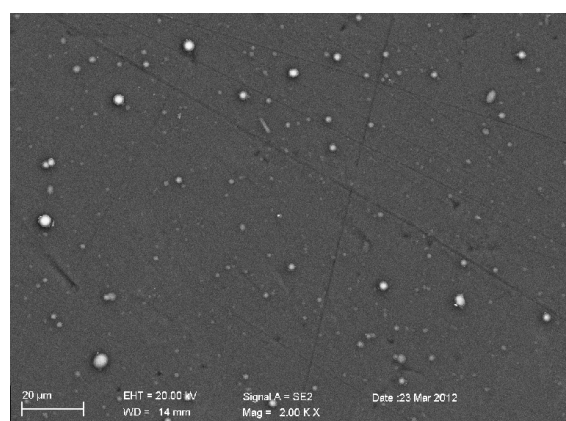
Rysunek 5.56. Topografia powierzchni powłoki Cr/CrN/CrN naniesionej na odlewniczy stop aluminium AlSi9Cu



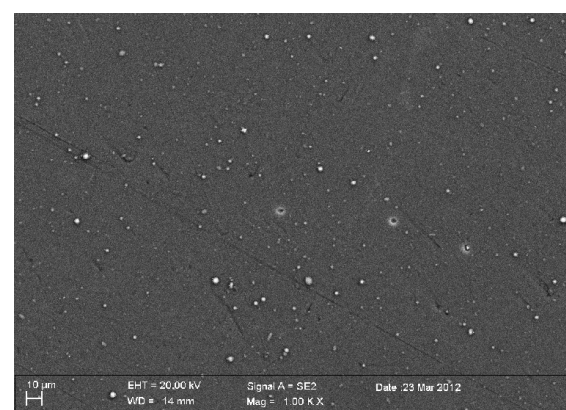
Rysunek 5.57. Topografia powierzchni powłoki Ti/(Ti,Si)N/(Ti,Si)N naniesionej na odlewniczy stop aluminium AlSi9Cu4



Rysunek 5.58. Topografia powierzchni powłoki Ti/(Ti,Si)N/(Ti,Si)N naniesionej na odlewniczy stop aluminium AlSi9Cu



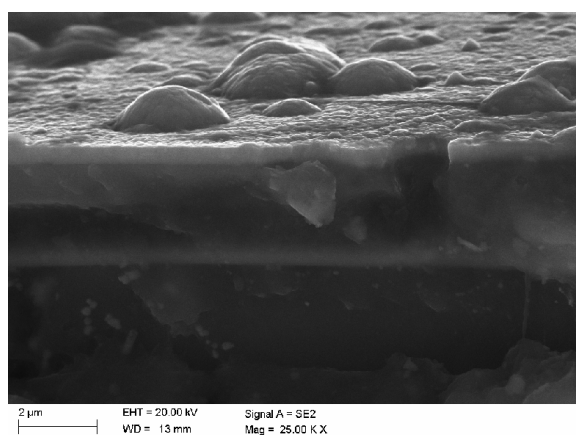
Rysunek 5.59. Topografia powierzchni powłoki DLC naniesionej na odlewniczy stop aluminium AlSi9Cu



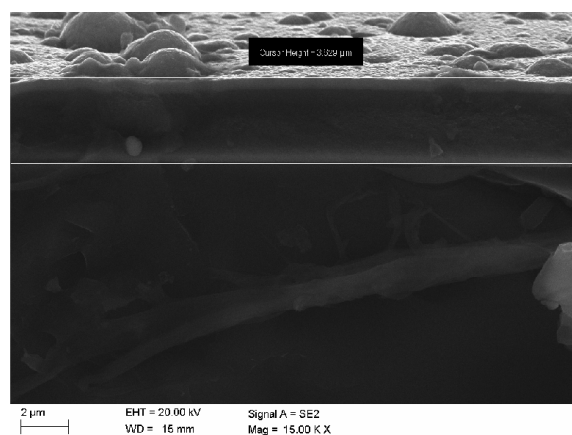
Rysunek 5.60. Topografia powierzchni powłoki DLC naniesionej na odlewniczy stop aluminium AlSi9Cu

W oparciu o wyniki analizy strukturalnej przekroju poprzecznego powłok, wykonanych na skaningowym mikroskopie elektronowym możliwe było zidentyfikowanie wyraźnej strefy przejścia, podpowłoki tytanowej, której zadaniem jest niwelacja powstających naprężeń na styku podłoże-powłoka oraz zwiększenie adhezji powłoki do podłoża (rys. 5.61, 5.72). W przypadku powłok $\text{Ti/Ti(C,N)/(Ti,Al)N}$ oraz Ti/Ti(C,N)/CrN (rys. 5.61, 5.63) rozpoznano wyraźny podział na trzy strefy, wyróżniając strefę przejścia pomiędzy podłożem a powłoką, strefę gradientową oraz powłokę przeciwzużyciową (rys. 5.61-5.64). W przypadku pozostałych powłok $\text{Ti/(Ti,Si)N/(Ti,Si)N}$, Cr/CrN/CrN oraz Cr/CrN/TiN osadzonych z wykorzystaniem tych samych źródeł par metali nie zidentyfikowano struktury warstwowej na przekroju poprzecznym (rys. 5.65-5.72).

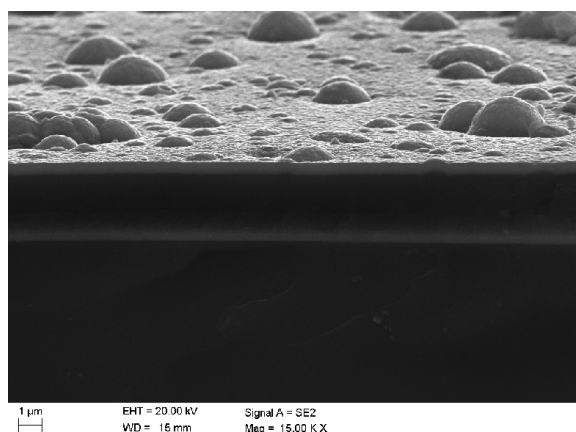
Ponadto w strukturze przekroju poprzecznego powłok nie stwierdzono występowania wad budowy, powłoki wykazują zwartą strukturę, bez widocznych rozwarstwień i defektów, są równomiernie nałożone i szczelnie przylegają do siebie i do podłoża (rys. 5.65-5.72). Wykazano jedynie w przypadku powłoki Cr/CrN/TiN w warstwie zewnętrznej azotku tytanu strukturę kolumnową odpowiadającą II strefie modelu Thorntona (rys. 5.71, 5.72). Także powłoki węglowe typu Ti/DLC/DLC , w których gradient w powłoce środkowej osiągnięto za pomocą zmieniającego się stężenia krzemu nie wykazują wyraźnych granic pomiędzy poszczególnymi strefami, potwierdzono jedynie występowanie jasnej ciągłej podwarstwy tytanu o grubości ok. 200nm (rys. 5.69, 5.70).



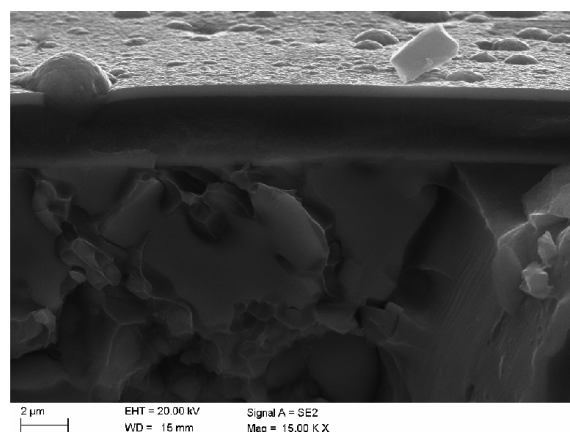
Rysunek 5.61. Przelom powłoki $\text{Ti/Ti(C,N)/(Ti,Al)N}$ naniesionej na odlewniczy stop aluminium AlSi9Cu4



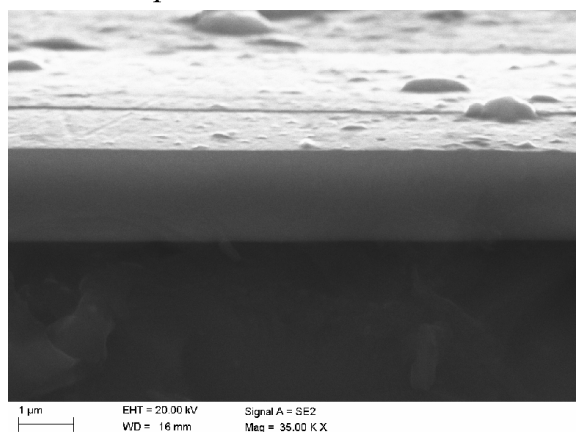
Rysunek 5.62. Przelom powłoki $\text{Ti/Ti(C,N)/(Ti,Al)N}$ naniesionej na odlewniczy stop aluminium AlSi9Cu4



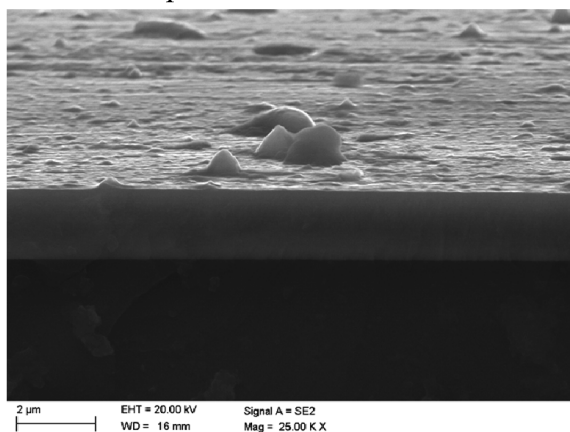
Rysunek 5.63. Przelom powłoki
Ti/Ti(C,N)/CrN naniesionej na odlewniczy
stop aluminium *AlSi9Cu4*



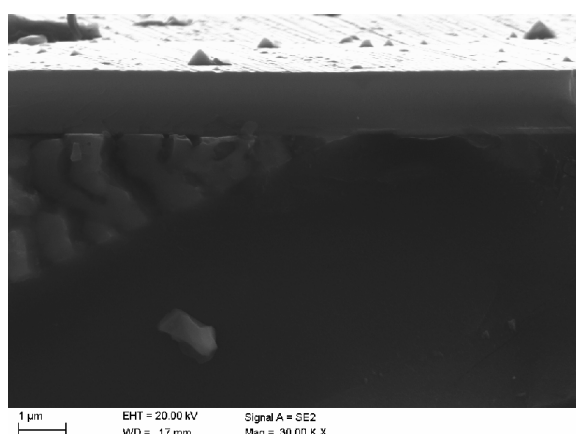
Rysunek 5.64. Przelom powłoki
Ti/Ti(C,N)/CrN naniesionej na odlewniczy
stop aluminium *AlSi9Cu*



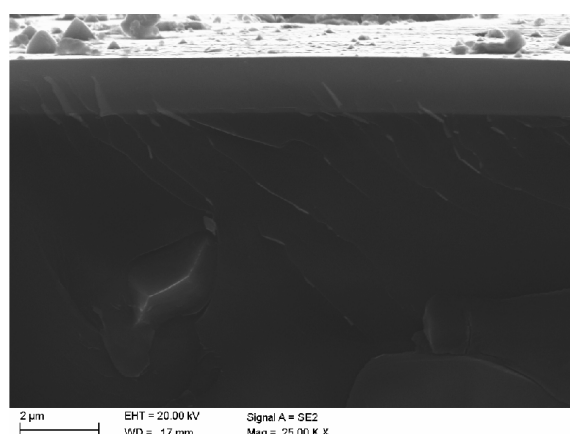
Rysunek 5.65. Przelom powłoki
Cr/CrN/CrN naniesionej na odlewniczy stop
aluminium *AlSi9Cu4*



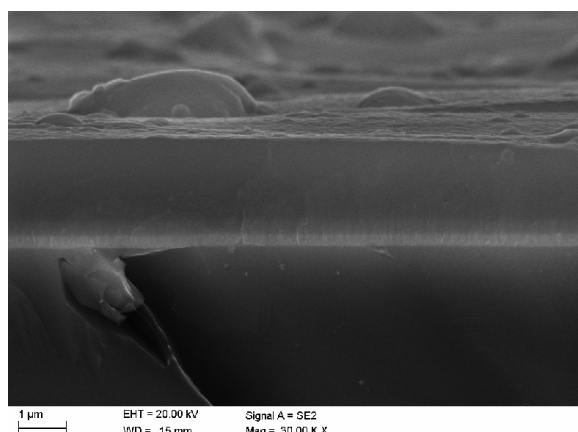
Rysunek 5.66. Przelom powłoki
Cr/CrN/CrN naniesionej na odlewniczy stop
aluminium *AlSi9Cu*



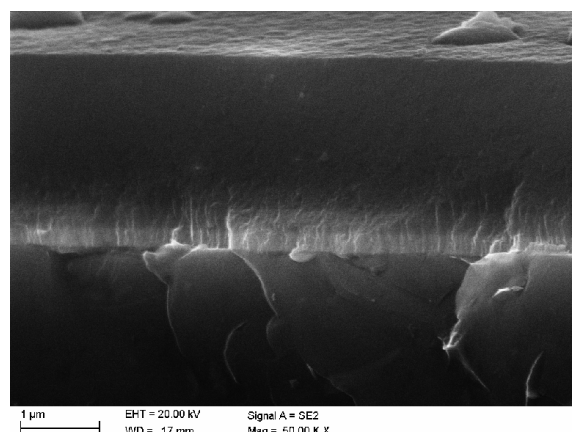
Rysunek 5.67. Przelom powłoki
Ti/(Ti,Si)N/(Ti,Si)N naniesionej na
odlewniczy stop aluminium *AlSi9Cu4*



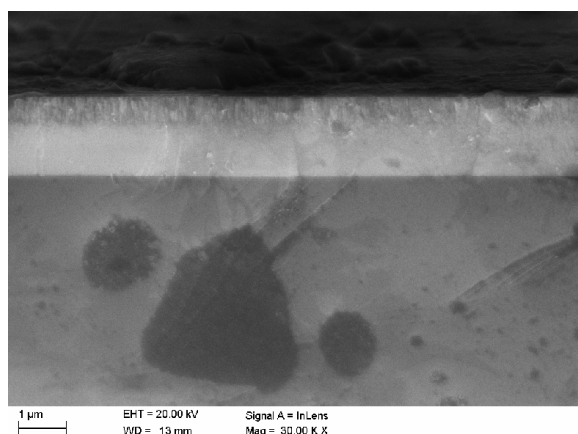
Rysunek 5.68. Przelom powłoki
Ti/(Ti,Si)N/(Ti,Si)N naniesionej na
odlewniczy stop aluminium *AlSi9Cu*



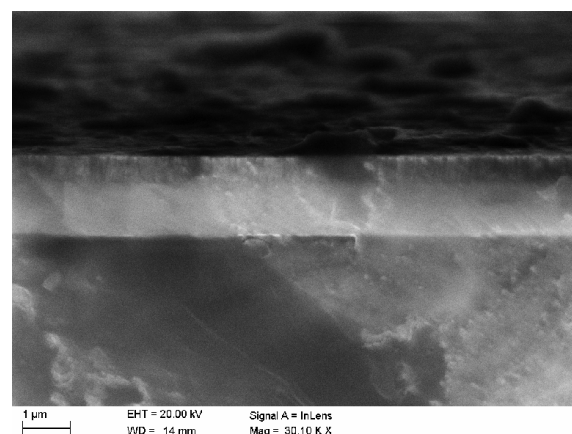
Rysunek 5.69. Przelom powłoki
Ti/DLC/DLC naniesionej na odlewniczy stop
aluminium AlSi9Cu4



Rysunek 5.70. Przelom powłoki
Ti/DLC/DLC naniesionej na odlewniczy stop
aluminium AlSi9Cu

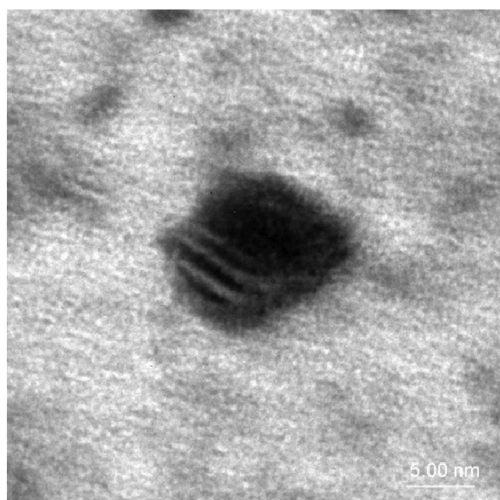


Rysunek 5.71. Przelom powłoki
Cr/CrN/TiN naniesionej na odlewniczy stop
aluminium AlSi9Cu4

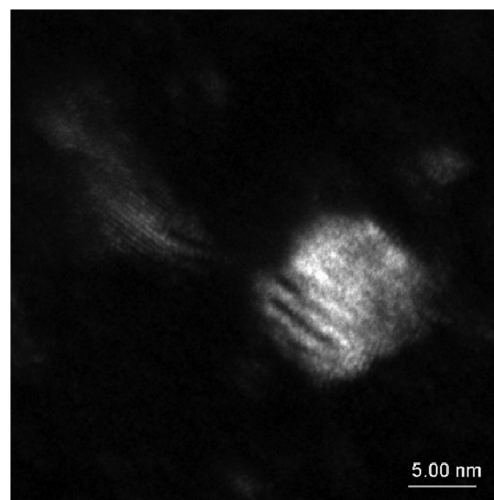


Rysunek 5.72. Przelom powłoki
Cr/CrN/TiN naniesionej na odlewniczy stop
aluminium AlSi9Cu

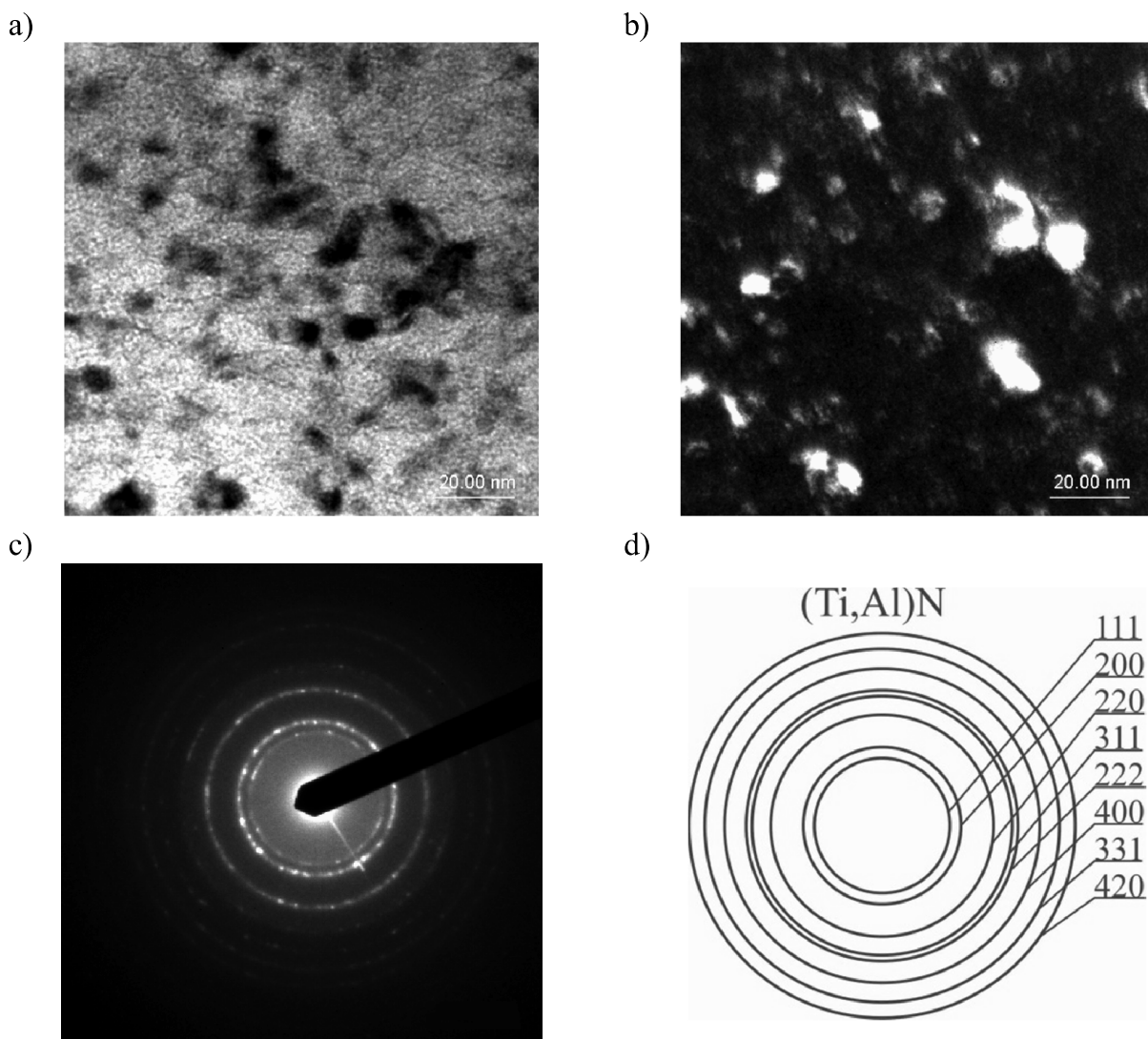
a)



b)

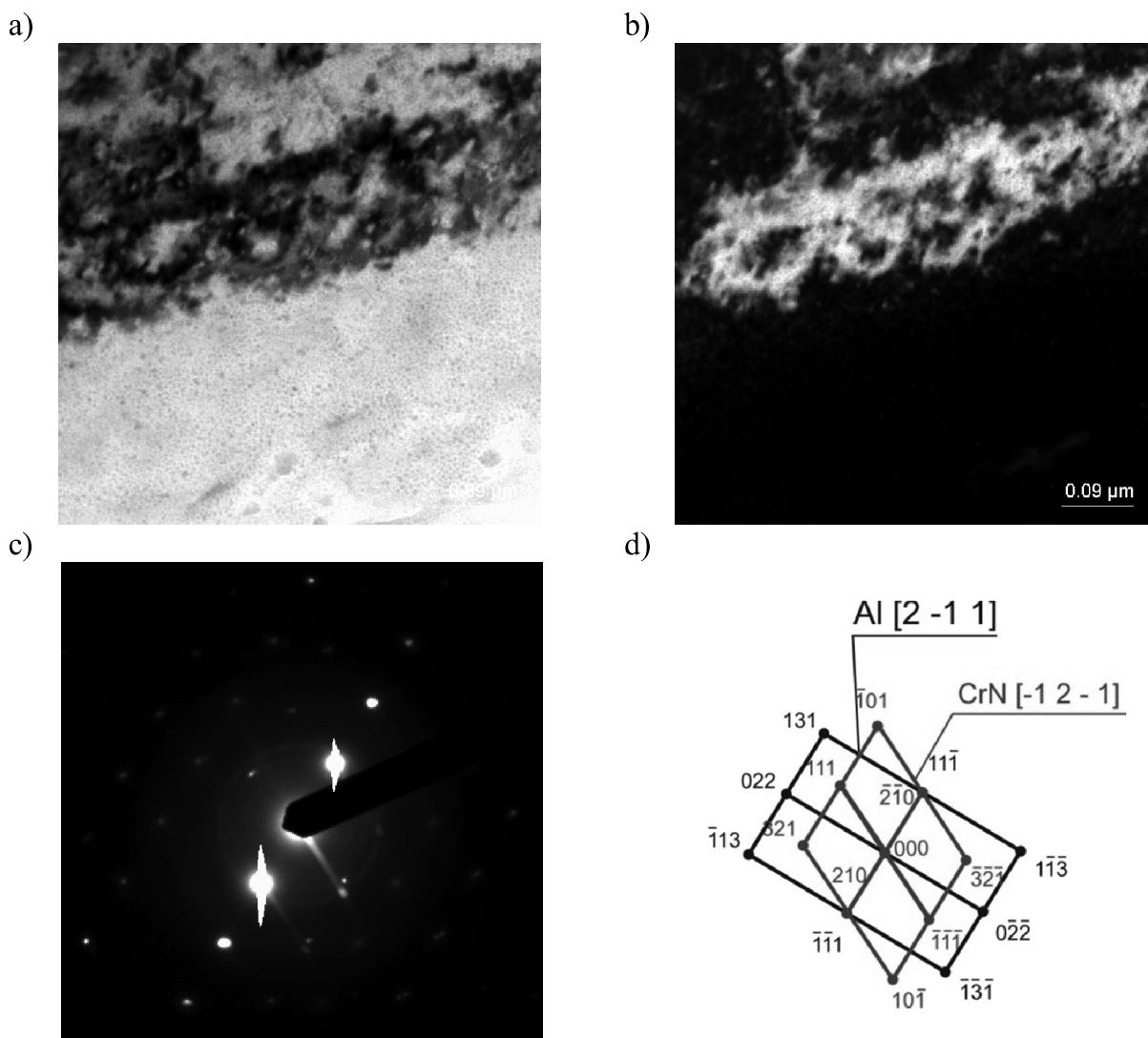


Rysunek 5.73. Struktura cienkiej folii z powłoki Ti/Ti(C,N)/(Ti,Al)N nałożonej na podłoże
z odlewniczego stopu aluminium AlSi9Cu4: a) obraz w polu jasnym, b) obraz w polu ciemnym



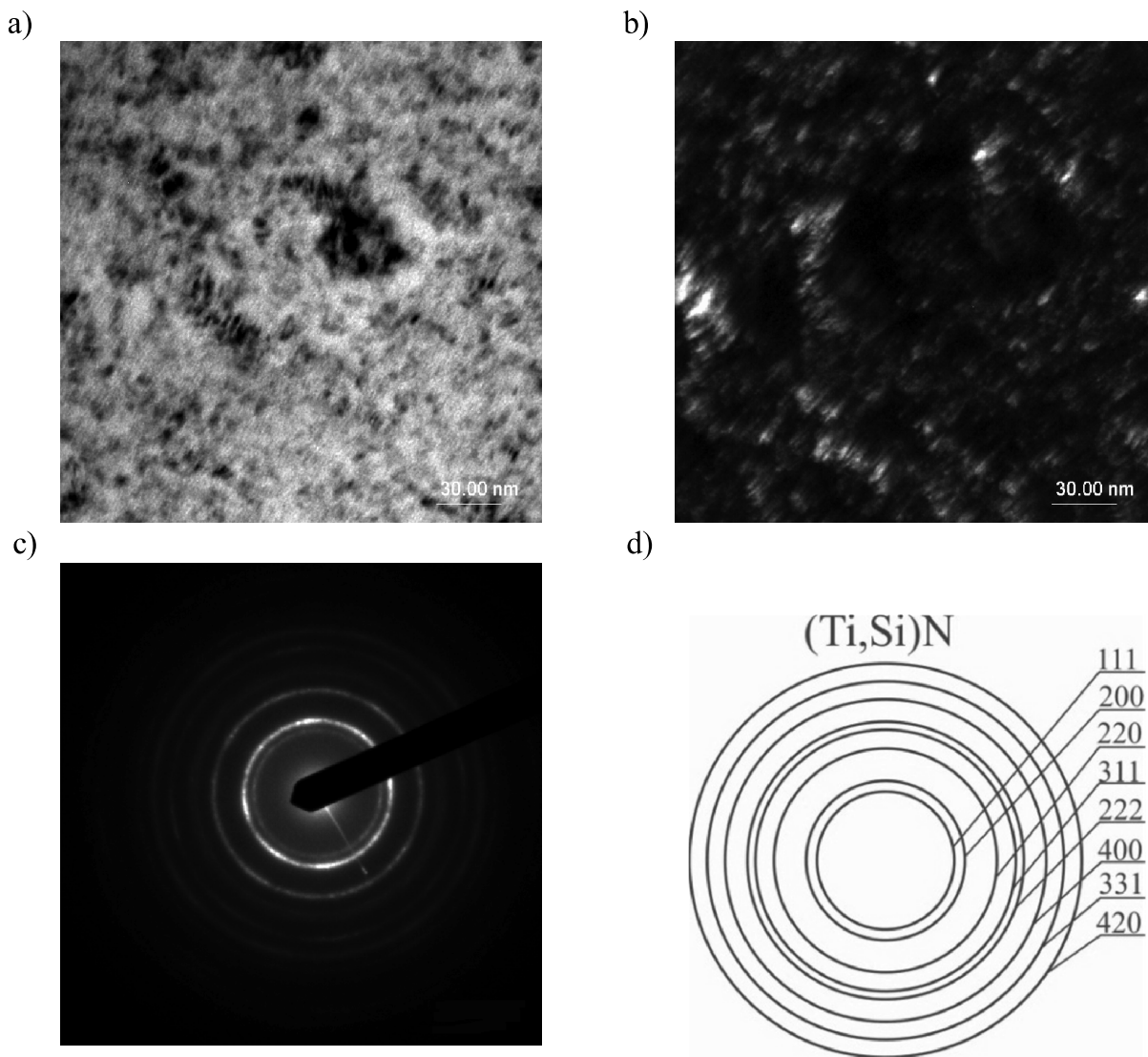
Rysunek 5.74. Struktura cienkiej folii z powłoki $Ti/Ti(C,N)/(Ti,Al)N$ nałożonej na podłoże z odlewniczego stopu aluminium $AlSi9Cu4$: a) obraz w polu jasnym, b) obraz w polu ciemnym c) dyfraktogram z obszaru jak na rysunku a) i b), d) rozwiązanie dyfraktogramu z rysunku c)

Wykonane badania dyfrakcyjne w wysokorozdzielczym transmisyjnym mikroskopie elektronowym umożliwiły, zgodnie z oczekiwaniami potwierdzenie występowania kluczowej fazy azotku tytanu TiN w uzyskanych powłokach PVD o sieci regularnej $Fm3m$ (225) i parametrze sieci $d=0,424$ nm. Potwierdzono także występowanie fazy CrN także o strukturze regularnej $Fm3m$ (225) o parametrze sieci $d=0,414$ nm. Występowanie fazy TiN i CrN potwierdzono w strukturze wszystkich sześciu badanych kombinacji warstw wierzchnich (rys. 5.73-5.77). Z uwagi na bardzo niewielkie różnice w parametrze sieci nie było możliwym dyfrakcyjne rozróżnienie pomiędzy fazami TiN , $TiAlN$ oraz $TiSiN$. W przypadku tych różnowęzłowych faz atomy tytanu są zastępowane przez atomy Al lub Si tworząc np. fazy $(Ti,Al)N$ oraz $(Ti,Si)N$.



Rysunek 5.75. Struktura granicy pomiędzy podłożem AlSi9Cu i powłoką CrN: a) pole jasne, b) pole ciemne c) dyfraktogram z obszaru jak na rysunku a) i b), d) rozwiązanie dyfraktogramu z rysunku c) dla fazy Al o osi pasa [2-11] oraz fazy CrN o osi pasa [12-1]

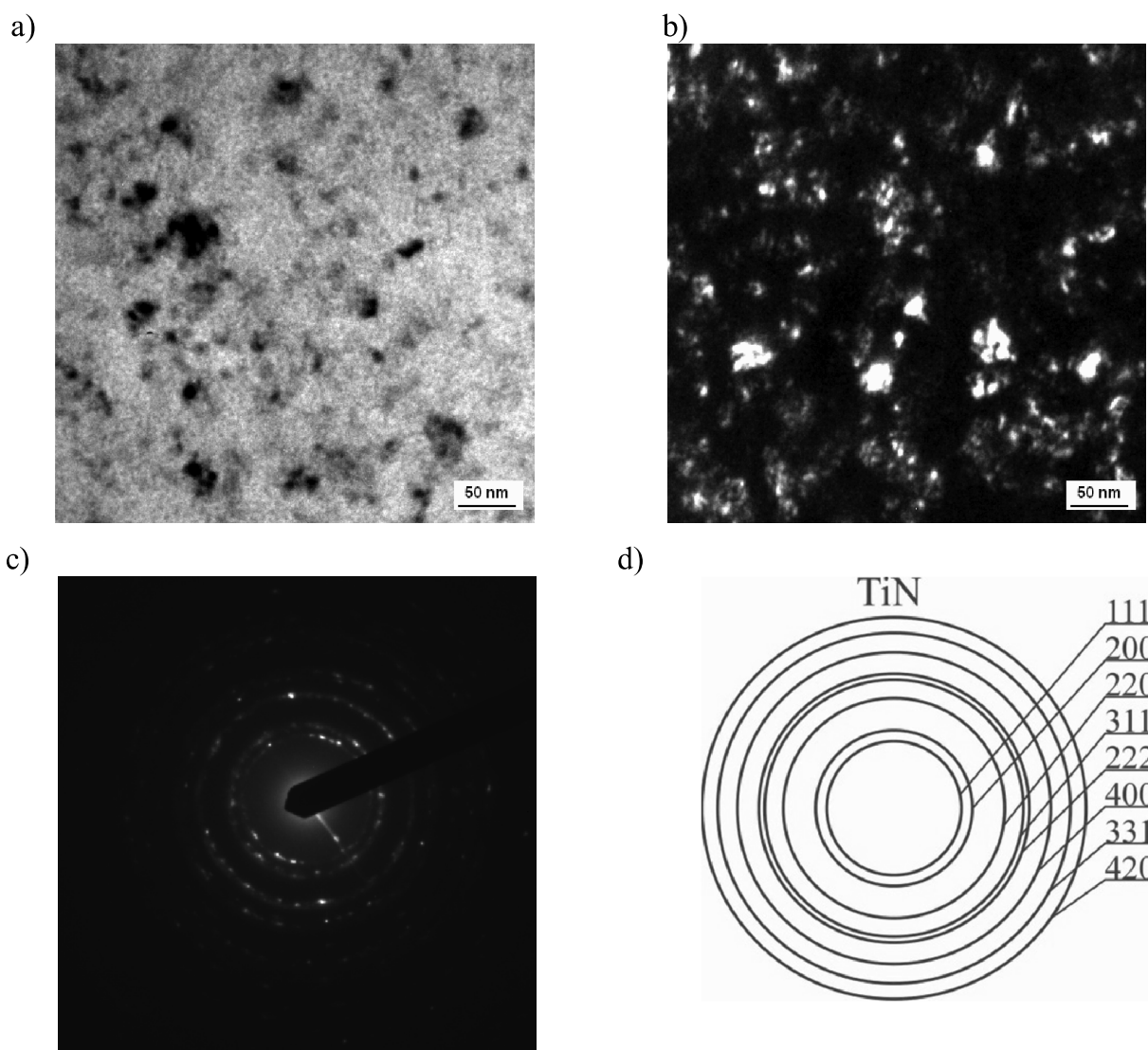
Dla każdej analizowanej powłoki potwierdzono ich krystaliczny (polikrystaliczny) charakter, ponadto w przypadku powłoki Ti/Ti(C,N)/(Ti,Al)N potwierdzono dyfrakcyjnie obecność makrocząstek zakrzepniętego tytanu (rys. 5.73). Polikrystaliczność i kształt ziarn nakładanych powłok określono w oparciu o badania strukturalne w mikroskopie transmisyjnym w polu ciemnym, również dyfraktogramy elektronowe potwierdzają polikrystaliczny charakter struktury ujawniając okręgi dyfrakcyjne elektronogramu otrzymanego z obszaru wybranego za pomocą przysłony selekcyjnej. Na podstawie obrazu struktury otrzymanego w polu ciemnym w wybranych przypadkach możliwe było również określenie średniej wielkości ziarn badanych powłok o rozmiarze ≤ 10 nm (rys. 5.74b) w przypadku powłoki Ti/Ti(C,N)/(Ti,Al)N. Natomiast dla powłoki Cr/CrN/TiN Możliwym było potwierdzenie wielkości ziarn mieszczących się w przedziale od 10 do 20 nm (rys. 5.77b).



Rysunek 5.76. Struktura cienkiej folii z powłoki $Ti/(Ti,Si)N/(Ti,Si)N$ nałożonej na podłoże z odlewniczego stopu aluminium $AlSi9Cu$: 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 powłok $Ti/DLC/DLC$ wytworzonej metodą PACVD, ze względu na brak potwierdzenia występowania faz metodą bragowską w oparciu o dyfrakcję elektronową, wykonano także badania z wykorzystaniem spektrometru ramanowskiego (rys. 5.78). Celem tych badań była identyfikacja struktury otrzymanych powłok, które składają się z dwóch zróżnicowanych obszarów strukturalnych: słabo uporządkowanego materiału węglowego, składającego się z węgla amorficznego oraz zawartych w tym obszarze niewielkich kryształów grafitu. Dla grafitu odległość równoległych lub quasi-równoległych warstw wynosi ok. 0,335 nm. Otrzymane widmo ramanowskie, przedstawiono, jako sumę dwóch krzywych Lorentza i jednej krzywej Gausa:

- pasmo G dla grafitu,
- pasmo D1 dla wartości przesunięcia ramanowskiego ok. 1370 cm^{-1} ,
- pasmo D3 dla wartości przesunięcia ramanowskiego ok. 1560 cm^{-1} .

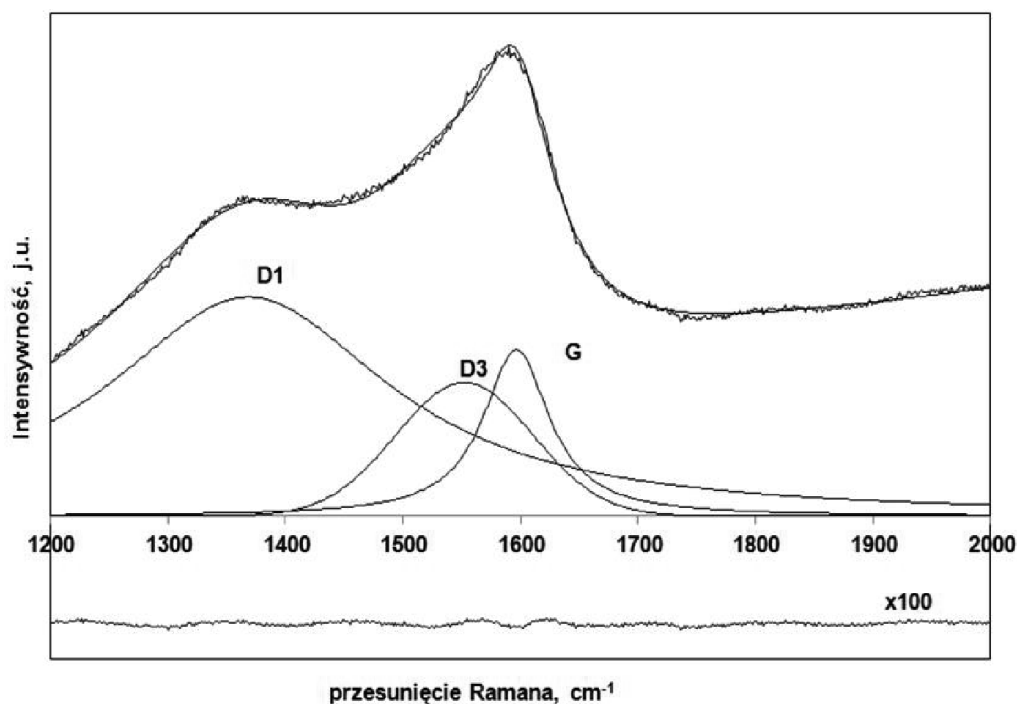


Rysunek 5.77. Struktura cienkiej folii z powłoki Cr/CrN/TiN nałożonej na podłoże z odlewniczego stopu aluminium AlSi9Cu4: a) obraz w polu jasnym, b) obraz w polu ciemnym c) dyfraktogram z obszaru jak na rysunku a) i b), d) rozwiązanie dyfraktogramu z rysunku c)

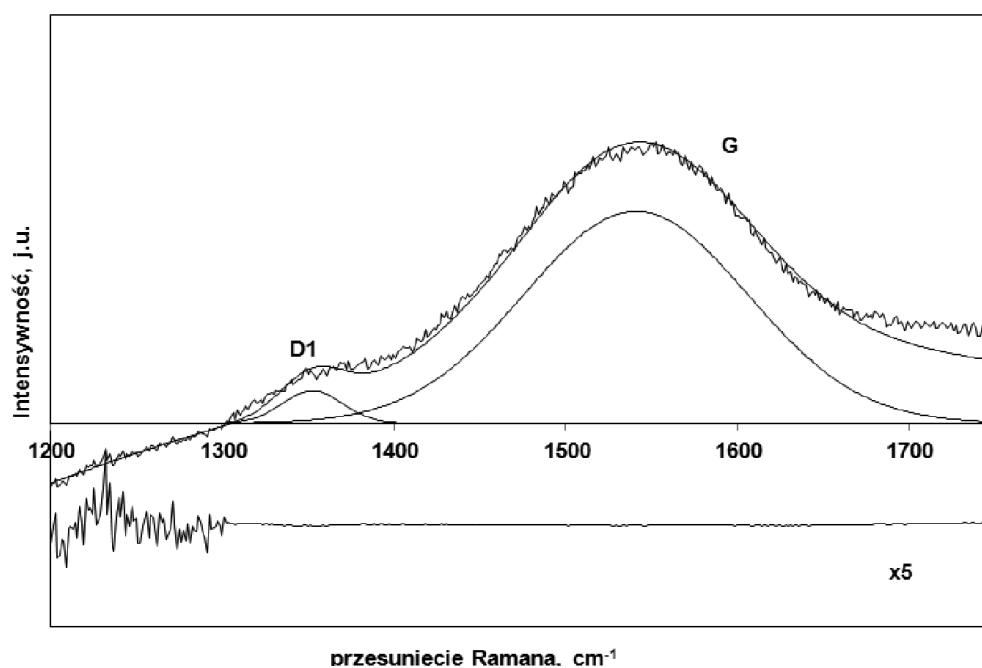
Dla powłoki nałożonej na stop AlSi9Cu obliczona wartość $IG/ID1$ średniej wysokości obszarów uporządkowanych L_a może być oszacowana na około 3 nm, co odpowiada około 9 warstwom grafenowym. Duża wartość D3 wskazywałaby, że jest to materiał kompozytowy – domeny grafitowe rozproszone są w fazie amorficznej. Dla powłoki nałożonej na stop

AlSi9Cu4 (rys. 5.78) średnia wysokość obszarów uporządkowanych L_a może być oszacowana na około 28 nm, co odpowiada około 80 warstwom grafenowym.

a)

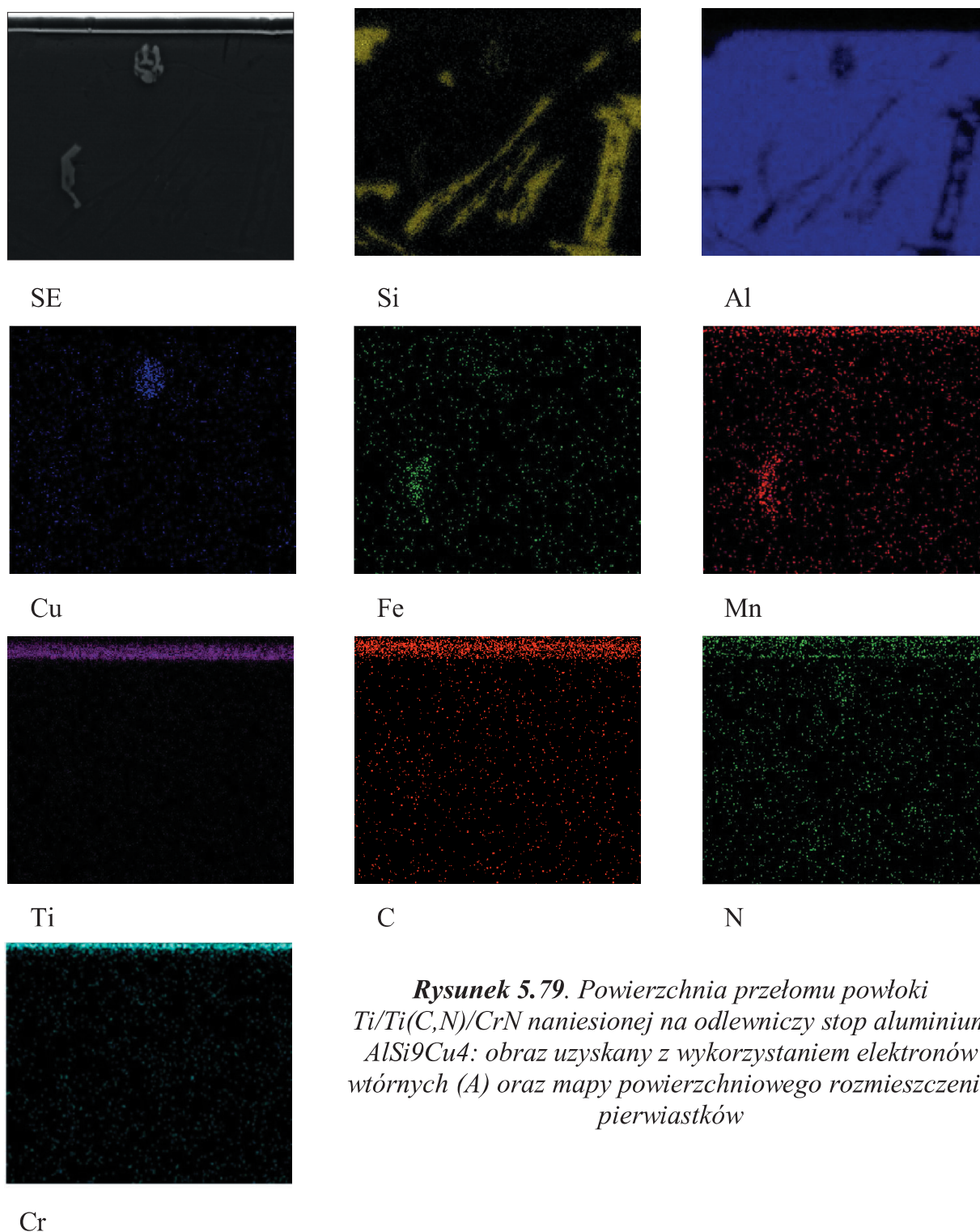


b)



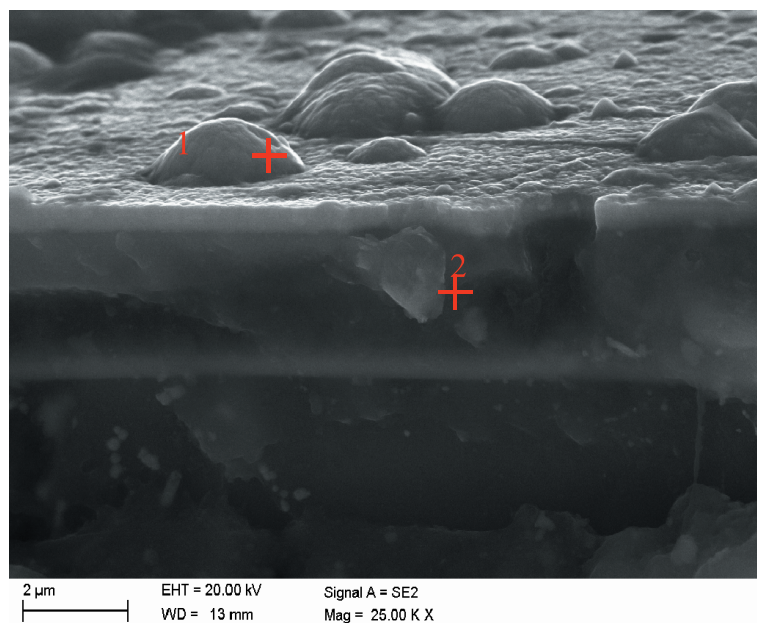
Rysunek 5.78. Widmo Ramana powłoki węglowej DLC osadzonej na stopach: a) AlSi9Cu oraz b) AlSi9Cu4

Rentgenowska mikroanaliza ilościowa i jakościowa z wykorzystaniem spektrometru energii rozproszonego promieniowania rentgenowskiego EDS potwierdziła występowanie głównych pierwiastków stopowych znajdujących się w podłożu aluminiowym: Al, Si, Cu, Mn, Mg, Fe, Zn odlewniczych stopów aluminium Al-Si-Cu oraz wchodzących w skład naniesionych próżniowo powłok Al, Ti, Si, Cr, C, N, O (rys. 5.79-5.84).



Rysunek 5.79. Powierzchnia przełomu powłoki Ti/Ti(C,N)/CrN naniesionej na odlewniczy stop aluminium AlSi9Cu4: obraz uzyskany z wykorzystaniem elektronów wtórnych (A) oraz mapy powierzchniowego rozmieszczenia pierwiastków

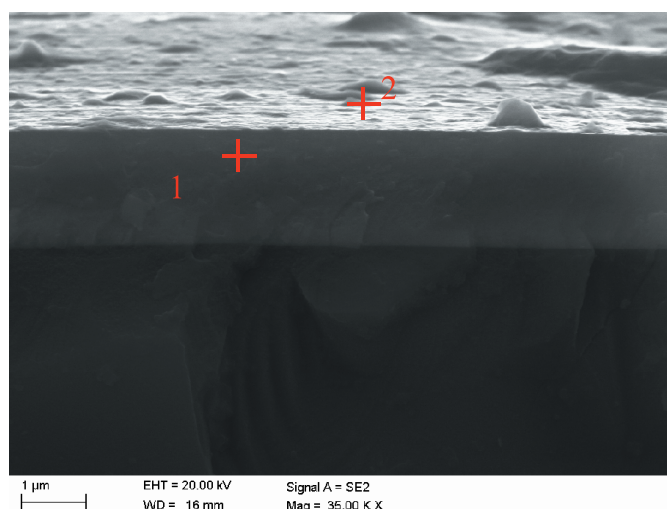
Analizie poddano również wybrane punkty na przekroju poprzecznym otrzymanych powłok, potwierdzając skład chemiczny kropeł (rys. 5.80, tablica 5.6) identyfikując N, Al oraz Ti w przypadku powłoki Ti/Ti(C,N)/(Ti,Al)N, jak również Cr w przypadku powłok Cr/CrN/CrN i Cr/CrN/TiN (rys. 5.81-5.84). Ponadto uzyskano także informacje o masowym i atomowym stężeniu poszczególnych pierwiastków w badanych punktowo mikroobszarach osnowy i wytworzonych powłok. Analizując przedstawione w tablicach wartości ilościowej analizy składu chemicznego, wykonane z wykorzystaniem spektrometru EDS, w szczególności dla pierwiastków lekkich jak węgiel lub azot należy pamiętać, iż są one obarczone pewnym błędem pomiarowym wynoszącym nawet do 50% przy zawartości badanego pierwiastka w przedziale od 0,2 do 1%. Błąd ten obniża się do wartości 2% w przypadku stężenia masowego badanego pierwiastka w zakresie od 20 do 100% i przyjmuje wartość rzędu 4% dla występującego stężenia masowego analizowanych pierwiastków w przedziale od 5 do 20%. Należy mieć także na uwadze fakt, iż pierwiastki przy zawartości procentowej do 4% są trudnowykrywalne co ewidentnie może powodować trudności w identyfikacji składu chemicznego warstw przejściowych, uniemożliwiając tym samym potwierdzenie ewentualnej dyfuzji pierwiastków zawartych w powłokach do osnowy aluminiowej.



Rysunek 5.80. Powierzchnia przełomu powłoki Ti/Ti(C,N)/(Ti,Al)N naniesionej na odlewniczy stop aluminium AlSi9Cu

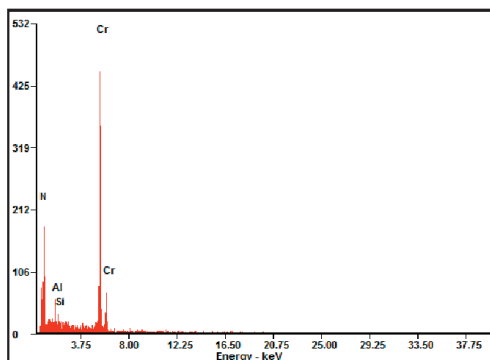
Tablica 5.6. Wyniki ilościowej analizy składu chemicznego powłoki Ti/Ti(C,N)/(Ti,Al)N naniesionej na odlewniczy stop aluminium AlSi9Cu, wg punktów zaznaczonych na rysunku 5.80

Analizowany pierwiastek	Stężenie pierwiastków, %	
	masowe	atomowe
punkt 1		
N	5,53	14,08
Al	26,93	35,61
Ti	67,54	50,31
punkt 2		
C	27,26	55,72
N	4,01	7,03
Al	3,72	3,38
Si	1,52	1,33
Ti	63,50	32,55

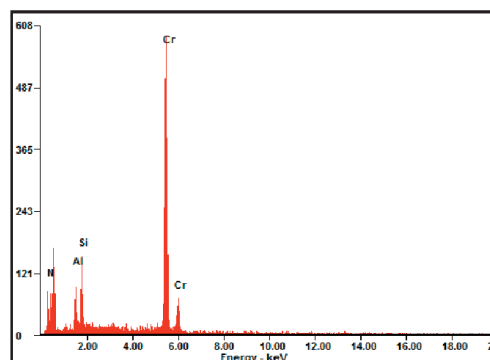


Rysunek 5.81. Powierzchnia przełomu powłoki Cr/CrN/CrN naniesionej na odlewniczy stop aluminium AlSi9Cu4

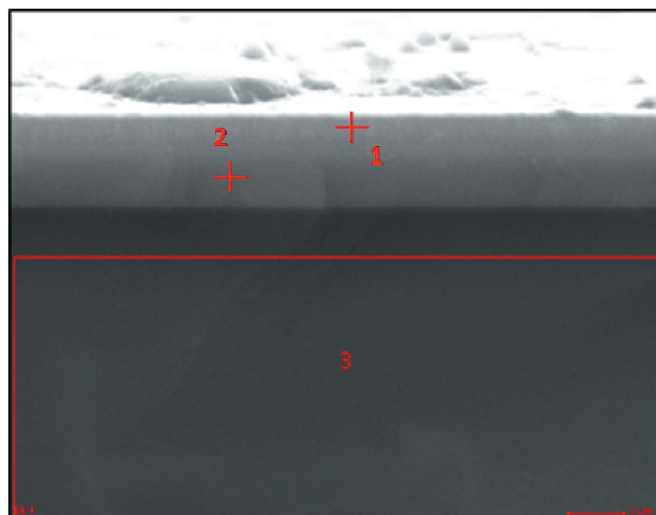
a)



b)

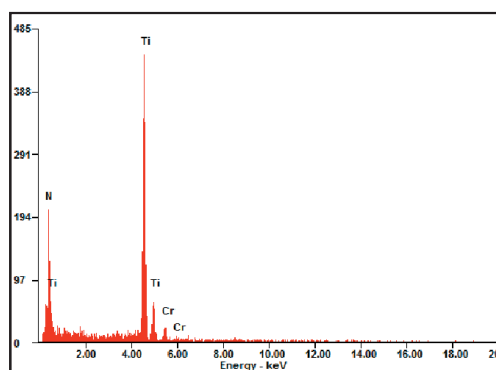


Rysunek 5.82. Wykresy natężenia w funkcji rozproszonego promieniowania rentgenowskiego stopu z obszaru powłoki Cr/CrN/CrN: a) analiza w punkcie 1, b) analiza w punkcie 2 z rysunku 5.81

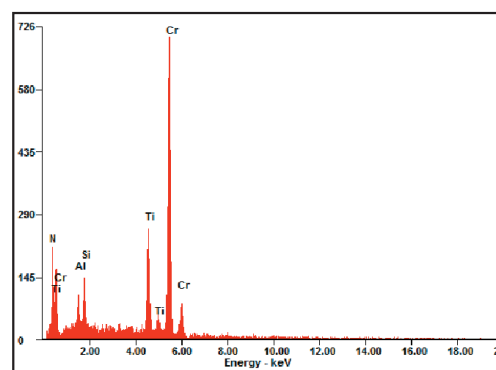


Rysunek 5.83. Powierzchnia przełomu powłoki Cr/CrN/TiN naniesionej na odlewniczy stop aluminium AlSi9Cu4

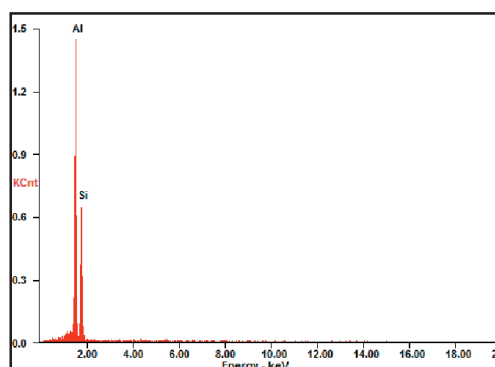
a)



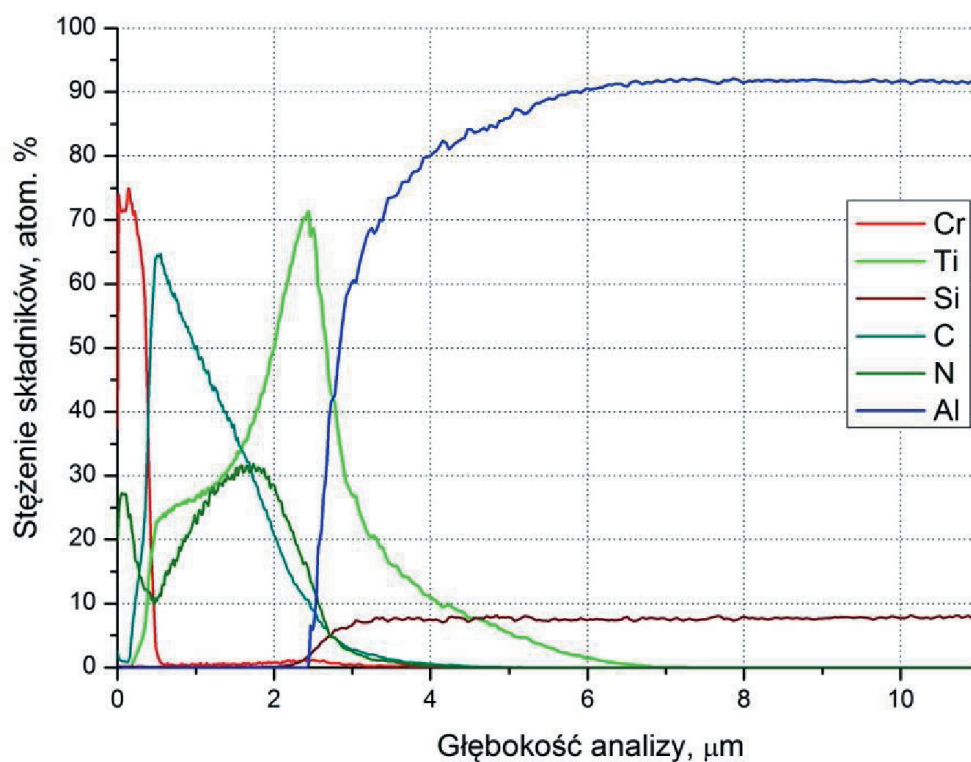
b)



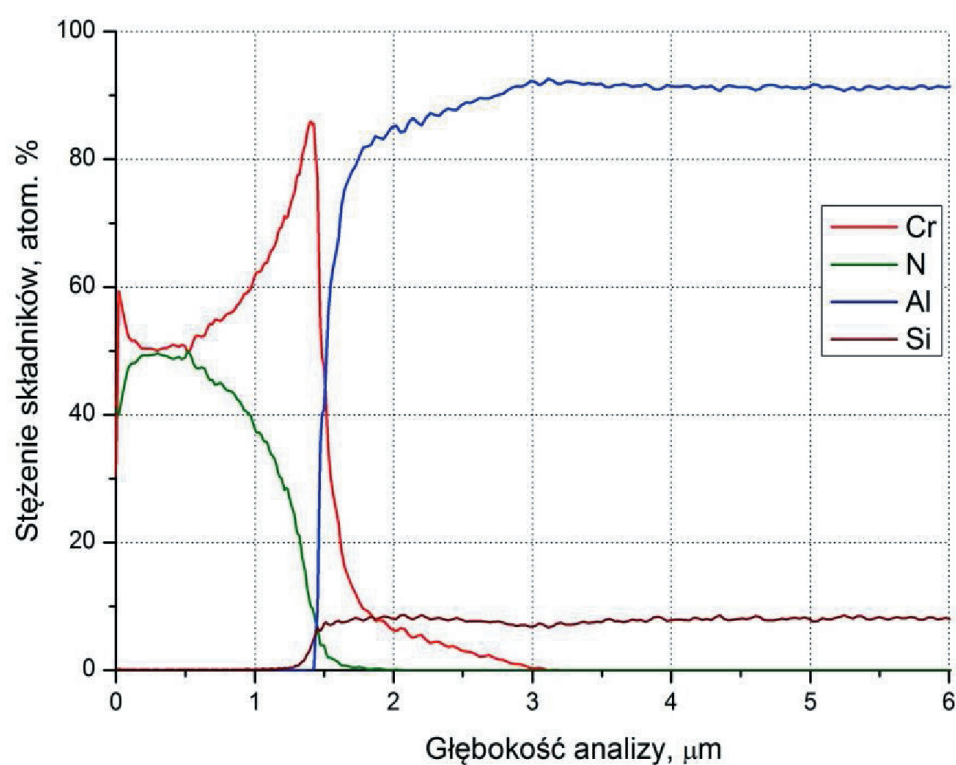
c)



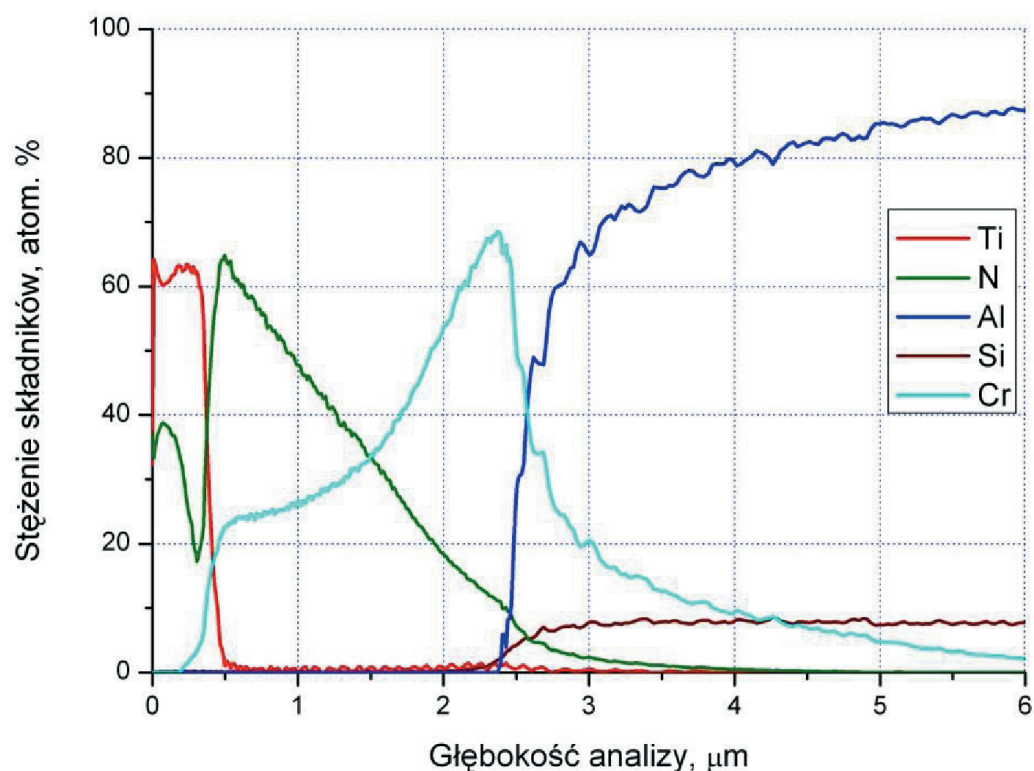
Rysunek 5.84. Wykresy natężenia w funkcji rozproszonego promieniowania rentgenowskiego podłoża AlSi9Cu4 i powłoki Cr/CrN/TiN, a) analiza w punkcie 1, b) analiza w punkcie 2, c) analiza w punkcie 3 z rysunku 5.83



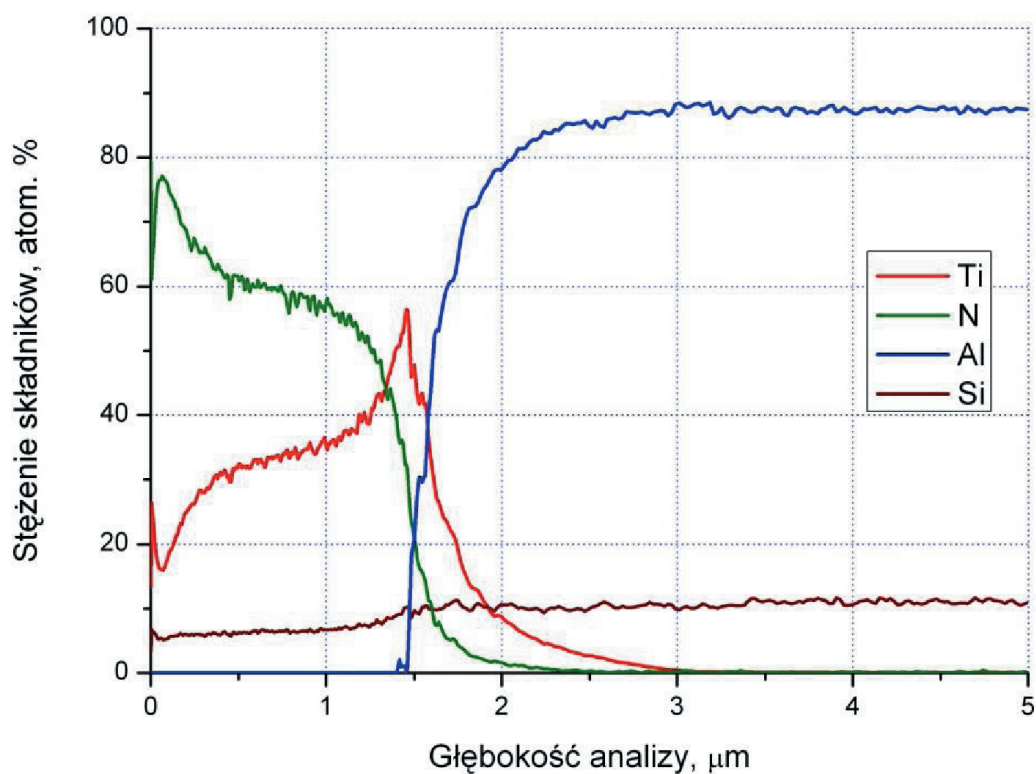
Rysunek 5.85. Zmiany stężenia składników powłoki Ti/Ti(C,N)/CrN naniesionej na podłoże z odlewniczego stopu aluminium AlSi9Cu



Rysunek 5.86. Zmiany stężenia składników powłoki Cr/CrN/CrN naniesionej na podłoże z odlewniczego stopu aluminium AlSi9Cu



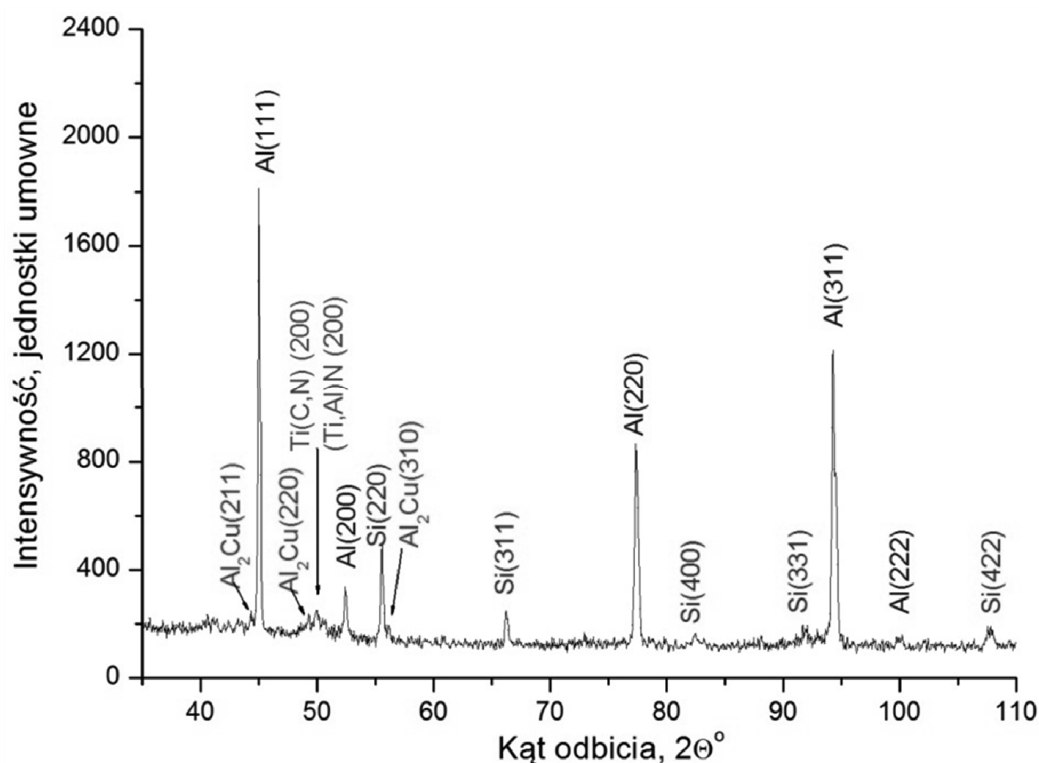
Rysunek 5.87. Zmiany stężenia składników powłoki Cr/CrN/TiN naniesionej na podłoże z odlewniczego stopu aluminium AlSi9Cu4



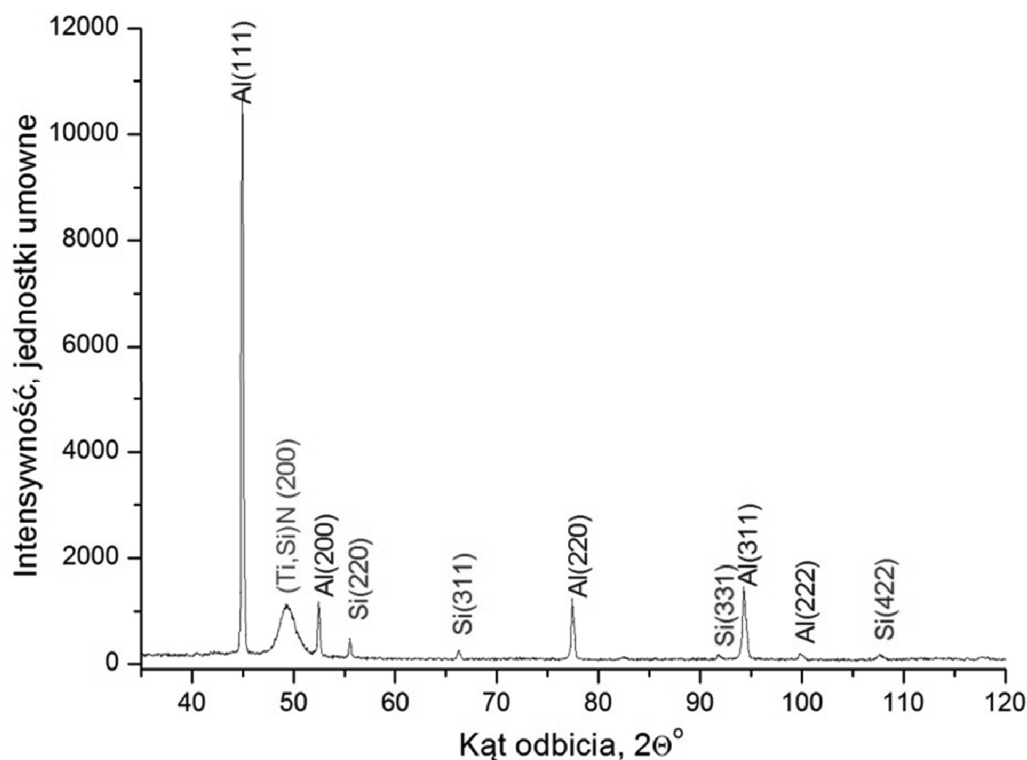
Rysunek 5.88. Zmiany stężenia składników powłoki Ti/(Ti,Si)N/(Ti,Si)N naniesionej na podłoże z odlewniczego stopu aluminium AlSi9Cu4

W celu potwierdzenia obecności pierwiastków chemicznych w otrzymanych powłokach wykonanych metodami próżniowego osadzania z fazy gazowej wykonano badania z zastosowaniem spektroskopii emisyjnej GDOS. Analizie poddano stężenie atomowe pierwiastków wyrażone w % w zależności od grubości badanej powłoki w zakresie do 10 μm (rys. 5.85-5.88). Dla każdej z analizowanych powłok potwierdzono na podstawie liniowej zmiany stężenia pierwiastków występowanie dyfuzyjnej warstwy przejściowej pomiędzy materiałem podłoża a powłoką. Taki liniowy kształt zmian stężenia na wykresie świadczy o gradientowym charakterze stężenia pierwiastków w wytworzonej powłoce, co z kolei wpływa na polepszenie przyczepności nanoszonych powłok do podłoża.

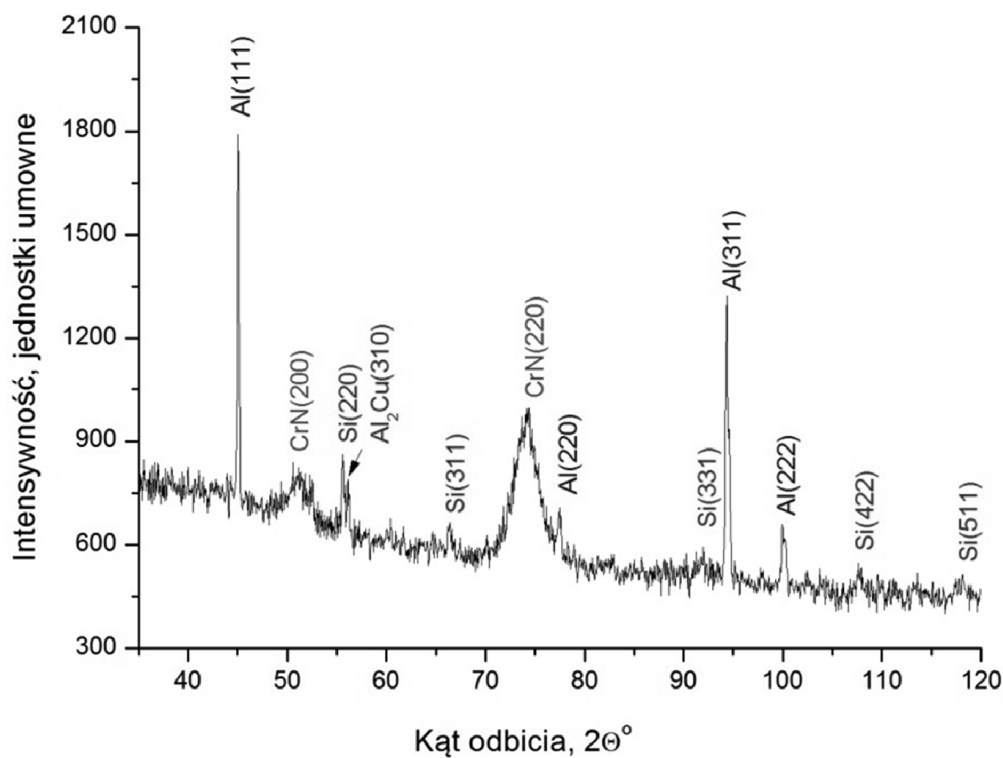
Wykonane badania z zastosowaniem rentgenowskiej analizy fazowej w zakresie kątowym od 30° do 120° dla naniesionych próżniowo powłok potwierdziły obecność refleksów faz tj.: CrN, TiN oraz ich izomorficznych kombinacji (Ti,Al)N, (Ti,Si)N, Ti(C,N,) (rys. 5.89-5.91) a także fazy Al_2Cu oraz $\alpha\text{-Al}$ pochodzących z podłoża. Przedstawioną rentgenowską analizę fazową wykonano w geometrii Bragga-Brentano, stwierdzając nieznaczne przesunięcie analizowanych refleksów w porównaniu do wartości tablicowych, co można wytłumaczyć zmiennym stężeniem pierwiastków oraz występującym stanem naprężeń w analizowanych próbkach.



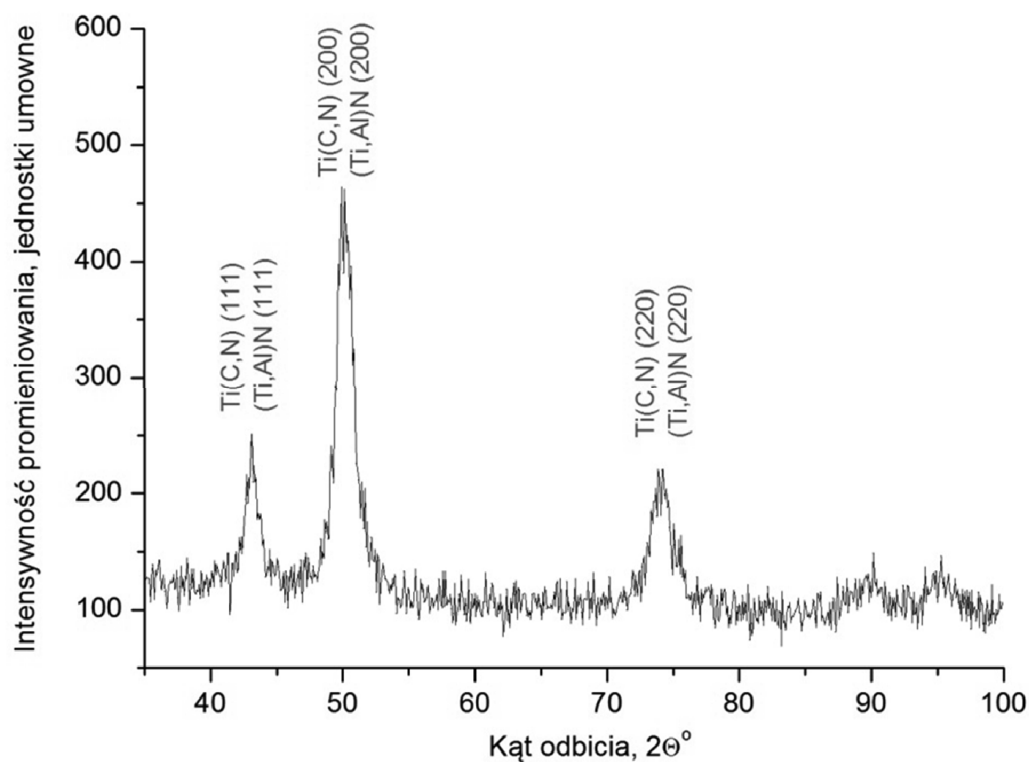
Rysunek 5.89 yfraktogram rentgenowski powłoki Ti/Ti(C,N)/(Ti,Al)N naniesionej na odlewniczy stop aluminium AlSi9Cu4 uzyskany metodą Bragg-Brentano



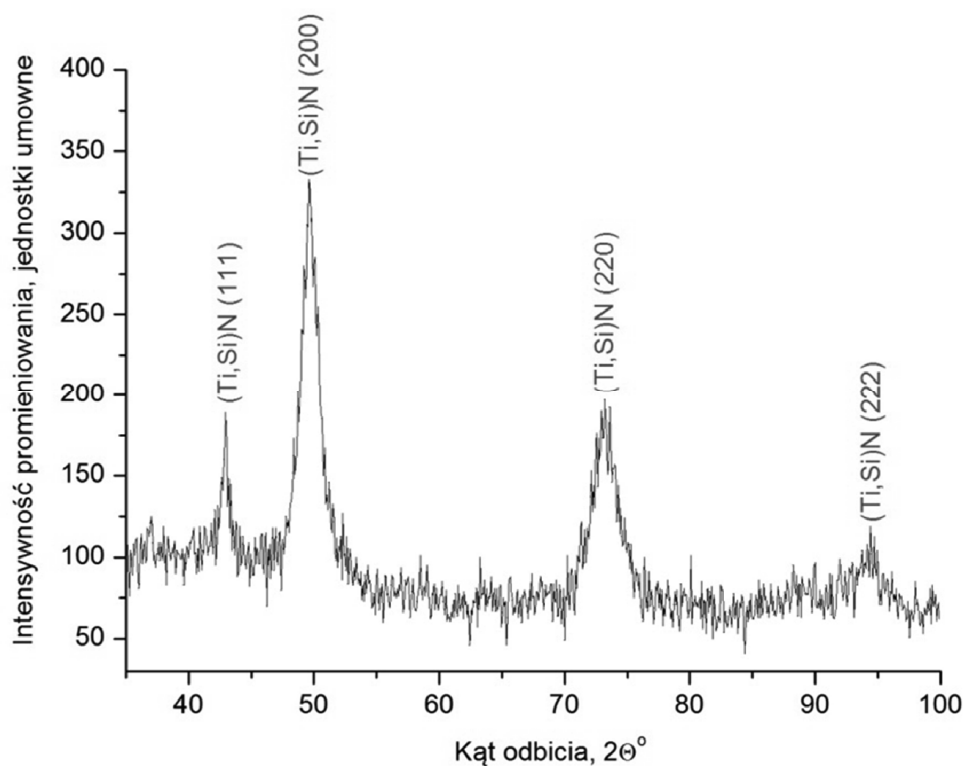
Rysunek 5.90. Dyfraktogram rentgenowski powłoki Ti/(Ti,Si)N/(Ti,Si)N naniesionej na odlewniczy stop aluminium AlSi9Cu4 uzyskany metodą Bragg-Brentano



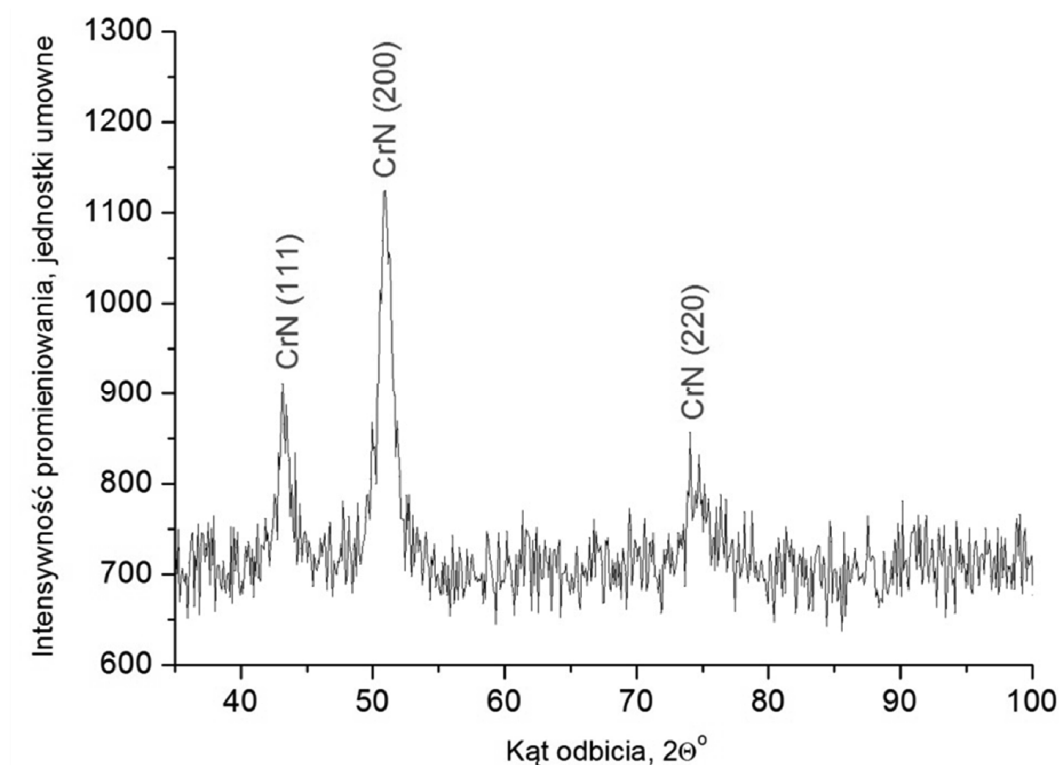
Rysunek 5.91. Dyfraktogram rentgenowski powłoki Cr/CrN/CrN naniesionej na odlewniczy stop aluminium AlSi9Cu4 uzyskany metodą Bragg-Brentano



Rysunek 5.92. Dyfraktogram rentgenowski powłoki $\text{Ti/Ti(C,N)/(Ti,Al)N}$ wykonany w geometrii stałego kąta padania $\alpha=4^\circ$



Rysunek 5.93. Dyfraktogram rentgenowski powłoki $\text{Ti/(Ti,Si)N/(Ti,Si)N}$ wykonany w geometrii stałego kąta padania $\alpha=4^\circ$

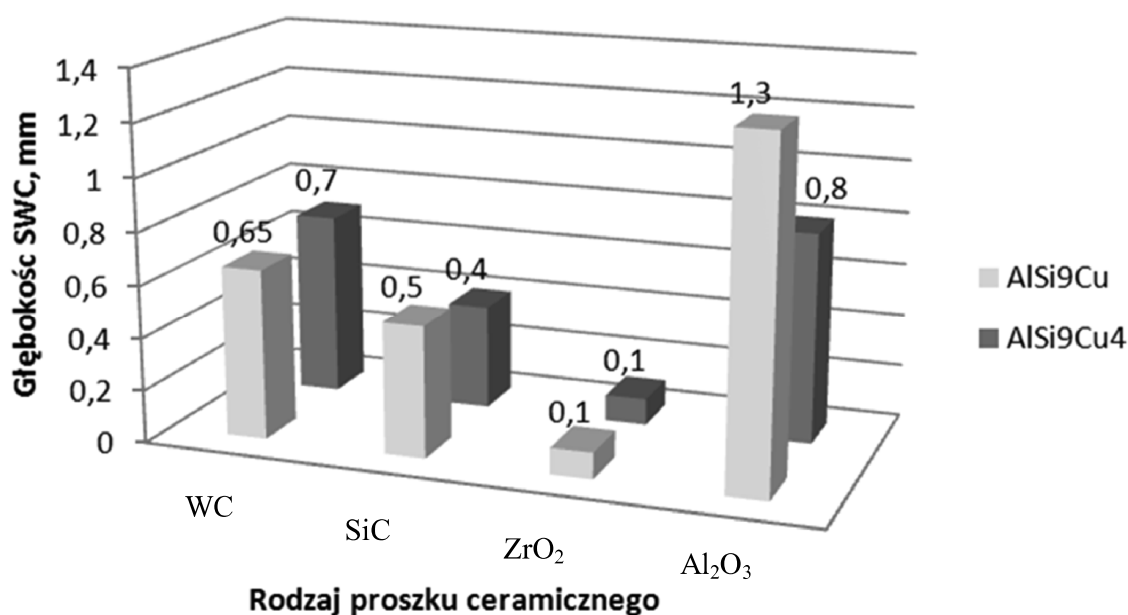


Rysunek 5.94. Dyfraktogram rentgenowski powłoki Cr/CrN/CrN wykonany w geometrii stałego kąta padania $\alpha=4^\circ$

Nakładanie się refleksów materiału podłoża i powłoki, ich intensywność a także niewielka grubość otrzymanych powłok, podobnie jak zbliżone wartości kąta 2θ dla powłok Ti(C,N) i (Ti,Al)N powodowały utrudnioną identyfikację faz obecnych w powłokach. Z tego też względu zdecydowano się na wykonanie badań rentgenowskiej analizy fazowej przy stałym kącie padania wiązki rentgenowskiej (rys. 5.92-5.94), o parametrach dobranych indywidualnie dla każdej powłoki pozwalających na otrzymanie rentgenogramów z większej objętości badanego materiału powłokowego. Badania wykonane przy stałym kącie padania jednoznacznie potwierdziły występowanie faz pochodzących z nakładanych powłok PVD.

Duży wpływ na zastosowanie praktyczne wytworzonych warstw wierzchnich ma uzyskana głębokość strefy wpływu ciepła (SWC). Zmierzona głębokość SWC zawiera się w przedziale od 0,1 mm w przypadku wtapiania cząstek ZrO_2 do 1,3 mm dla proszku Al_2O_3 . W pracy przedstawiono tylko wyniki pomiaru głębokości strefy wpływu ciepła (SWC), ponieważ dla przypadków wtapiania proszkami tlenku glinu oraz tlenku cyrkonu nie stwierdzono występowania wtopienia, co jednocześnie wyklucza obecność strefy przetopienia (SP). Zmiany głębokości SWC odnośnie obydwu badanych stopów są

relatywnie minimalne dla proszków WC, SiC oraz ZrO_2 , obserwuje się jedynie różnicę głębokości w przypadku proszku tlenku aluminium (rys. 5.95) zmierzoną dla stopu AlSi9Cu – 0,8 mm i stopu AlSi9Cu4 – 1,3 mm, jak również stwierdza się bardzo dużą różnicę głębokości SWC (nawet 13-krotną w przypadku ZrO_2), pomiędzy zmierzoną wartością dla proszku Al_2O_3 i pozostałych proszków WC, SiC i ZrO_2 .



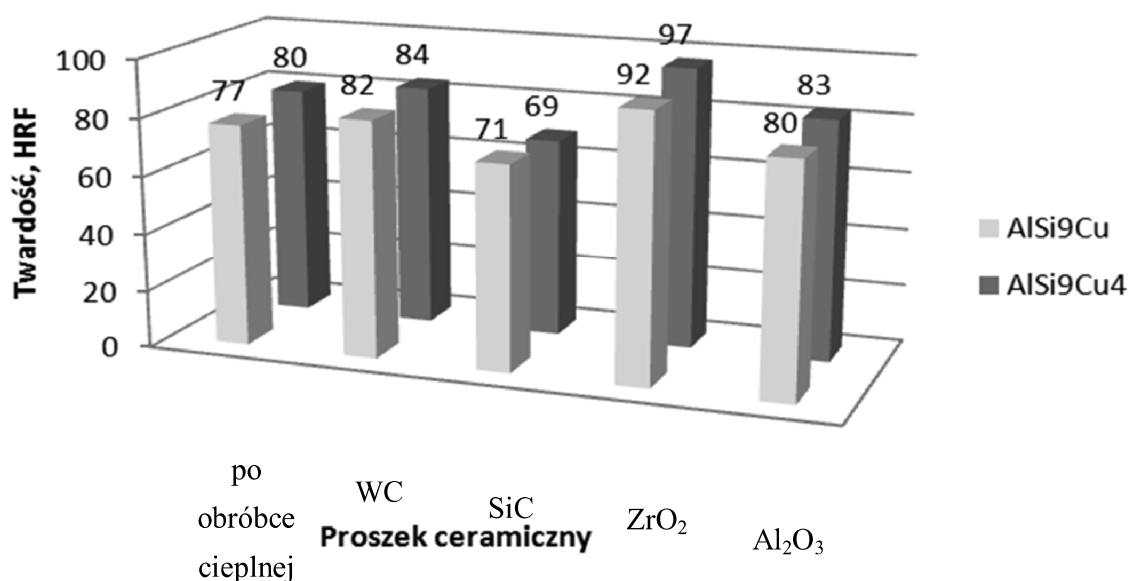
Rysunek 5.95. Wyniki pomiarów głębokości strefy wpływu ciepła próbek z odlewniczych stopów aluminium Al-Si-Cu po wtapieniu laserowym

5.3. Analiza własności mechanicznych warstw powierzchniowych obrobionych laserem HPDL oraz PVD/CVD

5.3.1. Analiza wyników badań własności mechanicznych stopów aluminium Al-Si-Cu obrobionych laserem HPDL

Na podstawie wyników pomiaru twardości odlewniczych stopów aluminium poddanych laserowemu wtapieniu można stwierdzić, że dla wszystkich badanych przypadków za wyjątkiem wtapienia proszku SiC twardość warstwy wierzchniej uległa zwiększeniu lub pozostała na niezmiennym poziomie w porównaniu do twardości warstwy wierzchniej poddanej standardowej obróbce cieplnej (rys. 5.96), gdzie przed wtapieniem zmierzona twardość wyniosła 77 HRF i 80 HRF odpowiednio dla stopów AlSi9Cu i AlSi9Cu4. Największym wzrostem twardości, w porównaniu do stanu wyjściowego odznacza się odlewniczy stop AlSi9Cu4 z wtopionym w warstwę wierzchnią proszkiem tlenku cyrkonu

ZrO₂ – 97 HRF. Najmniejszą twardość dla przetopionej warstwy wierzchniej stwierdzono dla proszku SiC wynoszącą zaledwie 69 HRF dla stopu AlSi9Cu4. Przypuszcza się, że spadek ten spowodowany jest jednak zbyt małą ilością proszku SiC wprowadzonego za pomocą wtapienia do warstwy wierzchniej odlewniczych stopów aluminium, pomimo osiągnięcia bardzo dobrej dyspersji i rozprowadzenie proszku SiC w osnowie. Natomiast relatywnie wysokie wartości twardości dla kompozytowych warstw wierzchnich wytworzonych z udziałem proszków ZrO₂ oraz Al₂O₃ wyjaśnić można wytworzeniem jednorodnej spieczonej powłoki na powierzchni obrabianych stopów oraz brakiem obecności rozproszonych cząstek w strefie otrzymanego przetopienia. Największą zmierzoną twardość wynoszącą 97 HRF, czyli o 20% wyższą od twardości zmierzonej dla stopu AlSi9Cu4 po obróbce cieplnej otrzymano dla przypadku warstwy wierzchniej z wtapieniem proszkiem ZrO₂. W przypadku wtapienia proszku węgla wolframu twardość warstwy wierzchniej po obróbce laserowej osiąga wartości 84 i 82 HRF odpowiednio dla stopu AlSi9Cu4 i AlSi9Cu, czyli nieznacznie wyższe od wartości uzyskanych dla materiału podłoża obrobionego cieplnie.

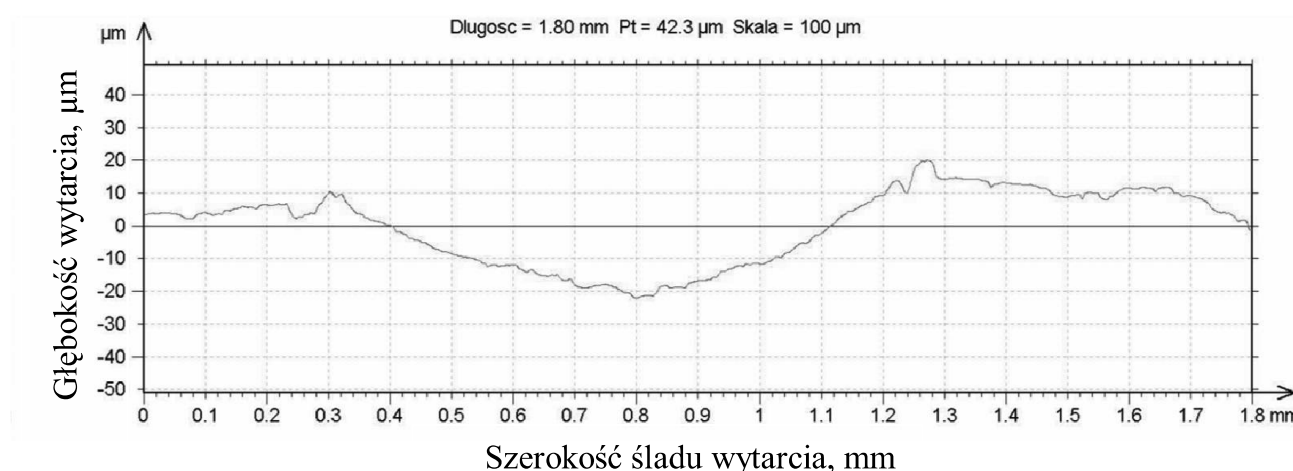


Rysunek 5.96. Wyniki pomiarów twardości próbek z odlewniczych aluminium Al-Si-Cu po wtapieniu laserowym

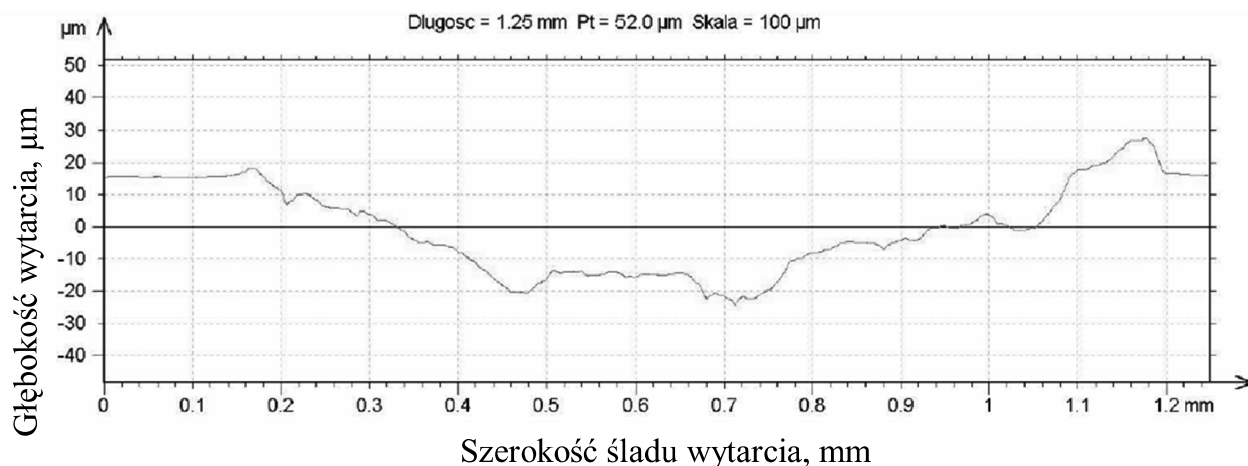
Wyniki badania odporności na zużycie ścierne warstw wierzchnich uzyskanych poprzez wtapienie proszków ceramicznych w powierzchnię odlewniczych stopów aluminium w układzie metal-materiał ceramiczny pozwoliły na ocenę uzyskanych wyników, umożliwiając wskazanie warstwy wierzchniej Al₂O₃ jako najbardziej odpornej na ścieranie. Analizując

uzyskane profile wytarcia wszystkich otrzymanych warstw wierzchnich (rys. 5.97 – 5.100) stwierdzono, że najwyższą odporność na zużycie ściernie wykazują spieczone warstwy wierzchnie utworzone z proszku tlenku aluminium lub cyrkonu, dla których ubytek masy wyrażony jako odchylenie od średniej głębokości wytarcia wynosi ok. $20\mu\text{m}$ i jest o 30% mniejszy w porównaniu do ubytku masy zmierzonego dla warstwy wierzchniej z wtopionym proszkiem WC, charakteryzującym się relatywnie niską odpornością na ścieranie. Charakter profilu wytarcia charakteryzuje się zróżnicowaną morfologią zależną od zastosowanych proszków i wykazuje regularny kształt odpowiadający promieniowi zastosowanej kulki WC jako przeciwpróbki o średnicy 6 mm dla proszków tlenków oraz nieregularną formą o dużej chropowatości profilu dla proszków WC i SiC obecnych w przetopionej warstwie wierzchniej w formie dyspersyjnych cząstek.

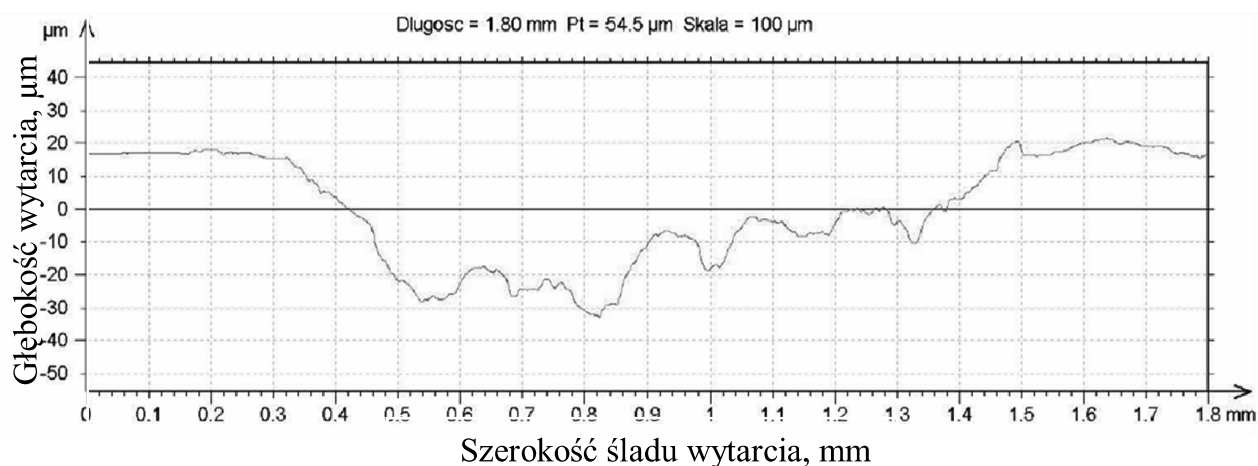
Odporność trybologiczną wytworzonych warstw wierzchnich rejestrowano w oparciu o współczynnik tarcia w zależności od drogi tarcia (rys. 5.101). Charakterystyka zarejestrowanych krzywych współczynnika tarcia wykazywała początkowo gwałtowny wzrost mierzonej wartości. Taki początkowy stan nieustalony rejestrowany był dla każdej badanej próbki i jest wynikiem relaksacji i wzajemnego dopasowania się układu badane podłoże-kulka ceramiczna. Najniższą wartość współczynnika tarcia 1,12 odczytano dla stanu ustalonego, w przypadku warstwy wierzchniej uzyskanej po wtapianiu proszku Al_2O_3 , niższą o ponad 50% w porównaniu do wartości współczynnika tarcia uzyskanego dla warstwy wierzchniej po obróbce laserowej z zastosowaniem proszku SiC oraz ZrO_2 , wskazuje to że wysoki współczynnik tarcia koresponduje z niską odpornością na ścieranie.



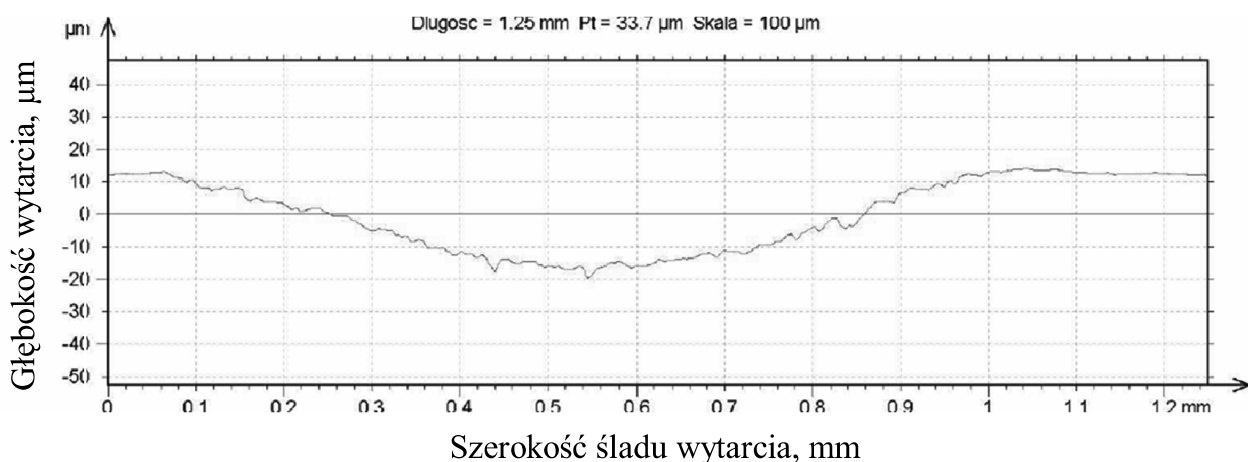
Rysunek 5.97. Profil wytarcia otrzymany dla stopu AlSi9Cu z wtopionym proszkiem Al_2O_3 , 1 g/min z mocą lasera 1,5 kW podczas badania odporności na ścieranie metodą ball-on-plate



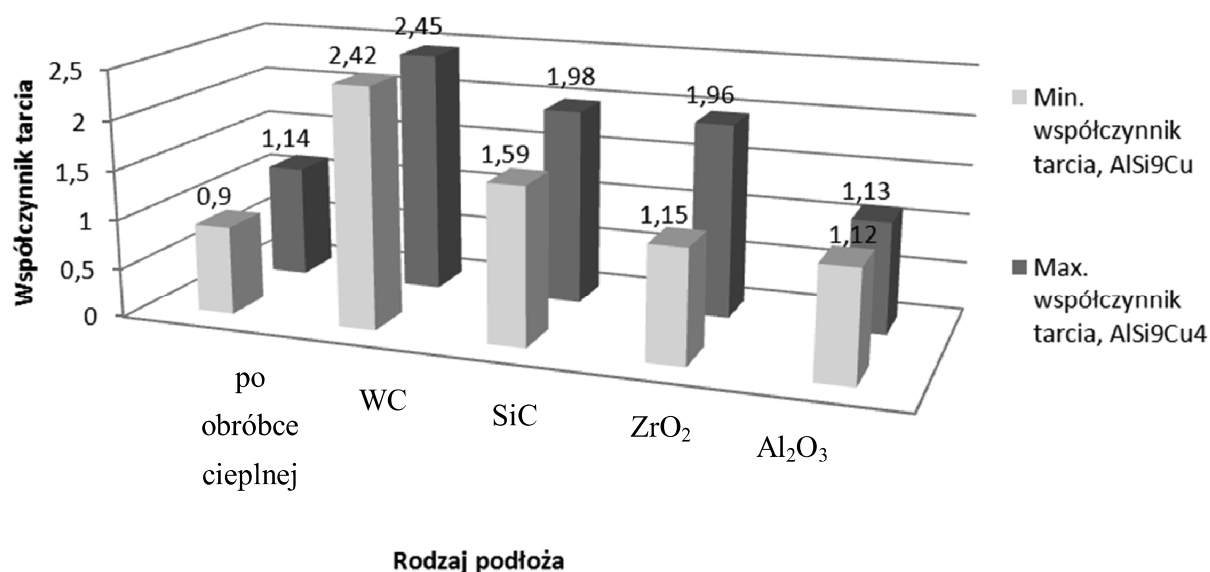
Rysunek 5.98. Profil wytarcia otrzymany dla stopu AlSi9Cu z wtopionym proszkiem WC, 3 g/min z mocą lasera 2,0 kW podczas badania odporności na ścieranie metodą ball-on-plate



Rysunek 5.99. Profil wytarcia otrzymany dla stopu AlSi9Cu z wtopionym proszkiem SiC, 1,5 g/min z mocą lasera 2,0 kW podczas badania odporności na ścieranie metodą ball-on-plate



Rysunek 5.100. Profil wytarcia otrzymany dla stopu AlSi9Cu z wtopionym proszkiem ZrO_2 , 8 g/min z mocą lasera 2,0 kW podczas badania odporności na ścieranie metodą ball-on-plate

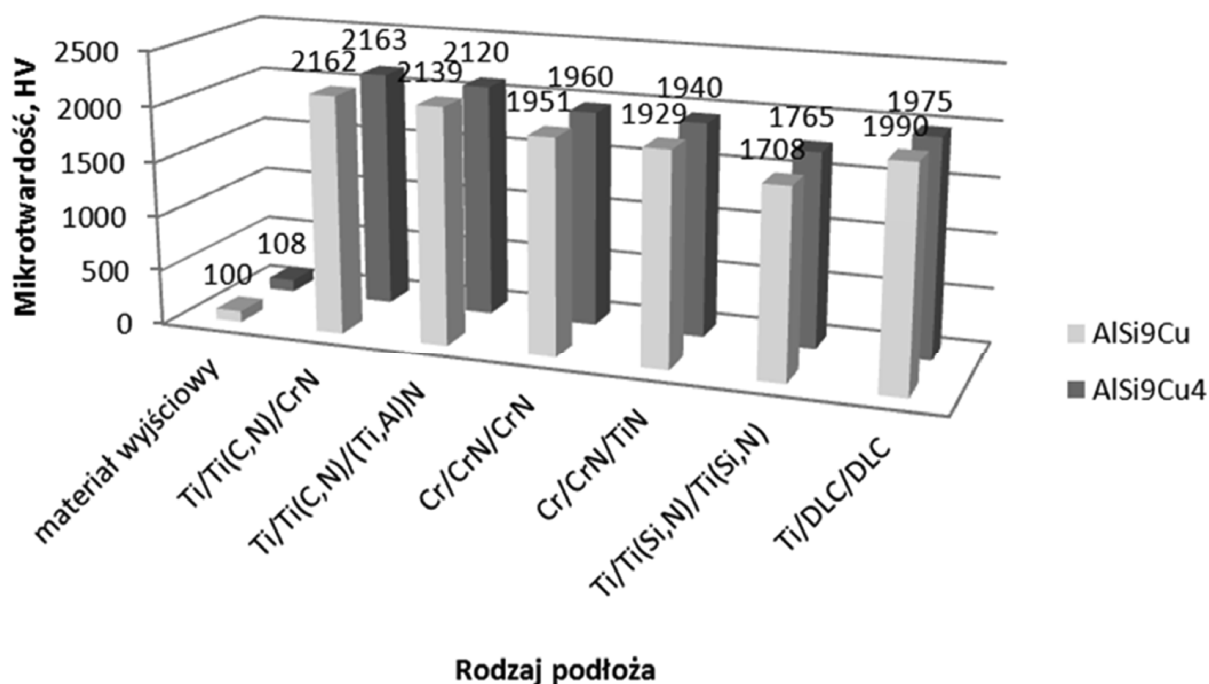


Rysunek 5.101. Maksymalny i minimalny współczynnik tarcia zmierzony podczas badania odporności na ścieranie metodą ball-on-plate dla warstw wierzchnich uzyskanych poprzez wtapianie proszków ceramicznych

5.3.2. Analiza wyników badań mechanicznych powłok po obróbce PVD/CVD

W przypadku powłok otrzymanych technikami osadzania łukowego CAEPVD oraz ze wspomaganie plazmowym PACVD na podłożu ze stopów aluminium potwierdzono, że uzyskane pokrycia wykazują podwyższoną mikrotwardość w stosunku do stopów aluminium po obróbce cieplnej (rys. 5.102). Wzrost mikrotwardości w rozpatrywanych przypadkach należy wiązać przede wszystkim, ze składem fazowym powłok, warunkami i rodzajem zastosowanej metody PVD lub CVD i kombinacją wytworzonych warstw. Potwierdzono również ograniczony wpływ podłoża na twardość uzyskanych powłok, gdzie różnice mikrotwardości dla tej samej powłoki nałożonej na dwa różne podłoża (stopu AlSi9Cu i AlSi9Cu4) mieszczą się w granicach do ok. 5%. Dla powłok osadzonych próżniowo metodą PVD w atmosferze azotu N₂ typu: Cr/CrN/CrN; Cr/CrN/TiN; Ti/(Ti,Si)N/(Ti,Si)N stwierdzono ponad 10-krotny wzrost mikrotwardości, w porównaniu do mikrotwardości materiału podłoża po standardowej obróbce cieplnej, odnotowując najniższą zmierzoną twardość dla przypadku powłok krzemowo-azotkowych typu: Ti/Ti(Si,N)/Ti(Si,N)-1708 HV. Najwyższe wyniki pomiaru mikrotwardości, przekraczające wartość 2000 HV, otrzymano dla powłok z międzywarstwą gradientową z węglikoazotku tytanu, tj. Ti/Ti(C,N)/CrN i Ti/Ti(C,N)/(Ti,Al)N. Relatywnie

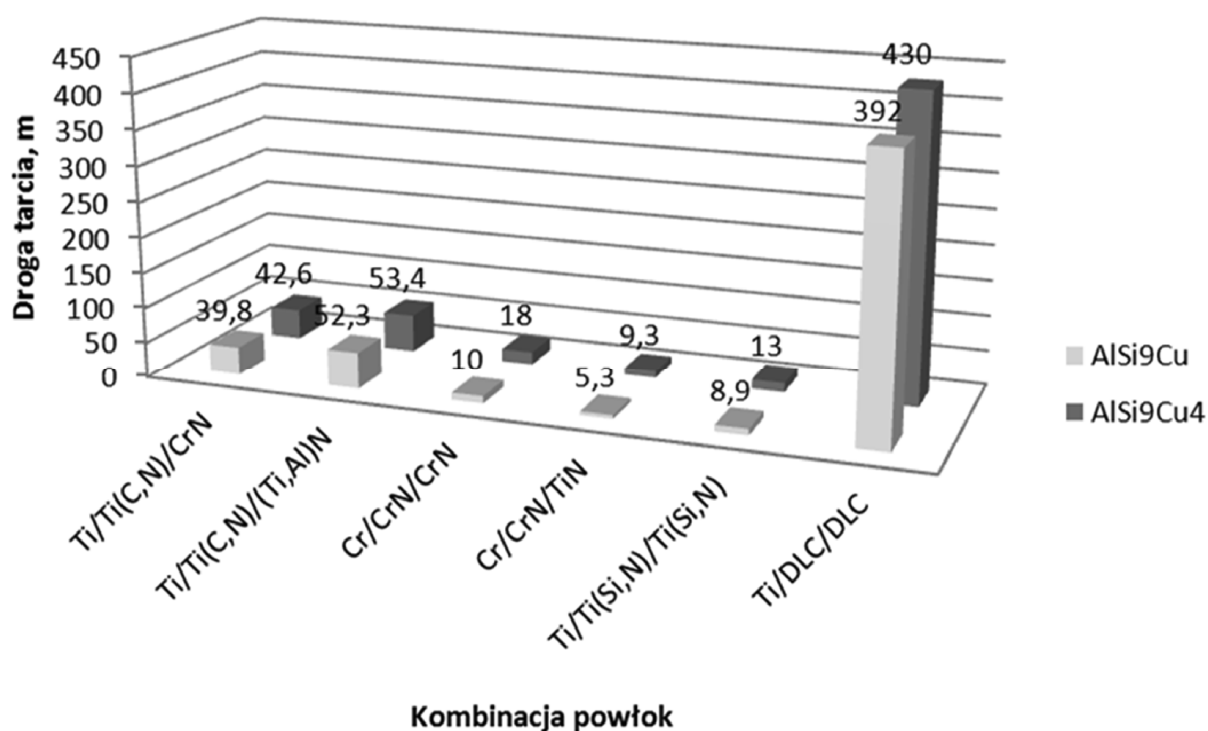
wysoką wartość mikrotwardości wynoszącą 1990 oraz 1975 HV, odpowiednio dla stopów AlSi9Cu4 i AlSi9Cu odnotowano, także dla powłoki DLC wytwarzanej podczas chemicznego osadzania z fazy gazowej.



Rysunek 5.102. Wyniki pomiarów mikrotwardości próbek z odlewniczych aluminium Al-Si-Cu po obróbce PVD i CVD

W celu porównania odporności na zużycie ścierne otrzymanych powłok wykonano badania określające drogę tarcia oraz maksymalny i minimalny współczynnik tarcia. Na szczególną uwagę zasługuje fakt otrzymania wartości drogi tarcia dla powłoki DLC równy 430 m (rys. 5.103), wielokrotnie wyższej od pozostałych zmierzonych wartości, zawierających się w przedziale od 5m do 53 m. Taki stan rzeczy należy wiązać z samosmarującymi właściwościami powłok typu DLC, gdzie jako czynnik smarujący występują osadzający się na przeciwpróbce grafit, degradujący w skojarzonym węzle tarcia pomiędzy powłoką i podłożem [169, 172-174, 189]. Przeważnie twardość wytworzonych powłok w znacznej mierze odpowiada ich odporności na ścieranie, jednak nie zawsze dla pary trącej najważniejszym czynnikiem jest podwyższenie twardości powierzchni, jak ma to miejsce w przypadku samosmarujących powłoki DLC, gdzie zmniejszając siłę tarcia (współczynnik tarcia) chroni się powierzchnię elementu przed zużyciem. Wyznaczony eksperymentalnie średni współczynnik tarcia dla

powłoki DLC, uzyskany przy prędkości ślizgowej 0,05 m/s i sile nacisku 5N, znajdował się w przedziale 0,084-0,204 dla stopu AlSi9Cu oraz 0,062-0,175 dla stopu AlSi9Cu4 (rys. 5.104). Wyniki współczynnika tarcia dla pozostałych powłok wytworzonych technologią CAEPVD zmierzono w przedziale od 0,13 dla powłoki Cr/CrN/TiN do nawet 0,57 dla przypadku powłoki Cr/CrN/CrN.



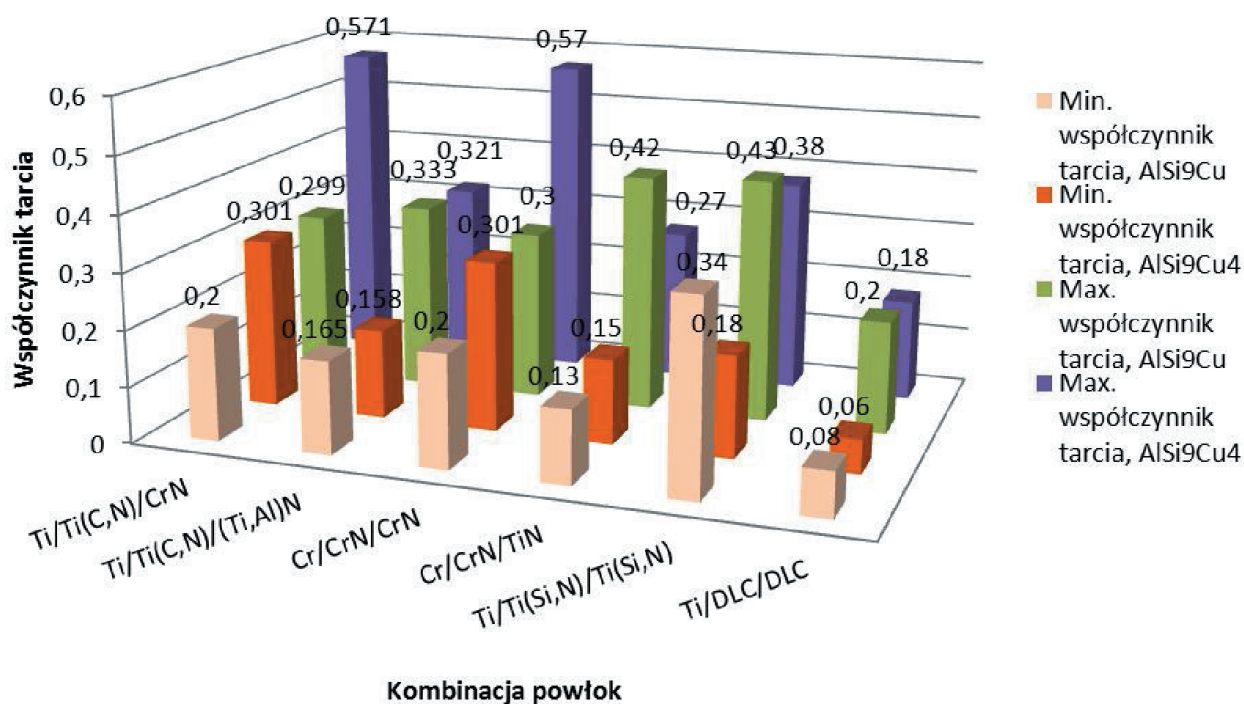
Rysunek 5.103. Droga tarcia zmierzona podczas badania odporności na ścieranie metodą ball-on-plate dla powłok PVD i CVD naniesionych na odlewnicze stopy aluminium

Badania odporności trybologicznej umożliwiły także pomiar zależności współczynnika tarcia od drogi tarcia w odniesieniu do liczby obrotów tarczy i przebytej przez przeciwpróbkę drogi (rys. 5.105-5.108). Wszystkie otrzymane krzywe współczynnika tarcia w zależności od przebytej drogi mają podobną charakterystykę, tj. można ją podzielić na dwie części. W pierwszej części wykresów, stwierdzono gwałtowne, nieprzewidywalne zmiany współczynnika tarcia, zależne od badanej powłoki. Przyjęto, iż jest to stan nieustalony charakterystyczny dla tego typu badań. Natomiast druga część wykresu ma charakter zbliżony do stanu ustalonego, co ewidentnie można potwierdzić w przypadku badanych powłok Ti/Ti(C,N)/(Ti,Al)N, Ti/Ti(C,N)/CrN i Ti/DLC/DLC. Gwałtowne zmiany współczynnika tarcia, występujące w trakcie badania spowodowane są powstawaniem wykruszeń, zarówno

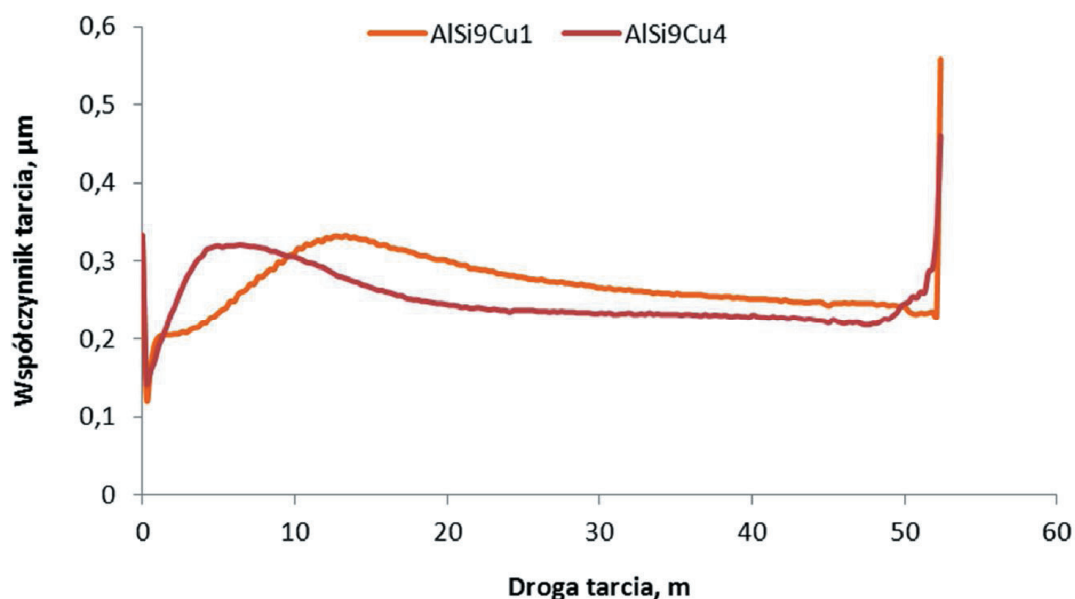
z powłoki jak i przeciwpróbki oraz na skutek relaksacji naprężeń występujących na styku badany materiał – przeciwpróbka.

Podczas badania przyczepności metodą zarysowania (ang. scratch test), mierzono współczynniki L_{C1} i L_{C2} jako wartości będące miarą tejże przyczepności osadzonych powłok do podłoża. Wartości L_{C1} i L_{C2} są zawsze wartościami krytycznymi mierzonymi na styku wgłębnik-badana próbka w oparciu o wartość emisji akustycznej. W przypadku wartości L_{C1} mamy do czynienia z obciążeniem krytycznym mierzonym jako pierwszy, niewielki skok sygnału emisji akustycznej, natomiast wartość współczynnika L_{C2} mierzona jest jako punkt, w którym następuje widoczna delaminacja powłoki. Najwyższą wartość krytycznego obciążenia L_{C2} 14 N zmierzono dla powłoki CrN naniesionej na podłoże AlSi9Cu4, tym samym potwierdzając jej najlepszą przyczepność do podłoża wśród wszystkich wytworzonych powłok.

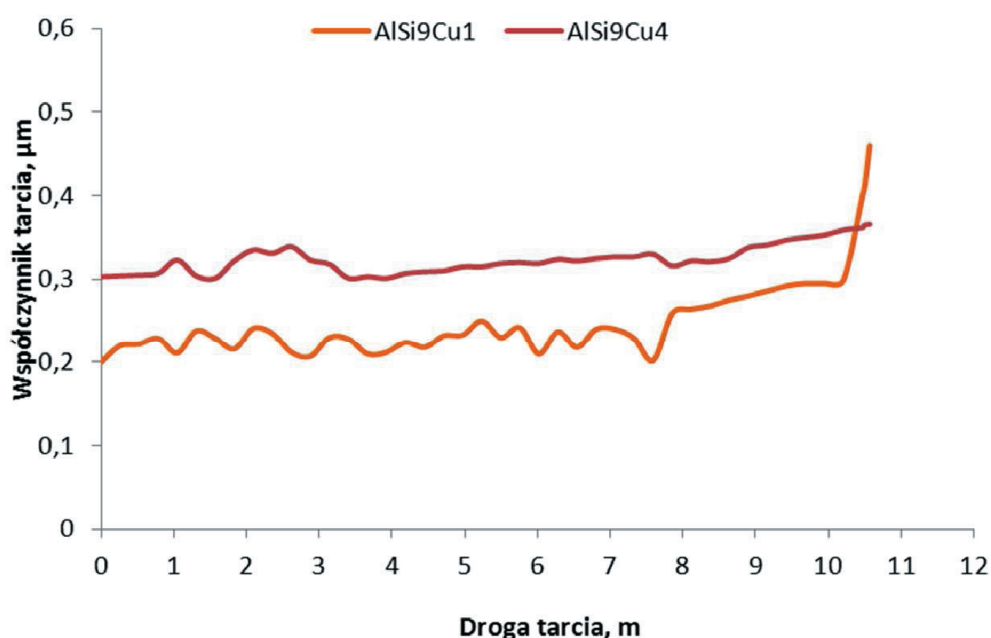
Pozostałe zmierzone wartości obciążenia krytycznego L_{C2} nie przekraczają 14 N (rys. 5.113). Uzupełniając oraz potwierdzając zmierzone wartości obciążeń krytycznych powstających na styku diamentowego wgłębnika z badaną próbką poniżej przedstawiono obrazy śladów zarysowania powierzchni powłok (rys. 5.109-5.112).



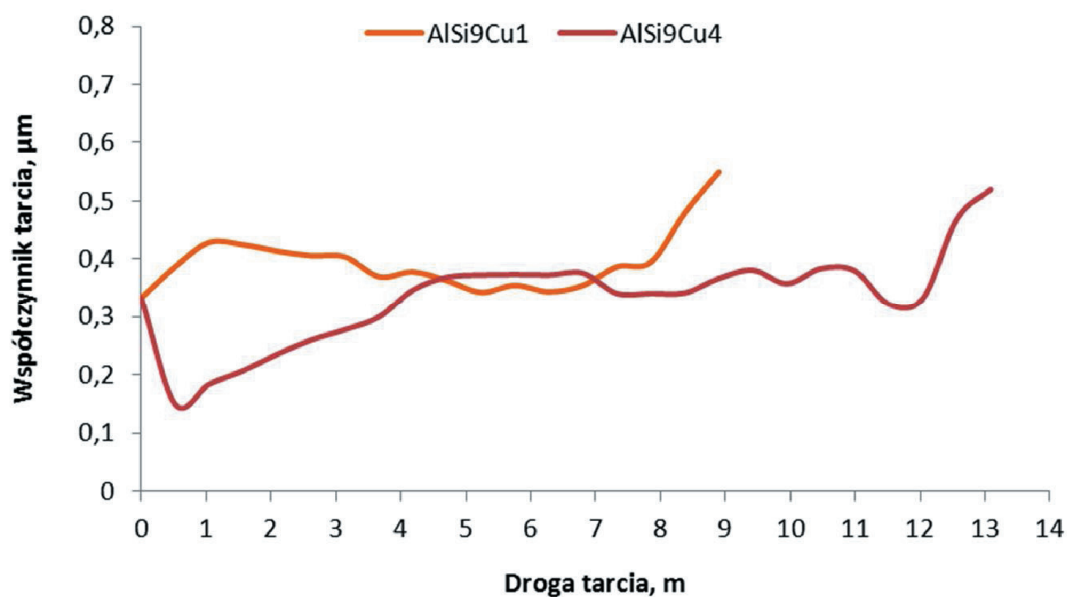
Rysunek 5.104. Maksymalny i minimalny współczynnika tarcia zmierzony podczas badania odporności na ścieranie metodą ball-on-plate dla powłok PVD i CVD naniesionych na odlewnicze stopy aluminium



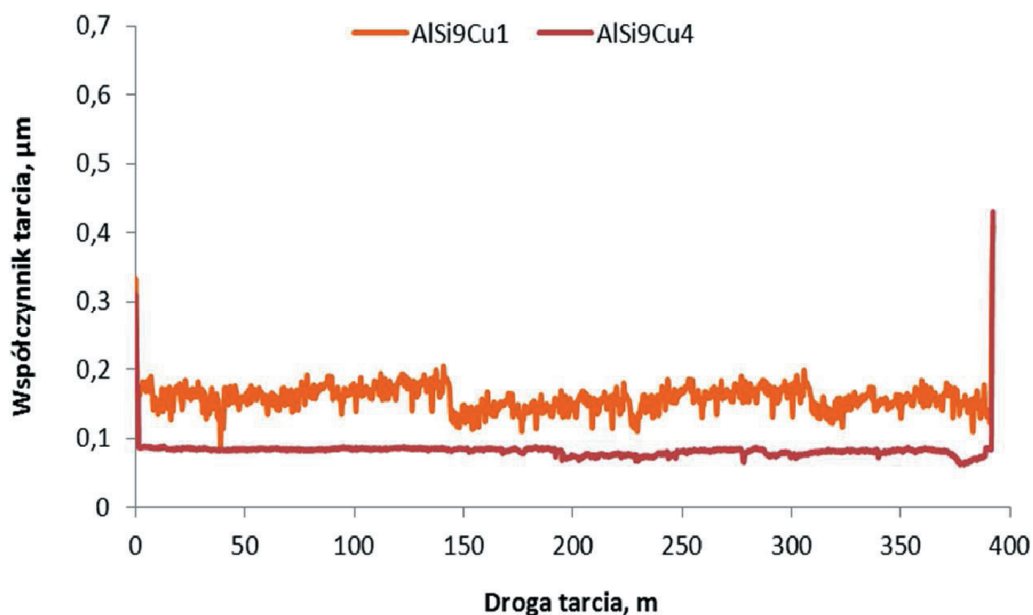
Rysunek 5.105. Zależność współczynnika tarcia powłoki od drogi tarcia przeciwpróbki uzyskana na podstawie badania odporności na ścieranie metodą ball-on-plate dla powłok Ti/Ti(C,N)/(Ti,Al)N osadzonych na podłożu z odlewniczych stopów aluminium



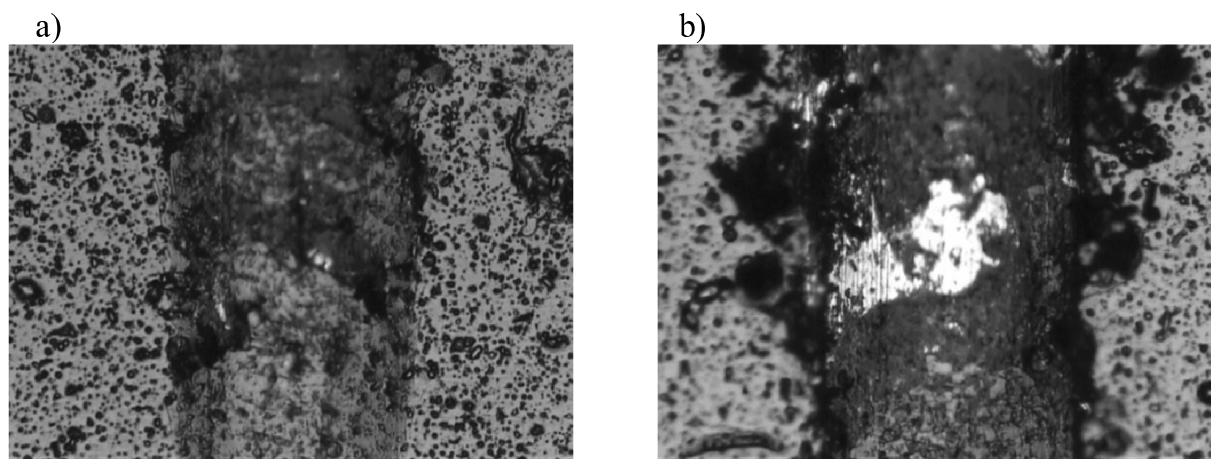
Rysunek 5.106. Zależność współczynnika tarcia powłoki od drogi tarcia przeciwpróbki uzyskana na podstawie badania odporności na ścieranie metodą ball-on-plate dla powłok Cr/CrN/CrN osadzonych na podłożu z odlewniczych stopów aluminium



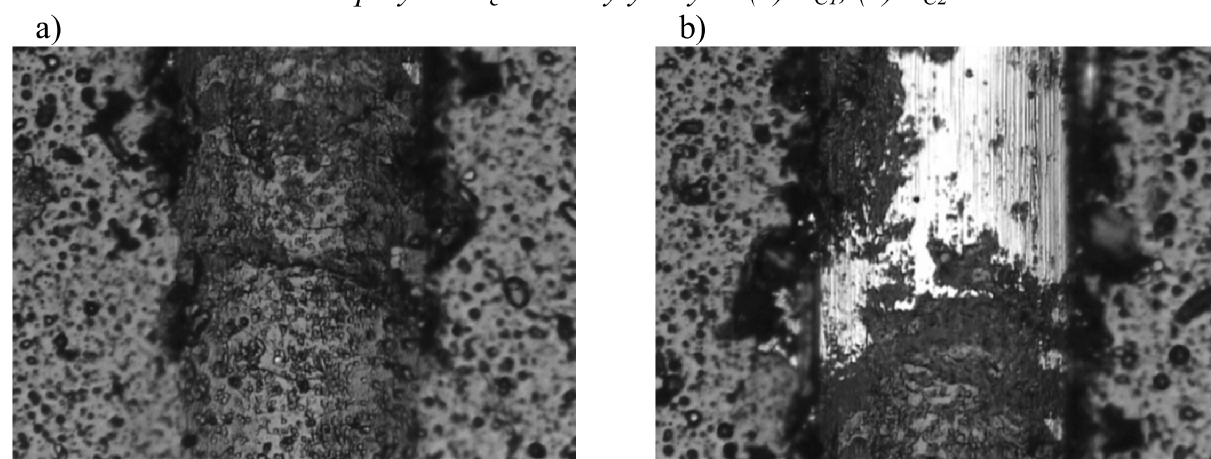
Rysunek 5.107. Zależność współczynnika tarcia powłoki od drogi tarcia przeciwpróbki uzyskana na podstawie badania odporności na ścieranie metodą ball-on-plate dla powłok $Ti/(Ti,Si)N/(Ti,Si)N$ osadzonych na podłożu z odlewniczych stopów aluminium



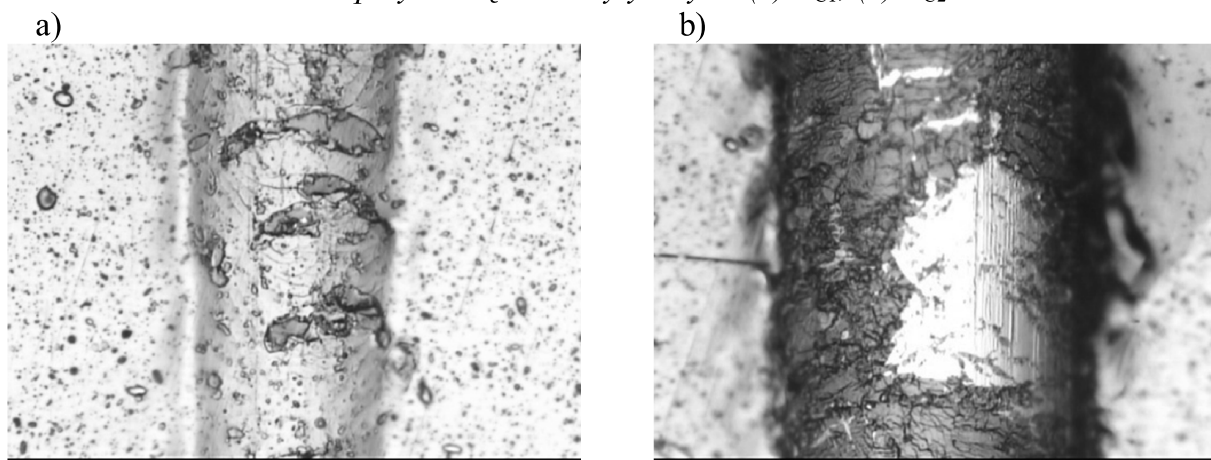
Rysunek 5.108. Zależność współczynnika tarcia powłoki od drogi tarcia przeciwpróbki uzyskana na podstawie badania odporności na ścieranie metodą ball-on-plate dla powłok $Ti/DLC/DLC$ osadzonych na podłożu z odlewniczych stopów aluminium



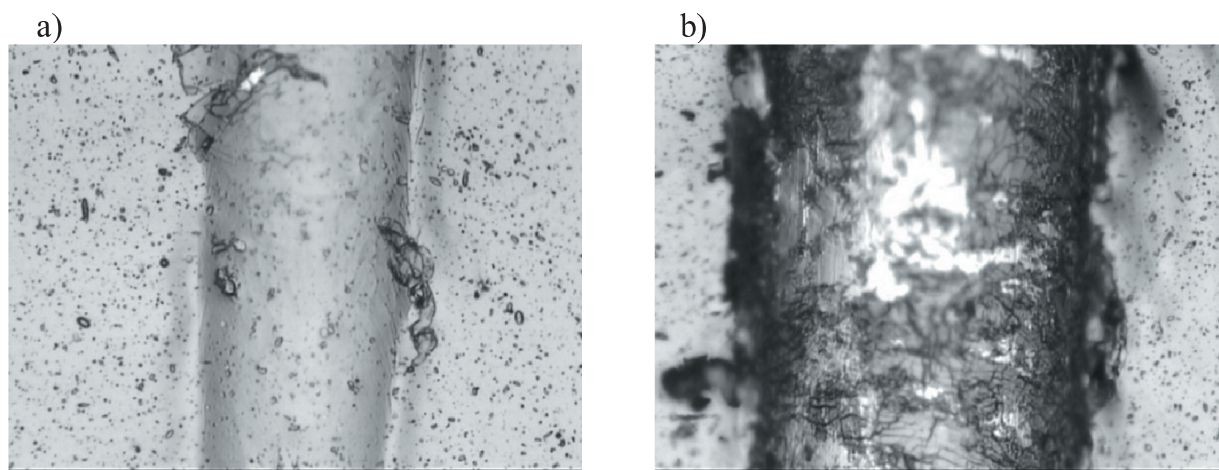
Rysunek 5.109. Ślad zarysowania powierzchni powłoki Ti/Ti(C,N)/CrN na podłożu z odlewniczego stopu aluminium AlSi9Cu4 węglbnikiem diamentowym w metodzie „scratch test” przy obciążeniu krytycznym: (a) L_{C1} , (b) L_{C2}



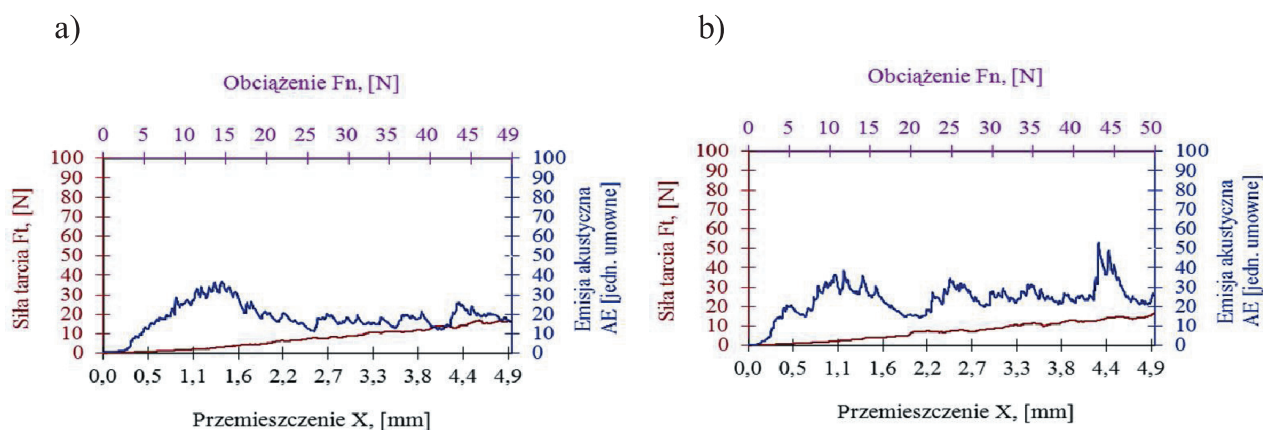
Rysunek 5.110. Ślad zarysowania powierzchni powłoki Ti/Ti(C,N)/CrN na podłożu z odlewniczego stopu aluminium AlSi9Cu węglbnikiem diamentowym w metodzie „scratch test” przy obciążeniu krytycznym: (a) L_{C1} , (b) L_{C2}



Rysunek 5.111. Ślad zarysowania powierzchni powłoki Cr/CrN/TiN na podłożu z odlewniczego stopu aluminium AlSi9Cu4 węglbnikiem diamentowym w metodzie „scratch test” przy obciążeniu krytycznym: (a) L_{C1} , (b) L_{C2}



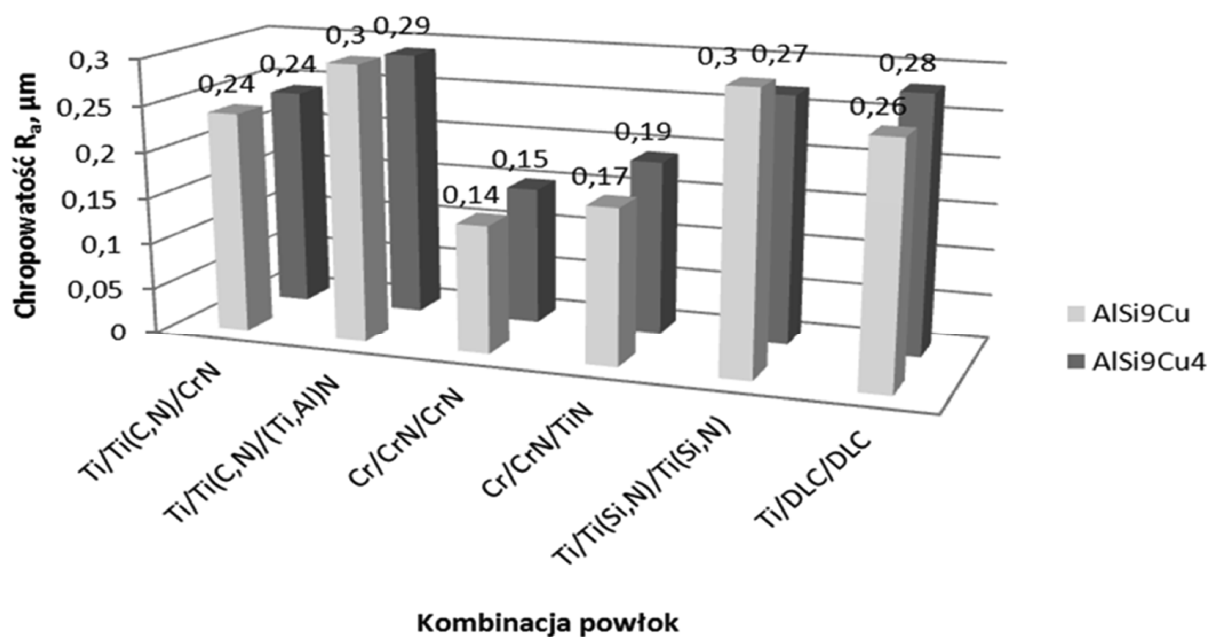
Rysunek 5.112. Ślad zarysowania powierzchni powłoki Cr/CrN/CrN na podłożu z odlewniczego stopu aluminium AlSi9Cu węglnikiem diamentowym w metodzie „scratch test” przy obciążeniu krytycznym: (a) L_{C1} , (b) L_{C2}



Rysunek 5.113. Zależność siły tarcia F_t i emisji akustycznej AE od normalnej siły obciążającej dla powłoki Ti/DLC/DLC na podłożu: a) AlSi9Cu, b) AlSi9Cu4 w metodzie scratch test przy obciążeniu krytycznym: (a) L_{C1} , (b) L_{C2}

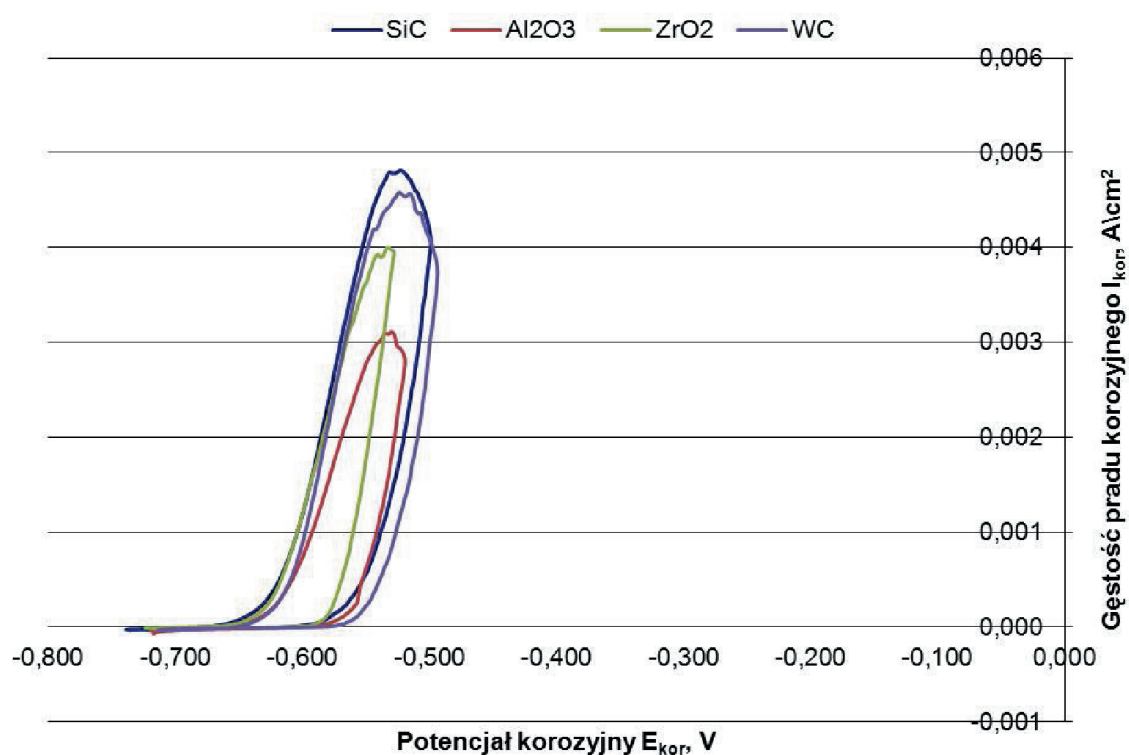
5.4. Wyniki badań własności użytkowych stopów aluminium Al-Si-Cu obrobionych powierzchniowo laserem HPDL oraz z wykorzystaniem technik PVD/CVD

Na podstawie analizy wyników badań chropowatości R_a powłok osadzonych na odlewniczych stopach aluminium potwierdzono niewielki wpływ zastosowanego podłoża na otrzymane wyniki. Najniższą chropowatością równą $R_a-0,14 \mu\text{m}$, wśród wszystkich badanych próbek, charakteryzują się powłoki Cr/CrN/CrN osadzone na stopie AlSi9Cu, co najpewniej jest związane z niewielką ilością występujących na jej powierzchni kropel zastygniętego materiału powłokowego (rys. 5.114). Natomiast największą chropowatością powierzchni równą $R_a-0,3 \mu\text{m}$ charakteryzuje się powłoka Ti/Ti(C,N)/(Ti,Al)N, w strukturze której, przy pomocy mikroskopii skaningowej, zidentyfikowano największy udział zastygniętych kropel ciekłego metalu oraz charakterystycznych zagłębień, wytworzonych na powierzchni po zakończeniu nanoszenia próżniowego PVD. Rozpatrując łącznie wszystkie zbadane przypadki powłok można wyodrębnić dwa systemy charakteryzujące się najniższymi wartościami chropowatości, mianowicie Cr/CrN/CrN oraz Cr/CrN/TiN, mieszczącymi się w zakresie od 0,14 do 0,19 μm , pozostałe przypadki powłok: Ti/Ti(C,N)/CrN, Ti/Ti(C,N)/(Ti,Al)N, Ti/Ti(Si,N)/Ti(Si,N), Ti/DLC/DLC odznaczają się chropowatością w zakresie pomiędzy 0,24 do 0,3 μm .



Rysunek 5.114. Wyniki pomiarów chropowatości powierzchni odlewniczych stopów aluminium po obróbce powierzchniowej metodami PVD i CVD

W celu ustalenia wpływu obróbki powierzchniowej na odporność korozyjną odlewniczych stopów aluminium Al-Si-Cu wykonano badania korozyjne z wykorzystaniem elektrochemicznej metody potencjodynamicznej w 1 molowym wodnym roztworze NaCl. Na ich podstawie określono odporność korozyjną powierzchni badanych materiałów w zależności od zastosowanych proszków ceramicznych, w metodzie wtapienia laserowego oraz nakładanego rodzaju powłoki PVD lub CVD. W wyniku wykonanych badań otrzymano krzywe polaryzacji anodowej dla stopów z wtapianymi proszkami WC, SiC, ZrO₂ i Al₂O₃, które potwierdzają, że badane materiały ulegają bardzo silnie korozji wżerowej, osiągając wysokie wartości gęstości prądu korozyjnego już przy niewielkim potencjale korozyjnym (rys. 5.115).



Rysunek 5.115. Wyniki pomiarów zależności gęstości prądu korozyjnego I_{kor} od potencjału korozyjnego E_{kor} dla powierzchni aluminium po wtapieniu proszków: SiC, WC, Al₂O₃ i ZrO₂

Rozpatrując całe spektrum wyników z badań korozyjnych quasi-kompozytowych warstw wierzchnich otrzymanych z zastosowaniem różnych proszków, należy stwierdzić że tylko w niewielkim zakresie można ujawnić różnice wartości gęstości prądu korozyjnego, występujące dla poszczególnych wtapianych proszków ceramicznych. Najwyższą odporność

korozyjną odznaczają się warstwy uzyskane z wykorzystaniem tlenku glinu, jednak także w tym przypadku odporność korozyjna jest relatywnie mała, gdzie gęstość prądu korozyjnego jest na poziomie ok. 3 mA/cm^2 . Najniższą odporność korozyjną wykazuje warstwa wierzchnia po wtapianiu cząstek SiC, przyjmując wartość gęstość prądu korozyjnego wynoszącą ok. 5 mA/cm^2 . Generalnie można potwierdzić prawidłowość przyjętej zależności, na podstawie której dokonano analizy wyników, że im większy prąd korozyjny tym mniejsza odporność korozyjna.

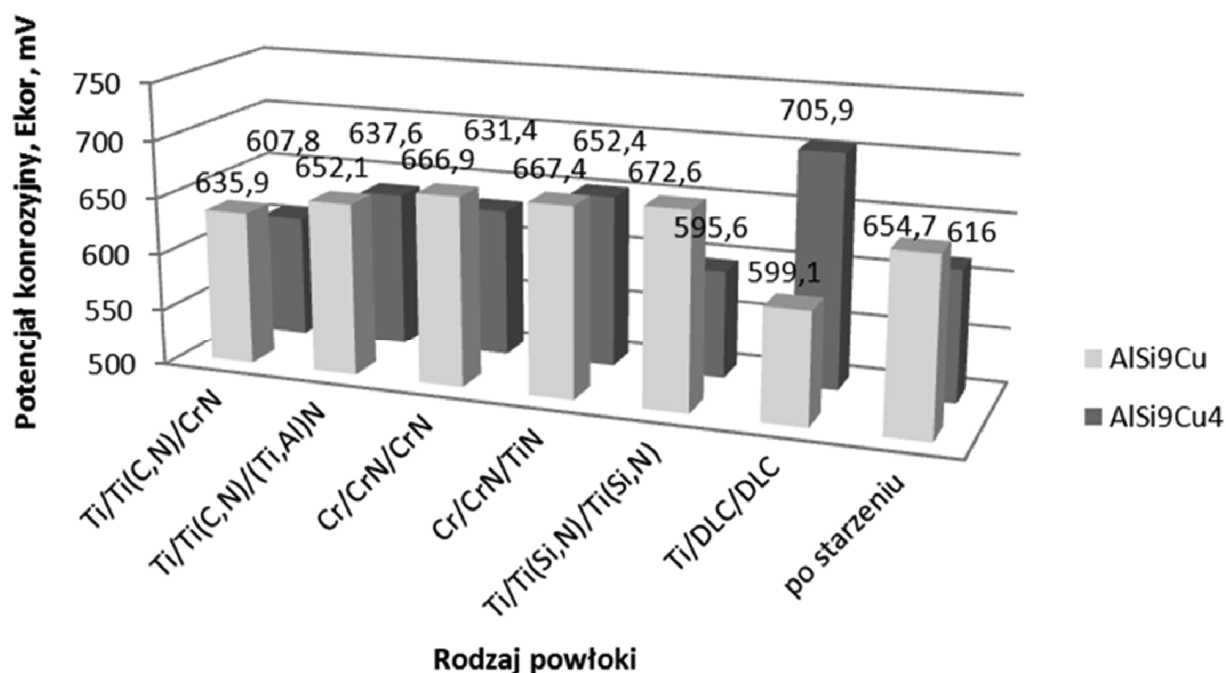
W przypadku warstw wierzchnich wytworzonych technologią wtapiania laserowego o relatywnie niewielkiej odporności korozyjnej występowanie dużej ilości ognisk korozyjnych, spowodowane jest licznymi nieciągłościami oraz nierównościami otrzymanych powierzchni. Z tego też względu zapewnienie odpowiedniej odporności na korozję szczególnie na korozję wżerową, na którą podatne są stopy aluminium po wtapianiu laserowym jest niezwykle trudne. Z tego też względu wtapianie proszków ceramicznych w osnowę stopów aluminium jest niekorzystne z punktu widzenia zapewnienia wysokiej odporności korozyjnej, co obliguje środowisko naukowe do ciągłego poszukiwania najlepszych rozwiązań postawionych problemów. Takim rozwiązaniem, poprawy odporności korozyjnej badanych stopów, wydaje się być zastosowanie cienkich powłok osadzanych z fazy gazowej, które według wcześniejszych przesłanek mogą zapewnić lepszą odporność na korozję wżerową badanych stopów w odniesieniu do wytworzonych laserowo warstw.

W celu identyfikacji odporności korozyjnej otrzymanych powłokach PVD/CVD naniesionych na badane stopy, zarejestrowano krzywe polaryzacji anodowej oraz wyznaczono charakterystyczne wielkości opisujące odporność na korozję wżerową, tj.: potencjał korozyjny E_{kor} opór polaryzacyjny R_p oraz gęstość prądu korozyjnego i_{kor} (rys. 5.116-5.118).

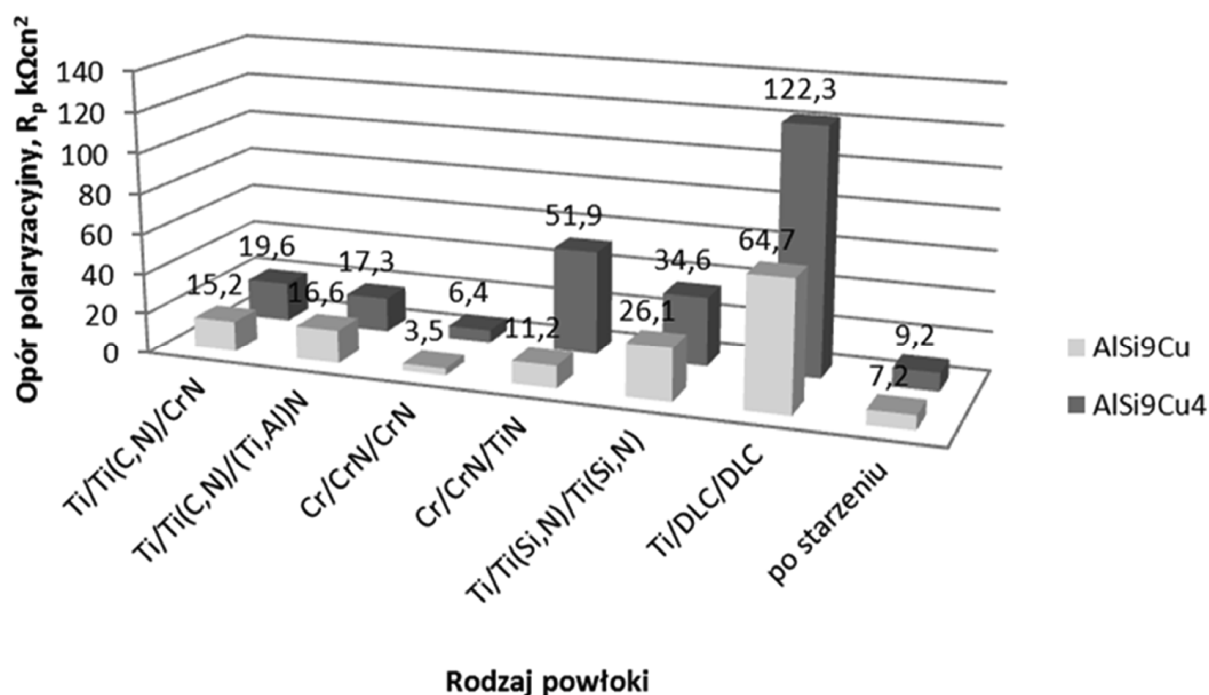
Porównanie odporności korozyjnej otrzymanych powłok dokonano także w odniesieniu do odporności korozyjnej próbek z badanych stopów poddanych standardowej obróbce cieplnej. Uzyskane wartości gęstości prądu oraz oporu polaryzacyjnego jednoznacznie wskazują na lepszą odporność korozyjną próbek wykonanych ze stopu AlSi9Cu4 w porównaniu do odporności korozyjnej próbek ze stopu AlSi9Cu. Analiza danych wartości odporności korozyjnej nakładanych powłok wskazuje, że spośród wszystkich badanych przypadków, tj. 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 najlepszymi zmierzonymi parametrami elektrochemicznymi w korozyjnym środowisku chlorku sodu charakteryzują się powłoki typu Ti/DLC/DLC, dla których zmierzono wartości prądu korozyjnego $0,0004$ i $0,00021 \text{ I}_{\text{kor}} \text{ mA/cm}^2$ i oporu polaryzacyjnego

64,7 kΩ/cm² i 122,3 kΩ/cm² odpowiednio dla pokrytych podłoży AlSi9Cu i AlSi9Cu4. Analizując parametry elektrochemiczne pozostałych powłok można stwierdzić, że z pominięciem powłoki typu Cr/CrN/CrN wszystkie rozpatrywane przypadki odznaczają się wyższą odpornością korozyjną w porównaniu do odporności korozyjnej materiału niepokrytego, co potwierdza przypuszczenia, że nakładane powłoki otrzymane w technologii PVD/CVD skutecznie zabezpieczają podłoże aluminiowe przed działaniem środowiska chlorku sodu, jednocześnie spełniając wymagania mechaniczne szczelnie pokrywają powierzchnię stopów Al-Si-Cu nie dopuszczając do rozwoju korozji i powstawania ognisk korozyjnych. Wartość gęstości prądu dla powłoki Cr/CrN/CrN nałożonej na podłoże AlSi9Cu kształtuje się na poziomie 0,007 mA/cm² i jest o 100% wyższa od gęstości prądu uzyskanego dla materiału bez nałożonej powłoki, co ewidentnie wskazuje na pogorszenie własności korozyjnych stopów z nałożoną powłoką azotku chromu.

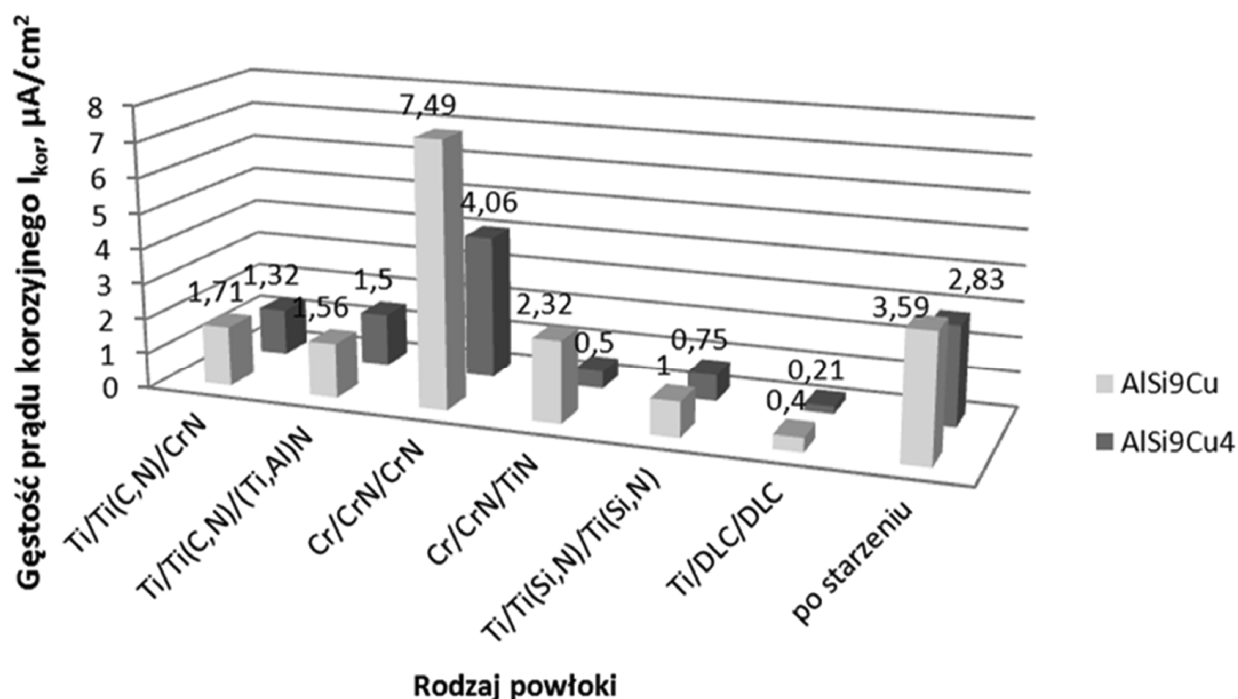
Obserwację oraz identyfikację uszkodzeń korozyjnych otrzymanych powłok powstałych w wyniku badań korozyjnych wykonano w oparciu o badania w mikroskopie świetlnym stereoskopowym.



Rysunek 5.116. Wyniki pomiarów potencjału korozyjnego E_{kor} powierzchni odlewniczych stopów aluminium z naniesionymi powłokami PVD i CVD

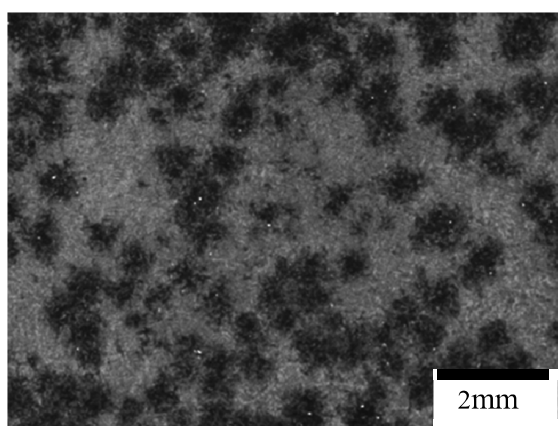


Rysunek 5.117. Wyniki pomiarów oporu polaryzacyjnego R_p powierzchni odlewniczych stopów aluminium z naniesionymi powłokami metodami PVD i CVD

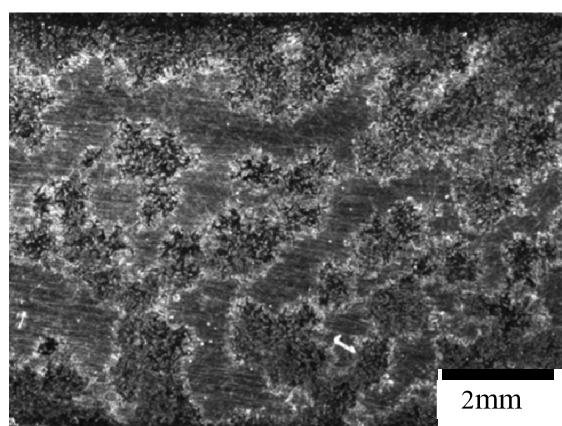


Rysunek 5.118. Wyniki pomiarów zmiany gęstości prądu korozyjnego i_{kor} powierzchni odlewniczych stopów aluminium z naniesionymi powłokami metodami PVD i CVD

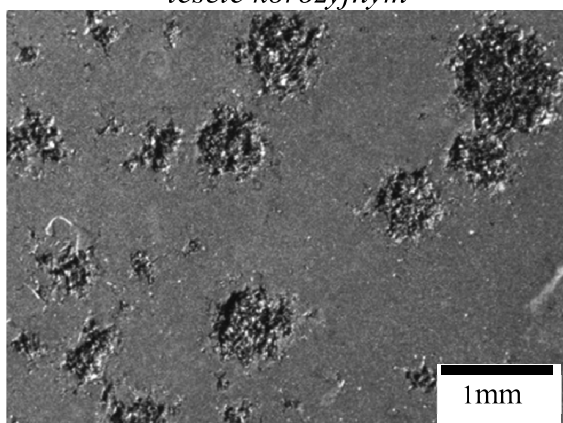
Analiza metalograficzna odporności korozyjnej wytworzonych powłok CAEPVD i PACVD potwierdza, że ogniska wżerów pojawiają się w najsłabszych miejscach badanej powłoki, w miejscach gdzie występują potencjalne zarodki korozji, takich jak drobne pęknięcia, wydzielania faz umacniających, pory, krople zastygniętego metalu, charakterystyczne zagłębienia powstające na skutek wypadania zastygniętych na powierzchni kropeł, zarysowania i wszelkiego rodzaju nieciągłości. Na podstawie badań strukturalnych morfologii powierzchni próbek poddanych badaniu korozyjnemu potwierdzono, występowanie wżerów otwartych o różnych kształtach przedstawionych na rysunkach 5.119 do 5.126. Wżery posiadają dużą różnorodność kształtu, można zidentyfikować zarówno wżery okrągłe, jak również o kształtach eliptycznych lub podłużnych, występują także postacie półkuliste oraz walcowe, w zależności od warunków osadzania oraz kombinacji wytworzonych powłok.



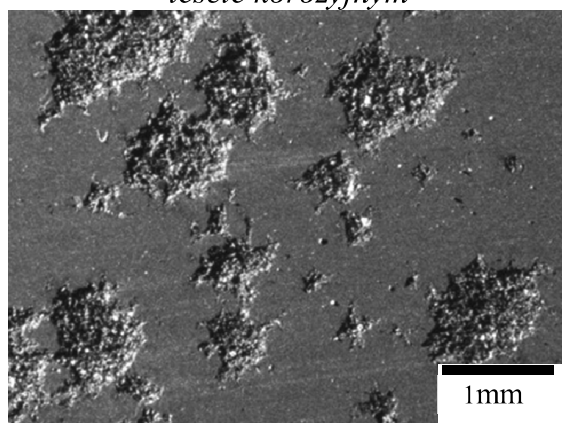
Rysunek 5.119. Struktura powierzchni na odlewniczym stopie aluminium AlSi9Cu4 po teście korozyjnym



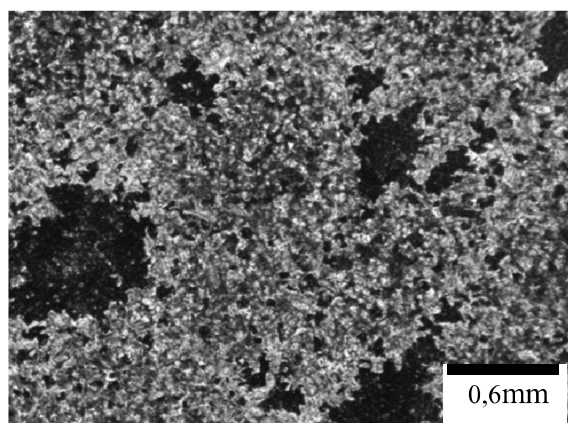
Rysunek 5.120. Struktura powierzchni na odlewniczym stopie aluminium AlSi9Cu po teście korozyjnym



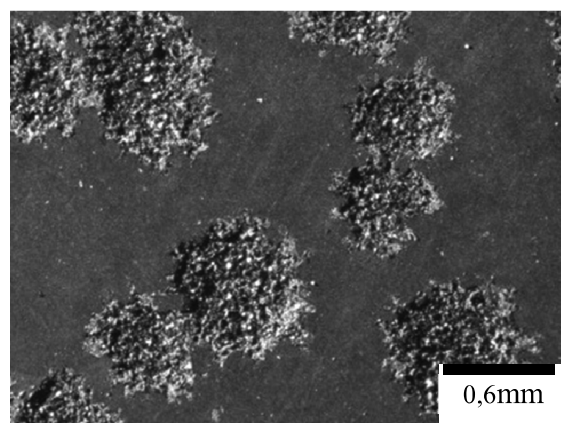
Rysunek 5.121. Struktura powierzchni powłoki Ti/Ti(C,N)/CrN na odlewniczym stopie aluminium AlSi9Cu4, po teście korozyjnym



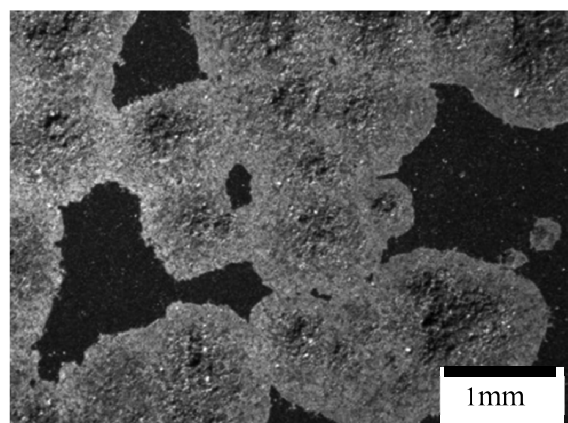
Rysunek 5.122. Struktura powierzchni powłoki Ti/Ti(C,N)/CrN na odlewniczym stopie aluminium AlSi9Cu, po teście korozyjnym



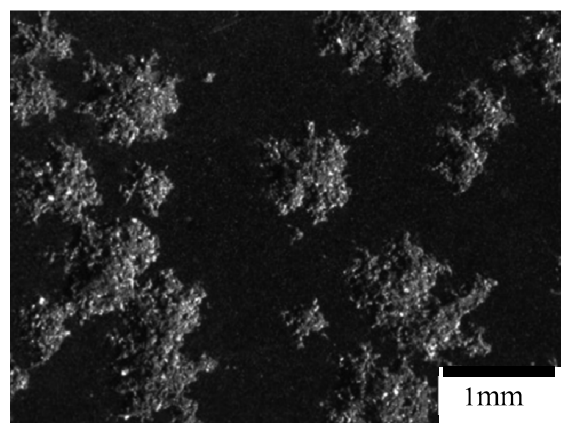
Rysunek 5.123. Struktura powierzchni powłoki Ti/(Ti,Si)N/(Ti,Si)N na odlewniczym stopie aluminium AlSi9Cu, po teście korozyjnym



Rysunek 5.124. Struktura powierzchni powłoki Ti/Ti(C,N)/(Ti,Al)N na odlewniczym stopie aluminium AlSi9Cu, po teście korozyjnym



Rysunek 5.125. Struktura powierzchni powłoki Cr/CrN/CrN na odlewniczym stopie aluminium AlSi9Cu, po teście korozyjnym



Rysunek 5.126. Struktura powierzchni powłoki Ti/DLC/DLC na odlewniczym stopie aluminium AlSi9Cu4, po teście korozyjnym