

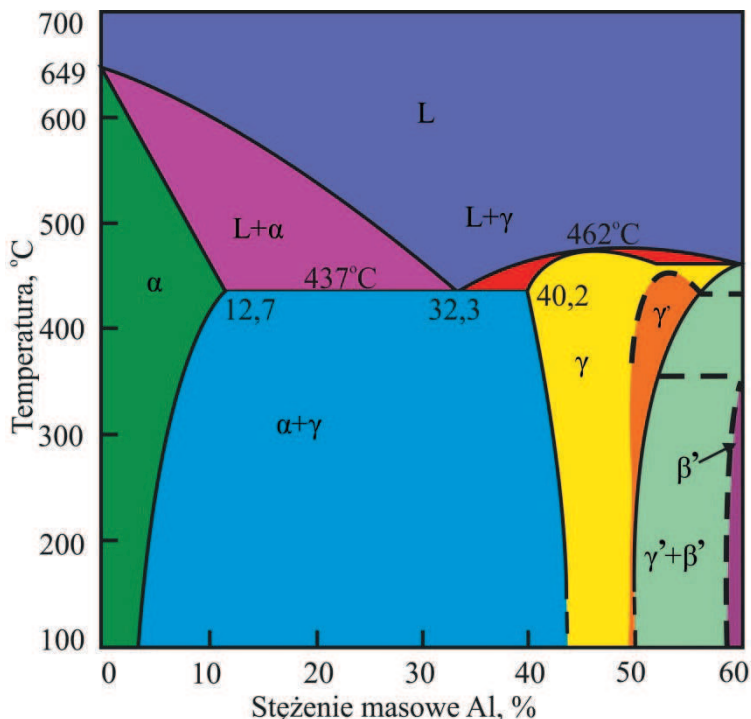
2. Przegląd piśmiennictwa w zakresie technicznego zastosowania stopów magnezu i ich obróbki powierzchniowej

2.1. Techniczne zastosowania stopów magnezu i ich obróbka cieplna

Stopy magnezu, które z powodzeniem od dawna stosowane są w różnych gałęziach przemysłu cechują się połączeniem niskiej gęstości i dużej wytrzymałości co powoduje, że są coraz chętniej stosowane, jeżeli obniżenie masy elementów i podzespołów (przy jednoczesnym zachowaniu wymaganych własności mechanicznych), jest istotne, pożądane i opłacalne.

Nie należy jednak zapominać, że projektowanie elementów ze stopów magnezu narzuca ograniczenia związane z ich niewielką odpornością korozyjną i trybologiczną oraz koniecznością stosowania w czasie wytwarzania (topienia, odlewania lub też skrawania), inhibitorów pozwalających na obniżenie ich wzmożonej aktywności z tlenem. Technologie topienia i odlewania stopów magnezu, w porównaniu do technologii topienia i odlewania równie popularnych stopów aluminium lub cynku, można uznać za bardziej skomplikowane, przede wszystkim ponieważ temperatura odlewania stopów magnezu jest znacznie wyższa od temperatury, w której następuje ich samozapłon, a powstająca warstwa tlenu tworząca się na powierzchni stopionej cieczy metalicznej nie tworzy szczelnej bariery zabezpieczającej metal przed dalszym utlenianiem [55-62]. Wynika to z mniejszej objętości molowej tlenu magnezu powstającego na powierzchni utleniającego się materiału od równoważnej objętości molowej stopu magnezowego (współczynnik Pilling-Bedworth wynosi 0,81) [62].

Stopy magnezu w zdecydowanej większości są materiałami odlewniczymi, wśród których najstarsze i najbardziej rozpowszechnione są stopy Mg-Al, zawierające ponadto takie pierwiastki, jak cynk, mangan i krzem, charakteryzujące się szerokim zakresem rozтворu stałego, co korzystnie wpływa na ich własności (rys. 1). Magnez tworzy z aluminium układ fazowy z eutektyką o stężeniu 32,3% Al w temperaturze 437°C (rys. 1). Eutektyka składa się z rozтворu stałego α i fazy międzymetalicznej γ -Mg₁₇Al₁₂ o stężeniu 40,2% Al. Graniczna rozpuszczalność aluminium w magnezie wynosi 12,7% w temperaturze eutektycznej, malejąc znacznie wraz z obniżaniem temperatury do 1,5% w temperaturze pokojowej [56, 58, 60, 61]. Aluminium wpływa na zwiększenie twardości, wytrzymałości na rozciąganie i wydłużenie stopów magnezu. Wraz ze zwiększaniem się stężenia Al wzrasta także granica plastyczności oraz leżność (przy stężeniu ok. 10% Al stopy magnezu charakteryzują się bardzo dobrą leżnością).



Rysunek 1. Wykres równowagi fazowej Mg-Al [60]

Aluminium ponadto zmniejsza skurcz odlewniczy, ale powoduje kruchość na gorąco.

Cynk jest drugim po aluminium składnikiem, mającym największy wpływ na własności stopów magnezu. Podobnie jak Al, powoduje zwiększenie wytrzymałości i granicy plastyczności stopów magnezu, lecz tylko w obecności Al i Mn [55-62]. Stopy o stężeniu ok. 3% cynku charakteryzują się bardzo dobrą lejnością, natomiast większe stężenie Zn powoduje kruchość na gorąco, obniżenie wydłużenia oraz występowanie mikroporowatości. Cynk rozpuszcza się w magnezie oraz wchodzi także w skład fazy γ - $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ umacniającej stopy Mg-Al-Zn. Pozycje węzłowe Al w tej fazie mogą być częściowo zastępowane przez Zn i stąd w niektórych publikacjach podawane jest oznaczenie fazy γ jako $\text{Mg}_{17}(\text{Al,Zn})_{12}$ [63-65]. Wraz z cynkiem może być także dodawany cyrkon, metale ziem rzadkich lub tor do wytwarzania umacnianych wydzieleniowo stopów, wykazujących wysoką wytrzymałość. Ponadto dodatek cynku poprawia również odporność korozyjną stopów Mg w słonej wodzie.

Mangan, który jako podstawowy składnik występuje prawie we wszystkich stopach magnezu, dodawany jest w stężeniu do około 2,5%, chociaż stopy zawierające Mn rzadko

zawierają ponad 1,5% tego pierwiastka. Mangan nie ma wielkiego wpływu na wytrzymałość na rozciąganie (wzrost następuje przy stężeniu ponad 1,5%), ale poprawia nieznacznie granicę plastyczności [55-62]. Jego najważniejszą funkcją jest zwiększenie odporności na korozję stopów Mg-Al-Zn w słonej wodzie, ponieważ ogranicza niekorzystny wpływ żelaza, które jest przyczyną korozji. W stopach Mg-Al mangan wchodzi w skład różnych faz międzymetalicznych, tj.: $MnAl_4$, Al_8Mn_5 , $Al_{11}Mn_4$, $Al_5Mg_{11}Zn_4$, których twardość wzrasta wraz z udziałem Al. Umożliwia także spawanie stopów Mg.

Kolejnym pierwiastkiem stopowym wchodzącym w skład stopów Mg-Al jest krzem dodawany w celu poprawy lejućności materiału w stanie roztopionym. Jednak zmniejsza odporność na korozję, jeżeli w stopie występuje dodatek żelaza. Wzrost stężenia krzemu powoduje znaczne obniżenie wydłużenia względnego, dlatego też ogranicza się je do 0,3% [55-62]. W stopach Mg-Al-Zn krzem wchodzi w skład fazy Laves'a Mg_2Si [12, 14].

Podatne na starzenie stopy Mg-Al-Zn charakteryzują się strukturą roztworu stałego α -Mg, mieszaniny eutektycznej $\alpha+\gamma$ oraz wydzieleniami międzymetalicznej fazy γ - $Mg_{17}Al_{12}$. Faza γ tworzy się na granicach ziarn roztworu stałego, najczęściej podczas odlewania do formy piaskowej lub kokilowej, przy małej szybkości chłodzenia. Wyżarzanie lub przesycanie w temperaturze ok. 430°C powoduje całkowite lub częściowe rozpuszczenie fazy γ , która po kolejnym przesycaniu i starzeniu może spowodować znaczne umocnienie wydzieleniowe stopu bez pojawienia się stref GP lub faz pośrednich [12, 29, 56, 61].

Grupa stopów Mg, w których głównym dodatkiem jest Al, charakteryzuje się niską ceną, dobrą wytrzymałością i plastycznością oraz zadawalającą odpornością korozyjną w wybranych środowiskach korozyjnych takich, jak aceton, benzol, eter, benzyna, mydła, wodorotlenek sodu lub potasu. Powszechnie stosowane stopy w tej grupie to EN-MCMgAl6Zn1, EN-MCMgAl8Zn1, EN-MCMgAl9Zn1 i EN-MCMgAl10Mn. Największe znaczenie, przekładające się bezpośrednio na najczęstsze aplikacyjne zastosowania (motoryzacja, sport, sprzęt elektroniczny, obudowy, osłony, elementy pól łańcuchowych, narzędzia ręczne, wyposażenie domowe) przypisuje się stopowi EN-MCMgAl9Zn1 odlewaniu ciśnieniowo. Wersja tego stopu o wysokiej czystości z indeksem-(HP) charakteryzuje się wysoką odpornością korozyjną, dobrą lejućnością i wysoką wytrzymałością [14, 56, 60, 62, 66]. Oprócz wyżej wymienionych stopów popularność zyskały również stopy EN-MCMgAl5Mn(HP) i EN-MCMgAl6Mn(HP) charakteryzujące się wysoką odpornością korozyjną, znacznym wydłużeniem przy wysokiej wytrzymałości oraz dobrą lejućnością.

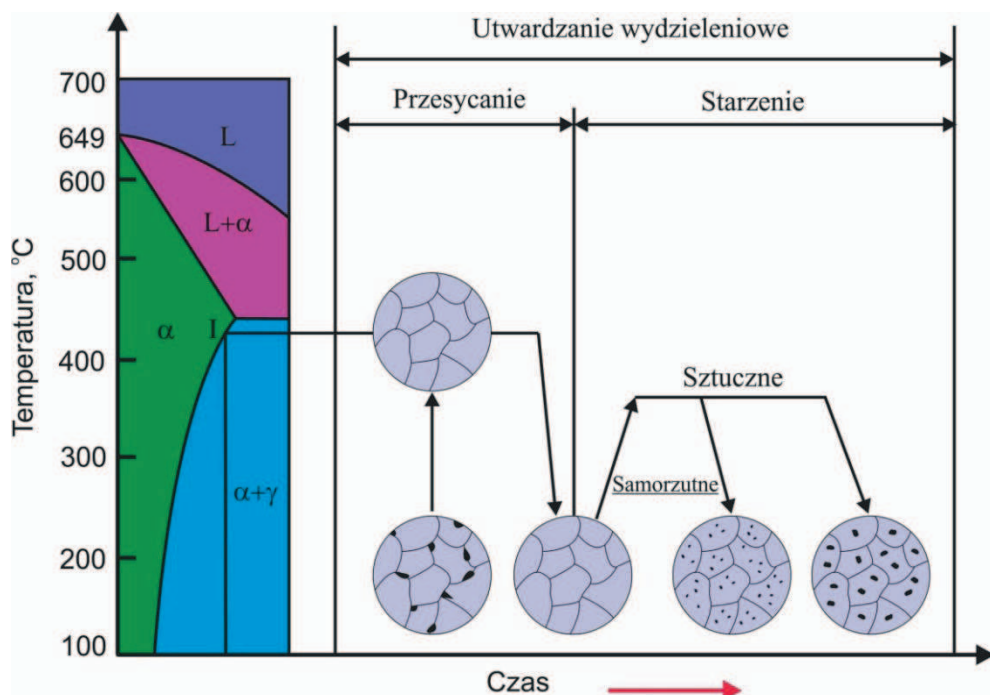
Są często stosowane w przemyśle motoryzacyjnym m.in. na siedzenia, kierownice, tablice rozdzielcze, wentylatory [56, 59, 67-69]. Poważnym ograniczeniem możliwości technologicznych stopów z grupy Mg-Al-Zn i Mg-Al-Mn jest obniżenie własności mechanicznych tych stopów w zakresie temperatury od 120 do 130°C. Przyczyna takiego stanu upatrywana jest w pęzaniu związanym z odkształceniem plastycznym spowodowanym głównie przez poślizg po granicach ziarn [59, 70, 71].

W celu poprawy własności mechanicznych i użytkowych stopów Mg-Al-Zn oraz zmiany ich struktury w wyniku obróbki cieplnej wykorzystuje się zmianę rozpuszczalności składników w stanie stałym i wydzielanie się faz o dużej twardości. Dodawanie pierwiastków stopowych do magnezu powoduje tworzenie się roztworów granicznych o malejącej rozpuszczalności wraz z obniżeniem temperatury. Obróbka cieplna odlewniczych stopów magnezu głównie polega na [56, 61, 72-74]:

- wyżarzaniu ujednorodniającym,
- wyżarzaniu odprężającym,
- wyżarzaniu rekrystalizującym,
- utwardzaniu wydzieleniowym.

Zasadniczo utwardzanie wydzieleniowe polega na wygrzewaniu stopu w temperaturze ok. 345-420°C w ciągu 16-20 h i następnym chłodzeniu w powietrzu lub w wodzie, podczas którego następuje przesycanie roztworu stałego składnikami stopowymi. W wyniku przesycania stop uzyskuje strukturę jednofazową. Następnie wykonuje się starzenie w temperaturze 150-200°C, niższej od linii „solvus” granicznej rozpuszczalności, w ciągu 12-16 h, co ma na celu wydzielenie z roztworu fazy umacniającej (rys. 2) [56, 61]. Podwyższanie temperatury starzenia nie jest zalecane ze względu na możliwość nadmiernej koagulacji wydzielonych cząstek. Przesycanie i starzenie odlewniczych stopów przyczyniają się do zwiększenia ich własności wytrzymałościowych, granicy plastyczności i twardości przy nieznacznym spadku wydłużenia [72, 73].

Stopy Mg-Al-Zn stanowią tylko jedną z pięciu podstawowych grup stopów magnezu, które są aktualnie produkowane w celach komercyjnych. Zainteresowanie tymi materiałami w obszarze poznawczym jak i aplikacyjnym wynika głównie z ich niewielkiej masy, stanowiącej podstawę doboru odpowiedniego składu chemicznego i technologii ich obróbki. Obecnie produkcja stopów magnezu skupia się na wytwarzaniu nowoczesnych wysokowytrzymałych stopów między innymi z dodatkiem Zr, Ce i Cd, RE stopów bardzo lekkich z Li (stosowanych



Rysunek 2. Schemat zmian struktury stopu podczas utwardzania wydzieleniowego [75]

w konstrukcjach lotniczych i pojazdach kosmicznych) oraz stopów z odpowiednio ukształtowaną warstwą powierzchniową wyznaczającą nowe dotychczas nie osiągalne zastosowania [60, 61, 76].

2.2. Inżynieria powierzchni stopów magnezu

Rosnące tendencje do coraz szerszego wykorzystania stopów magnezu motywują środowiska naukowe i badawcze do wzmożonej pracy w poszukiwaniu nowych rozwiązań w zakresie nie tylko inżynierii wytwarzania, ale również, a może szczególnie w obszarze inżynierii powierzchni umożliwiającej uzyskanie na powierzchni obrabianych materiałów nowej generacji warstw zdolnych sprostać zwiększonym wymaganiom stawianym przez producentów, a finalnie również odbiorców. W ostatnich latach w szczególności wzrosło zapotrzebowanie na nowoczesne metody obróbki powierzchniowej umożliwiające poprawę własności mechanicznych i użytkowych warstwy wierzchniej stopów magnezu. Tak duże zainteresowanie inżynierią powierzchni stopów magnezu przyczyniło się z kolei do opracowania

szerokiego wachlarza dostępnych obecnie rodzajów powłok oraz technologii ich nanoszenia. Własności użytkowe wielu produktów i ich elementów zależą nie tylko od możliwości przeniesienia obciążeń mechanicznych przez cały czynny przekrój elementu, najczęściej obrabianego cieplnie, lub od jego własności fizykochemicznych, lecz bardzo często także lub głównie od struktury i własności warstw powierzchniowych. Stosowane techniki inżynierii powierzchni pozwalają w precyzyjny i kompleksowy sposób zaprojektować najkorzystniej zestawione własności rdzenia i warstwy wierzchniej wytworzonego elementu. Należy spodziewać się, że nowoczesne technologie inżynierii powierzchniowej, w tym w szczególności techniki laserowe oraz metody nanoszenia cienkich powłok z twardych, odpornych na zużycie ścierne i korozyjne materiałów powinny jednocześnie zapewniać oprócz wymaganych własności użytkowych (warstwa powierzchniowa nie może ulegać rozszczepieniu, pękaniu ani rozwarstwieniu, powinna być możliwie homogeniczna i szczelnie pokrywać powierzchnię, być trwała i funkcjonalna), możliwość kształtowania walorów estetycznych, przy niezaprzeczalnie ważnym aspekcie ekologicznym.

Spśród wielu technik zwiększających trwałość stopów magnezu, istotną rolę w praktyce przemysłowej i laboratoryjnej odgrywają technologie laserowe z wykorzystaniem laserów dużej mocy, metody fizycznego i chemicznego osadzania z fazy gazowej PVD (ang. Physical Vapour Deposition) i CVD (ang. Chemical Vapour Deposition) oraz metody hybrydowe, nazywane również multipleksowymi, umożliwiające pełną kontrolę nad składem, strukturą i własnościami, wykorzystujące charakterystyczne cechy poszczególnych metod, m.in. CVD i PVD oraz konwencjonalnej obróbki cieplno-chemicznej.

Obróbka powierzchniowa wytwarzanych elementów przy użyciu źródła jakim jest laser jest w dzisiejszych czasach technologią aktualną i bardzo powszechną ze względu na swoje wydawałoby się nieograniczone możliwości, jak np. duża oszczędność materiałów, dokładność obróbki, znacząca poprawa własności obrabianych materiałów, możliwość zastosowania pełnej automatyzacji, itp. Obecnie wiele dziedzin nauki i techniki korzysta z możliwości jakie niesie ze sobą użycie lasera, jak na przykład: technologie materiałowe (obróbka powierzchniowa), precyzyjne pomiary i pozycjonowanie, sterowanie pracą maszyn, medycyna (chirurgia i biostymulacja), techniki wojskowe, holografia, telekomunikacja optyczna i wiele innych.

Na szczególną uwagę wśród wyżej wymienionych zasługuje powierzchniowa obróbka laserowa różnorodnych materiałów, w tym również stopów metali lekkich magnezu i aluminium, która umożliwia między innymi wytworzenie warstwy wierzchniej o grubości od dziesiątych

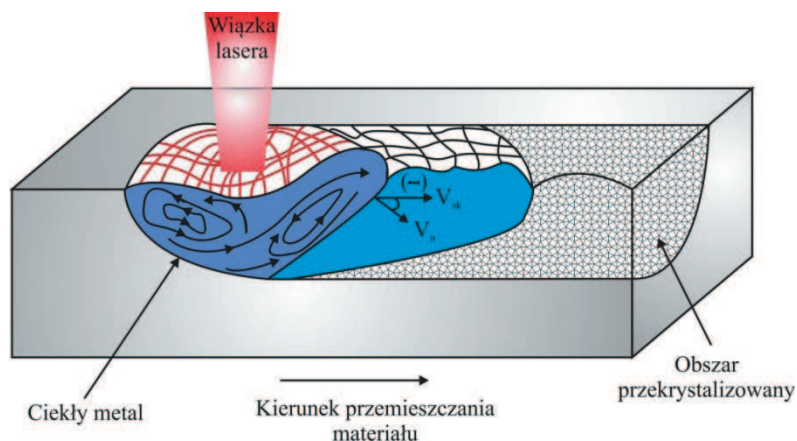
części milimetra do kilku milimetrów i o specjalnych właściwościach użytkowych, o dużej twardości oraz odporności na ścieranie, jednocześnie przy zachowaniu niezmiennych właściwości materiału podłoża. Przy właściwym doborze warunków obróbki elementy mogą być wykonane „na gotowo”, bez konieczności dalszej obróbki wykończającej. Dzięki bardzo precyzyjnemu dostarczaniu energii (promieniowanie wiązki laserowej jest absorbowane wewnątrz kilku pierwszych warstw atomowych), bezkontaktowości oraz pełnej automatyzacji, technologie laserowe zyskują coraz większe znaczenie aplikacyjne. Światowy przemysł już obecnie w szerokim zakresie wykorzystuje techniki laserowe, a najszersze zastosowanie przemysłowe w laserowej obróbce materiałów mają lasery stałe z elementem czynnym krystalicznym – między innymi najczęściej wykorzystywane Nd:YAG z kryształem granatu aluminiowo-itrowego domieszkowane neodymem, Yb:YAG lasery z kryształem granatu aluminiowo-itrowego domieszkowane iterbem, wśród których z uwagi na geometrię zastosowanego ośrodka czynnego można wyróżnić lasery prętowe i dyskowe. Ponadto należy wymienić również często stosowane lasery gazowe – np. CO₂, lasery diodowe, światłowodowe, czyli włóknowe o charakterze pracy wiązki impulsowej lub ciągłej [20-25, 77-83].

Wśród najczęściej stosowanych laserów w inżynierii powierzchni wymienia się lasery diodowe dużej mocy HPDL (ang. High Power Diode Laser). Materiał po obróbce laserowej wykonanej przy użyciu lasera HPDL wykazuje właściwości różniące się od tych wykonanych z użyciem innych laserów dużej mocy, a w szczególności charakteryzuje się bardziej jednolitym obszarem przetopienia oraz mniejszą chropowatością powierzchni. Zalety te wynikają z unikatowych cech lasera HPDL, tj. dużej sprawności, ok. 30-50% (laser o mocy 2,0 kW zużywa łącznie z układem chłodzenia lasera 7,5 kW), bardzo wysokiego współczynnika absorpcji promieniowania, a także liniowego kształtu wiązki promieniowania laserowego. Ponadto lasery HPDL odznaczają się stosunkowo niską ceną, dużą trwałością (powyżej 10 000 h), nie wymagają dodatkowej obsługi poza czyszczeniem układu optycznego, są łatwe w obsłudze i mobilne [77-83]. Obecnie lasery diodowe dużej mocy stosuje się m.in. do lutowania, hartowania, spawania, przetapiania, stopowania, wtapiania oraz różnych zastosowań obróbki powierzchniowej stopów metali, w tym również stopów magnezu.

Ciepła obróbka laserowa obejmuje operacje, które prowadzi się wykorzystując wiązkę laserową jako źródło energii potrzebnej do nagrzania warstwy wierzchniej obrabianego materiału, w celu zmiany jej struktury dla uzyskania odpowiednich właściwości mechanicznych, fizycznych lub chemicznych polepszających trwałość eksploatacyjną obrabianego przedmiotu.

Do tej pory w ramach laserowej obróbki cieplnej powierzchniowej różnych materiałów inżynierskich, w tym w szczególności stopów lekkich i stali narzędziowych, szerokie zastosowanie znalazła metoda przetopieniowa LSM (ang. Laser Surface Melting). Podczas przetopienia część zaabsorbowanej energii cieplnej przenika w głąb materiału, co skutkuje powstaniem dużego gradientu temperatury pomiędzy ciekłą warstwą materiału na powierzchni a rdzeniem. W czasie obróbki laserowej z przetopieniem następuje mieszanie się ciekłego metalu na skutek ruchów konwekcyjnych (rys. 3). Ruchy te powstają w wyniku różnicy temperatury występującej między przetopioną powierzchnią i dnem obszaru przetopionego oraz wskutek nadmuchu gazu osłonowego i oddziaływania wiązki laserowej. Po przetopieniu i wymieszaniu ciekłego metalu następuje szybkie krzepnięcie, dzięki istnieniu dużego gradientu temperatury [84, 85].

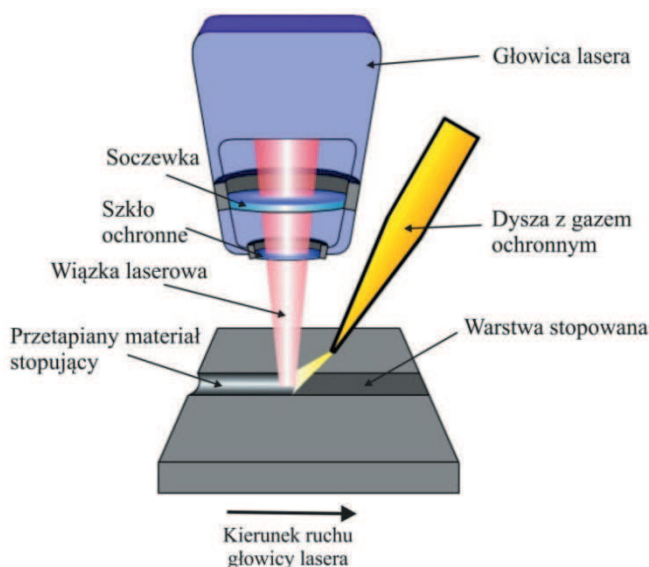
Hartowanie przetopieniowe laserowe powoduje polepszenie własności eksploatacyjnych: trybologicznych, zmęczeniowych i antykorozyjnych przy jednoczesnym częstym pogorszeniu chropowatości powierzchni. Podczas przetopienia warstwy wierzchniej materiału można uzyskać strukturę droбноziarnistą oraz częściowe lub całkowite rozpuszczenie występujących w niej wydzielen lub zanieczyszczeń. Szybka krystalizacja sprawia, że po rozpuszczeniu nie wydzielają się one powtórnie lub też wydzielają się w drobniejszej postaci. W wyniku tego otrzymuje się roztwory silnie przesycone.



Rysunek 3. Schemat ruchów konwekcyjnych podczas laserowego przetapiania w płaszczyźnie równoległej do kierunku przemieszczania się materiału; V_{sk} – szybkość przetapiania, V_n – szybkość odprowadzania ciepła [84, 85]

Kolejnym aspektem zastosowania laserowej obróbki cieplnej, znajdującym wiele możliwości aplikacyjnych w zwiększaniu własności użytkowych materiałów inżynierskich, w szczególności stali jest stopowanie LSA (ang. Laser Surface Alloying). Stopowanie ciała w stanie stałym zależy głównie od gradientu temperatury, gradientu stężenia pierwiastków dyfundujących i od czasu dyfuzji. Dyfuzja jest procesem powolnym i przy milisekundowych czasach oddziaływania wiązki laserowej (4 ms) na materiał praktycznie niezauważalnym, co daje w efekcie bardzo małą głębokość nasycenia dyfuzyjnego w granicach 1 μm . Z tego też powodu przy obróbce laserowej jedynym sposobem wprowadzania i równomiernego rozmieszczenia dodatku stopującego w warstwie wierzchniej materiału obrabianego, np. w postaci: folii, taśmy, płatków, powłoki galwanicznej lub pasty proszkowej jest jego przetopienie z równoczesnym hydrodynamicznym wymieszaniem (rys. 4) [86, 87].

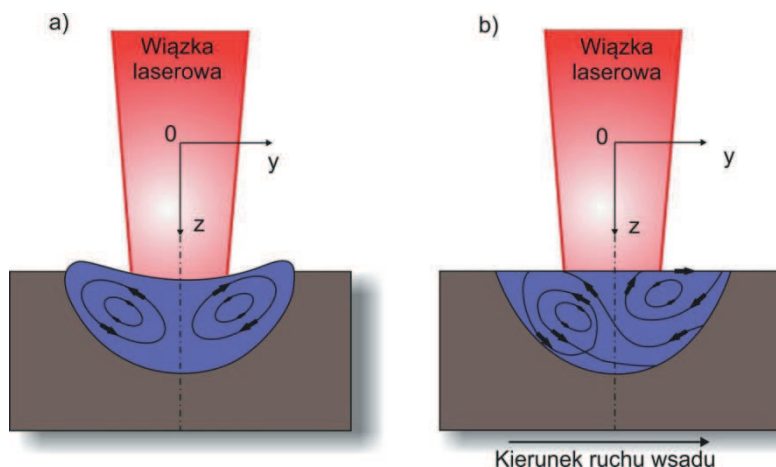
Przy oddziaływaniu wiązki laserowej (ciśnienie wiązki laserowej), ruchów konwekcyjnych i grawitacyjnych materiały obrabiane topią się powodując powstanie ciekłego jeziora, w którym następuje intensywne wymieszanie materiałów i powstanie charakterystycznej wypływki na obrzeżu przetopienia (rys. 5).



Rysunek 4. Schemat laserowego przetapiania; 1 – głowica lasera; 2 – wiązka laserowa; 3 – próbka; 4 – przetapiany materiał stopujący; 5 – dysza z gazem; 6 – warstwa stopowana [85]

Cienka warstwa materiału w stanie stałym stykając się z roztopionym materiałem w jeziorku topi się w wyniku przewodzenia ciepła z kąpieli do ciała stałego. Na granicy fazy stałej i ciekłej pojawia się bardzo cienka strefa dyfuzyjna, której grubość zwykle nie przekracza 10 μm . W niektórych przypadkach składniki stopujące dyfundują na głębokość 200-300 μm , szczególnie ma to miejsce przy dyfuzji w kapilarach fazy ciekłej po granicach ziarn i bloków w ciele stałym lub w przypadku dyslokacyjnego przemieszczania się atomów w wyniku miejscowych odkształceń [81-83]. Morfologia uzyskanej quasi-kompozytowej warstwy odznacza się dużą jednorodnością oraz prawidłową dyspersją wprowadzonych cząstek na całej głębokości przetopienia z wyjątkiem bardzo cienkiej warstwy nasycenia dyfuzyjnego. Własności stopowanej warstwy wierzchniej, zależne są od podłoża, materiału stopującego oraz od warunków stopowania, jednak niemal zawsze, bogata w składniki stopowe otrzymana warstwa wierzchnia odznacza się większą niż podłoże twardością, wytrzymałością zmęczeniową, lepszymi własnościami trybologicznymi i antykorozyjnymi, przy jednoczesnym wzroście chropowatości, skutkiem czego na elementach po stopowaniu, często wykonywana jest obróbka, mająca na celu wygładzenie powierzchni.

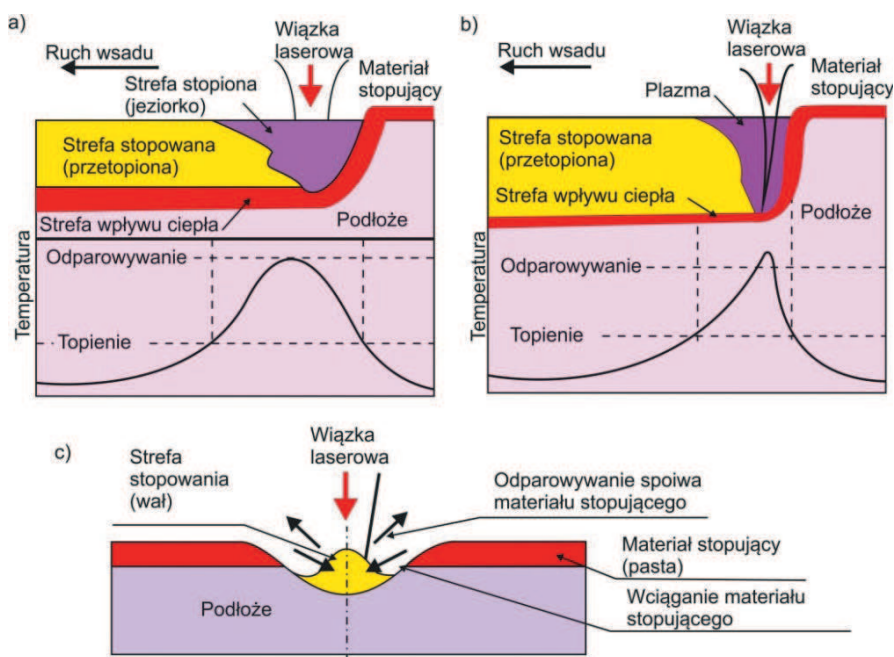
Stopowanie wykonuje się przy większych niż hartowanie gęstościach mocy (5×10^4 - 10^6 W/cm²), przy czasach ekspozycji od dziesiętnych do tysięcznych części sekundy [81-83]. Istnieje również zależność, iż wraz ze wzrostem gęstości mocy lub zmniejszaniem się



Rysunek 5. Schemat ruchów konwekcyjnych w jeziorku laserowym: a) w przekroju prostopadłym do kierunku ruchu próbki (lub wiązki); b) w przekroju równoległym do kierunku ruchu próbki (lub wiązki) [80, 85]

szybkości skanowania wrasta głębokość przetopienia. Przy bardzo dużych gęstościach mocy dochodzi do niekontrolowanego odparowania materiału (rys. 6). Zarówno gęstość jak i szybkość skanowania powinny zawierać się w odpowiednim przedziale, albowiem dla za wysokiej gęstości mocy wiązki laserowej lub za niskiej prędkości skanowania, materiał stopowany zaczyna sublimować, pozostawiając niewielkie wżery na powierzchni. Jeżeli gęstość mocy wiązki laserowej jest zbyt niska lub szybkość skanowania za wysoka, struktura stopowanej warstwy może okazać się niejednorodna. Znaczenie ma także odpowiedni dobór materiału stopującego do podłoża, ze względu na temperaturę topnienia i sublimacji, która w celu jednorodnego wymieszania powinna być zawarta w wąskim przedziale. Proces stopowania charakteryzuje się również występowaniem plazmy w trakcie przetopienia [80-83, 88-90].

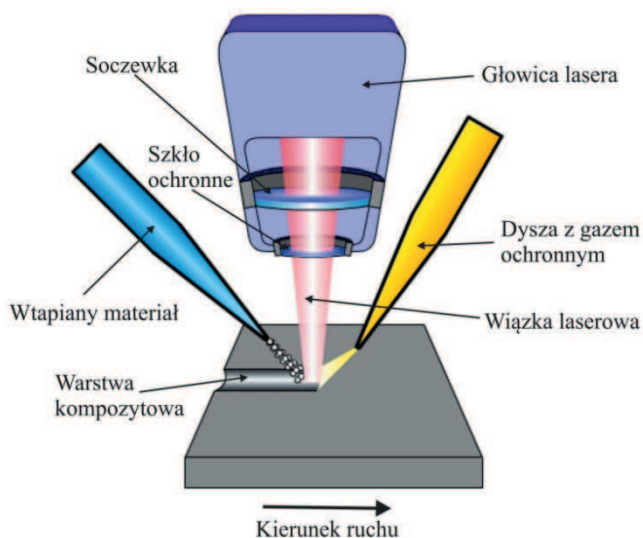
Plazma dwójako wpływa na przetapianie, z jednej strony ekranuje ona jeziorko przed dalszym pochłanianiem energii z wiązki laserowej, przez co hamuje sublimację, z drugiej zaś strony poprzez ciśnienie własne doprowadza do wymieszania stopionych składników. Wiązka laserowa powoduje ponadto powstanie lejkowatego zagłębienia w jeziorku ciekłego metalu.



Rysunek 6. Schemat przebiegu stopowania laserowego a) bez powstawania plazmy b) z powstawaniem plazmy c) kształtowanie ścieżki laserowej w postaci wału [80, 85]

Na granicy ciekły metal – plazma utrzymywana jest nieustannie zaburzana, chwiejna równowaga [80]. W celu uregulowania wpływu plazmy na jezioro ciekłego metalu, stosuje się różne technologiczne metody jej aktywacji lub niwelacji. Jedną z metod ograniczania wpływu plazmy na jezioro ciekłego metalu jest zdmuchiwanie obłoku plazmy przez strugę gazu obojętnego. Wprowadzany gaz (np. argon) często jest dodatkowo podgrzewany, co zapobiega pogarszaniu efektu energetycznego. Natomiast intensyfikowanie wpływu plazmy wykonywane jest przy użyciu zdmuchiwania obłoku plazmy, ale przy jednoczesnym kierowaniu powtórnym do strefy obróbki odbitego pierwotnie promieniowania laserowego przez układ zwierciadeł płaskich lub zwierciadlaną czaszę [80-83, 88-90].

Rozwinięciem technologii laserowego stopowania zastosowanej do obróbki powierzchniowej laserem dużej mocy stali niskowęglowych, stali nisko- i średniostopowych, narzędziowych, żeliw, stopów metali lekkich jest technika laserowego wtapienia, predysponowana przede wszystkim do obróbki powierzchniowej materiałów niskotopliwych, doskonale nadająca się do zastosowania w przypadku stopów magnezu, polegająca na dostarczaniu cząstek wzmocnienia w obszar ciekłego materiału osnowy, topionego wskutek działania wiązki laserowej. Materiał wtapiany może być doprowadzany do ciekłego jeziora warstwy przetopionej w postaci proszków lub drutu (rys. 7). W celu zapobiegania utleniania się materiału podczas wtapienia, stosowane są ochronne strumienie gazów obojętnych, np. argonu lub helu.



Rysunek 7. Schemat laserowego wtapienia [83]

Proces wtapiania realizowany jest przy użyciu laserów o pracy ciągłej, ponieważ materiał wzmacniający może być podawany do strefy przetopieniowej tylko w momencie nagrzewania laserowego, nie wykonuje się wtapiania w trakcie przerw między impulsami grzejnymi. Laserowe wtapianie jest technologią bardzo zbliżoną do technologii laserowego stopowania, z tą różnicą że w przypadku wtapiania występuje niewielkie wzbogacenie wytworzonej warstwy wierzchniej pierwiastkami zastosowanego wzmocnienia, ponieważ materiał wzmacniający ulega jedynie nieznacznemu rozpuszczeniu w osnowie warstwy quasi-kompozytowej lub zupełnie się nie rozpuszcza [80-83, 88-90]. Powierzchnia uzyskana przez wtapianie jest stosunkowo gładka, a przez uzyskanie wymiarów podobnych do wymiarów końcowych, obróbka wykończająca ograniczona jest zwykle do minimum. Metodą wtapiania laserowego, zależnie od składu chemicznego materiału stopującego, można uzyskiwać warstwy gradientowe, kompozytowe, metaliczne lub ceramiczne, które to wykazują lepsze własności od materiału podłoża.

Postęp jaki się dokonuje w zakresie wytwarzania i zwiększania trwałości eksploatacyjnej elementów konstrukcyjnych i narzędzi, znajdujących zastosowanie w różnych dziedzinach życia dokonuje się w głównej mierze dzięki coraz powszechniejszemu wykorzystaniu technik inżynierii powierzchni. Koncepcja wytworzenia produktów o optymalnych własnościach zarówno w strefie rdzenia jak i warstwy wierzchniej jest możliwa dzięki wykorzystaniu potencjału, jaki dają nowoczesne metody nanoszenia powłok, w tym w szczególności metody fizycznego (PVD) i chemicznego (CVD) osadzania z fazy gazowej. W tym celu konieczne jest opracowanie technologii pozwalającej na otrzymanie powłok o wysokich własnościach mechanicznych i użytkowych przy jednoczesnej minimalizacji kosztów i uciążliwości dla środowiska. Jest to nowoczesny kierunek poszukiwań technologicznych, atrakcyjny badawczo i o międzynarodowym zasięgu. Technologia PVD lub CVD uszlachetniania powierzchni materiałów inżynierskich, w tym również metali lekkich wydaje się być odpowiednią alternatywą dla technologii laserowego przetapiania, wtapiania i/lub stopowania powierzchni stopów magnezu, ze względu na liczne zalety, jakimi się charakteryzują.

Wśród najważniejszych silnych stron, jakimi charakteryzują się techniki fizycznego i chemicznego osadzania z fazy gazowej należy wymienić między innymi możliwość uzyskania całej gamy nowej generacji materiałów wysokiej jakości o unikatowych własnościach dla ściśle określonych zastosowań, możliwość otrzymania powłok złożonych (wieloskładnikowe, wielowarstwowe, wielofazowe, gradientowe, kompozytowe, metastabilne),

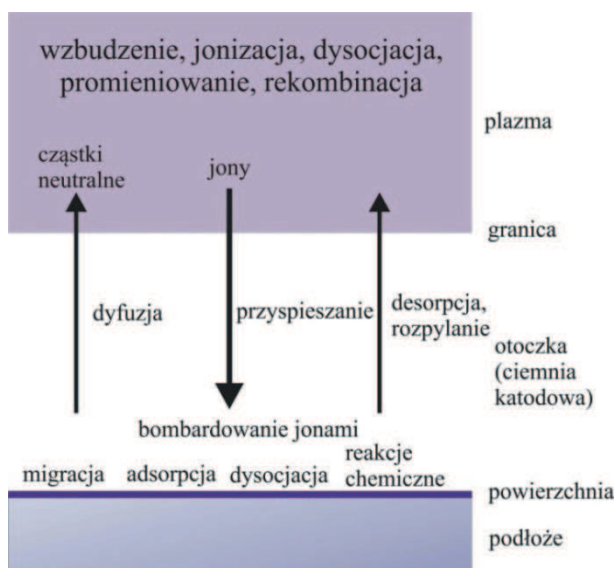
duża wydajność procesu przy zachowaniu wysokiego poziomu ekologicznej czystości, ewentualność stosowania jako materiału wyjściowego czystych metali, gazów i ich mieszanin, wyjątkowe własności dekoracyjne, łatwość automatyzacji dostosowanej do produkcji seryjnej [46-54, 91-112].

Metodami CVD wytwarza się na powierzchni obrabianego przedmiotu najczęściej twarde i odporne na ścieranie, a także na korozję, powłoki węglików, azotków, węglikoazotków oraz tlenków ze składników atmosfery gazowej. Wytwarzanie warstw klasyczną metodą CVD następuje w szczelnym reaktorze w wyniku niejednorodnych katalizowanych chemicznie i fizycznie reakcji na powierzchni materiałów pokrywanych, w temperaturze 900-1100°C i przy ciśnieniu $1 \cdot 10^5$ - $1,35 \cdot 10^3$ Pa [85, 105, 107, 109-112]. Proces jest wykonywany w aktywnych atmosferach gazowych, zawierających zwykle lotne halogenki pierwiastka dyfundującego oraz węgłowodoru, azotu, wodoru lub gazu obojętnego, np. argonu. W wyniku reakcji chemicznej zachodzącej na powierzchni metalu wydzielają się atomy ze związku. Drugi składnik warstwy pochodzi z podłoża lub z atmosfery. Zarówno obecny jak i przyszły rozwój metod chemicznego osadzania z fazy gazowej polega na modyfikacjach rozwiązań tradycyjnych w kierunku obniżenia temperatury procesu nawet poniżej 200°C. Najczęstszymi sposobami są obniżenie ciśnienia, zastosowanie wyładowania jarzeniowego lub prądów wysokiej częstotliwości, aktywacja elektryczna środowiska gazowego w metodach wspomaganych lub aktywowanych plazmą niskotemperaturową, jak również dobór odpowiednich atmosfer gazowych i stosowanie związków o niższej temperaturze reakcji chemicznych [85, 105, 107, 109-112].

Najbardziej atrakcyjne i perspektywiczne wydają się być metody nanoszenia cienkich warstw z wykorzystaniem plazmy niskotemperaturowej PACVD (ang. Plasma Assisted Chemical Vapour Deposition) i PECVD (ang. Plasma Enhanced Chemical Vapour Deposition) umożliwiające osadzanie nierównowagowych faz oraz lepszą kontrolę nad składem chemicznym i czystością pokryć w porównaniu do klasycznych technik CVD, wytwarzanie twardych warstw powierzchniowych lub warstw wykazujących specjalne własności: powierzchniowe i objęściowe (np. ochronne, antykorozyjne, trybologiczne) [105, 107, 110-115] (rys. 8). Niską temperaturę osadzania warstw w metodzie PACVD uzyskuje się dzięki wzbudzeniu przy pomocy plazmy cząstek mieszaniny gazowej do energii zgodnej z termicznym wzbudzeniem [105, 107, 110-115]. Obniżenie ciśnienia zwiększa dyfuzyjność gazów, co powoduje szybsze powstawanie warstwy dyfuzyjnej przy mniejszych ciśnieniach cząstkowych substratów i w niższej temperaturze. Ponadto znaczne obniżenie temperatury

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

Metoda PACVD wykorzystywana jest często do nakładania powłok na bazie węgla, a w szczególności diamentopodobnych powłok węglowych DLC (ang. Diamond Like Carbon). Powłoki węglowe DLC charakteryzują się strukturą najczęściej amorficzną, lecz wykazują również liczne cechy naturalnego diamentu. Diamentopodobne powłoki węglowe DLC stanowią mieszaninę amorficznego lub drobnokrystalicznego węgla o hybrydyzacji elektronów sp^3 , sp^2 sp^1 . O udziale fazy krystalicznej w powłoce DLC decyduje dobór metody i warunków jej nanoszenia [85]. Faza sp^2 zapewnia powłokom niski współczynnik tarcia i dobre przewodnictwo elektryczne, natomiast o obojętności chemicznej, wysokiej twardości i odporności na zużycie trybologiczne decyduje udział fazy sp^3 . Dlatego też cienkie diamentopodobne powłoki węglowe DLC wykazują wysoką twardość, dużą odporność korozyjną i trybologiczną, a także cechują się dużą rezystywnością. Z trybologicznego punktu widzenia interesująca jest przydatność powłok DLC na skojarzenia ślizgowe pracujące w warunkach ograniczonego smarowania oraz tarcia technicznie suchego [114-120]. W zależności od warunków osadzania warstw DLC



Rysunek 8. Procesy zachodzące w technologiach z wykorzystaniem plazmy niskotemperaturowej PACVD [85]

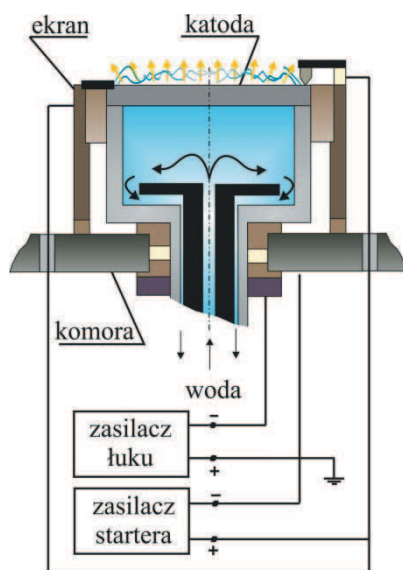
można wytworzyć powłoki o różnych własnościach elektrycznych, począwszy od przezroczystych izolatorów, a skończywszy na czarnych przewodnikach. Wymienione powyżej własności diamentopodobnych powłok węglowych DLC decydują o ich szerokich możliwościach aplikacyjnych, tj.: do pokrywania krawędzi tnących narzędzi do szybkiego kształtowania na sucho drewna oraz aluminium, w silnikach samochodów wyścigowych oraz w silnikach nowoczesnych motocykli sportowych, w medycynie, zarówno w implantach medycznych, jak i do produkcji instrumentarium medycznego, w sprzęcie komputerowym, przy wytwarzaniu mikrolamp rentgenowskich [85].

Metody fizycznego osadzania powłok z fazy gazowej PVD (ang. Physical Vapour Deposition) bazujące na zjawiskach fizycznych (kondensacja składników plazmy, odparowanie, rozpylanie katodowe w próżni, jonizacja gazów i par metali) pod obniżonym ciśnieniem $10\text{-}10^{-5}$ Pa, stanowią obecnie jedno z najczęściej stosowanych technik inżynierii powierzchni wytwarzania twardych powłok odpornych na zużycie trybologiczne i korozyjne [85]. Nanoszenie powłok metodą PVD może być wykonywane na podłożu zimnym lub podgrzanym, co jednocześnie umożliwia pokrywanie elementów, np. ze stopów magnezu bez obawy o spadek ich własności. Połączenie powłoka-podłoże ma charakter dyfuzyjno-adhezyjny, o czym świadczy stężenie pierwiastków w osnowie i w powłoce, zmieniające się w strefie przejściowej o grubości 1-2 μm i jest tym silniejsze, im bardziej czysta jest powierzchnia pokrywana [121]. Czystość powierzchni podłoża przed osadzaniem powłoki zapewnia chemiczne przygotowanie powierzchni (oczyszczenie zgrubne) oraz etap czyszczenia zjonizowanymi cząsteczkami gazu obojętnego padającymi na podłoże z dużą energią kinetyczną i wybijającymi atomy zanieczyszczeń, tzw. trawienie jonowe. Działanie takie wpływa również na zwiększenie temperatury i aktywację podłoża bezpośrednio przed osadzaniem powłoki [121-123]. Powłoka w metodach PVD powstaje ze strumienia zjonizowanej plazmy na niezbyt gorącym podłożu. Energia jonów bombardujących podłoże, powinna wynosić od kilku do kilkudziesięciu elektronowoltów. Jest to uwarunkowane zakresem energii wiązania atomów na powierzchni.

Duża różnorodność metod PVD stosowanych obecnie uzależniona jest od wielu czynników, tj. rozwiązań konstrukcyjnych stosowanych urządzeń jak i zachodzących w nich, w trakcie procesu zjawisk fizykochemicznych. Wśród wielu uwarunkowań, które wpływają na charakterystykę poszczególnych metod PVD należy wymienić: umiejscowienie strefy otrzymywania i jonizowania par osadzonego materiału; sposoby otrzymywania par osadzanych metali lub związków (odparowanie, sublimację, rozpylanie), nanoszenie par materiału

(rozpylanie (ang. sputtering – S)), naparowanie (ang. evaporation – E), napyłanie (ang. ion plating – IP); sposoby intensyfikacji osadzania warstw (metody reaktywne, związane ze stosowaniem gazów reaktywnych, metody aktywowane, z aktywowaniem jonizacji gazów i par metali przez dodatkowe zjawiska, metody mieszane reaktywno-aktywowane, w których możliwe są różne kombinacje podanych zjawisk fizycznych) [85, 107, 124]. Dodatkowo w zaawansowanych metodach PVD stosowane jest chemiczne wspomaganie kondensacji par metali poprzez wprowadzenie do komory roboczej gazów reaktywnych, które stanowią gazowe substraty dla wytwarzanych powłok [125].

Wśród wielu obecnie stosowanych technik fizycznego osadzania z fazy gazowej na szczególną uwagę zasługuje metoda katodowego odparowania łukowego CAD (ang. Cathodic Arc Deposition), zwana również CAE (ang. Cathodic Arc Evaporation). Metoda CAE jest obecnie jedną z najczęściej wykorzystywanych technik PVD do osadzania cienkich powłok w praktyce przemysłowej [126-128]. W metodzie tej pary składnika metalicznego uzyskuje się poprzez lokalne odparowanie niewielkich obszarów od kilku do kilkunastu mm², podgrzanych do temperatury kilku tysięcy stopni Celsjusza. Źródłem zjonizowanych par metali jest chłodzona wodą katoda wykonana z metalicznego składnika materiału powłoki, poddawanego intensywnej ablacji poprzez silnoprądowe, niskociśnieniowe wyładowanie łukowe, które zachodzi pomiędzy płaską lub przestrzenną katodą, a pierścieniową anodą (rys. 9).



Rysunek 9. Przykładowy schemat źródła par wykorzystywany w metodzie łukowej [105, 128]

W niektórych rozwiązaniach konstrukcyjnych anodę może stanowić również cała komora próżniowa. Plazma otrzymana w wyładowaniu łukowym jest silnie zjonizowana, a stopień jonizacji zależy od rodzaju odparowanego materiału i mieści się w granicach 30-100%. Pokrywane podłoże jest spolaryzowane ujemnie napięciem około 100-200 V co wpływa na ukierunkowanie i zwiększenie energii kinetycznej jonów [121, 123, 127, 129, 130]. Charakterystyczną cechą tej metody jest wysoka energia jonów i atomów do 150 eV oraz bardzo duży stopień jonizacji plazmy [85]. W celu osadzenia powłoki na trójwymiarowym substracie konieczne jest zastosowanie uchwytu obrotowego oraz kilku źródeł łukowych pozwalających na zminimalizowanie tak zwanego efektu cienia (nierównomierne pokrywanie wszystkich powierzchni materiału podłoża przez warstwę osadzaną). Metodę katodowego odparowania łukiem elektrycznym można stosować do szerokiego spektrum materiałów podłoża, tj.: różnych gatunków stali, materiałów kompozytowych na osnowie metalowej, ceramiki inżynierskiej, metali nieżelaznych, stopów lekkich, w tym również omawianych w tej publikacji odlewniczych stopów Mg-Al-Zn.

Powłoki otrzymywane w procesie PVD można podzielić na dwie podstawowe grupy [85, 121]:

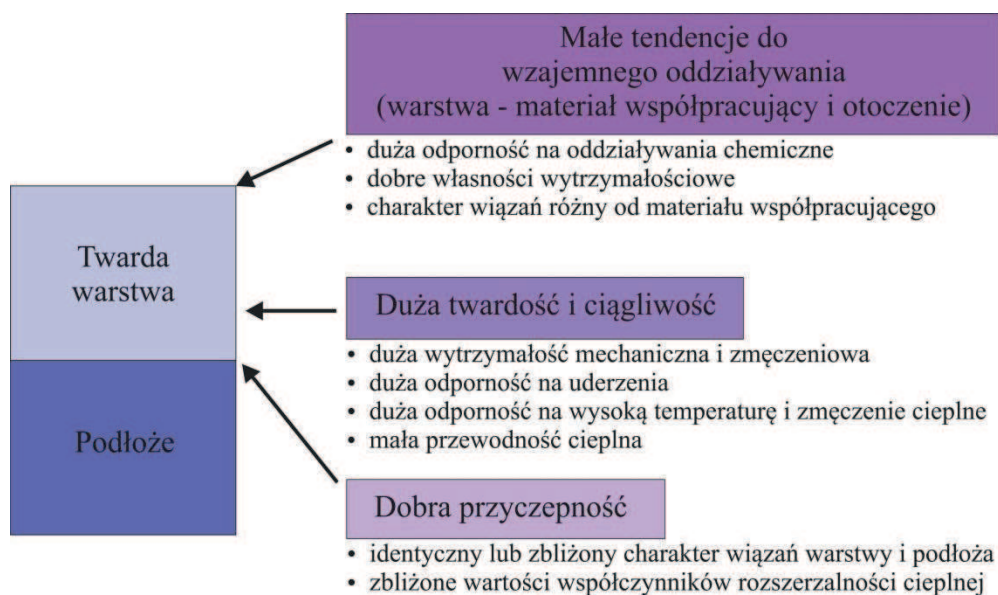
- proste, zwane powłokami jednowarstwowymi lub monowarstwowymi, składające się z jednego materiału (metal, np. Al, Cr, Cu, lub fazy, np. TiN, TiC),
- złożone, składające się z więcej niż jednego materiału, przy czym materiały te zajmują różne pozycje w tworzonej powłoce.

O ile w przypadku powłok jednowarstwowych trudno mówić o skomplikowanym schemacie konfiguracji pod względem składu chemicznego i ilościowego, o tyle w przypadku powłok złożonych możliwości jest wiele. W szczególności do powłok złożonych należy zaliczyć powłoki wieloskładnikowe, wielowarstwowe, wielofazowe, gradientowe, kompozytowe i metastabilne.

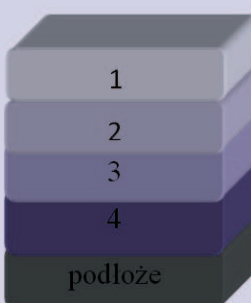
Na własności mechaniczne oraz eksploatacyjne powłok można wpływać przez odpowiedni dobór składu chemicznego warstwy wierzchniej oraz przez optymalizację warunków jej nanoszenia. Problematyka badawcza dotycząca wytwarzania powłok stanowi jeden z ważniejszych kierunków rozwoju inżynierii powierzchni, gwarantujących otrzymanie powłoki o wysokich własnościach mechanicznych i użytkowych. Nadanie nowych cech eksploatacyjnych powszechnie stosowanemu materiałom bardzo często uzyskuje się poprzez nanoszenie powłok prostych jednowarstwowych, jednoskładnikowych metodami PVD. Dokonując wyboru materiału na powłoki napotyka się na barierę wynikającą z faktu, że wielu własności oczekiwanych od idealnej powłoki nie można jednocześnie uzyskać. Przykładowo, wzrost twardości

i wytrzymałości powoduje spadek ciągliwości i przyczepności powłoki do podłoża. Jednocześnie dochodzą jeszcze zróżnicowane wymagania dotyczące wybranych obszarów powłoki, często kolidujących ze sobą w zależności od zastosowania. W celu uzyskania powłoki o optymalnych własnościach należy odpowiednio kształtować własności powłok w jej trzech strefach: powierzchni, warstwie środkowej i warstwie przejściowej pomiędzy podłożem a powłoką (rys. 10). Dlatego też dobór materiału powłoki odpowiednio skorelowanej z podłożem często następuje wielu problemów wdrożeniowych.

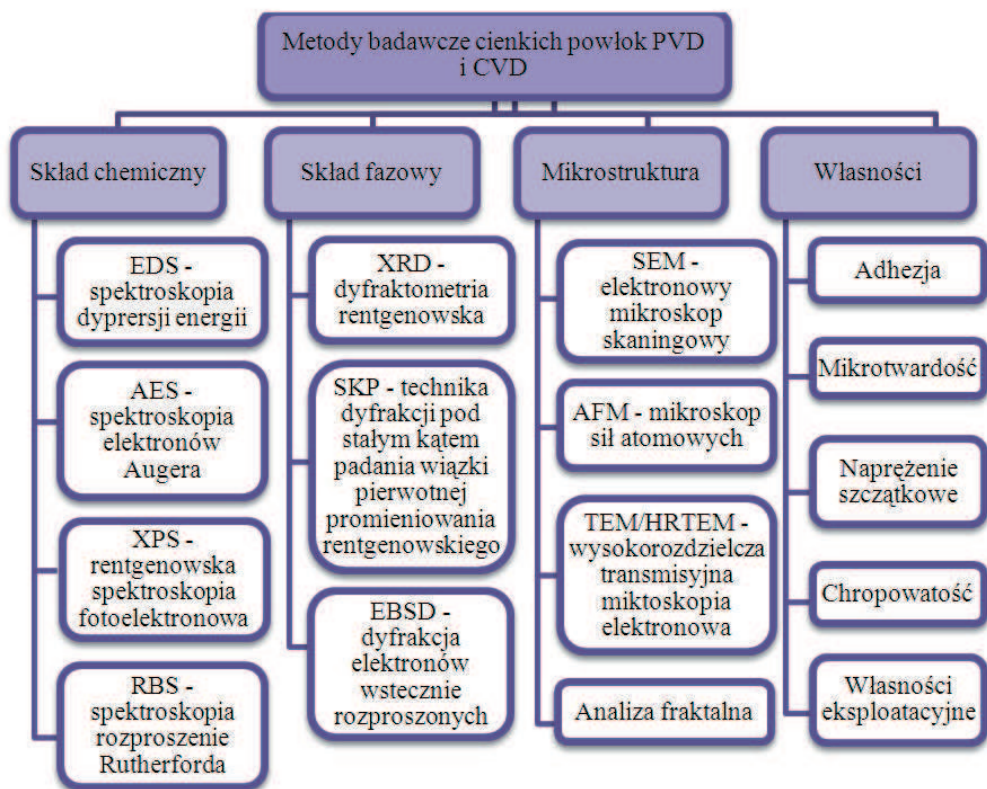
Ponadto wzrastające oczekiwania rynkowe dotyczące podwyższenia trwałości trybologicznej elementów pokrytych powłokami PVD generują dodatkowe wymagania dotyczące odporności na ścieranie nanoszonych powłok i ich kontaktu z twardymi materiałami (rys. 11). Bezpośrednio narażona na kontakt z innymi materiałami zewnętrzna powierzchnia styku powłoki powinna charakteryzować się małą reaktywnością. Od środkowej części powłoki wymagana jest zarówno duża twardość jak i dobra ciągliwość umożliwiającą redukcję naprężeń własnych. Ostatni obszar, tzn. strefa kontaktu powłoki z materiałem podłoża powinna zapewniać przede wszystkim dobrą przyczepność, którą można uzyskać np. przez minimalizację naprężeń oraz identyczny charakter wiązań powłoki i podłoża.



Rysunek 10. Wymagania dotyczące własności powłok na ich przekroju [131]

	Warstwa	Wymagania	Mechanizm zużycia
	1	Niska przyczepność	Adhezyjny
	2	Odpowiednia twardość	Ścierny
	3	Wysoka twardość Wysoka wytrzymałość mechaniczna i zmęczeniowa	Zmęczenie powierzchniowe
	4	Charakter wiązań podobny do podłoża	Ścierny

Rysunek 11. Wymagania oraz mechanizmy zużycia powłok w zastosowaniach trybologicznych [121, 131]



Rysunek 12. Metody badawcze cienkich powłok PVD i CVD

Należy jednak pamiętać, że najlepszym sposobem na pokonanie występujących trudności technologicznych i aplikacyjnych jest ciągły rozwój w zakresie badań i wdrożeń. Na wiodących corocznych światowych kongresach poświęconych tematyce powłok PVD i CVD można zauważyć rosnący trend badawczy dotyczący warstw powierzchniowych o strukturze gradientowej zastępujących powłoki starszej generacji, np. proste – monowarstwowe oraz wielowarstwowe. Wieloskładnikowe i hybrydowe-gradientowe powłoki nanoszone metodą fizycznego i chemicznego osadzania z fazy gazowej stanowią obecnie jedną z bardziej interesujących oraz intensywnie poszukiwanych technologii ochrony i modyfikacji powierzchni produktów. Wynika to głównie z faktu, że posiadają one lepsze własności w porównaniu do większości powłok konwencjonalnych oraz powłok starszej generacji. Powłoki o strukturze gradientowej są zdolne do zachowania niskiego współczynnika tarcia (powłoki samosmarujące) w wielu środowiskach pracy, przy zachowaniu dużej twardości i zwiększonej odporności korozyjnej oraz trybologicznej.

Wytworzenie na stopach metali lekkich powłoki multifunkcjonalnej o dobrej przyczepności do podłoża poprzez zastosowanie gradientowej warstwy przejściowej pomiędzy materiałem podłoża a warstwą właściwą zwiększającą przyczepność i ograniczającą naprężenia zakłada wykorzystanie synergizmu własności materiałowych poszczególnych stref, dlatego istotne jest określenie krytycznych wartości własności eksploatacyjnych powłok w zależności od środowiska i warunków pracy układu aerologicznego.

W celu poznania struktury i własności powłok nanoszonych w procesie fizycznego i chemicznego osadzania z fazy gazowej stosowane są szczególnie wysublimowane metody badawcze, które oprócz tego że zapewniają precyzyjne określenie i scharakteryzowanie interesujących szczegółów budowy krystalicznej powłok, to dodatkowo umożliwiają dalszą poprawę procesu nakładania warstw oraz poznania przyczyn ich niszczenia lub uszkodzeń, ze względu na silną korelację zachodzącą pomiędzy strukturą powłoki a jej własnościami. Szczególnie ważnym wydaje się być poznanie topografii powierzchni powłok, ich morfologii, określenie wielkości i kształtu ziarna, defektów struktury, tekstury, orientacji krystalograficznej oraz analiza jakościowa i ilościowa faz wykonane przy użyciu metod badawczych, wśród których najważniejsze są badania metodami rentgenografii dyfrakcyjnej (XRD), badania w transmisyjnym (TEM) oraz skaningowym (SEM) mikroskopie elektronowym, analiza powierzchni wykonana przy użyciu mikroskopu sił atomowych (AFM) i skaningowego mikroskopu tunelowego (STM). Nierozerwalnie wiąże się z powyższym analiza składu

chemicznego pozwalająca na identyfikację pierwiastków oraz określenie ich stężenia zarówno na powierzchni jak i w głąb materiału, wykorzystując np. metodę spektrometrii elektronów Auger'a, badania rentgenowskim spektroskopem fotoelektronowym (XPS) lub spektroskopem optycznym wyładowania jarzeniowego (GDOS) (rys. 12).