

4. Materiał i metodyka badań

4.1. Materiał do badań i technologie jego obróbki

Wpływ obróbki cieplnej i powierzchniowej na strukturę i własności analizowano w badaniach odlewniczych stopów magnezu MCMgAl12Zn1, MCMgAl9Zn1, MCMgAl6Zn1, MCMgAl3Zn1 o składzie chemicznym podanym w tablicy 5.

Tablica 5. Skład chemiczny analizowanych stopów

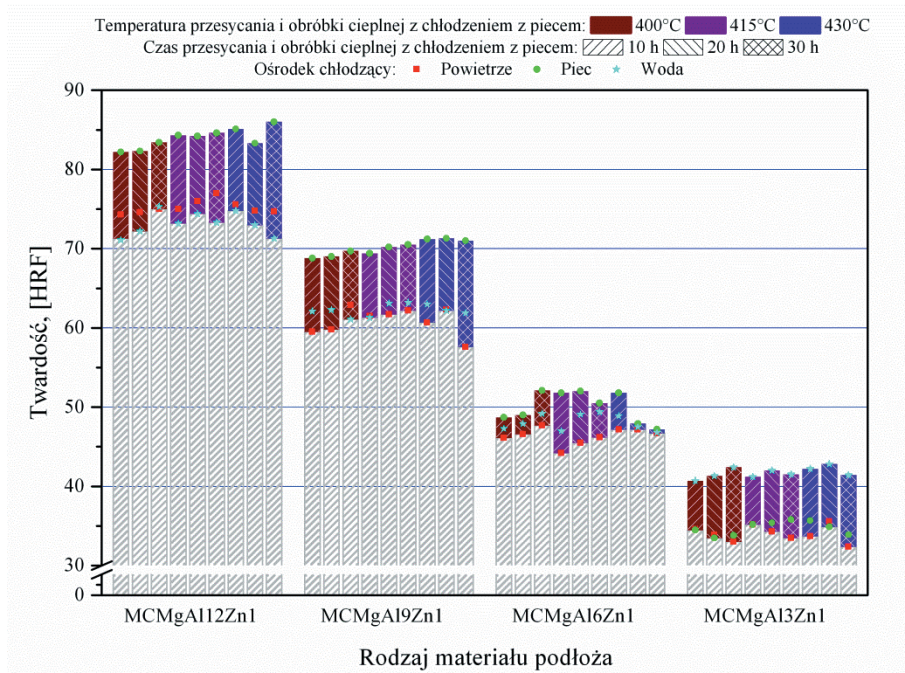
Nazwa stopu	Stężenie masowe pierwiastków stopowych w badanych stopach, %						
	Al	Zn	Mn	Si	Fe	Mg	Reszta
MCMgAl12Zn1 (wg. ISO-AZ121)	12,1	0,62	0,17	0,047	0,013	86,96	0,09
MCMgAl9Zn1 (wg. ISO-AZ91)	9,09	0,77	0,21	0,037	0,011	89,79	0,092
MCMgAl6Zn1 (wg. ISO-AZ61)	5,92	0,49	0,15	0,037	0,007	93,33	0,066
MCMgAl3Zn1 (wg. ISO-AZ31)	2,96	0,23	0,09	0,029	0,006	96,65	0,035

W celu określenia wpływu szybkości chłodzenia i składu chemicznego (stężenia aluminium) na strukturę badanych stopów magnezu wykonano analizę termiczną z wykorzystaniem urządzenia UMSA-Universal Metallurgical Simulator and Analyzer [26, 34-37, 41, 43, 44].

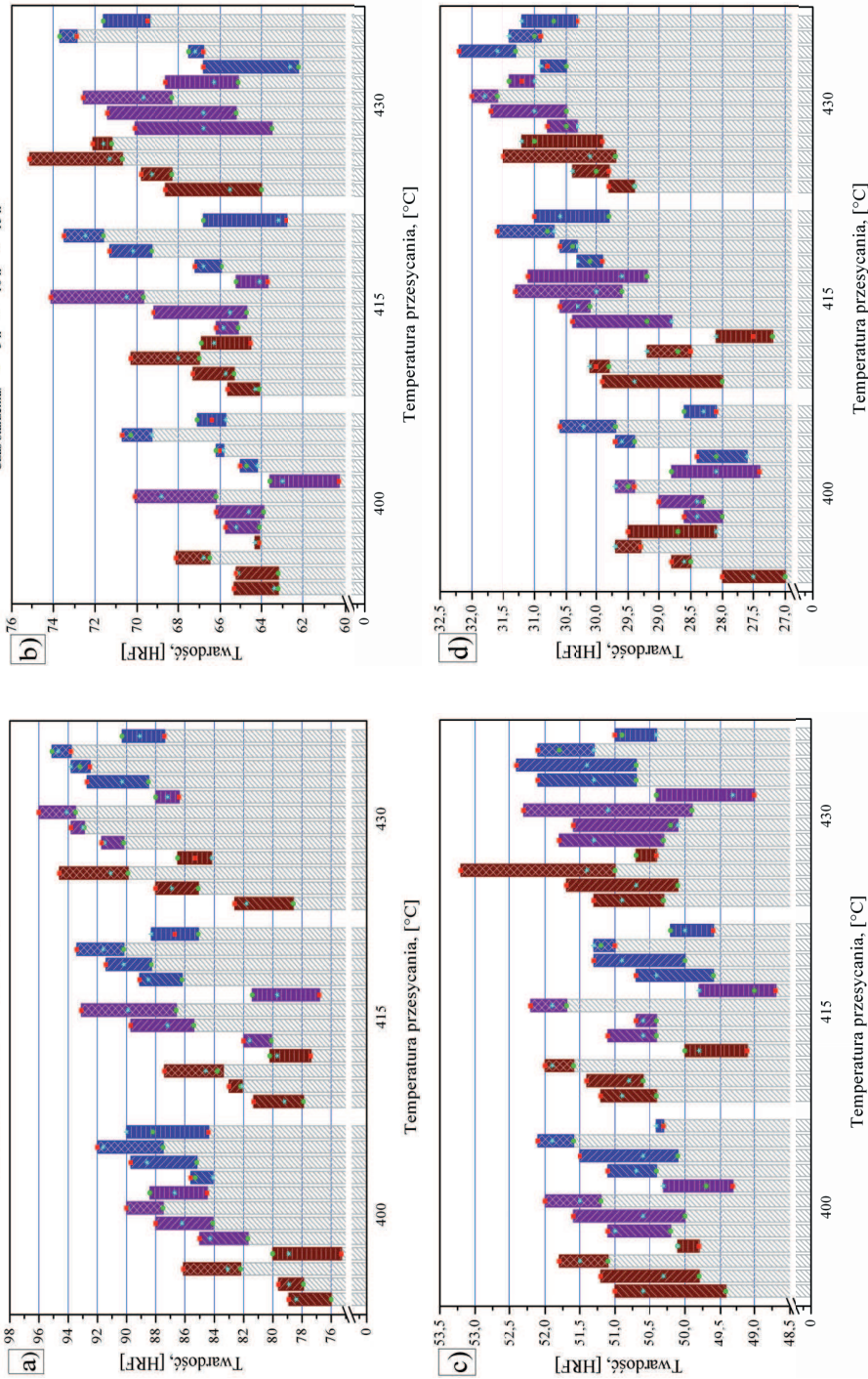
Wykonanie analizy termicznej polegało na ponownym roztopieniu, wygrzaniu i chłodzeniu próbki z odpowiednią założoną szybkością chłodzenia (0,6; 1,2; 2,4°C/s). Próbki o zadanym kształcie nagrzano indukcyjnie do temperatury 700±1°C przy użyciu cewki indukcyjnej zasilanej z generatora indukcyjnego urządzenia o mocy 5 kW. Przetapianie i chłodzenie wykonano w szczelnie zamkniętej komorze, do której dostarczano gaz ochronny zapewniający jednocześnie chłodzenie badanego stopu z szybkościami 1,2 i 2,4°C/s. Przy szybkości chłodzenia równej 0,6°C/s próbkę chłodzono bez wymuszonego obiegu gazu, przy szybkości chłodzenia równej 1,2°C/s przez układ chłodzenia przepływał argon o szybkości przepływu 30 l/min, natomiast przy szybkości chłodzenia 2,4°C/s przepływ argonu był na poziomie 125 l/min. Dla ustalenia zależności między temperaturą i czasem przemian fazowych, temperaturą likwidus i solidus oraz temperaturą zarodkowania fazy α , wykonano trzy pełne przetapiania i krzepnięcia próbki. Pomiar zmian temperatury próbki $T=f(t)$ oraz szybkości chłodzenia $dT/dt=f(t)$ stopu rejestrowano w odstępach czasu $dt=0,2$ s. Po rejestracji krzywej stygnięcia $T=f(t)$ oraz zapisie informacji o mocy generatora i przepływie gazu

ochronnego, dane poddano dalszej obróbce tj. różniczkowaniu i wygładzeniu w celu wyznaczenia krzywej różniczkowej.

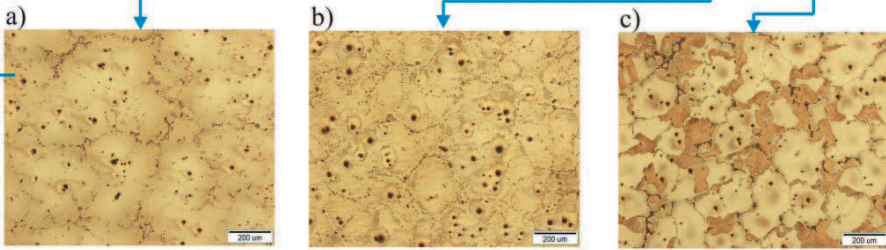
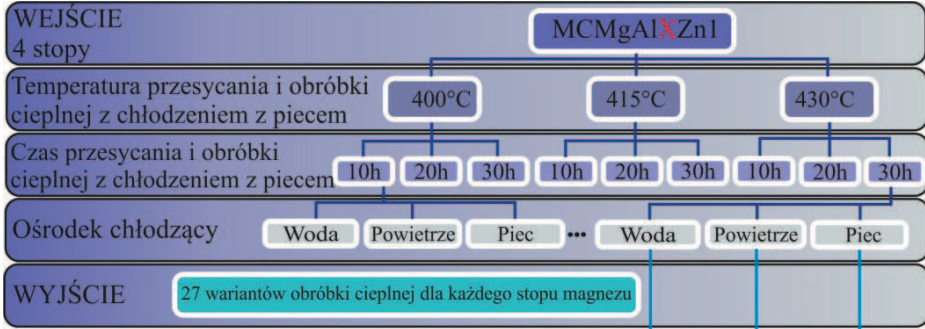
Optymalizację warunków obróbki cieplnej tj. temperatury i czasu wygrzewania w trakcie przesycania i starzenia oraz szybkości chłodzenia po przesycaniu, a także analizę wpływu ośrodka chłodzącego i warunków obróbki cieplnej na strukturę obrabianych stopów, wykonano w oparciu o wyniki prób twardości obejmujące w sumie kilkadziesiąt możliwych kombinacji prób oraz na podstawie obserwacji metalograficznych wykonanych po każdym cyklu przesycania i starzenia (rys. 15-17). Przesycanie z chłodzeniem w wodzie lub powietrzu oraz obróbkę cieplną z chłodzeniem z piecem wykonano w różnej temperaturze 400, 415 i 430°C przez 10, 20 i 30 godzin. Analiza metalograficzna potwierdziła słuszność zastosowania starzenia jedynie po uprzednim wykonaniu przesycania w wodzie. Starzenie przeprowadzono w zakresie temperatury od 150 do 210°C co 20°C i w czasie 5, 10 i 15 godzin. Dla każdej próbki wykonano odpowiednio pięć prób i obliczono średnią arytmetyczną, otrzymując w rezultacie 27 przypadków średniej twardości dla każdego ze stopów po przesycaniu oraz 108 przypadków



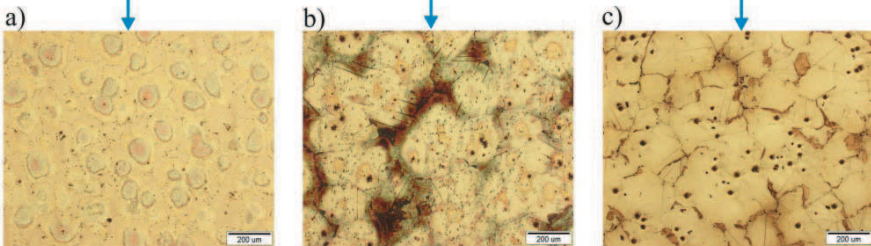
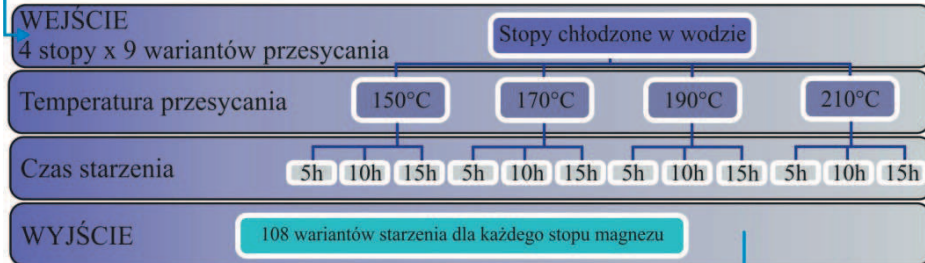
Rysunek 15. Wyniki pomiarów twardości próbek z odlewniczych stopów magnezu Mg-Al-Zn po przesycaniu i po obróbce cieplnej z chłodzeniem z piecem



Rysunek 16. Wyniki pomiarów twardości próbek z odlewanych stopów magnezu: a) MCMgAl12Zn1, b) MCMgAl9Zn1, c) MCMgAl6Zn1, d) MCMgAl13Zn1 po starzeniu z uprzednim przycięciem z chłodzeniem w wodzie



Reprezentatywne struktury odlewniczego stopu magnezu MCMgAl₉Zn1 w stanie przesykanym po ochłodzeniu: a) w wodzie, b) na powietrzu, c) w stanie obrobionym cieplnie z chłodzeniem z piecem w temperaturze 430 °C przez 10 godzin



Reprezentatywne struktury w stanie po starzeniu uzyskane w temperaturze 190 °C przez 15 godzin dla stopów magnezu: a) MCMgAl₃Zn1, b) MCMgAl₆Zn1, c) MCMgAl₉Zn1

Rysunek 17. Schemat badań obróbki cieplnej odlewniczych stopów magnezu Mg-Al-Zn

po starzeniu. Powstała macierz obejmowała łącznie 540 przypadków wartości średnich uzyskanych z prób twardości dla stanu po przesycaaniu, oraz po obróbce cieplnej z wygrzewaniem i chłodzeniem z piecem oraz starzeniu (rys. 17).

Analizę wpływu obróbki powierzchniowej przy zastosowaniu lasera diodowego dużej mocy (HPDL) wykonano na odlewniczych stopach magnezu Mg-Al-Zn (tablica 5), w powierzchni których wtapiano węgliki tytanu, wolframu, wanadu, krzemu i tlenku aluminium (tablica 6) [3, 4, 22-34, 37, 43, 44].

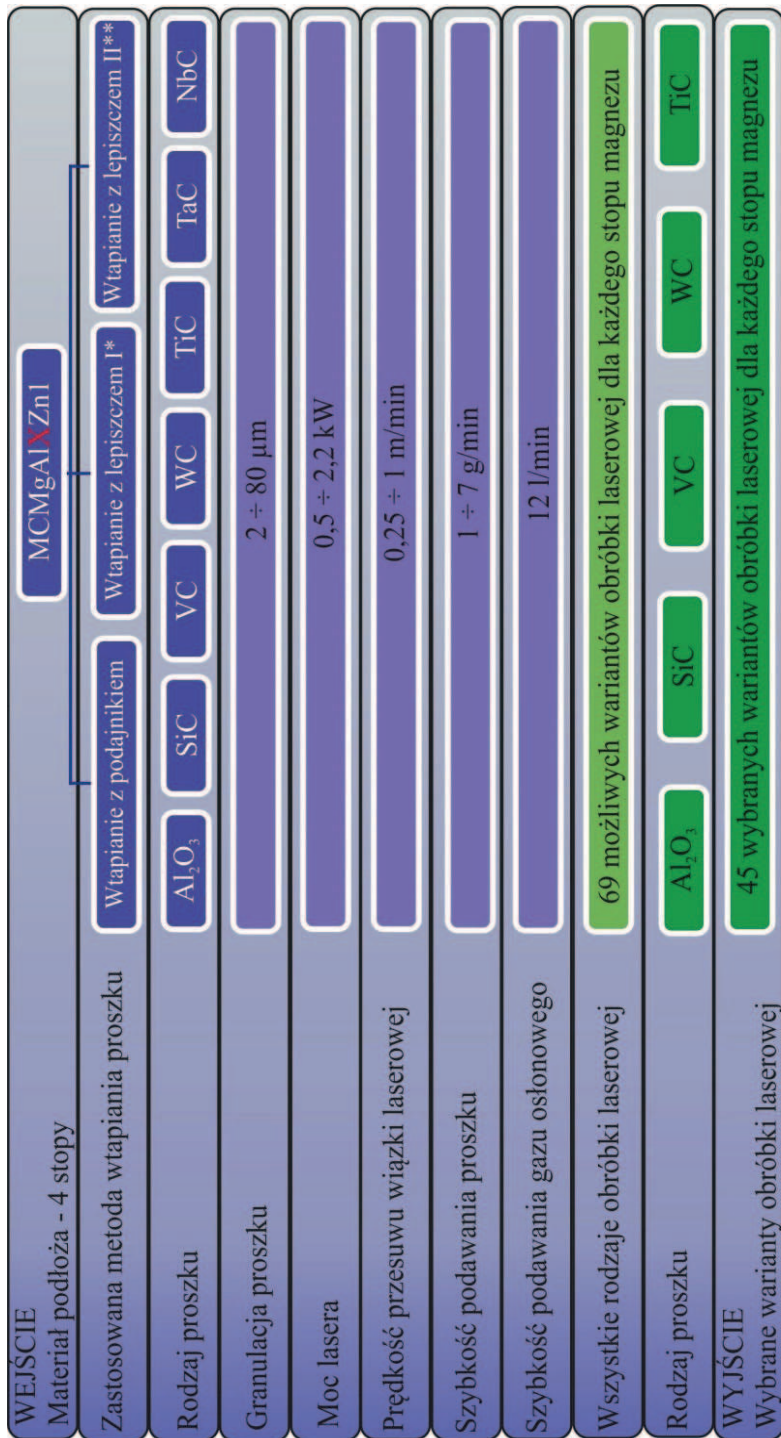
Tablica 6. Własności proszków ceramicznych użytych do wtapiania laserowego

Własność		WC	TiC	VC	SiC	Al ₂ O ₃
Gęstość, kg/m ³		15,69	4,25	5,36	3,44	3,97
Twardość, HV		3400	1550	2850	1600	2300
Temperatura topnienia, °C		2870	3140	2830	1900	2047
Wielkość ziarna, μm	min.	0,7-0,9	< 1,0		<10	1-5
	max.	>5	>6,4	>1,8	<75	80

Wstępny zakres badań obejmował w sumie 69 możliwych wariantów obróbki laserowej dla każdego analizowanego stopu magnezu (rys. 18). W początkowej fazie pracy użyto 7 różnych proszków, trzy moce lasera oraz trzy szybkości przesuwu wiązki. Ponadto wtapianie laserowe zostało przeprowadzone dwoma technikami:

1. proces dwuetapowy wprowadzania cząstek do obszaru ciekłego jeziora: proszek, który zmieszano z lepiszczem w postaci:
 - a) szkła sodowego w proporcji 30% lepiszcza i 70 % proszku,
 - b) alkoholu poliwinylowego o konsystencji syropowatego roztworu, który został ułożony na obrabianej powierzchni, a następnie przetopiony wiązką laserową,
2. proces jednoetapowy: materiał dodatkowy w postaci proszku był podawany w strumieniu gazu osłonowego do obszaru jeziora przetopienia utworzonego na obrabianej powierzchni, w obszarze płamki ogniska wiązki laserowej, gdzie ulegał wtopieniu.

Obserwacje metalograficzne oraz zewnętrzne oględziny próbek po przetapianiu próbek techniką nanoszenia proszku na powierzchnię przetapianego materiału w postaci pasty lub luźno nałożonych cząsteczek, które następnie się przetapia wyeliminowały dwuetapowy proces wprowadzania twardych cząstek do obszaru ciekłego jeziora, ze względu na liczne nieciągłości



* Wtapienie z lepiszczem I-wtapiany proszek zmieszano z lepiszczem w postaci szkła sodowego w proporcji 30% lepiszcza i 70 % proszku.

** Wtapienie z lepiszczem II-wtapiany proszek zmieszano z lepiszczem w postaci alkoholu poliwinylowego o konsystencji syropowatego roztworu.

Rysunek. 18. Schemat badań laserowego wtapienia w warstwę wierzchnią odlewniczych stopów magnezu Mg-Al-Zn twardej części ceramicznych

widoczne na powierzchni łoża przetopienia oraz brak cząsteczek wzmocnienia w obszarze przetopienia. Dużym minusem tych technik jest przedwczesna sublimacja i rozpad dużej części materiału dodatkowego wskutek napromieniowania go wiązką laserową o dużej energii, jeszcze przed etapem wprowadzenia go do ciekłego jeziora. Poza tym zbyt duży udział proszku, będącego równocześnie absorbentem promieniowania laserowego, a co za tym idzie nośnikiem ciepła, dostarczona do obszaru przetopienia lub zbyt intensywne wdmuchiwanie go w powierzchnię obrabianych stopów Mg-Al-Zn, powoduje nadmierną, niepożądaną reakcję materiału dodatkowego, której towarzyszy zazwyczaj intensywny płomień reakcji rozpadu. W następstwie tego typu oddziaływań na drodze proszek-wiązka laserowa-materiał podłoża powstają na powierzchni obrabianego stopu liczne dziury i wypłytki materiału na zewnątrz przetapianej ścieżki, duże zawirowania materiału przetapianego oraz mogą się tworzyć niepożądane, nieforemne, wysokie spieki będące kompozycją materiału rodzimego i przetapianych proszków.

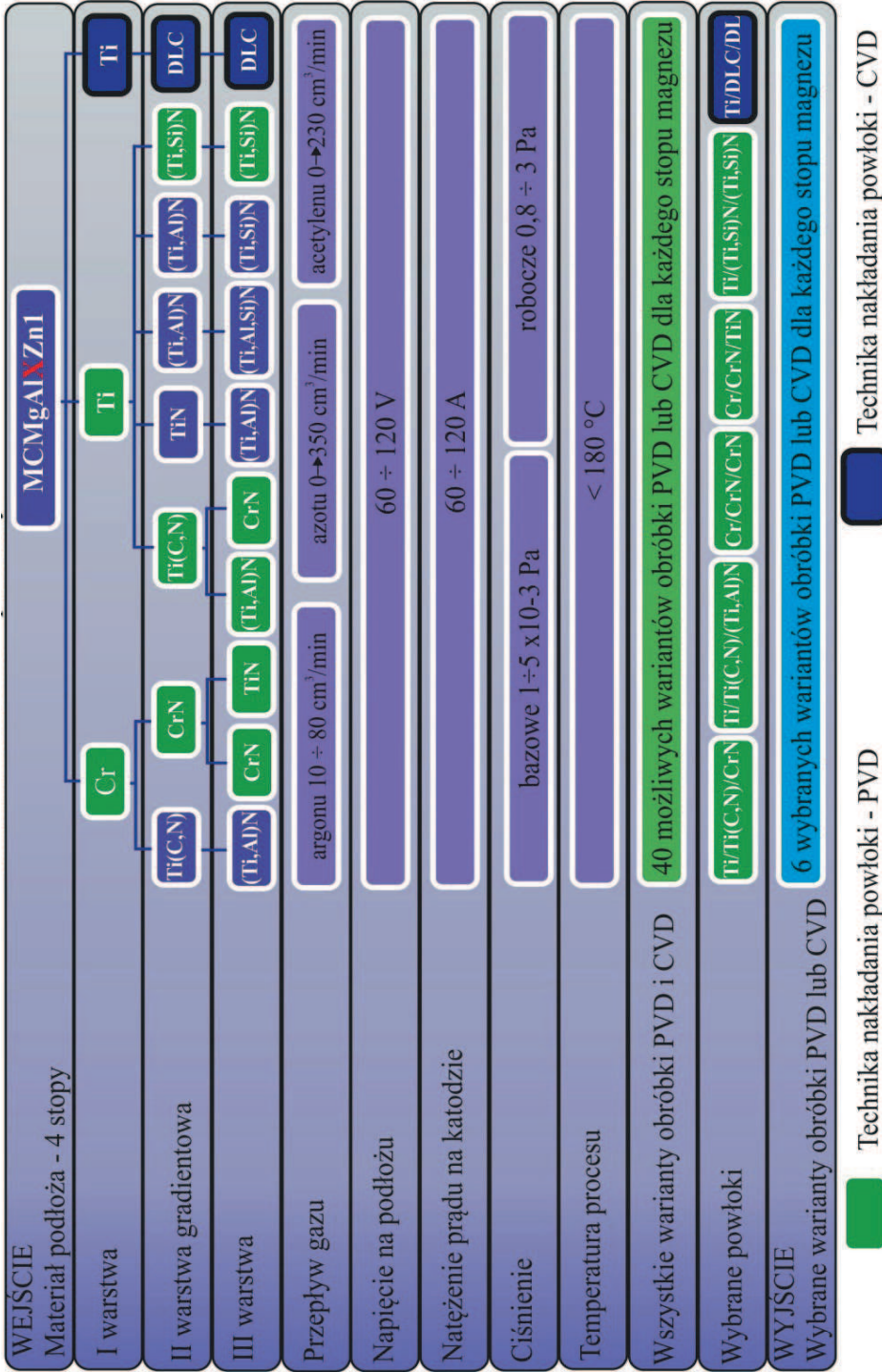
Dalszą obróbkę laserową odlewniczych stopów magnezu (wtapianie) wykonano techniką podawania proszku z szybkością ok. 1,5-7 g/min w sposób ciągły do obszaru jeziora przetopionego metalu poprzez dozowanie granulatu przy użyciu podajnika fluidyzacyjnego lub grawitacyjnego. Podajnik proszku połączony był z butlą gazu transportującego oraz dyszą podawania proszku. Wtapianie wykonano w osłonie argonu, w celu ochrony podłoża przed utlenianiem. Po wstępnych próbach do badań przyjęto moc lasera w zakresie 1,2-2,0 kW oraz szybkość wtapienia 0,50; 0,75; 1,00 m/min. Dla wybranych przetopień, do celów porównawczych, zastosowano szybkość wtapienia proszków 0,25 m/min.

Wzrost szybkości wtapienia powoduje skrócenie czasu oddziaływania wiązki laserowej na materiał, a tym samym skutkuje ograniczeniem zaabsorbowanej energii przez podłoże i w efekcie prowadzi do ograniczenia zasięgu zmian strukturalnych. Zastosowanie zbyt wysokiej mocy lasera lub za niskiej szybkości skanowania powoduje parowanie powierzchni i powstawanie kraterów, natomiast zastosowanie zbyt małej mocy lub zbyt dużej szybkości wtapienia może być przyczyną nieodpowiedniego przetopienia charakteryzującego się niejednorodnym rozmieszczeniem cząstek wtapianych w osnowę odlewniczych stopów magnezu Mg-Al-Zn. Właściwy dobór warunków wtapienia umożliwia osiągnięcie na powierzchni przetapianego materiału, jednolitego kompozytu złożonego z osnowy (stop Mg-Al-Zn) i wtopionych twardych cząstek ceramicznych. Przy określaniu warunków procesu należy wziąć pod uwagę kilka istotnych czynników, z których najważniejsze to: różnica gęstości i napięcia powierzchniowego pomiędzy cząstkami zastosowanych węglików lub tlenku (TiC, WC, VC, SiC, Al₂O₃) i osnową

stopu, różnice absorpcji energii wiązki pomiędzy użytymi proszkami i odlewniczymi stopami magnezu oraz zróżnicowana przewodność cieplna użytych proszków, która znacząco wpływa na wartość ciepła dostarczonego z zewnątrz (od wiązki laserowej) do materiału podłoża, umożliwiając tym samym uzyskanie lepszego przetopienia o równomiernie rozmieszczonych fazach cząstek dyspersyjnych.

Zastosowana technika wtapiania jest jedną z najbardziej efektywnych i powtarzalnych technik, wykorzystywanych w celu uzyskania warstw kompozytowych na powierzchni przetapianych metali. Wtapianie proszków węglików i tlenku aluminium w powierzchnię odlewniczych stopów magnezu odbyło się przy zastosowaniu lasera diodowego dużej mocy HPDL Rofin DL 020. W skład wyposażenia zastosowanego lasera wchodziły m.in.: stół roboczy obrotowy i poruszający się w płaszczyźnie XY, dysza z podajnikiem proszku do wzbogacania lub napawania, dysza gazu ochronnego, głowica laserowa, układ zasilania i chłodzenia, oraz system komputerowy sterujący pracą lasera i położeniem stołka roboczego. Na jednej powierzchni próbek prostopadłościennych wykonywano jedną lub dwie ścieżki przetopienia, przy różnej mocy lasera i szybkości wtapiania, przeznaczone do badań metalograficznych i mechanicznych.

W celu ustalenia zależności między strukturą i własnościami nanoszonych powłok hybrydowych, czyli systemu miękkie podłoże – gradientowa warstwa przejściowa, o płynnej zmianie jednego lub kilku jej składników od podłoża do zewnętrznej jej powierzchni – oraz powłoka zewnętrzna, wykonano niezależnie pokrycia w procesie katodowego odparowania łukiem elektrycznym CAE PVD (ang. Cathodic Arc Evaporation) oraz w procesie chemicznego osadzania z fazy gazowej ze wspomaganie plazmowym PA CVD (ang. Plasma Assisted CVD) na podłożu z odlewniczych stopów magnezu Mg-Al-Zn (tablica 5). Wstępny zakres badań obejmował w sumie 10 możliwych systemów warstw o następującej kombinacji: Ti/Ti(C,N)/CrN, Ti/Ti(C,N)/(Ti,Al)N, Ti/(Ti,Al)N/(Ti,Al,Si)N, Ti/(Ti,Al)N/(Ti,Si)N, Ti/TiN/(Ti,Al)N, Ti/(Ti,Si)N/(Ti,Si)N, Cr/Ti(C,N)/(Ti,Al)N, Cr/CrN/CrN, Cr/CrN/TiN, Ti/DLC/DLC o różnych zakresach warunków technologicznych, w tym w szczególności natężenia prądu na katodzie (60-120 A) oraz napięcia na podłożu (V) (rys. 19). Zarówno obserwacje metalograficzne jak i zewnętrzne oględziny próbki umożliwiły ostateczną selekcję najlepszych wariantów uzyskanych powłok, 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 [46-54]. Proces PACVD, w którym można uzyskać względnie niską temperaturę obróbki powierzchni wykorzystano do wytworzenia powłok



Krysunek 19. Schemat badań konstituowania powłok PVD i CVD na powierzchni stopów magnezu Mg-Al-Zn

Tablica 7. Warunki osadzania badanych warstw

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

* podczas nanoszenia warstwy metalicznej,

** podczas nanoszenia warstwy gradientowej,

*** podczas nanoszenia warstwy ceramicznej.

węglowych typu DLC przy zadanym ciśnieniu i w atmosferze acetyleny C_2H_2 . Gradient w otrzymanej powłoce stanowiło zmienne stężenie krzemu (Me) w środkowej warstwie, dostarczonego do komory pieca z fazy gazowej-Ti/a-C:H-Me/a-C:H. Drugą metodę realizowano przy wykorzystaniu urządzenia DREVA ARC400 firmy Vakuumtechnik metodą katodowego odparowania łukiem elektrycznym. Urządzenie wyposażone jest w trzy niezależne źródła par metali.

Przed nanoszeniem powłok podłoża czyszczono chemicznie z wykorzystaniem procesu mycia i płukania w myjkach ultradźwiękowych i płuczkach kaskadowych oraz suszono w strumieniu gorącego powietrza. Ponadto czyszczono je jonowo z wykorzystaniem jonów Ar przy napięciu polaryzacji podłoża 800/200 V w czasie 20 min. Do nanoszenia powłok metodą PVD użyto tarcz o średnicy 65 mm, chłodzonych wodą, zawierających czyste metale (Cr, Ti) oraz stopy TiAl i TiSi. Powłoki nanoszono w atmosferze gazu obojętnego Ar oraz gazów reaktywnych N_2 w celu uzyskania azotków oraz mieszaniny N_2 i C_2H_2 w celu uzyskania warstw węglikoazotków. Cząstki wybite z powierzchni tarczy wchodziły w reakcję z cząstkami gazu reaktywnego tworząc fazy o określonych proporcjach stężenia pierwiastków.

Otrzymanie właściwych proporcji stężenia poszczególnych pierwiastków w fazie w znaczącym stopniu umożliwia sterowanie własnościami nanoszonych powłok. Gradientową zmianę stężenia składu chemicznego na przekroju poprzecznym powłok uzyskano poprzez zmianę proporcji dozowania gazów reaktywnych lub zmianę natężenia prądu odparowania tarcz na źródłach łukowych. Zadane warunki procesu nanoszenia powłok zestawiono w tabelicy 7. W trakcie procesu PVD nakładania warstw substraty przemieszczały się względem źródeł par, wykonując ruchy obrotowe w celu uzyskania równomiernej grubości pokryć oraz przeciwdziałając tym samym powstawaniu zjawiska tzw. cienia na powlekanym powierzchniach.

4.2. Metody badawcze i modelowania własności

Badania metalograficzne wykonano na próbkach odlewniczych stopów magnezu po obróbce cieplnej i powierzchniowej inkludowanych w żywicach termoutwardzalnych. Obserwacje strukturalne badanych materiałów odlewniczych wykonano na mikroskopie świetlnym LEICA MEF4A oraz w mikroskopie elektronowym skaningowym SUPRA 35 firmy Zeiss i DSM-940 firmy Opton z wykorzystaniem detekcji elektronów wtórnych.

Mikroanalizę rentgenowską jakościową i ilościową oraz analizę rozkładu powierzchniowego pierwiastków stopowych w próbkach badanych odlewniczych stopów magnezu poddanych zwykłej obróbce cieplnej oraz obróbce powierzchniowej wykonano na zglądach poprzecznych na mikroskopie skaningowym SUPRA 35 firmy Zeiss i DSM-940 firmy Opton ze spektrometrem rozproszonego promieniowania rentgenowskiego EDS LINK ISIS firmy Oxford oraz Trident XM4 firmy EDAX przy napięciu przyspieszającym 15 kV i 20kV oraz na mikroanalizatorze rentgenowskim JEOL JCXA 733. Mikroanalizę rentgenowską ilościową wykonano także na mikroskopie elektronowym prześwietleniowym JEM 3010UHR firmy JEOL, przy napięciu przyspieszającym 300kV wyposażonym w spektrometr rozproszonego promieniowania rentgenowskiego EDS LINK ISIS firmy Oxford.

Analizę promieniowania rozproszenia Ramana powłok węglowych typu Ti/DLC/DLC nanoszonych metodą PA CVD wykonano przy użyciu zintegrowanego spektrometru ramanowskiego inVia Reflex firmy Renishaw, wyposażonego w mikroskop optyczny z możliwością badań materiałów z wykorzystaniem techniki badań konfokalnych oraz laser argonowy o mocy 50 mW wykorzystywany do wzbudzenia promieniowania.

Rentgenowską analizę fazową jakościową badanych materiałów wykonano przy użyciu dyfraktometru XPert firmy Philips, przy zapisie krokowym co $0,05^\circ$ i czasie zliczania 5-10 s, stosując przefiltrowane promieniowanie rentgenowskie $K\alpha_1$, o długości fali $\lambda=1,54056$ nm pochodzące z lampy o anodzie miedzianej, a także $K\alpha_1$, o długości fali $\lambda=1,79021$ nm pochodzące z lampy o anodzie kobaltowej zasilanej napięciem 40 kV przy natężeniu prądu żarzenia 30 mA. Pomiarów wykonano w zakresie kątowym 2θ od 20 do 140° . W przypadku badań rentgenowskich cienkich powłok nanoszonych techniką PVD i CVD z uwagi na nakładanie się refleksów materiału podłoża i powłoki oraz ich intensywność, utrudniającą analizę otrzymanych wyników, w celu uzyskania dokładniejszych informacji z warstwy wierzchniej analizowanych materiałów w dalszych badaniach zastosowano technikę dyfrakcji pod stałym kątem padania pierwotnej wiązki rentgenowskiej z wykorzystaniem kolimatora wiązki równoległej przed detektorem proporcjonalnym. Dyfraktogramy powłok otrzymano przy różnych kątach padania wiązki pierwotnej.

Badania twardości wykonano na twardościomierzu firmy Zwick ZHR 4150TK, zgodnie z normą PN-EN ISO 6508-1:2007 (U) w trybie „obciążenie – odciążenie” wykorzystując metodę Rockwella według skali HRF. Wartości mikrotwardości modyfikowanej laserowo warstwy powierzchniowej na próbkach poprzecznych zmierzono na twardościomierzu Vickersa

z automatycznym torem pomiarowym FUTURE-TECH FM-700ARS o zadany obciążeniu 50 i 100 g wzdłuż osi lica ściegu. Szybkość obciążania i odciążania wynosi 6,62 mN/s, a czas wytrzymania obciążenia 15 s. Badania mikrotwardości wytworzonych powłok PVD i CVD wykonano przy wykorzystaniu metody Vickersa na ultramikrotwardościomierzu DUH 202 firmy Shimadzu. Zastosowane obciążenie przy wykonywanych próbach było równe 10 mN.

Pomiary wytrzymałości na rozciąganie, granicy plastyczności, modułu Younga, przewężenia i wydłużenia dokonano na uniwersalnej maszynie wytrzymałościowej Zwick Z100 w temperaturze pokojowej zgodnie z normą PN-EN -10002-1:2004.

Badania chropowatości powierzchni warstw wierzchnich uzyskanych metodą wtapiania laserowego oraz metodami PVD i CVD wykonano przy użyciu urządzenia Surtronic 3+ firmy Taylor Hobson Precision oraz Diavite Compact Firmy Asmeo Ag. Długość pomiarową przyjęto na poziomie $L_c=0,8$ mm z dokładnością pomiaru $\pm 0,02$ μm . Jako wielkość opisującą chropowatość powierzchni przyjęto parametr R_a wg normy PN-EN ISO 4287:1999.

Badania dyfrakcyjne oraz struktury cienkich folii wykonano na mikroskopie elektronowym prześwietleniowym JEM 3010UHR firmy JEOL, przy napięciu przyspieszającym 300 kV.

Zmiany stężenia chemicznego składników powłok PVD i CVD w kierunku prostopadłym do jej powierzchni oraz zmiany stężenia w strefie przejściowej pomiędzy powłoką i materiałem podłoża oceniono na podstawie badań w spektrometrze optycznym wyładowania jarzeniowego GDOS-75 QDP firmy Leco Instruments. W urządzeniu tym wykorzystano spektrometr ciąglej równoczesny w układzie Paschen – Runge o ogniskowej 750 mm z holograficzną siatką o 2400 liniach na milimetr.

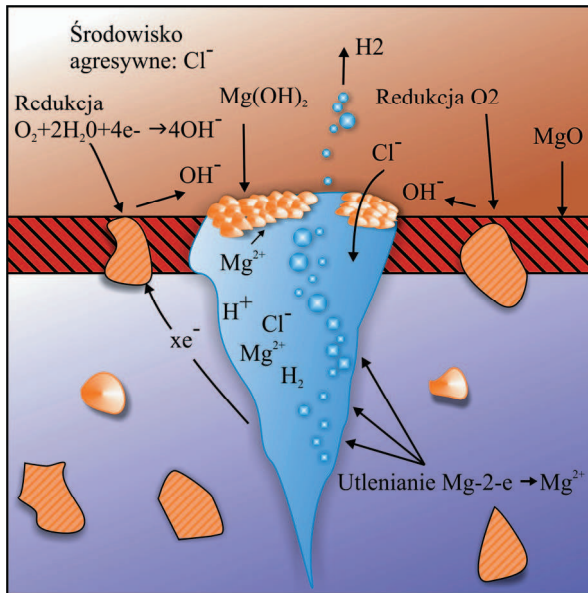
Badania odporności na zużycie ścierne powłok PVD i CVD wykonano metodą ball-on-disk zgodnie z wymogami norm ASTM G 99 i DIN 50324. Próby były prowadzone w warunkach tarcia suchego w konfiguracji poziomej osi obrotu tarczy. Jako przeciwpróbki użyto kulki z węgla wolframu o średnicy 3 mm. Badania wykonano w temperaturze pokojowej, przy zadanej drodze tarcia stosując następujące warunki testu: siła nacisku $F_n=5$ N, prędkość obrotowa tarczy 200 obr/min, promień wytarcia 2,5 mm, prędkość przesuwu $v=0,05$ m/s. W celach porównawczych badania odporności na zużycie ścierne odlewniczych stopów magnezu po obróbce cieplnej i powierzchniowej wykonano również w układzie metal-metal z zastosowaną przeciwpróbką w formie kulki stalowej o średnicy 8,7 mm. W wyniku wstępnych badań ustalono minimalny docisk 10 N i liczbę cykli 2000 odpowiednik ~ 50 m. Biorąc pod uwagę jakość wykonanego przetopienia oraz rozmieszczenie w strukturze badanych odlewniczych

stopów magnezu wtopionych węglików do badań ścieralności wyselekcjonowano próbki z wtopionym proszkiem węgla wolframu, tytanu oraz krzemu i tlenku aluminium z mocą lasera 2,0 kW. W przypadku stopu MCMgAl12Zn1, dla którego nie uzyskano poprawy wyników własności mechanicznych po obróbce laserowej, nie wykonywano badań trybologicznych. W przypadku próbek pokrytych powłokami PVD i CVD na podstawie analizy wyników drogi tarcia uzyskanych z badań metodą ball-on-disk do prób odporności na ścieranie w układzie pin-on-plate wytypowano jedynie trzy rodzaje powłok, tj. Ti/Ti(C,N)/CrN, Ti/Ti(C,N)/(Ti,Al)N, Ti/DLC/DLC. Próbki przed i po badaniu płukano w płuczce ultradźwiękowej w celu oczyszczenia, a następnie ważono na wadze analitycznej z dokładnością do czterech miejsc po przecinku.

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

Badania odporności na korozję wżerową analizowanych stopów po obróbce cieplnej i powierzchniowej wykonano z wykorzystaniem elektrochemicznej metody potencjodynamicznej (stałoprądowej), polegającej na rejestracji krzywych polaryzacji anodowej. Pomiary przeprowadzono w trójelektrodowym szklanym dwukomorowym elektrolizerze o pojemności 150 cm^3 , wyposażonym w płaszcz wodny połączony z termostatem typu UH-4 zapewniającym dokładność regulacji $\pm 0,1^\circ\text{C}$, w 3% i 1 molowym wodnym roztworze NaCl. Elektrodamy badanymi były próbki materiałów z odlewniczych stopów magnezu, elektrodą pomocniczą i porównawczą były odpowiednio elektroda platynowa i kalomelowa. Pomiary przeprowadzono w temperaturze pokojowej po 20 minutach kontaktu badanego materiału z elektrolitem, przy szybkości zmiany potencjału 60 i 120 mV/min. Po osiągnięciu maksymalnej wartości gęstości prądu anodowego 100 mA/cm^2 , próbkę przetrzymywano spolaryzowaną uzyskanym potencjałem przez 1 minutę, a następnie zmieniano kierunek polaryzacji. Pole powierzchni poddanych badaniom próbek z odlewniczych stopów magnezu wynosiło 0,5 cm^2 . Na podstawie zarejestro-

wanych krzywych polaryzacji anodowej wyznaczono charakterystyczne wielkości opisujące odporność na korozję wżerową, tj.: potencjał korozyjny E_{kor} (mV), opór polaryzacyjny R_p (Ωcm^2), gęstość prądu korozyjnego i_{kor} ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$). Struktury badanych powierzchni po teście korozyjnym wykonano w mikroskopie elektronowym skaningowym SUPRA 35 firmy Zeiss, w konfokalnym mikroskopie skaningowym LSM 5 Exciter firmy Zeiss oraz w mikroskopie świetlnym stereoskopowym SteREO Discovery V12 firmy Zeiss. Korozja wżerowa definiowana jest z reguły jako rodzaj korozji lokalnej, ponieważ powstające ubytki często są niewidoczne na etapie powstawania, a mierzony ubytek masy w porównaniu z korozją ogólną jest niewielki, jednakże w dłuższym okresie czasu prowadzi również do perforacji powierzchni, a tym samym do zniszczenia elementu. Zarodkowanie i rozwój wżerów zachodzą w najsłabszych miejscach warstwy (w miejscach potencjalnych ognisk korozyjnych) pasywnej tworzącej się na powierzchni materiałów metalowych, tj. w miejscach uszkodzeń mechanicznych, w pobliżu wydzieleni strukturalnych, porów, wtopionych cząstek, zastygniętych kropeł materiału osadzanego (CAE PVD), zagłębień pozostających po wypadniętych kroplach, na granicach ziarn. Z uwagi na fakt, że powierzchnia wżeru jest anodą (otoczenie wżeru jest katodą) na dnie wżerów można zidentyfikować produkty korozji powstające w następstwie rozpuszczania się badanego materiału (rys. 20).



Rysunek 20. Rozwój wżeru jako ogniska aktywno-pasywnego w środowisku chlorków [142, 143]

Specyfika procesów wytwarzania warstw wierzchnich sprawia, że koniecznym staje się wykonanie analiz oddziaływania warunków obróbki na materiał podłoża oraz wzajemnego, synergicznego oddziaływania warstwy wierzchniej i materiału podłoża w strefie przejściowej. Niezwykle istotna jest poprawna interpretacja zjawisk zachodzących w trakcie wytwarzania warstwy wierzchniej z wykorzystaniem współcześnie dostępnych narzędzi informatycznych. Analiz takich bardzo często dokonuje się, wykorzystując zaawansowane techniki obliczeniowe, w tym również sztuczne sieci neuronowe. Wyniki dostarczone przez sieć neuronową bardzo często wykazują większą zgodność z danymi doświadczalnymi od wyników uzyskanych dzięki matematycznym modelom analizowanych procesów. Uzyskane symulacje numeryczne pozwalają na kompleksową analizę zależności pomiędzy warunkami procesu wytwarzania powłok i warstw wierzchnich, rodzajem zastosowanego materiału podłoża, rozkładem naprężeń w powłokach oraz własnościami mechanicznymi i użytkowymi. Liczne prace w tym zakresie [144-170] potwierdzają użyteczność metod sztucznej inteligencji z wykorzystaniem sieci neuronowych do wyznaczania optymalnych warunków obróbki cieplnej oraz własności badanych powłok. W zakresie symulacji komputerowych niniejszej rozprawy wykonano: optymalizację warunków obróbki cieplnej oraz wyznaczenie zakresu chropowatości i modelowanie własności mechanicznych powierzchni stopów magnezu obrobionych przy użyciu technik PVD i CVD oraz wtapiania laserowego. W celu porównania i weryfikacji poprawności uzyskanych wyników otrzymanych na podstawie badań wykonano analizę komputerową umożliwiającą wyznaczenie i/lub predykcję zjawisk zachodzących w odlewniczych stopach magnezu Mg-Al-Zn, przy wykorzystaniu sieci neuronowych. W zakresie symulacji komputerowych wykonano: modelowanie wybranych składników struktury na podstawie temperatury przemian fazowych oraz szybkości chłodzenia, optymalizację warunków obróbki cieplnej, wyznaczenie zakresu chropowatości i modelowanie własności mechanicznych powierzchni stopów magnezu obrobionych przy użyciu wtapiania laserowego oraz po zastosowanym procesie fizycznego i chemicznego osadzania z fazy gazowej.

Do obliczeń symulacyjnych przyjęto następującą losową sekwencję podziału danych, która obejmowała w sumie trzy podzbiory: uczący (50%), walidacyjny (25%) oraz testowy (25%). Dane ze zbioru uczącego wykorzystano do modyfikacji wag sieci, dane ze zbioru walidacyjnego do oceny sieci w trakcie procesu uczenia, natomiast pozostałą część wartości (zbiór testowy) przeznaczono do niezależnego określenia sprawności sieci po całkowitym zakończeniu procedury jej tworzenia. Wyniki wykorzystywane w procesie uczenia i testowania sieci poddano

normalizacji. Ponadto zastosowano skalowanie względem odchylenia od wartości minimalnej zgodnie z funkcją mini-max. Funkcja mini-max transformuje dziedzinę zmiennych do przedziału (0,1). Rodzaj sieci, liczbę neuronów w warstwie(ach) ukrytej(ych), metodę i warunki uczenia określono obserwując wpływ tych wielkości na przyjęte wskaźniki oceny jakości sieci. Podstawą oceny jakości sieci były trzy charakterystyki regresyjne: średni błąd bezwzględny, iloraz odchyleń standardowych oraz współczynnik korelacji Pearson'a, zdefiniowane jako:

- średni błąd bezwzględny prognozy sieci, który obliczono według zależności:

$$E_j = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n (|X_{zi} - X_{oi}|) \quad (1)$$

gdzie:

E_j – błąd dla j-tej własności,

n – liczba danych w zbiorze,

X_{zi} – i-ta wartość twardości zmierzonej,

X_{oi} – i-ta wartość obliczeniowa.

- iloraz odchylenia standardowego błędów predykcji i odchylenia standardowego zmiennej wyjściowej (mniejsza wartość miernika, odwrotnie proporcjonalna do wariancji, wskazuje na lepszą jakość predykcji),
- współczynnik korelacji Pearson'a błędów predykcji i odchylenia standardowego zmiennej wyjściowej w odniesieniu do obliczonej przez sieć.

Na podstawie wstępnych badań symulacyjnych wykonanych w zakresie każdego podzadania obliczeniowego (obróbka cieplna i powierzchniowa) jako optymalną wytypowano sieć jednokierunkową typu MLP (perceptron wielowarstwowy). Sieci uczono metodami wstecznej propagacji błędów oraz gradientów sprzężonych. W trakcie uczenia sieci obserwowano wykres błędu uczenia dla zbioru uczącego i walidacyjnego. Uczenie zakończono, w momencie gdy błąd zbioru walidacyjnego zaczął rosnąć.

Sieciami neuronowymi posłużono się w celu wyznaczenia własności mechanicznych warstw wierzchnich po laserowej obróbce powierzchniowej przy zadanych warunkach – stężeniu masowym aluminium, szybkości wtapienia, mocy lasera oraz rodzaju wtapianych cząstek.

W pierwszym przypadku zaprojektowano sieć neuronową obliczającą twardość na podstawie warunków laserowego wtapienia. Do zaprojektowania posłużono się danymi eksperymentalnymi, tj.: rodzajem zastosowanego proszku, stężeniem aluminium w stopie, mocą lasera oraz

prędkością wtapienia – jako zmiennymi wejściowymi – oraz twardością HRF – jako zmienną wyjściową. W wyniku wykonanych analiz zastosowano sieć jednokierunkową o 4 neuronach w warstwie wejściowej – odpowiadających zmiennym wejściowym: rodzajowi zastosowanego proszku (zmienna nominalna), stężeniu aluminium w stopie, mocy lasera i prędkości wtapienia (zmiennie numeryczne) oraz jednej numerycznej zmiennej wyjściowej (twardość HRF). Dla nominalnej zmiennej wejściowej zastosowano technikę konwersji Jeden-z-N, natomiast dla numerycznych zmiennych wejściowych oraz zmiennej wyjściowej zastosowano technikę konwersji zmiennych mini-max. Funkcje aktywacji w warstwach wejściowej i wyjściowej określono jako liniowe z nasyceniem, a w warstwie ukrytej jako logistyczną, natomiast dla wszystkich warstw zastosowano liniowe funkcje PSP (ang. Post Synaptic Potential function) tzw. iloczyn skalarny wektora wag i wektora wejściowego – minus wartość progów. Neurony wykorzystujące liniową funkcję PSP stosowane są w perceptronach wielowarstwowych i w sieciach liniowych, oraz w ostatniej warstwie sieci o radialnych funkcjach bazowych, takich jak sieci probabilistyczne oraz sieci regresyjne.

Druga analiza numerycznego modelowania własności dotyczyła obliczania chropowatości kompozytowej warstwy wierzchniej. Podobnie jak w przypadku obliczania przez sieć twardości po wtapieniu laserowym również przy ocenie chropowatości powierzchni uzyskanych warstw do zbudowania modelu sieci posłużono się danymi doświadczalnymi, jako zmiennymi wejściowymi uwzględniając rodzaj zastosowanego proszku (zmienna nominalna), stężenie aluminium w stopie, moc lasera oraz prędkość wtapienia jako zmienne numeryczne oraz chropowatość R_a – jako zmienną numeryczną, wyjściową. Dla nominalnej zmiennej wejściowej zastosowano technikę konwersji Jeden-z-N, natomiast dla numerycznych zmiennych wejściowych oraz zmiennej wyjściowej zastosowano technikę konwersji zmiennych mini-max. Funkcje aktywacji w warstwach wejściowej i wyjściowej określono jako liniowe z nasyceniem, w przypadku warstwy ukrytej jako logistyczną, natomiast dla wszystkich warstw zastosowano liniowe funkcje PSP. Na podstawie opracowanych modeli sieci neuronowej wykonano wykresy wpływu mocy lasera, stężenia aluminium, a także rodzaju proszku wtapianego na twardość i chropowatość analizowanych odlewniczych stopów magnezu po laserowym wtapieniu (rys. 118-127). Zamieszczone wykresy w większości przypadków dotyczą prędkości przetapienia 0,75 m/min, odpowiedniej dla uzyskania optymalnej geometrii ścieżki laserowej.

W celu wizualizacji wpływu składu chemicznego podłoża oraz rodzaju zastosowanej powłoki PVD i CVD na własności wytworzonych pokryć, w tym na chropowatość, ścieralność oraz

mikrotwardość wykonano analizy numeryczne przy wykorzystaniu sieci neuronowych. Dane na wejściu sieci stanowiły skład chemiczny stopów (zmienna numeryczna) oraz rodzaj naniesionej powłoki typu: 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), Ti/DLC/DLC w procesie PVD i CVD, dla których przyporządkowano zmienną nominalną. Natomiast jako zmienną numeryczną wyjściową zdefiniowano chropowatość R_a , ścieralność oraz mikrotwardość wytworzonych powłok. Zakres stężeń poszczególnych pierwiastków stopowych zastosowanych do analizy prezentuje tablica 5. Dla nominalnej zmiennej wejściowej zastosowano technikę konwersji Jeden-z-N, natomiast dla numerycznych zmiennych wejściowych oraz zmiennej wyjściowej zastosowano technikę konwersji zmiennych mini-max. Analogicznie jak dla przypadku obliczania twardości i chropowatości przez sieć po procesie wtapiania laserowego również dla przypadku predykcji własności powłok PVD i CVD użyto liniowej funkcji PSP.