

## 4. Materiał i metodyka badań

### 4.1. Materiał do badań

Materiał do badań stanowiły próbki o wymiarach  $\phi 30 \times 5$  mm oraz matryce do wyciskania stosowane w metodzie KOBO wykonane ze stali narzędziowej do pracy na gorąco X40CrMoV5-1 o składzie chemicznym podanym w tablicy 1 pokryte twardymi nanokrystalicznymi oraz niskotarciowymi warstwami wytworzonymi techniką PVD i CVD.

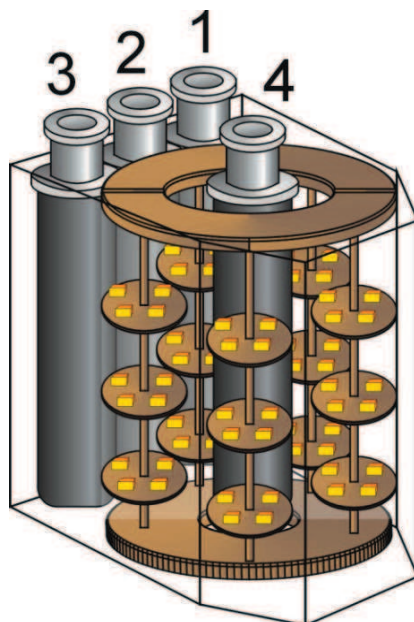
Stal po wytopieniu w próżniowym piecu elektrycznym przy ciśnieniu 1 Pa odlano we wlewki i poddano kuciu wstępnemu na pręty o średnicy 75 mm i długości 3 m, które następnie wyżarzono zmiękczająco w celu zapewnienia dobrej obrabialności i równomiernego rozkładu węglików w osnowie. Metodami obróbki skrawaniem wykonano próbki, które poddano standardowej obróbce cieplnej składającej się z hartowania i dwukrotnego odpuszczania. Austenitizowanie wykonano w piecu próżniowym w temperaturze 1020°C przez 30 minut, stosując przy podgrzewaniu dwa 30-minutowe przystanki izotermiczne w temperaturze 640 i 840°C. Po hartowaniu próbki odpuszczano dwukrotnie, każdorazowo przez 2 godziny, w temperaturze 560 i 510°C. Po obróbce cieplnej próbki piaskowano i poddano obróbce mechanicznej na szlifierce magnetycznej, zwracając szczególną uwagę, by nie dopuścić do powstania pęknięć.

Próbki i matryce przed procesem wytwarzania powłok były szlifowane i polerowane w celu uzyskania chropowatości  $Ra \leq 0,03 \mu\text{m}$ , a następnie myte w rozpuszczalnikach organicznych i roztworach detergentów alkalicznych, w tym z wykorzystaniem wspomaganie ultradźwiękowego. Tak przygotowane próbki umieszczano w komorze roboczej urządzenia do nakładania powłok.

Proces wytwarzania hybrydowych powłok dwuwarstwowych typu twarda warstwa azotkowa – warstwa niskotarciowa DLC realizowano w cyklu ciągłym, na urządzeniu  $\pi 300$  firmy PLATIT<sup>®</sup> wyposażonym w technologie bocznych, obracających się katod LARC<sup>®</sup> (Lateral Rotating Cathodes) oraz centralnej obrotowej katody CERC<sup>®</sup> (Central Rotating Cathode) (rys. 15), w jednym procesie technologicznym.

**Tablica 1.** Skład chemiczny stali narzędziowej do pracy na gorąco X40CrMoV5-1

Stężenie masowe pierwiastków								
C	Mn	Si	P	S	Cr	W	Mo	V
0,398	0,36	1,03	0,016	0,003	5,05	0,01	1,32	0,94



**Rysunek 15.** Konfiguracja katod w urządzeniu  $\pi 300$  firmy PLATIT<sup>®</sup> do nanoszenia powłok metodą łukową wyposażonego w technologie LARC<sup>®</sup> i CERC<sup>®</sup>: 1-Ti, 2-AlSi, 3-Cr, 4-Al

W pierwszym etapie twarde nanokrystaliczne warstwy azotkowe TiAlSiN, CrAlSiN, AlTiCrN, CrN wytworzono techniką fizycznego osadzania z fazy gazowej (PVD) metodą łukową. Celem uzyskania wysokiej adhezji powłok powierzchnię podłoża trawiono jonowo oraz zastosowano metaliczną warstwę przejściową na bazie chromu. W drugim etapie, po obniżeniu temperatury wytworzono warstwy niskotarciowe DLC techniką chemicznego osadzania z fazy gazowej wspomaganego plazmą (PACVD). Celem uzyskania wysokiej adhezji warstwy niskotarciowej naniesiono metaliczną warstwę przejściową na bazie chromu i/lub tytanu metodą łukową, a następnie warstwę DLC typu a-C:H:Si oraz a-C:H metodą PACVD.

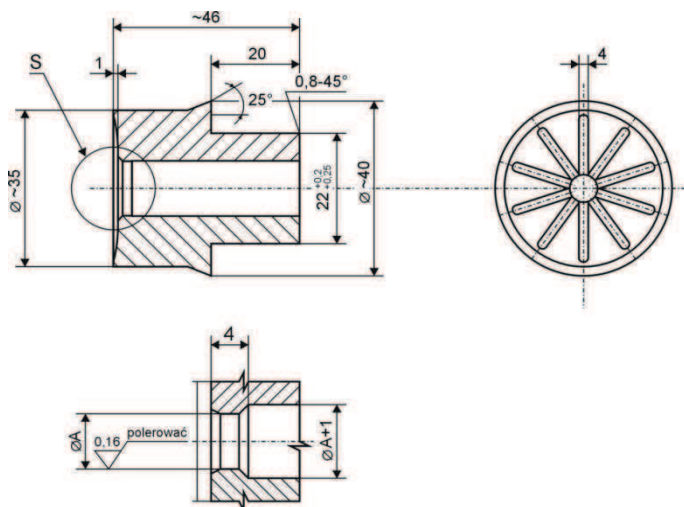
Warstwę MoS<sub>2</sub> wytworzono w procesie reaktywnego rozpylania magnetonowego na urządzeniu PL200 firmy PLATIT<sup>®</sup>.

Stosowano zmienne warunki procesów:

- potencjał polaryzacji podłoża,
- natężenie prądu na katodzie,
- prędkość przepływu gazów,
- ciśnienie w komorze urządzenia.

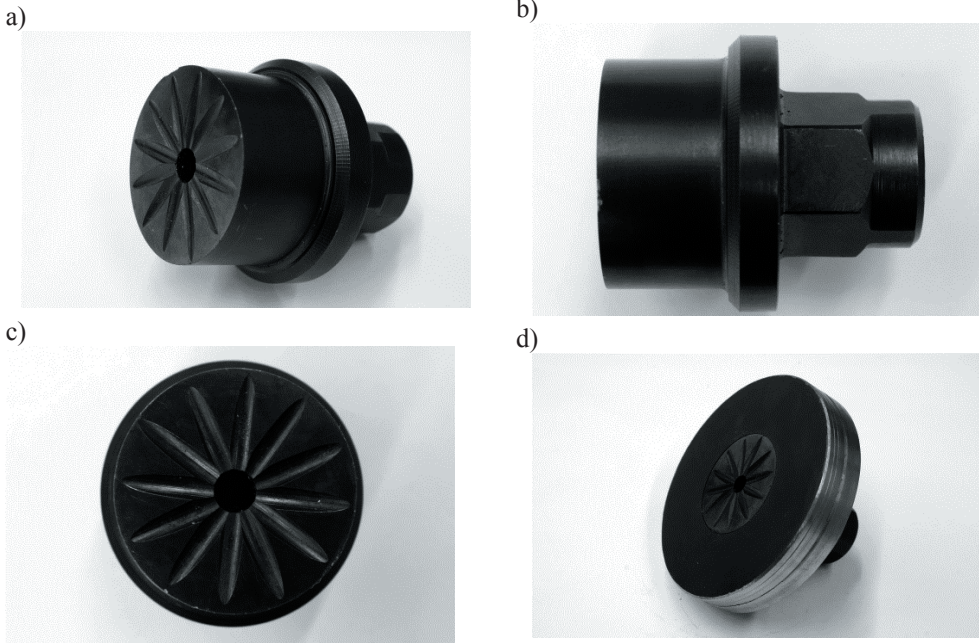
Wybrane powłoki	AlTiCrN + DLC	TiAlSiN + DLC	CrN + DLC	CrAlSiN + DLC	CrAlSiN + MoS <sub>2</sub>
Warstwa niskotarciowa typu DLC lub MoS <sub>2</sub>	a-C:H + a-C:H:Si	a-C:H + a-C:H:Si	a-C:H + a-C:H:Si	a-C:H + a-C:H:Si	MoS <sub>2</sub>
II warstwa adhezyjna	Cr/CrN				Mo
Twarda warstwa azotkowa	AlTiCrN	TiAlSiN	CrN	CrAlSiN	
I warstwa adhezyjna	Cr/CrN				
Oczyszczanie powierzchni	Trawienie jonowe				
	Wstępne oczyszczanie powierzchni				
Materiał podłoża	STAL X40CrMoV5-1				

Rysunek 16. Układ warstw w powłokach wytworzonych na matrycach do wyciskania



Rysunek 17. Wymiary matrycy do wyciskania w procesie KOBO

W celu uzyskania odpowiednich własności warunki technologiczne nanoszenia powłok ustalono na podstawie badań mikrotwardości oraz odporności trybologicznej (w przypadku warstw niskotarciowych).



*Rysunek 18. Matryca do wyciskania metodą KOBO: a) widok ogólny; b) widok z boku, c) widok od czola, d) widok po umieszczeniu w krążku*

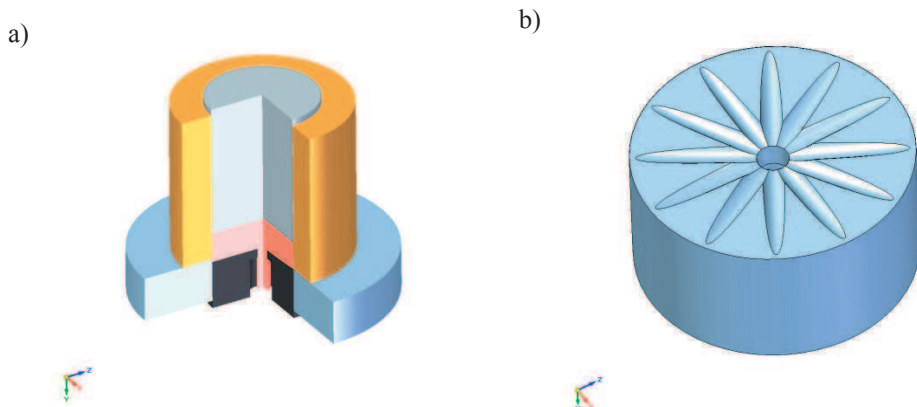
Na rysunku 16 przedstawiono schemat układu warstw w powłokach wytworzonych na matrycach do wyciskania.

Założony kształt matryc przeznaczonych do badań własności powłok w warunkach eksploatacyjnych – wyciskania metodą KOBO – przedstawiono na rysunkach 17 i 18.

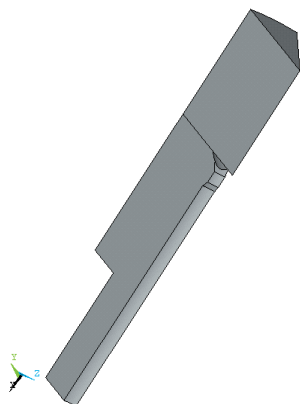
## 4.2. Metody badawcze i modelowania własności

Celem analizy numerycznej było wyznaczenie rozkładu naprężeń oraz odkształceń występujących w matrycy oraz wytworzonych na jej powierzchni warstwach podczas wyciskania z rewersyjnie skręcaną matrycą. Zakres badań obejmował opracowanie:

- modelu geometrycznego układu elementów biorących udział w wyciskaniu,
- modelu dyskretnego układu matryca – warstwy ochronne – wyciskany materiał,
- modelu numerycznego matrycy, warstw ochronnych i odkształcanego materiału z wykorzystaniem metody elementów skończonych,
- przeprowadzenie obliczeń numerycznych w zakresie nieliniowym.



*Rysunek 19. Model CAD: a) elementów biorących udział w wyciskaniu, b) matrycy*



*Rysunek 20. Model geometryczny przyjęty do badań symulacyjnych*

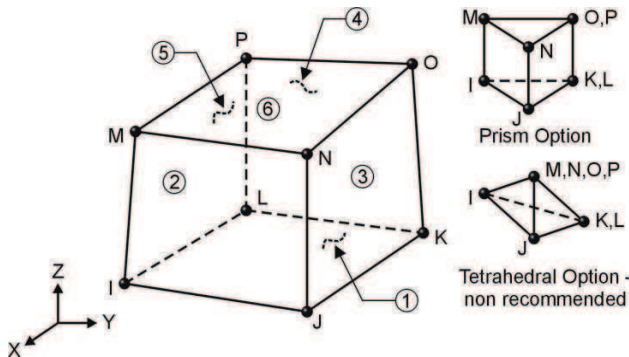
Analizie poddano model matrycy stosowany podczas wyciskania metodą KOBO (rys. 17). Model geometryczny układu do wyciskania (rys. 19a) oraz matrycy kształtującej (rys. 19b) do obliczeń metodą elementów skończonych opracowano w oparciu o model CAD przyjmując rzeczywiste wymiary elementów.

Analizę przeprowadzono przy użyciu programu ANSYS 12.1. Ze względu na symetrię geometrii i obciążenia zamodelowano 1/12 narzędzia. Przyjęty do analiz MES model (rys. 20) składał się z następujących elementów geometrycznych: wyciskanego materiału, warstwy niskotarciowej, warstwy azotkowej, matrycy kształtującej. Tak przyjęta geometria modelu wynikała ze sposobu dyskretyzacji, rodzaju elementów skończonych i potrzeby ograniczenia ich liczby.

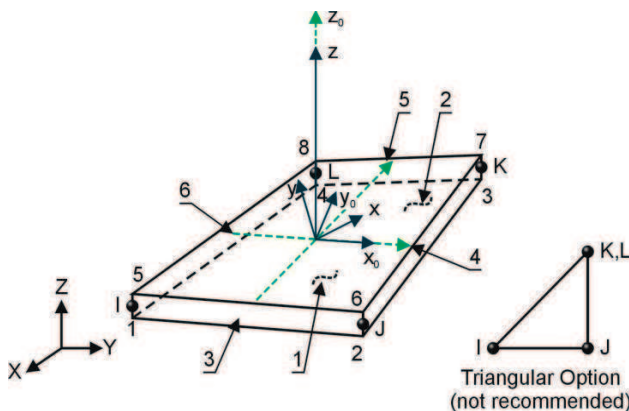
Dla wykonanych modeli geometrycznych wygenerowano siatkę elementów do obliczeń metodą elementów skończonych. Ze względu na fakt, że naniesione na powierzchnię roboczą matrycę warstwy posiadają znikomą grubość w stosunku do wymiarów narzędzia, w modelu zastosowano elementy powierzchniowe, stosując tzw. metodę „shell over solid”. Elementy skończone przyjęto w postaci parametrycznych elementów bryłowych SOLID o trzech stopniach swobody w węźle. Geometryczny model poddano dyskretyzacji elementem typu SOLID 185 dla materiału podłoża (rys. 21a). Jako warstwa „shell” zastosowano elementy SHELL 181 dla powłoki (rys. 21b). Stopniem swobody w analizie wytrzymałościowej są przemieszczenia w bryłach oraz przemieszczenia i rotacje w elementach powierzchniowych.

Opracowane modele dyskretne przedstawiono na rysunku 22. Między bryłami został zdefiniowany kontakt z tarciem. Jako wymuszenie zastosowano docisk osiowy i ruch kątowy.

a)



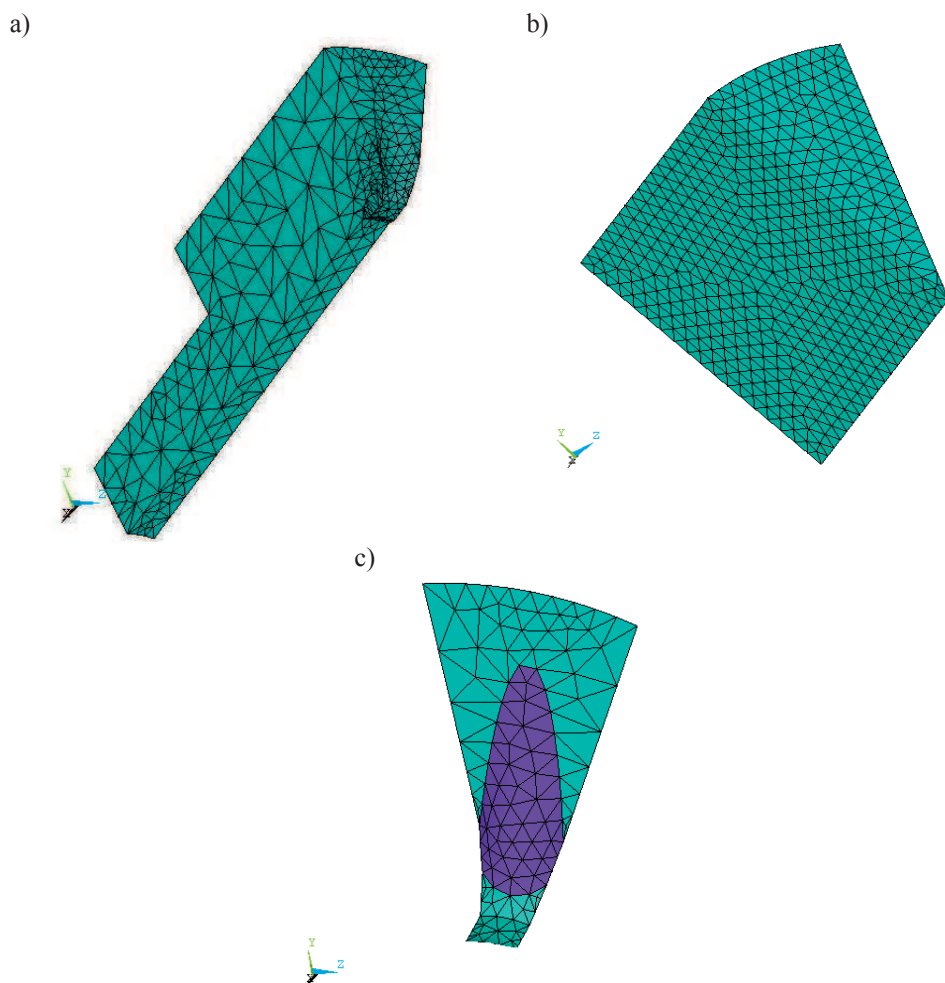
b)



**Rysunek 21.** Schemat budowy elementu typu: a) SOLID 185, b) SHELL 181

Model obliczeniowy matrycy z naniesionymi powłokami i materiałem wyciskaniem składa się z 3829 węzłów i 16214 elementów.

Aby uniknąć błędów w obliczeniach naprężeń zastosowano zmienne wielkości elementów skończonych. W miejscach gdzie spodziewano się większych gradientów naprężeń siatka jest bardziej zagęszczona niż w rejonach, w których naprężenia powinny przybierać zbliżone do siebie wartości. W związku z tym w warstwach zastosowano elementy mniejsze, lepiej odwzorowujące większe gradienty naprężeń, a w materiale podłoża elementy zwiększają się wraz



**Rysunek 22.** Model: a) matrycy, b) wyciskanego materiału, c) pojedynczej warstwy po dyskretyzacji

z oddalaniem się od powłoki. Przyjęte do analizy warunki brzegowe oraz sposób obciążenia modelu wynikały z przyjętego uproszczenia. Ze względu na wykorzystanie w modelu 1/12, powtarzającej się części matrycy założono działanie siły wynoszącej 70 kN. Przyjęte do badań dane materiałowe zestawiono w tablicach 2 i 3.

Ze względu na nieliniowy charakter procesu przyjęto nieliniowe własności wyciskanego materiału przedstawione w postaci krzywej rozciągania na rysunku 23. Na powierzchni styku materiału wyciskanego (trudno odkształcalny stop aluminium EN AW-7075 [AlZn5,5MgCu]) oraz warstwy niskotarciowej założono kontakt z tarciami o współczynniku 0,1.

**Badania trwałości eksploatacyjnej** matryc do plastycznego kształtowania metali nieżelaznych z naniesionymi na ich powierzchnię powłokami w warunkach pracy – wyciskania prętów z wytypowanych metali i stopów metali nieżelaznych (aluminium o czystości technicznej 99,5%, stop miedzi z fosforem Cu6,5P, stop aluminium EN AW-7075) przeprowadzono na prasie hydraulicznej o nominalnym nacisku 1 MN metodą KOBO (rys. 24). W szczególności uwzględniono odporność na zużycie trybologiczne powłok oraz własności mechaniczne, dokładność wymiarową i jakość powierzchni prętów otrzymanych w wyniku wyciskania. W klasycznym sposobie wyciskania zamknięty w pojemniku metal jest wyciskany przez matrycę pod wpływem nacisku wywieranego przez stempel. Zasadnicza różnica, jaka różni klasyczne wyciskanie od metody KOBO to rewersyjne skręcanie matrycy. Wymaga ono zastosowania odrębnego układu napędowego umożliwiającego przeniesienie momentu skręcającego z silnika na narzędzie robocze – matrycę (rys. 24).

Schemat realizacji procesu wyciskania z rewersyjnie skręcaną matrycą (metoda KOBO) przedstawiono na rysunku 25.

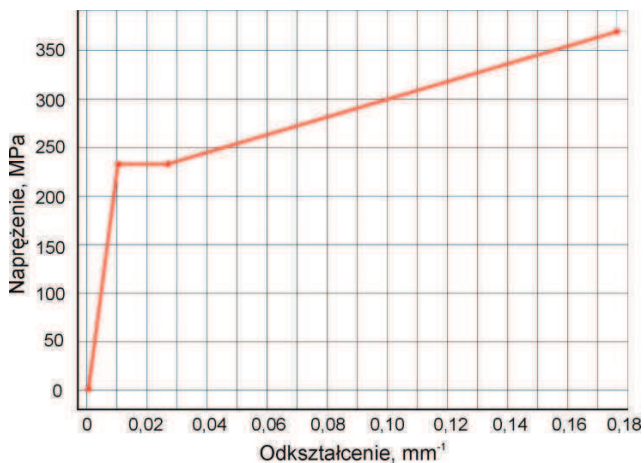
**Tablica 2.** Dane materiałowe materiału matrycy

Element	Oznaczenie materiału	Moduł Younga, GPa	Współczynnik Poissona
Powłoka	CrAlSiN	500	0,29
Powłoka niskotarciowa	DLC	140	0,22
Matryca	Stal X40CrMoV5-1	210	0,30

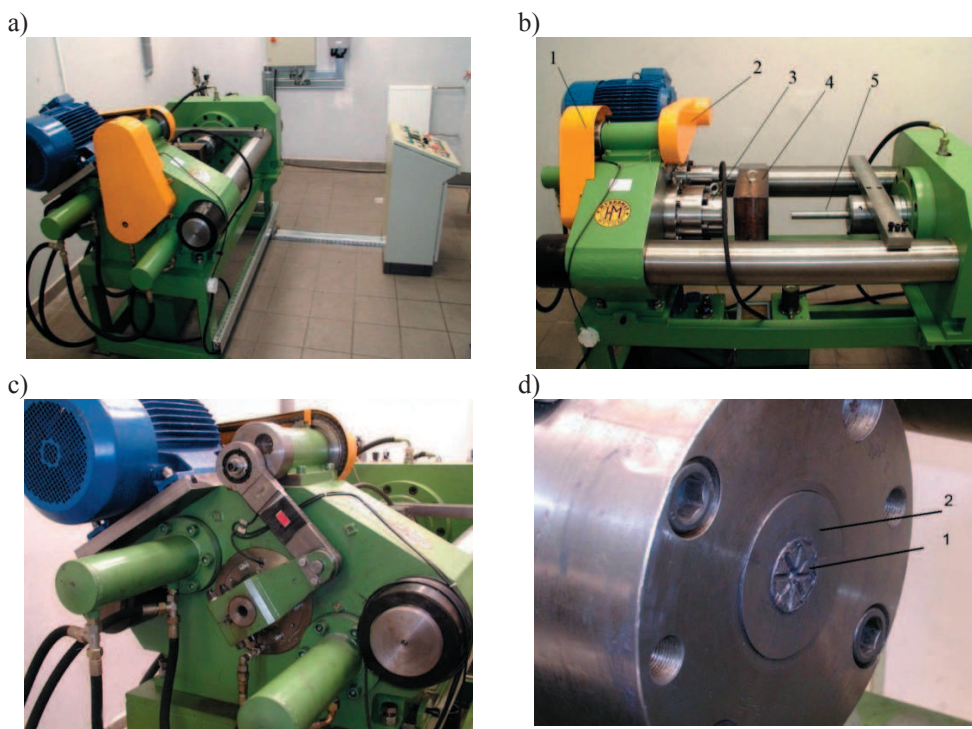
**Tablica 3.** Dane materiałowe materiału wyciskanego – stop aluminium EN AW-7075

Gęstość, g/cm <sup>3</sup>	2,8
Moduł Younga, GPa	70
Współczynnik Poissona	0,33

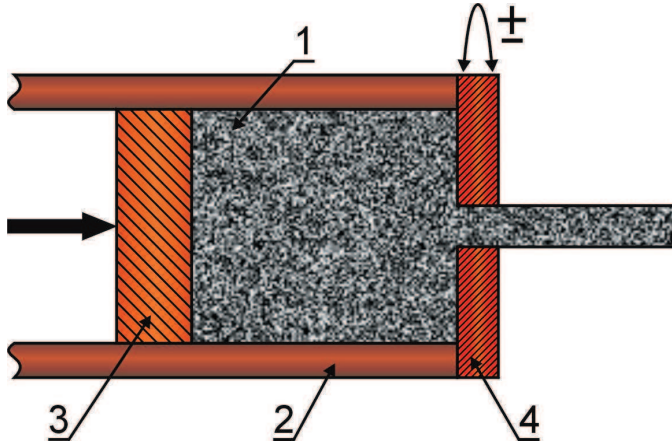




Rysunek 23. Krzywa rozciągania przyjęta dla stopu aluminium EN AW-7075



Rysunek 24. Laboratoryjna prasa hydrauliczna o nacisku 1 MN z systemem do rewersyjnego skręcania matrycy: a) widok ogólny prasy i stanowiska sterowania; b) widok z boku (1 – system rewersyjnego skręcania matrycy, 2 – napęd systemu skręcania matrycy, 3 – obudowa matrycy, 4 – recipient, 5 – stempel); c) widok od przodu (po zdjęciu osłony) na ramię umożliwiające skręcanie matrycy; d) obudowa narzędzia roboczego wraz z matrycą (1) i krążkiem (2)



*Rysunek 25. Schemat wyciskania z rewersyjnie skręcaną matrycą (metoda KOBO):  
1 – wyciskany materiał, 2 – tłocznica, 3 – tłocznica, 4 – rewersyjnie skręcana matryca*

**Własności mechaniczne wyciśniętych produktów (druć) określano w statycznej próbie rozciągania.** Próby przeprowadzono na uniwersalnej maszynie wytrzymałościowej Zwick/Roell Z050 w temperaturze pokojowej zgodnie z normą PN-EN-10002-1:2004.

**Badania fraktograficzne powłok** wykonano na przełomach poprzecznych w elektronowym mikroskopie skaningowym SUPRA 35 firmy ZEISS, wyposażonym w system analizy składu chemicznego EDS. Do tworzenia obrazów SEM zastosowano detektor boczny oraz wewnątrzsoczewkowy, wykorzystując detekcję elektronów wtórnych przy napięciu przyspieszającym w zakresie 5-20 kV i maksymalnym powiększeniu 30000×. Próbkę z naciętym karbem przed łamaniem oziębano w ciekłym azocie w celu wyeliminowania odkształcenia plastycznego i zapewnienia kruchego charakteru tworzonego przełomu.

**Badania dyfrakcyjne oraz struktury powłok** przeprowadzono z wykorzystaniem skaningowo-transmisyjnego (S/TEM) mikroskopu Titan 80-300 firmy FEI, wyposażonego w polowe działło elektronowe XFEG z emitery Schottky’ego o podwyższonej jasności, spektrometr dyspersji energii EDS, zewnętrzny filtr energii do obrazowania EFTEM i do spektroskopii EELS, układ trzech detektorów BF/ADF/HAADF do skaningowego trybu pracy. Obserwacje prowadzono w zakresie energii 80-300 kV w trybie klasycznym (TEM) z rozdzielczością przestrzenną poniżej 0,10 nm oraz w trybie skanowania wiązki po powierzchni (STEM) z rozdzielczością przestrzenną do 0,14 nm. Zastosowanie filtra energii elektronów pozwoliło na uzyskiwanie filtrowanych energetycznie obrazów mikrostruktury (EFTEM) o znacznie

poprawionym kontraście oraz na wykonywanie mikro- i nanoanalizy chemicznej metodą spektroskopii strat energii elektronów (EELS). Dzięki wysokiej rozdzielczości energetycznej systemu, wynoszącej ok. 0,8 eV, spektroskopia EELS pozwala na analizę składu chemicznego oraz identyfikację związków chemicznych występujących w nanoobszarach. Badania mikroskopowe prowadzono na cienkich lamelkach o wymiarach około 20×8 μm, które następnie pocieniano do końcowej grubości około 50-70 nm. Próbki pobrano na przekroju poprzecznym warstw przy pomocy urządzenia FIB Quanta 3D 200i.

**Badania topografii powierzchni warstw** oraz analizę fraktalną i multifraktalną badanych powłok wyznaczono na podstawie pomiarów wykonanych przy użyciu mikroskopu sił atomowych (AFM) XE-100 firmy Park System. W trakcie pomiaru wykonano skanowanie powierzchni powłok o wymiarach 10×10 μm, 5×5 μm oraz 2×2 μm, dokonując N=512×512 pomiarów wysokości próbki, gdzie liczby określają odpowiednio ilość skanowanych linii oraz ilość punktów pomiarowych na każdej z nich. Odległość między liniami i punktami pomiarowymi jest stała i jednakowa. Badania umożliwiły również określenie chropowatości powierzchni warstw.

**Zmiany stężenia chemicznego składników powłok określono na podstawie badań spektroskopowych: spektroskopii fotoelektronów rentgenowskich (XPS) oraz spektroskopii elektronów Augera (AES).** Pomiaru wykonano przy użyciu wielofunkcyjnego spektrometru elektronów PHI 5700/660 firmy Physical Electronics. Głębokość wykonanej analizy dla techniki XPS wynosi około kilkudziesięciu nanometrów, natomiast w przypadku techniki AES głębokość ta wynosi kilka dziesiątych części nanometra. W celu określenia składu chemicznego uzyskanych powłok, szczególnie w obszarach przejściowych pomiędzy podłożem i naniesionymi powłokami, wykonany został krater o średnicy kilkunastu mikrometrów przy użyciu działa jonowego. Powierzchnia próbki była trawiona skolimowaną wiązką jonów Xe<sup>+</sup> o energii 4 keV przez okres około 12 godzin. Uzyskany krater był analizowany pierwotnie za pomocą skaningowego mikroskopu elektronowego przy użyciu elektronów wtórnych. Pozwoliło to na wyodrębnienie charakterystycznych obszarów dla podłoża oraz powłoki. Definicja chemicznej przynależności obszarów określona została poprzez wykonanie pomiarów widm przeglądowych Augera w zakresie energii kinetycznej od 20 eV do 1800 eV. W celu określenia dystrybucji rozkładu poszczególnych pierwiastków wchodzących w skład powłok wykonane zostały przy użyciu techniki AES profile liniowe w poprzek krateru. Uzyskano w ten sposób informację o zmianach koncentracji składu chemicznego w obszarach przejściowych w skali kilkudziesięciu mikrometrów. Otrzymane powłoki były także badane techniką XPS. Widma fotoemisyjne

uzyskano przy użyciu monochromatycznego promieniowania Al K $\alpha$  o energii 1486,8 eV. Przeprowadzono pomiar widma fotoelektronów w szerokim zakresie energii wiązania od 0 eV do 1400 eV oraz dokładne pomiary linii rdzeniowych poszczególnych składowych z warstw powierzchniowych. Skład chemiczny został określony przy użyciu programu MULTIPAK.

**Badania z wykorzystaniem spektrometru ramanowskiego** Jobin-Yvon (T64000) wykonano w celu oszacowania stosunku wiązań sp<sup>2</sup> i sp<sup>3</sup> w wytworzonych warstwach niskotarciowych DLC. Źródłem wzbudzenia w spektrometrze było światło lasera o długości fali 514,5 nm, a detektorem – chłodzona kamera CCD o rozdzielczości nie gorszej niż 2 cm<sup>-1</sup>. Wiązka laserowa skupiona była na próbce przez obiektyw  $\times 100$ . Uzyskane widma Ramana dopasowano krzywymi rozkładu Gaussa.

**Zmiany stężenia chemicznego składników** powłok w kierunku prostopadłym do ich 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.

**Badania rentgenowskie** analizowanych materiałów przeprowadzono na urządzeniu X'Pert PRO firmy Panalytical, stosując filtrowane promieniowanie lampy o anodzie kobaltowej zasilanej napięciem 40 kV przy natężeniu prądu żarzenia 30 mA. Rentgenowską analizę fazową jakościową badanych warstw wykonano w układzie Bragg-Brentano z wykorzystaniem detektora paskowego Xceletor oraz w geometrii stałego kąta padania (SKP) wiązki pierwotnej z wykorzystaniem kolimatora wiązki równoległej przed detektorem proporcjonalnym. Dyfraktogramy powłok otrzymano przy różnych kątach padania wiązki pierwotnej. W celu określenia rozkładu normalnych do wybranej płaszczyzny oraz wyznaczenia funkcji rozkładu orientacji (FRO) powłok zmierzono po 3 figury biegunowe dla każdej analizowanej warstwy metodą odbiciową z wykorzystaniem koła Eulera o średnicy 187 mm w zakresie kątów nachylenia próbek od 0 do 75°.

**Pomiary naprężeń** badanych powłok wykonano techniką sin<sup>2</sup> $\psi$  lub g-sin<sup>2</sup> $\psi$  [139, 140] w zależności od własności badanych warstw przy użyciu programu X'Pert Stress Plus.

**Badania mikrotrwałości** naniesionych powłok przeprowadzono wykorzystując metodę Vickersa, polegającą na pomiarze głębokości odcisku, która zwykle nie przekracza dziesiątych części mikrometra, a zadane obciążenie 0,05 N, co eliminuje oddziaływanie materiału podłoża na twardość powłoki. Twardość określona tym sposobem, nazywana twardością dynamiczną, wyznacza własności wytrzymałościowe materiału, włączając nie tylko odkształcenie plastyczne,

ale również odkształcenie sprężyste. Pomiary prowadzono w trybie „obciążenie – odciążenie”, w którym następuje obciążenie wgłębnika zadaną siłą, utrzymanie obciążenia przez ustalony czas, po czym odciąża się go. Precyzyjny układ pomiarowy pozwala rejestrować głębokość tworzonego odcisku podczas obciążania, jak również podczas odciążania wgłębnika. Pomiary twardości metodą Vickersa przy nanowgłębianiu przeprowadzono na ultramikrotwardościomierzu DUH 202 firmy Shimadzu.

**Oceny przyczepności powłok** do materiału podłoża dokonano metodą zarysowania (ang. *scratch test*) standardowo stosowaną w przypadku powłok wytwarzanych techniką fizycznego osadzania z fazy gazowej. Badania wykonano na urządzeniu Revetest firmy CSM stosując następujące warunki próby:

- zakres siły nacisku 0-100 N;
- szybkość przyrostu obciążenia (dL/dt) – 100 N/min;
- prędkość przesuwu wgłębnika (dx/dt) – 10 mm/min;
- czułość detektora emisji akustycznej – 1,2.

Charakter utworzonego uszkodzenia oceniono na podstawie obserwacji na mikroskopie świetlnym MEF 4A firmy Leica. W celu ujednoczenia nazewnictwa uszkodzeń tworzących się w trakcie badań przyczepności powłok posłużono się klasyfikacją opracowaną przez Burnetta i Rickerby'ego [141].

**Współczynnik tarcia oraz zużycie powłok** określono w teście według metody kula-tarcza (ang. *ball-on-disk*). Testy były przeprowadzane w temperaturze pokojowej na urządzeniu T-01M produkcji ITE Radom przy następujących warunkach:

- prędkość poślizgu – 0,2 m/s (192 obr/min);
- obciążenie normalne – 19,62 N;
- promień tarcia – 10 mm;
- przeciwpróbka – kulka  $Al_2O_3$  o średnicy 10 mm;
- droga tarcia – 1000 m;
- temperatura otoczenia – 23°C ( $\pm 1^\circ C$ );
- wilgotność względna – 30% ( $\pm 5\%$ );

oraz w temperaturze podwyższonej na trybometrze wysokotemperaturowym firmy CSM Instruments stosując następujące warunki eksperymentu:

- prędkość poślizgu – 0,2 m/s (192 obr/min);

- obciążenie normalne – 5 N;
- promień tarcia – 5 mm;
- przeciwpróbka – kulka  $\text{Al}_2\text{O}_3$  o średnicy 6 mm;
- droga tarcia – 500 m;
- temperatura otoczenia –  $400^\circ\text{C}$  ( $\pm 5^\circ\text{C}$ ).

Testy wykonano zgodnie z normą ASTM G99-05 i ASTM G133-05. Ślady wytarcia powłok obserwowano w konfokalnym laserowym mikroskopie skaningowym CLSM 5 Exciter firmy Zeiss, w którym źródłem światła był laser diodowy o mocy 25 mW emitujący promieniowanie o długości fali 405 nm.