

OPEN ACCESS LIBRARY



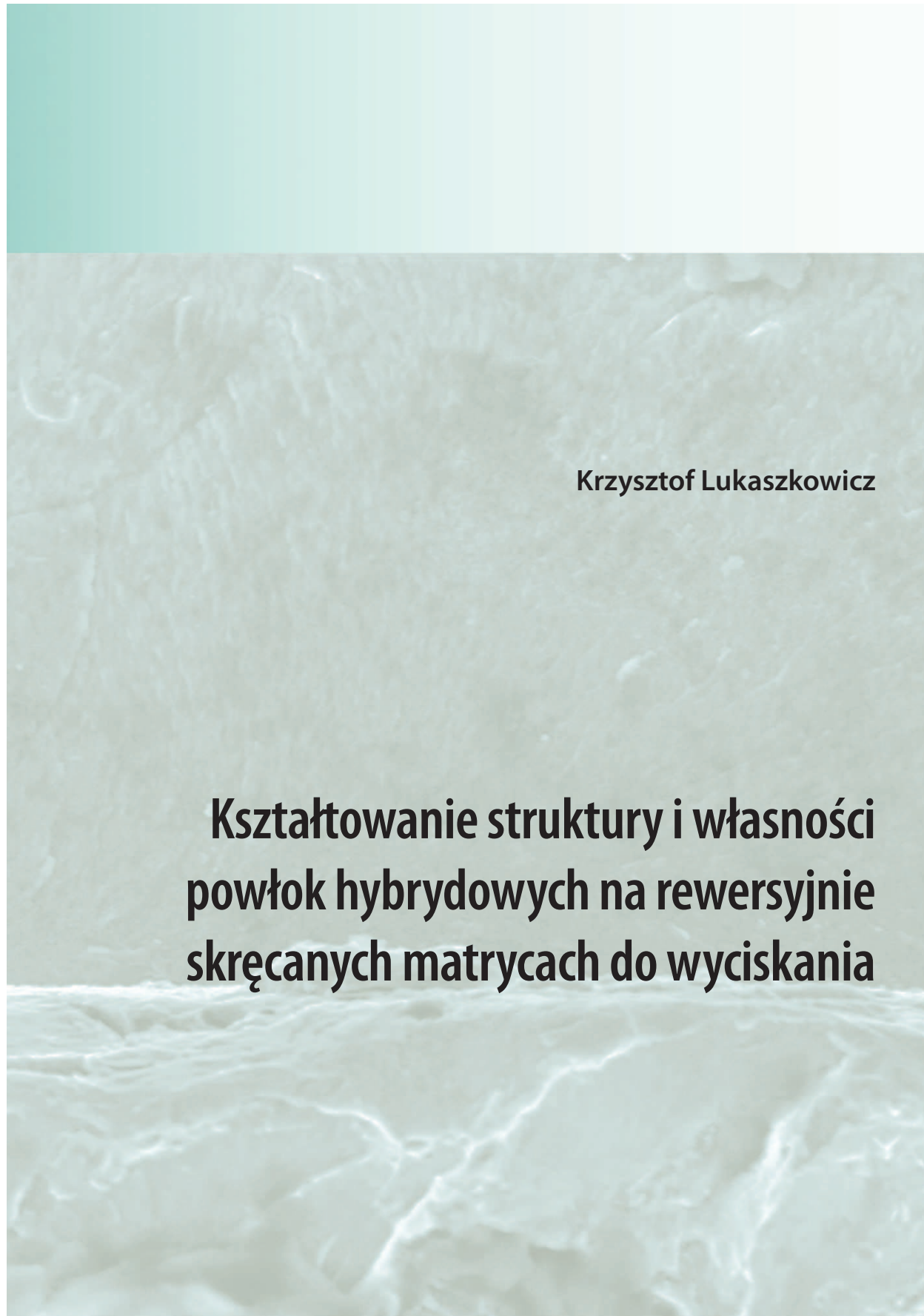
Scientific International Journal of the World Academy
of Materials and Manufacturing Engineering
publishing scientific monographs in Polish or in English only

Published since 1998 as Studies of the Institute of Engineering Materials and Biomaterials

Volume 10 (16) 2012

Krzysztof Lukaszko

**Kształtowanie struktury i własności
powłok hybrydowych na rewersyjnie
skręcanych matrycach do wyciskania**



Krzysztof Lukaszewicz

**Kształtowanie struktury i własności
powłok hybrydowych na rewersyjnie
skręcanych matrycach do wyciskania**



Kształtowanie struktury i własności powłok hybrydowych na rewersyjnie skręcanych matrycach do wyciskania

OPINIODAWCY:

Prof. dr hab. inż. Zbigniew Rdzawski
(Instytut Metali Nieżelaznych w Gliwicach)

Prof. dr hab. inż. Jerzy Pacyna
(Akademia Górniczo-Hutnicza im. Stanisława Staszica w Krakowie)

Prof. dr hab. inż. Klaudiusz Lenik
(Politechnika Lubelska w Lublinie)

REDAKCJA TECHNICZNA:

Mgr inż. Justyna Hajduczek-Jarka
(Politechnika Śląska – Gliwice)

ISSN 2083-5191

ISBN 978-83-63553-06-7

EAN 9788363553067



OPEN ACCESS LIBRARY

Scientific International Journal of the World Academy
of Materials and Manufacturing Engineering
publishing scientific monographs in Polish or in English only

Published since 1998 as Studies of the Institute of Engineering Materials and Biomaterials **Volume 10 (16) 2012**

Editor-in-Chief

Prof. Leszek A. Dobrzański – Poland

Editorial Board

Prof. Gilmar Batalha – Brazil
Prof. Emin Bayraktar – France
Prof. Rudolf Kawalla – Germany
Prof. Klaudiusz Lenik – Poland
Prof. Petr Louda – Czech Republic
Prof. Cemal Meran – Turkey
Prof. Stanisław Mitura – Poland
Prof. Piotr Niedzielski – Poland
Prof. Jerzy Nowacki – Poland
Prof. Ryszard Nowosielski – Poland
Prof. Jerzy Pacyna – Poland

Prof. Peter Pačec – Slovak Republic
Prof. Zbigniew Rdzawski – Poland
Prof. Maria Richert – Poland
Prof. Maria Helena Robert – Brazil
Prof. Mario Rosso – Italy
Prof. Stanislav Rusz – Czech Republic
Prof. Yuriy I. Shalapko – Ukraine
Prof. Božo Smoljan – Croatia
Prof. Mirko Soković – Slovenia
Prof. Zinoviy Stotsko – Ukraine
Prof. Leszek Wojnar – Poland

Patronage



World Academy of Materials and Manufacturing Engineering



Association of Computational Materials Science and Surface Engineering



Institute of Engineering Materials and Biomaterials of the Silesian University
of Technology, Gliwice, Poland

Abstracting services

Journal is cited by Abstracting Services such as:



The Directory of Open Access Journals

Reading Direct

This journal is a part of Reading Direct, the free of charge alerting service which sends tables of contents by e-mail for this journal and in the promotion period also the full texts of monographs. You can register to Reading Direct at

www.openaccesslibrary.com

Journal Registration

The Journal is registered by the Civil Department of the District Court in Gliwice, Poland

Publisher



International OCSCO World Press
Gliwice 44-100, Poland, ul. S. Konarskiego 18a/366
e-mail: info@openaccesslibrary.com

Bank account: Stowarzyszenie Komputerowej Nauki o Materiałach i Inżynierii Powierzchni

Bank name: ING Bank Śląski

Bank address: ul. Zwycięstwa 28, 44-100 Gliwice Poland

Account number/ IBAN CODE: PL 76105012981000002300809767

Swift code: INGBPLPW

Gliwice

© 2012 International OCSCO World Press. All rights reserved

© The paper used for this Journal meets the requirements of acid-free paper Printed in Poland



Spis treści

Streszczenie	5
Abstract	7
Wykaz skrótów użytych w pracy	9
1. Wprowadzenie	11
2. Ocena stanu zagadnienia	14
2.1. Charakterystyka procesu wyciskania oraz warunki pracy i typowe mechanizmy zużycia matryc	14
2.2. Znaczenie nanokrystalicznych powłok przeciwzużyciowych	20
3. Geneza, teza, cel i zakres pracy	25
3.1. Geneza pracy	25
3.2. Teza, cel i zakres pracy	30
4. Materiał i metodyka badań	33
4.1. Materiał do badań	33
4.2. Metody badawcze i modelowania własności	36
5. Omówienie wyników badań	47
5.1. Wyniki analizy numerycznej	47
5.2. Wyniki badań trwałości eksploatacyjnej matryc	52
5.2.1. Wpływ warunków wyciskania oraz obróbki powierzchniowej na jakość matryc oraz własności wytrzymałościowe produktów	56
5.2.2. Wpływ warunków wyciskania oraz obróbki powierzchniowej na jakość matryc w podwyższonej temperaturze	65
5.2.3. Wpływ obróbki powierzchniowej na trwałość eksploatacyjną matryc	67
5.3. Wyniki modelowania zależności między warunkami procesu wyciskania a własnościami produktu z wykorzystaniem narzędzi sztucznej inteligencji	73
5.4. Struktura, skład chemiczny i fazowy powłok	83
5.5. Pozostałe wyniki badań fizykochemicznych, strukturalnych krytalograficznych warstw wierzchnich	100
5.6. Wyniki badań własności mechanicznych powłok	110
5.7. Analiza fraktalna i multifraktalna	117
5.8. Projektowanie warstw wierzchnich	121
6. Podsumowanie i wnioski	123
Literatura	131

Kształtowanie struktury i własności powłok hybrydowych na rewersyjnie skręcanych matrycach do wyciskania

Krzysztof Lukaszko

Institut Materiałów Inżynierskich i Biomedycznych, Politechnika Śląska,
ul. Konarskiego 18a, 44-100 Gliwice, Polska

Adres korespondencyjny e-mail: krzysztof.lukaszko@polsl.pl

Streszczenie

Cel: Celem niniejszej monografii było opracowanie metodologii kształtowania, kwalifikacji własności oraz analiza struktury warstw wierzchnich, w szczególności strefy połączenia między rdzeniem a powłoką, jak również pomiędzy poszczególnymi warstwami wytworzonymi na powierzchniach roboczych matryc do plastycznego kształtowania metali nieżelaznych, ze szczególnym uwzględnieniem specyfiki wyciskania z rewersyjnie skręcaną matrycą (metoda KOBO).

Projekt/metodologia/podejście: Rozwiązanie problemu wymagało opracowania z zastosowaniem metod komputerowych modeli przestrzennych rozkładów naprężeń własnych i przemian w badanych warstwach oraz narzędzia w powiązaniu z warunkami eksploatacyjnymi. Opracowano technologię wytwarzania warstw o strukturze nanokrystalicznej, w tym nanokompozytowej oraz warstw niskotarciowych o pożądanych własnościach użytkowych zapewniających zwiększenie trwałości, odporności na zużycie ścierne i adhezyjne. Wytwarzanie powłok dwuwarstwowych typu twarda warstwa azotkowa – warstwa niskotarciowa DLC realizowano w cyklu ciągłym, na urządzeniu wyposażonym w technologie bocznych, obracających się katod oraz centralnej obrotowej katody, w jednym procesie technologicznym. Przeprowadzono badania opracowanych powłok w warunkach pracy pokrytych nimi elementów (narzędzi – matryc) w celu ustalenia przewidywanych zachowań i własności podczas ich eksploatacji. Zastosowano sztuczne sieci neuronowe do modelowania zależności między warunkami wyciskania metodą KOBO, a własnościami gotowego produktu: granicą plastyczności, wytrzymałością na rozciąganie i wydłużeniem. Prezentowane wyniki badań dotyczą charakterystyki synergicznego współdziałania warstw składowych podczas eksploatacji, jak również ich wpływu na strukturę i własności powłok.

Osiągnięcia: Przeprowadzone liczne interdyscyplinarne badania i analizy z zakresu materiałoznawstwa, technologii wytwarzania i technik komputerowych oraz uzyskane wyniki dały podstawę do ukształtowania struktury i własności trybologicznych matryc kontrolowanymi warunkami procesu technologicznego. Uzyskano wymaganą finalną jakość i trwałość narzędzi

do plastycznego kształtowania metali podczas wyciskania, którą sprawdzono w warunkach eksploatacyjnych. Zarówno interpretacja fizykalna zjawisk towarzyszących tworzeniu i eksploatacji warstw wierzchnich, wykonane badania struktury i własności oraz charakteru połączenia występującego pomiędzy opracowanymi warstwami a rdzeniem pokrytego narzędzia, jak również otrzymane rezultaty z przeprowadzonych prób wyciskania stanowią znaczący wkład do wiedzy o materiałach narzędziowych z ukonstytuowanymi na ich powierzchni warstwami o dużej odporności na zużycie oraz procesach plastycznego kształtowania metali nieżelaznych.

Ograniczenia badań/zastosowań: Pomimo faktu, że monografia przedstawia obszerny i interdyscyplinarny obszar badawczy, zaprezentowane wyniki badań dotyczą jedynie wybranego i ekstremalnego procesu obróbki plastycznej.

Praktyczne zastosowania: W warunkach silnej konkurencji na rynku metali nieżelaznych podstawowego znaczenia nabiera takie prowadzenie procesów produkcyjnych, które pozwalają na oferowanie produktów i półproduktów o stabilnej i wysokiej jakości przy optymalnie niskim poziomie kosztów. Wzrost efektywności produkcji oraz jakości i niezawodności produktów poprzez zwiększenie trwałości i czasu eksploatacji narzędzi do plastycznego kształtowania metali nieżelaznych oraz ich własności użytkowych zapewni wymierne efekty ekonomiczne producentom i użytkownikom produktów, a także znacznie poprawi ich konkurencyjność na rynkach krajowym i zagranicznych.

Oryginalność/wartość: Oryginalnym podejściem Autora było opracowanie wytwarzanej w jednym procesie dwuwarstwowej powłoki, składającej się z wewnętrznej twardej warstwy PVD zapewniającej odpowiednią twardość, wytrzymałość, małą przewodność cieplną i ograniczającą wpływ czynników zewnętrznych na proces niszczenia matryc do wyciskania metali nieżelaznych oraz zewnętrznej warstwy niskotarciowej zapewniającej dobre własności trybologiczne. Jednoczesne odpowiednie ukształtowanie strefy przejściowej pomiędzy materiałem podłoża a powłoką, jak również pomiędzy poszczególnymi warstwami w powłoce, zapewniające odpowiednio wysoką adhezję, umożliwiło zwiększenie trwałości eksploatacyjnej matryc, co zostało wykazane w pracy.

Słowa kluczowe: Warstwy powierzchniowe PVD i CVD; Wyciskanie z rewersyjnie skręcaną matrycą; Komputerowa nauka o materiałach; Mikrostruktura; Własności mechaniczne; Własności eksploatacyjne

Cytowania tej monografii powinny być podane w następujący sposób:

K. Lukaszkwicz, *Kształtowanie struktury i własności powłok hybrydowych na rewersyjnie skręcanych matrycach do wyciskania*, *Open Access Library, Volume 10 (16) (2012) 1-140*.

Forming the structure and properties of hybrid coatings on reversible rotating extrusion dies

Krzysztof Lukaszko

Institute of Engineering Materials and Biomaterials, Silesian University of Technology,
ul. Konarskiego 18a, 44-100 Gliwice, Poland

Corresponding e-mail address: krzysztof.lukaszko@polsl.pl

Abstract

Purpose: *The purpose of this monograph was to develop the methodology of formation, classification of properties and analysis of the structure of the surface layers, particularly the zone connecting the core and the coating and between the single layers created on the working surfaces of dies for the plastic formation on non-ferrous metals, with particular consideration to the specific nature of the extrusion process with reversibly rotating die (the KOBO method).*

Design/methodology/approach: *The solution of the issue required the development, with the use of computer method, of 3D spatial models of residual stress distributions and dislocations of the layers examined as well as tools correlated with the operating parameters. Nanocrystalline structure layers production technology was developed, which included nanocomposite and low-friction layers with desired usable properties ensuring increased durability, abrasive and adhesion wear strength. The production process of dual-layer coatings, such as hard nitride layer – low friction DLC layer, was carried out in the continuous mode, on a device furnished with technologies of lateral, rotating cathodes and central rotating cathode, within one technological process. The developed coatings were tested under the working conditions for the elements coated with them (tools – dies), in order to establish the anticipated responses and properties during their use. Artificial neural networks were also applied for modeling the dependencies between the parameters of the KOBO extrusion process and the finished product properties: the yield strength, tensile strength and elongation. The presented test results concern the synergic characteristics of component layers' cooperation during the process of their use, as well as their effect on the coatings' structure and properties.*

Findings: *The numerous interdisciplinary tests and analyses carried out in the scope of material science, production technology and computer techniques as well as the results obtained provided foundation for the formation of structure and tribological properties of the*

dies by controlled process conditions. The required final quality and durability of the tools for plastic metal formation in the extrusion process was obtained, which has been proven under operating conditions. Both the physical interpretation of the phenomena accompanying the creation and use of the surface layers, the tests on the structure, properties and nature of the interlayer joint between the layers developed and the core of the tool coated, and the results obtained on the trial extrusions represent a significant contribution to the knowledge on the tool materials with highly wear-resistant layers built on their surface and the plastic formation process of non-ferrous metals.

Research limitations/implications: *Despite the fact that this monograph presents a vast, interdisciplinary research area, the results presented apply to a selected and extreme plastic processing section.*

Practical implications: *Under the strong competition on the non-ferrous metals market, the way of conducting technological processes so as to enable offering products and semi-finished products of stable and high quality with optimally low costs, becomes vitally important. Economically efficient process improvement, increased production efficiency and quality and products reliability through increased durability and unfailling operation time of tools for plastic formation of non-ferrous metals and improved usable properties shall guarantee measurable economic effects to the manufacturers and users of the products. Moreover, it will enhance their competitiveness both on the domestic and overseas markets.*

Originality/value: *The Author's original approach was the development of a dual-layer coating within one process. Such coatings consists of the internal hard PVD layer providing the appropriate hardness, strength, low thermal conductivity and restricting the impact of external factors on the wear process of the dies used for non-ferrous metals extrusion and the external low-friction layer providing good tribological properties, which, in combination with the appropriate formation of the transition zone between the base material and coating, and between the single layers in the coating, providing adhesion sufficiently high, enabled increased operating durability of the dies, and this has been proved in this paper.*

Keywords: *PVD and CVD surface layers; Extrusion with reversibly rotating die; Computational materials science; Microstructure; Mechanical properties; Functional properties*

Reference to this monograph should be given in the following way:

K. Lukaszkwicz, Forming the structure and properties of hybrid coatings on reversible rotating extrusion dies, Open Access Library, Volume 10 (16) (2012) 1-140 (in Polish).

Wykaz skrótów użytych w pracy

- a-C – ang. *amorphous carbon* (amorficzny węgiel)
- a-C:H – ang. *hydrogenated amorphous carbon* (amorficzny uwodorniony węgiel)
- a-C:H:X – ang. *modified hydrogenated amorphous carbon* (amorficzny uwodorniony węgiel modyfikowany metalami lub niemetalami)
- ADF – ang. *technique of annular dark-field scanning transmission electron microscopy* (technika niskokątowego pierścieniowego detektora pola ciemnego w transmisyjnym trybie skaningowym)
- AES – ang. *Auger electron spectroscopy* (spektroskopia elektronów Augera)
- AFM – ang. *atomic force microscopy* (mikroskop sił atomowych)
- ARB – ang. *accumulative roll-bonding* (kumulacyjne walcowanie z łączeniem)
- CAE – ang. *cathodic arc evaporation* (katodowe odparowanie łukowe)
- CEC – ang. *cyclic extrusion-compression* (cykliczne wyciskanie spęczające)
- CERC – ang. *central rotating cathode* (centralna obrotowa katoda)
- CPF – eksperymentalne figury biegunowe
- CVD – ang. *chemical vapour deposition* (chemiczne osadzanie z fazy gazowej)
- DLC – ang. *diamond-like carbon* (diamentopodobne powłoki węglowe)
- ECAE – ang. *equal channel angular extrusion* (wielokrotne wyciskanie przez kanał kątowy)
- EDS – ang. *energy dispersive spectroscopy/spectrometer* (spektroskopia/spektroskop energii promieniowania rentgenowskiego)
- EELS – ang. *electron energy-loss spectroscopy* (spektroskopia strat energii elektronów)
- EFTEM – ang. *energy filtered transmission electron microscopy* (transmisyjna mikroskopia elektronowa z filtracją energii kinetycznej elektronów)
- FRO – funkcja rozkładu orientacji
- GDOS – ang. *glow discharge optical spectroscopy/spectrometer* (spektroskopia/spektroskop optycznego wyładowania jarzeniowego)
- HAADF – ang. *high-angle annular dark-field scanning transmission electron microscopy* (wysokorozdzielczy szerokokątowy pierścieniowy detektor pola ciemnego w transmisyjnym trybie skaningowym)
- HE – hydrostatyczne wyciskania
- HPT – skręcanie pod wysokim ciśnieniem

- HRTEM – ang. *high-resolution transmission electron microscopy* (transmisyjny mikroskop elektronowy wysokiej rozdzielczości)
- KOBO – odkształcenie z rewersyjnym, cyklicznie zmiennym oddziaływaniem narzędzia kształtującego
- LARC – ang. *lateral rotating cathodes* (technologia bocznych obracających się katod)
- PACVD/PECVD – ang. *plasma assisted/enhanced chemical vapour deposition* (plazmochemiczne osadzanie powłok z fazy gazowej)
- PCM – ang. *projective covering method* (zmodyfikowana metoda rzutowego pokrycia)
- PLC – ang. *Portevin-Le Chatelier effect* (zjawisko Portevin-Le Chatelier)
- PSP – funkcja potencjału postsynaptycznego
- PVD – ang. *physical vapour deposition* (fizyczne osadzanie z fazy gazowej)
- RCS – ang. *repetitive corrugation and straightening* (powtarzalne fałdowanie z prostowaniem)
- RPF – ang. kompletne figury biegunowe obliczone z FRO
- SEM – ang. *scanning electron microscope/microscopy* (skaningow(y))-a mikroskop/mikroskopia elektronowy)
- SKP – stały kąt padania
- SPD – ang. *severe plastic deformation* (intensywne odkształcenie plastyczne)
- S/TEM – ang. *scanning transmission electron microscope* (skaningowo-transmisyjny mikroskop elektronowy)
- ta-C – ang. *tetrahedral amorphous carbon* (tetraedryczny amorficzny węgiel)
- ta-C:H – ang. *hydrogenated tetrahedral amorphous carbon* (tetraedryczny uwodorniony amorficzny węgiel)
- ta-C:X – ang. *modified tetrahedral amorphous carbon* (tetraedryczny węgiel modyfikowany metalami lub niemetalami)
- TEM – ang. *transmission electron microscope/microscopy* (transmisyjn(y))-a mikroskop/mikroskopia elektronowa)
- XPS – ang. *X-ray photoelectron spectroscopy* (spektroskopia fotoelektronów wzbudzanych promieniowaniem rentgenowskim)

1. Wprowadzenie

Jednym z głównych wyzwań stojących przed współczesną gospodarką opartą na wiedzy i innowacyjności jest konieczność zmniejszania materiałochłonności i energochłonności, jako warunek zrównoważonego rozwoju i racjonalnego gospodarowania zasobami naturalnymi. W większości przypadków cele te można osiągnąć stosując innowacyjne metody obróbki materiałów lub zastępując tradycyjnie stosowane tworzywa materiałami nowej generacji o lepszych własnościach funkcjonalnych i wytrzymałościowych. Również umiejętne skojarzenie wielu operacji technologicznych, w tym technologii modyfikacji warstwy wierzchniej, pozwala uzyskać zamierzony efekt w postaci materiału posiadającego własności niezbędne do optymalnej pracy projektowanego narzędzia, bądź konstrukcji. Własności użytkowe wielu produktów zależą nie tylko od możliwości przeniesienia obciążeń mechanicznych przez cały czynny przekrój elementu z zastosowanego materiału lub od jego własności fizykochemicznych, lecz bardzo często od struktury i własności warstw powierzchniowych [1-3].

Dynamiczne tempo rozwoju wielu nowoczesnych gałęzi przemysłu, w tym obróbki plastycznej, wyznaczone było w głównej mierze możliwościami inżynierii powierzchni [4-6]. Bardzo popularnym procesem w obróbce plastycznej, szczególnie w przypadku metali nieżelaznych i ich stopów jest wyciskanie, gdyż pozwala na uzyskanie rur, prętów, drutów oraz kształtowników mających skomplikowane kształty, zachowując przy tym dużą dokładność wymiarów [7-9]. Głównym odbiorcą tych produktów jest przemysł lotniczy i motoryzacyjny, medyczny, okienniczy i meblarski, jak również transport oraz elektronika i energetyka. Otrzymywane w procesach plastycznego kształtowania, w tym na drodze wyciskania, elementy powinny charakteryzować się, m. in. oczekiwanymi własnościami mechanicznymi, dużą dokładnością wymiarów, czystą i gładką powierzchnią, jak też akceptowalną ceną. Powierzchnie robocze matryc do wyciskania, pracujące w trudnych warunkach eksploatacyjnych, narażone są na wysokie obciążenia mechaniczne i cieplne, intensywne zużycie lub korozyjne oddziaływanie środowiska [10-12].

Wiedza dotycząca wzrostu trwałości eksploatacyjnej narzędzi nabiera szczególnego znaczenia, gdy jednocześnie rozpatruje się zagadnienia związane ze zwiększeniem efektywności wyciskania. Relatywnie niska żywotność stosowanych matryc jest negatywną cechą procesu, którą należy rozważyć w stosunku do jego zalet. Trwałość matryc ma znaczący wpływ na wielkość kosztów wytwarzania produktów oraz na ich jakość. Szacuje się, że koszt

oprzyrządowania stanowi od kilkunastu (nawet do 40%) procent jednostkowego kosztu wytwarzania. Stąd dążenie do poprawy trwałości oprzyrządowania stosowanego podczas wyciskania, m.in. dzięki zastosowaniu technologii inżynierii powierzchni, jest stałą tendencją.

Postęp w zakresie wytwarzania i zwiększania trwałości eksploatacyjnej narzędzi, znajdujących zastosowanie w nowoczesnych gałęziach przemysłu dokonuje się w głównej mierze dzięki coraz powszechniejszemu wykorzystaniu technik nanoszenia cienkich powłok z twardych, odpornych na zużycie materiałów ceramicznych. Szeroki wybór dostępnych obecnie rodzajów powłok oraz technologii ich nanoszenia jest efektem wzrastającego w ostatnich latach zapotrzebowania na nowoczesne metody modyfikacji i ochrony powierzchni materiałów. Obecnie spośród wielu technik zwiększających trwałość narzędzi istotną rolę w praktyce przemysłowej odgrywają metody chemicznego osadzania z fazy gazowej CVD (ang. *Chemical Vapour Deposition*) i fizycznego osadzania z fazy gazowej PVD (ang. *Physical Vapour Deposition*). Szybki rozwój technologii kształtowania struktury i własności powierzchni elementów maszyn i narzędzi spowodował pojawienie się wielu nowych materiałów powłokowych, w tym powłok jednowarstwowych, wielowarstwowych, wieloskładnikowych, gradientowych, nanokrystalicznych i nanokompozytowych oraz adaptacyjnych [13-17]. Nowatorskim sposobem w zakresie obróbki powierzchniowej jest zastosowanie technologii hybrydowych, dających szerokie spektrum rodzajów skojarzonych procesów, które umożliwia otrzymywanie całej gamy materiałów o unikatowych własnościach, do ściśle określonych zastosowań, nieosiągalnych do uzyskania poprzez zastosowanie standardowych metod obróbki powierzchniowej [18-20].

Od kilkunastu lat inżynieria powierzchni stanowi przedmiot zainteresowania środowiska naukowego, z którego wywodzi się Autor. Prowadzone w Instytucie Materiałów Inżynierskich i Biomedycznych badania dotyczą możliwości modyfikacji powierzchni materiałów inżynierskich poprzez nanoszenie powłok techniką CVD i PVD [21-25], jak również wykorzystanie technologii hybrydowych [26-28], laserowych [29-32] oraz formowanie warstw powierzchniowych metodami metalurgii proszków [33, 34]. Równocześnie, od kilkudziesięciu lat istotnym obszarem zainteresowań naukowych Zespołu są zagadnienia związane z materiałami narzędziowymi [35-38]. Tematyka podjętych w ramach pracy badań stanowi więc naturalny kierunek rozwoju obszarów badawczych realizowanych w Instytucie.

W pracy dokonano przeglądu metod wyciskania oraz niszczenia matryc wywołanych zespołem czynników wpływających na ich degradację, przede wszystkim temperaturą, tarcieniem, zużyciem ściernym oraz adhezyjnym. Zasadniczą uwagę skupiono na możliwości modyfikacji

powierzchni narzędzi do plastycznego kształtowania metali nieżelaznych w wyniku naniesienia twardych nanokrystalicznych powłok wytwarzanych techniką fizycznego osadzania z fazy gazowej (PVD) z dodatkową cienką warstwą niskotarciową otrzymaną techniką chemicznego osadzania z fazy gazowej (CVD) w sposób istotny zwiększających odporność na zużycie ścierne i adhezyjne narzędzi do plastycznego kształtowania metali.

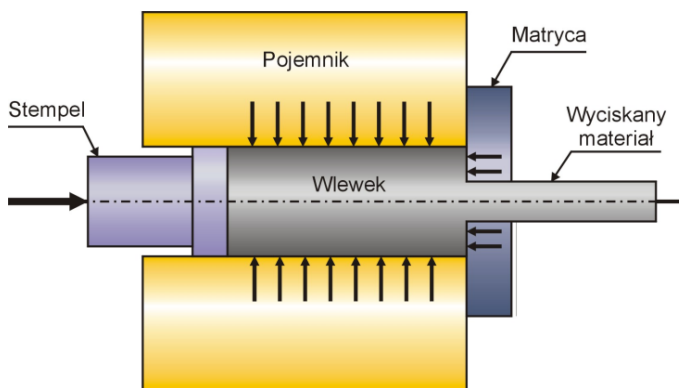
2. Ocena stanu zagadnienia

2.1. Charakterystyka procesu wyciskania oraz warunki pracy i typowe mechanizmy zużycia matryc

Obróbka plastyczna jest jedną z najbardziej rozwijających się gałęzi przemysłu. W dziedzinie tej obserwujemy dynamiczny rozwój zarówno teorii, jak i procesów technologicznych. Obecnie panuje pogląd, że najbardziej ekonomiczną metodą obróbki plastycznej jest wyciskanie, w której wsad w kształcie walca umieszczony w pojemniku, wypływa przez otwór matrycy pod wpływem nacisku narzędzia, zazwyczaj przetłoczki połączonej ze stemplem prasy (rys. 1). Kształt produktu wypływającego z matrycy nadany jest przez otwór matrycy [39-41].

Wyciskanie posiada istotne cechy, które wyróżniają go od innych metod obróbki plastycznej, do których można zaliczyć [39]:

- możliwość uzyskania produktów o korzystnej strukturze i dobrych własnościach,
- możliwość otrzymania produktów pustych lub pełnych o skomplikowanych kształtach w trakcie jednej operacji,
- możliwość uzyskania bardzo dużych stopni odkształcenia w jednej operacji (zmiana przekroju może osiągać wartości ponad 90%),
- występowanie korzystnego stanu naprężeń w postaci trójosiowego nierównomiernego ściskania, umożliwiającego kształtowanie materiałów o niewielkiej plastyczności.



Rysunek 1. Schemat i zasady procesu wyciskania [40]

Początkowo wyciskanie stosowano przede wszystkim do kształtowania produktów z materiałów wykazujących niską granicę plastyczności ze względu na duże naciski. Rozwój metod wyciskania, w tym zastosowanie podgrzewania narzędzi oraz materiału wsadowego, jak również użycie odpowiednio dobranych smarów, stworzyło możliwość wyciskania stali oraz innych metali o wysokiej temperaturze topnienia i to zarówno na zimno jak i na gorąco. Obecnie wyciskanie jest podstawową metodą wytwarzania rur, prętów i kształtowników oraz elementów maszyn ze stali oraz metali nieżelaznych i ich stopów.

Znane są dwa zasadnicze sposoby realizacji wyciskania w zależności od kierunku płynięcia metalu: współbieżne oraz przeciwbieżne. Stosowane jest także, tzw. wyciskanie boczne, w którym metal płynie w kierunku prostopadłym do kierunku ruchu stempla. Istotnym zagadnieniem w trakcie wyciskania jest analiza płynięcia metalu, w szczególności w strefie odkształcenia, determinująca strukturę, własności oraz jakość gotowych produktów. Wiedza na temat możliwości kontrolowania płynięcia metalu wymaga szczególnej uwagi, ze względu na konieczność ograniczenia niejednorodności odkształcenia materiału. Decydującymi czynnikami mającymi wpływ na sposób płynięcia wyciskanego metalu jest wielkość tarcia na kontakcie wlewka z pojemnikiem, stopień odkształcenia, prędkość wyciskania oraz geometria i kinematyka narzędzi (matrycy) [39].

W inżynierii materiałowej istotne znaczenie ma wytwarzanie materiałów o strukturze nanokrystalicznej, zapewniającej korzystne własności mechaniczne i użytkowe produktów. W przypadku metali opracowano wiele metod prowadzących do silnego rozdrobnienia ziaren w wyniku intensywnego odkształcenia plastycznego. Metody te są znane pod wspólną nazwą SPD (ang. *Severe Plastic Deformation*), gdyż w wyniku odkształcenia plastycznego w materiale wytwarzana jest duża liczba defektów, które podczas reorganizacji przestrzennej i wzajemnym przereagowaniu umożliwiają rozdrobnienie ziarna do zakresu nanometrycznego. Spośród wielu metod intensywnego odkształcenia plastycznego najczęściej stosuje się [3, 42, 43]:

- metodę wielokrotnego wyciskania przez kanał kątowy – ECAE (ang. *Equal Chanel Angular Extrusion*),
- metodę cyklicznego wyciskania spęczającego – CEC (ang. *Cyclic-Extrusion Compression*),
- metodę skręcania pod wysokim ciśnieniem – HPT (ang. *High-Pressure Torsion*),
- metodę kumulacyjnego walcowania z łączeniem – ARB (ang. *Accumulative Roll-Bonding*),
- metodę powtarzalnego fałdowania z prostowaniem – RCS (ang. *Repetitive Corrugation and Straightening*),

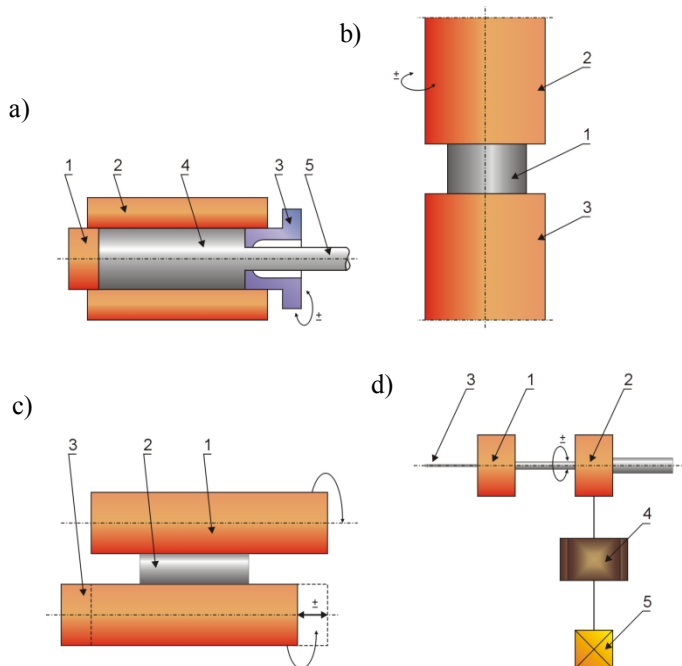
- metodę hydrostatycznego wyciskania – HE (ang. *Hydrostatic extrusion*),
- metodę KOBO.

Metody intensywnego odkształcenia plastycznego, z wyjątkiem ARB, HE oraz wyciskania w technologii KOBO, nie zostały dotąd zastosowane na skalę przemysłową ze względu na niedogodności związane z ograniczeniem wymiarów uzyskiwanych z nich produktów. Prowadzone są dalsze poszukiwania rozwiązań konstrukcyjnych i materiałowych na narzędzia kształtujące ze względu na stosowanie dużych nacisków i związaną z tym potrzebą odprowadzania znacznych ilości ciepła generowanego w trakcie odkształcania. Wykorzystanie metod ARB, HE, a w szczególności metody KOBO posiadającej, obok walorów testu doświadczalnego, cechy procesu przemysłowego, umożliwi wytwarzanie materiałów o strukturze nanokrystalicznej, jednakże wymagają one dalszych badań oraz optymalizacji warunków technologicznych [3, 7].

Jednym z najbardziej nowatorskich sposobów prowadzenia obróbki plastycznej jest technologia KOBO, której idea opiera się na cyklicznej zmianie drogi odkształcenia metalu w wyniku wprowadzenia dodatkowego, rewersyjnego, cyklicznie zmiennego oddziaływania narzędzi kształtujących na metal (rys. 2) i umożliwia zarówno kucie [44, 45], walcowanie [46, 47], ciągnięcie [7, 48], jak również wyciskanie [49, 50].

Doniesienia literaturowe [7, 49-56] wskazują, że najwięcej danych doświadczalnych na temat przebiegu odkształcenia metodą KOBO, jak i własności wytrzymałościowych otrzymanych produktów, dotyczy wyciskania. Na ich podstawie można stwierdzić, że zachowanie metali poddanych wyciskaniu metodą KOBO w niewielkim stopniu zależy od temperatury, natomiast dominującym czynnikiem jest kinetyka prowadzonego procesu zapewniona wysoką częstością zmian drogi odkształcenia w wyniku cyklicznego skręcania metalu, dużą prędkością odkształcenia oraz znacznym stopniem przerobu. Związane jest to z aktywacją niskoenergetycznego mechanizmu odkształcenia bazującego na lepko-plastycznym płynięciu uwarunkowanym bardzo intensywnym tworzeniem i migracją defektów punktowych. Odkształcenie plastyczne metalu w metodzie KOBO przedstawia się, jako proces płynięcia lepkiej cieczy, pomimo, że pozostaje on niezmiennie w stanie stałym.

Prowadząc obróbkę plastyczną metodą KOBO można znacząco zredukować pracę odkształcenia, obniżyć temperaturę procesu oraz wyeliminować wyżarzanie międzyoperacyjne w porównaniu z konwencjonalnymi sposobami wyciskania. Metoda KOBO pozwala na wydajne



Rysunek 2. Schematyczne przykłady rozwiązań technicznych procesów odkształcenia materiałów metalicznych metodą KOBÓ [56]: a) wyciskanie (1 – stempel, 2 – pojemnik, 3 – obustronnie obracana matryca, 4 – wsad metaliczny, 5 – produkt); b) kucie (1 – wsad metaliczny, 2 – obustronnie obracany stempel, 3 – matryca/kowadło); c) walcowanie (1 – wsad metaliczny, 2 – walec górny, 3 – cyklicznie, poosiowo przesuwany walec dolny); d) ciągnięcie (1 – nieruchome ciągadło, 2 – obustronnie obracane ciągadło, 3 – wsad metaliczny, 4 – przekładnie, 5 – silnik)

i energooszczędne, a przy tym ekologiczne otrzymywanie produktów funkcjonalnych, stwarza możliwość plastycznego kształtowania „na zimno”, czyli bez wstępnego nagrzewania materiału stopów trudnoodkształcalnych i stabilnego przetworzenia ich struktury wewnętrznej oraz wytworzenia z nich produktów o złożonej geometrii. Szczególnie jej zalety przejawiają się w możliwości rozdrabniania struktury do wymiarów nanometrycznych, a przez to generowania nadzwyczaj korzystnych własności mechanicznych [7, 57].

Dotychczasowe doświadczenia uzyskane w badaniach laboratoryjnych, jak również w warunkach przemysłowych (w Walcowni Metali w Czechowicach, Hucie Będzin, Zakładzie Przetwórstwa Metali IMN w Gliwicach) wskazują, że pomimo możliwości znacznego obniżenia temperatury procesu, siły wyciskania i wynikającej z tego redukcji pracy odkształcenia, zwiększenie żywotności narzędzi, w szczególności powierzchni roboczych matryc w wyniku

wyciskania metodą KOBO nadal pozostaje kwestią otwartą, biorąc pod uwagę dodatkowe parametry ruchu matrycy – kąt obustronnego obrotu i częstotliwość tych zmian oraz tendencję do przywierania wyciskanego materiału do narzędzia.

Jakość produktów wyciskanych opisywana jest przez zespół cech, takich jak: gładkość powierzchni, tolerancja wymiarowa, wielkość ziarna, własności mechaniczne, z których większość uzależniona jest przede wszystkim od prawidłowości przebiegu procesu, odpowiedniego doboru i ukształtowania matrycy oraz jej własności użytkowych, które ulegają zmianom w miarę upływu czasu eksploatacji [39].

Wyciskanie charakteryzuje się koniecznością stosowania pras o bardzo dużych naciskach, co wymusza stosowanie narzędzi, przede wszystkim matryc o skomplikowanych kształtach i bardzo wysokim koszcie wytwarzania, pracujących w skrajnie niekorzystnych warunkach obciążeń mechanicznych i cieplnych.

Z pozycji użytkownika narzędzi najistotniejsza jest, obok trwałości, odporność narzędzia na uszkodzenia. W przypadku wyciskania zużycie trybologiczne powierzchni roboczych matryc zależy od wielu czynników, takich jak temperatura, szybkość wyciskania, kształt i geometria matrycy, długość części kalibrującej, stan powierzchni, cykliczne zmiany temperatury związane z kontaktem z gorącym metalem, jak również własności wyciskanego metalu oraz stali, z której wykonana jest matryca. Zużycie trybologiczne występujące podczas wyciskania, szczególnie w podwyższonej temperaturze jest bardzo złożone i zazwyczaj w jego skład wchodzi procesy tarcia, zużycia ściernego, zużycia ścierno-adhezyjnego, zużycia adhezyjnego, zużycia cieplnego i odkształcenia. W większości przypadków nie występują pojedynczo, tworząc natomiast hybrydowe mechanizmy oddziałują grupowo na powierzchnię narzędzi [58, 59].

Podczas wyciskania zachodzące przesuwanie się uplastycznionego metalu o relatywnie małej twardości po powierzchni roboczej matrycy o twardości znacznie większej powoduje wystąpienie zjawiska tarcia w strefie kontaktu odkształcanego materiału z powierzchnią narzędzia, które wywiera istotny wpływ zarówno na siłę wyciskania, jak również na sposób płynięcia wyciskanego metalu. Zazwyczaj tarcie występujące podczas wyciskania, ze względu na stosowanie smarów, ma charakter półpłynny lub półsuchy. W przypadku braku stosowania smarów występuje tarcie suche, którego energia zużyta na pracę odkształcenia plastycznego, jak również pokonywanie sił adhezji i kohezji prawie w całości zostaje zamieniona na ciepło powodując podwyższenie temperatury. Jedynie niewielka jego część może zostać zmagazy-

nowana w warstwie wierzchniej narzędzia w wyniku odkształcenia. Tarcie występujące między powierzchnią roboczą matrycy a wyciskany materiałem ma znaczący wpływ na jej trwałość, przebieg odkształcenia plastycznego, niejednorodność odkształcenia, co w konsekwencji decyduje o własnościach użytkowych finalnego produktu. Bardzo istotną rolę odgrywają siły tarcia pojawiające się w oczku kalibrującym matrycy, gdzie występują największe zakłócenia w płynięciu wyciskanego materiału spowodowane gwałtowną zmianą przekroju i wynikającym z tego wzrostem prędkości płynięcia metalu. Zbyt duże opory tarcia w oczku matrycy, powodujące nierównomierność płynięcia materiału są zjawiskiem niepożądanym [60-62].

Skutki działania sił tarcia są niekorzystne, dlatego podstawowym zagadnieniem w procesie wyciskania jest zmniejszenie występujących oporów tarcia przez stosowanie odpowiednio dobranych smarów i metod smarowania [63]. Tarcie można zmniejszyć, dobierając materiały o małej adhezji, np. ceramikę lub poprzez wytworzenie powłok typu DLC, MoS₂, WS₂ na powierzchni narzędzi. Powłoki te, mające bardzo niskie współczynniki tarcia, określane są jako powłoki samosmarujące lub niskotarciowe [6, 64].

Silna tendencja niektórych metali i ich stopów, szczególnie aluminium, miedzi, tytanu i platyny do przywierania do stalowych powierzchni matryc powoduje intensywne zmniejszenie trwałości eksploatacyjnej w wyniku zużycia adhezyjnego lub ścierno-adhezyjnego. W wyniku dużych nacisków lokalne szczepienia i zrosty między stykającymi się powierzchniami prowadzą do przemieszczania się cząstek materiału wewnątrz jego objętości, a nie bezpośrednio na powierzchni podczas ich względnego ruchu. W wyniku rozrywania szczepień możliwy jest ubytek materiału w części roboczej matrycy. W podwyższonej temperaturze zwiększa się skłonność do szczepiania się materiałów, a w przypadku szczególnie ciężkich warunków pracy obserwuje się zatarcia powierzchni, wywołane gwałtownym wzrostem oporów tarcia ślizgowego, co może być efektem zachwiania równowagi termicznej i mechanicznej układu [58, 61, 65, 66].

Podczas kontaktu z nagrzanym do wysokiej temperatury wyciskany metal, oprócz intensywnego ścierania, powierzchnie matrycy podlegają również korozyjnemu oddziaływaniu obrabianego materiału oraz cyklicznym zmianom temperatury w związku z koniecznością wymiany wlewka w recypencie [67].

W trakcie wyciskania większość metali ma nieograniczoną zdolność do odkształceń plastycznych dzięki trójosiowemu ścisaniu z dużymi wartościami naprężeń. Jakikolwiek ograniczenia aplikacji wyciskania wprowadza się z uwagi na trwałość i wytrzymałość narzędzi [68]. Elementami najbardziej narażonymi na zużycie i które jednocześnie mają największy

wpływ na dokładność wymiarową oraz jakość powierzchni produktu są matryce. Do wytwarzania matryc pracujących w tak trudnych warunkach należy stosować materiały zapewniające odpowiednią wytrzymałość w temperaturze pracy, odporność na korozyjne oddziaływanie wyciskanego metalu, ścieranie w podwyższonej temperaturze oraz zmęczenie cieplne. Główną grupą materiałów spełniających te wymagania są wysokostopowe stale narzędziowe do pracy na gorąco [69, 70].

Skład chemiczny i struktura współczesnych stali narzędziowych do pracy na gorąco jest efektem prowadzonych przez dziesięciolecia badań eksperymentalnych. Dążąc do zwiększenia trwałości matryc modyfikowano zawartość pierwiastków stopowych w stalach [71] lub ograniczano wpływ czynników powodujących niszczenie narzędzi poprzez stosowanie odpowiednich smarów matrycowych, skutecznie zmniejszających tarcie, jak również izolujących matrycę od bezpośredniego styku pomiędzy wyciskany metal a materiałem narzędzia [72].

Przełomowe dla poprawy własności eksploatacyjnych matryc było wprowadzenie metod modyfikacji ich powierzchni, m.in. poprzez obróbkę cieplno-chemiczną [73, 74], niskotemperaturowe fizyczne osadzanie z fazy gazowej (PVD) warstw powierzchniowych [75-77], czy z wykorzystaniem technologii hybrydowych, będących połączeniem wyżej wymienionych metod [78-80]. Podkreślając niepodważalną wartość tego podejścia, należy jednak wskazać na pewne jej ograniczenia, związane z faktem, że wytwarzane na matrycach warstwy azotowane nie zapewniają odpowiednio długiej trwałości eksploatacyjnej, jak również powtarzalności wyników. Generalnym problemem staje się również brak możliwości wyeliminowania przywierania wyciskanego materiału do matrycy [81-84].

2.2. Znaczenie nanokrystalicznych powłok przeciwzużyciowych

Problematyka badawcza dotycząca wytwarzania powłok przeciwzużyciowych stanowi jeden z ważniejszych kierunków rozwoju inżynierii powierzchni, gwarantujących otrzymanie powłok o wysokich własnościach użytkowych w zakresie własności mechanicznych oraz odporności na zużycie trybologiczne.

Nadanie nowych cech eksploatacyjnych powszechnie stosowanym narzędziom bardzo często uzyskuje się poprzez nanoszenie powłok prostych jednowarstwowych, jednoskładnikowych metodami PVD, ze względu na niski zakres temperatury procesu. Jednakże w wielu przypadkach ich własności mechaniczne i eksploatacyjne są niewystarczające.

Znana zależność pomiędzy twardością a odpornością na zużycie ściernie spowodowała wolę opracowania coraz twardszych materiałów powłokowych. Postęp w zakresie wytwarzania warstw powierzchniowych techniką fizycznego i chemicznego osadzania z fazy gazowej pozwala otrzymywać powłoki wielowarstwowe [85-87], funkcjonalne powłoki gradientowe [88, 89] oraz powłoki adaptacyjne [90], które wykazują wysokie własności mechaniczne i użytkowe oraz są zdolne do zachowania niskiego współczynnika tarcia w wielu środowiskach pracy, przy zachowaniu dużej twardości i zwiększonej odporności.

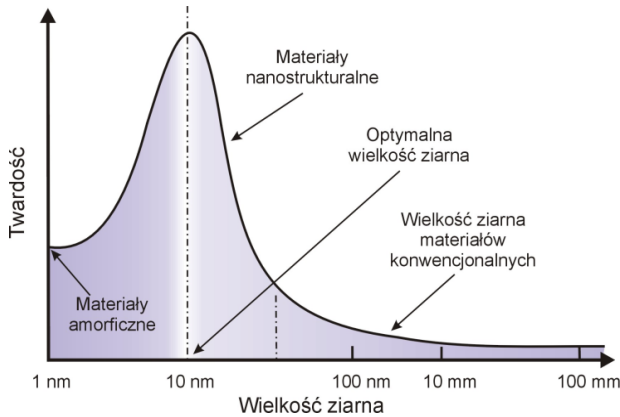
Dokonując wyboru materiału na powłoki napotyka się na barierę wynikającą z tego, że wiele własności oczekiwanych od „idealnej” powłoki, tzn. duża twardość i odporność na zużycie w połączeniu z wysoką wytrzymałością i dobrą ciągliwością, niemożliwe jest jednocześnie do uzyskania. Wymagania dotyczące własności różnych obszarów warstwy często kolidują ze sobą, co dodatkowo utrudnia dobór materiałów warstw [91-94].

Rozwiązanie tego problemu upatruje się w zastosowaniu powłok nanokrystalicznych, a w szczególności nanokompozytowych o jak najbardziej pożądanym własnościach aplikacyjnych [4, 95-101]. Podobnie jak w przypadku konwencjonalnych materiałów polikrystalicznych, zgodnie z zależnością Halla-Petcha wraz ze zmniejszeniem wielkości ziaren wzrasta twardość powłok. Efekt ten jest szczególnie znaczący w przypadku zmniejszenia wielkości ziaren do wartości krytycznej około 10 nm (rys. 3) [102].

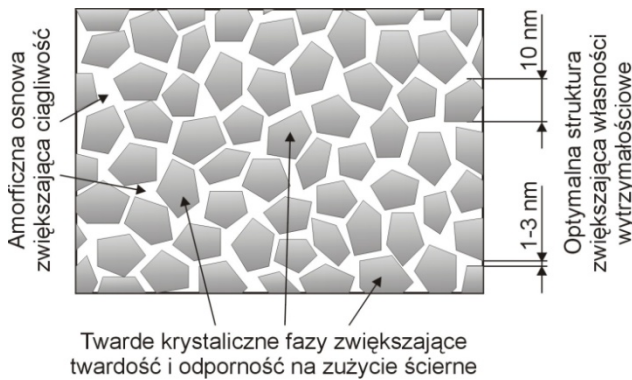
Powłoki o takiej strukturze wykazują bardzo wysoką twardość (40-80 GPa) [103-105], stabilność w wysokiej temperaturze [17, 106], odporność korozyjną [107, 108], jak również wysoką odporność na zużycie ściernie i erozyjne [109, 110]. W przypadku struktury o wielkości ziaren mniejszej od wartości krytycznej następuje spadek twardości materiału, ze względu na występowanie nowego mechanizmu odkształceń, tj. odwrotnej zależności Halla-Petcha (rys. 3).

Główną ideą uzyskania wysokiej twardości powłok o strukturze nanokompozytywnej jest ograniczenie możliwości powstawania i ruchu dyslokacji w obrębie ziarna oraz pojawienie się nowego mechanizmu odkształcenia związanego z ruchem granic ziaren. Struktura tych powłok składa się z krystalicznych faz o wysokiej wytrzymałości i wielkości ~10 nm, osadzonych w miękkiej amorficznej osnowie zapewniającej dużą ciągliwość, w której są odseparowane od siebie na odległość 1-3 nm (rys. 4).

Wg modelu zaproponowanego przez Vepreka [111-113] duża twardość powłok nanokompozytowych wynika z faktu, że ruch dyslokacji jest znoszony na małych ziarnach i przestrzeniach pomiędzy nimi, co powoduje powstawanie odkształceń. W przypadku, gdy wielkość ziaren jest



Rysunek 3. Wykres twardość materiałów w funkcji wielkości ziarna [102]



Rysunek 4. Schemat ideowy powłoki nanokompozytowej

zredukowana do wielkości nanometrów, aktywność dyslokacji jako źródła ciągliwości materiału jest wyeliminowana. Ten typ powłok charakteryzuje również duża ilość granic ziaren z krystaliczną/amorficzną powierzchnią rozdziału faz ograniczającą powstawanie i rozwój pęknięć. Mechanizm ten wyjaśnia odporność na kruche pęknięcie powłok [114]. Z kolei ich dobra ciągliwość wynika z możliwości dyfuzji i poślizgu po granicach ziaren [115-116].

W literaturze przedstawiono trzy koncepcje otrzymywania twardych, wytrzymałych, ciągliwych, odpornych na działanie obciążeń dynamicznych i o dobrej przyczepności do podłoża powłok nanokompozytowych poprzez:

- zastosowanie gradientowej warstwy przejściowej pomiędzy materiałem podłoża a krystaliczną/amorficzną warstwą właściwą zwiększającą przyczepność i ograniczającą naprężenia (kombinacja gradientowych powłok funkcjonalnych i nanokompozytowych) [117],

- wytworzenie struktury składającej się z twardych, krystalicznych faz o wielkości 3-10 nm w amorficznej osnowie ograniczających aktywność dyslokacji, zatrzymujących lub zmieniających kierunek rozprzestrzeniania się pęknięć i zachowujących wysoką twardość [118],
- wytworzenie struktury z dużą ilością granic ziaren zapewnia ciągliwość poprzez poślizg po granicach ziaren oraz poprzez nanopęknięcia wzdłuż granicy rozdziału faz krystaliczne ziarno/amorficzna osnowa [119].

Niejednokrotnie w celu podwyższenia twardości powłok nanokrystalicznych stosuje się ich wyżarzanie w odpowiedniej temperaturze, zazwyczaj w atmosferze azotu. W wyniku tego zabiegu obróbki cieplnej następuje rekrytalizacja i poprawa własności mechanicznych [120].

Istnieje wiele systemów nanokrystalicznych ziaren (nc-) azotków metali przejściowych (TiN, TiAlN, CrN, BN, VN, ZrN, W₂N, ect.), węglików (TiC, VC, WC, etc.), borków (TiB₂, TiB, CrB₂, etc.), tlenków (Al₂O₃, TiO₂, B₂O₃, SiO₂, etc.) lub siarczków (TiSi₂, CrSi₂, ZrSi₂, etc.) rozmieszczonych w amorficznej osnowie (a-) (Si₃N₄, BN, C), takich jak: nc-TiN/a-Si₃N₄, nc-TiN/a-Si₃N₄/a-&nc-TiSi₂, nc-CrN/a-Si₃N₄, nc-W₂N/a-Si₃N₄, nc-TiAlN/a-Si₃N₄, nc-TiN/a-BN, nc-TiC/a-C, nc-WC/a-C [102, 121, 122].

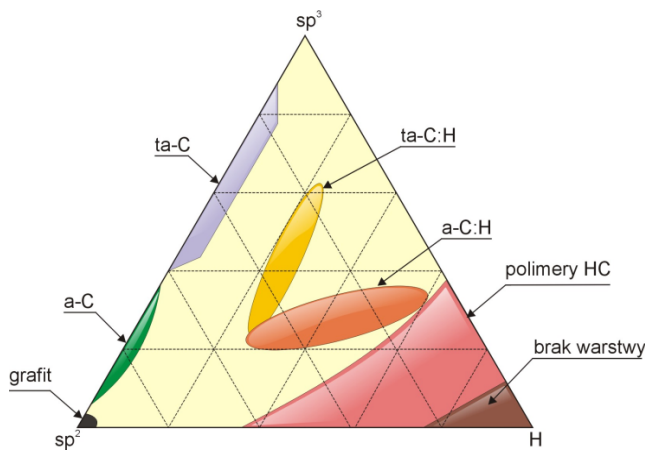
Bardzo istotną rolę w redukcji oporów tarcia, szczególnie w warunkach tarcia technicznie suchego wykazują niskotarciowe warstwy diamentopodobne typu DLC (ang. *Diamond-Like Carbon*) lub dwusiarczku molibdenu MoS₂ [123-125].

Szczególnie korzystne własności trybologiczne wykazują warstwy DLC. Generalnie terminem tym określane są w literaturze powłoki otrzymywane różnymi metodami, jak również o zróżnicowanym składzie chemicznym i fazowym, które stanowią mieszaninę amorficznego lub drobnokrystalicznego węgla o hybrydyzacji sp¹ (liniowa), sp² (trygonalna) typowej dla grafitu i sp³ (tetragonalna) typowej dla diamentu [126]. Atomy węgla o hybrydyzacji sp¹ występują tylko w niewielkich ilościach, natomiast stosunek udziału faz sp³/sp² determinuje własności i jest jednym z kryteriów klasyfikacji powłok węglowych. Niski współczynnik tarcia oraz dobre przewodnictwo elektryczne zapewnia powłokom faza sp², natomiast udział fazy sp³ decyduje o wysokiej twardości, odporności na zużycie trybologiczne i obojętności chemicznej [58].

Najogólniejszy podział dotyczy warstw w których formowaniu biorą udział atomy wodoru a-C:H (amorficzny uwodorniony węgiel), ta-C:H (tetraedryczny uwodorniony węgiel) oraz warstw wolnych od wodoru ta-C (tetraedryczny węgiel), a-C (amorficzny węgiel). O własnościach warstw DLC decyduje udział poszczególnych faz charakteryzujących się różnymi typami wiązań między atomami o różnej hybrydyzacji oraz stężenia wodoru (rys. 5). Modyfikowanie

diamentopodobnych warstw węglowych atomami pierwiastków niemetalicznych lub metalicznych a-C:H:X, ta-C:X (gdzie X – Si, N, O, Ti, W, Cr) wpływa na zwiększenie ich własności mechanicznych, głównie twardości [127, 128].

Korzystne własności trybologiczne skojarzeń tarciovych z udziałem warstw diamentopodobnych DLC, szczególnie w przypadku a-C oraz a-C:H związane są głównie ze zjawiskami poślizgu zachodzącymi w warstwie przejściowej, spełniającej rolę smaru stałego, powstającej w strefie kontaktu tarciovego jako konsekwencja procesów grafytyzacji i utleniania warstwy DLC [129, 130].



Rysunek 5. Potrójny układ równowagi fazowej klasyfikujący warstwy węglowe w zależności od stężenia wodoru i udziału wiązań typu [123]

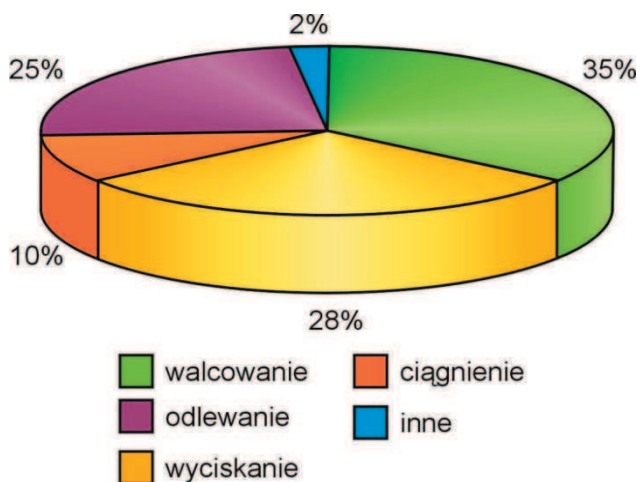
Doskonale, a dzięki różnorodności technik wytwarzania, zróżnicowane własności warstw DLC, spowodowały intensywny rozwój badań nad ich przemysłowymi zastosowaniami.

Powszechność wykorzystywania produktów pracujących w trudnych warunkach eksploatacyjnych sprawia, że koniecznym staje się nasilenie prac badawczych dotyczących doboru właściwego materiału, technologii wytwarzania oraz nanoszenia na nich powłok odpornych na zużycie. Koncepcja wytworzenia produktów o optymalnych własnościach zarówno w strefie rdzenia jak i warstwy wierzchniej jest możliwa dzięki wykorzystaniu potencjału, jakie dają nowoczesne technologie wytwarzania, np. metalurgia proszków oraz nowoczesne technologie hybrydowe nanoszenia powłok, w szczególności metody fizycznego i chemicznego osadzania z fazy gazowej nanokrystalicznych powłok oraz warstw niskotarciowych.

3. Geneza, teza, cel i zakres pracy

3.1. Geneza pracy

Obróbka plastyczna jest bardzo szeroko rozpowszechnioną technologią wytwarzania elementów o złożonych kształtach. Jednym z pięciu podstawowych procesów obróbki plastycznej stosowanych w przemyśle przetwórczym metali jest wyciskanie (rys. 6), którego udział szacuje się na około 28%. Obecnie panuje pogląd, że wyciskanie jest najbardziej ekonomiczną metodą z procesów obróbki plastycznej metali, a przewidywana perspektywa rozwoju tej gałęzi przemysłu jest optymistyczna.



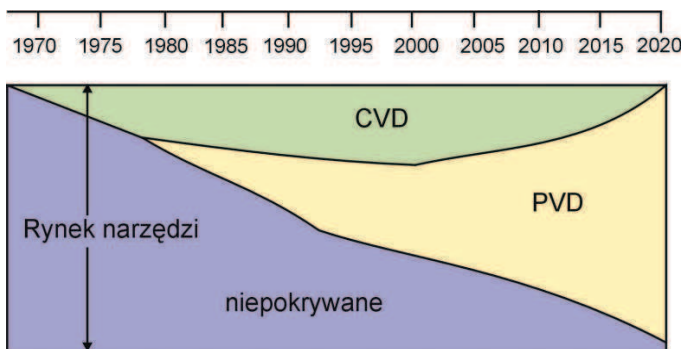
Rysunek 6. Udział poszczególnych metod obróbki plastycznej w wytwarzaniu półproduktów z aluminium (wg Aluminium Technology Roadmap 2006)

Szybkie zużycie powierzchni roboczych matryc w trakcie wyciskania ma istotne znaczenie technologiczne i gospodarcze, ponieważ pogarsza dokładność wymiarową oraz jakość powierzchni produktu finalnego. W Polsce działa wiele przedsiębiorstw wykorzystujących technologie wyciskania do produkcji różnego rodzaju profili i kształtowników z metali nieżelaznych, a liczbę nowych matryc wykorzystywanych w tych procesach w ciągu roku można oszacować na kilka tysięcy sztuk. Na podstawie danych rynkowych wielkość produkcji w przypadku wyciskanych kształtowników z aluminium kształtuje się na poziomie 100 000 t, co wymaga zastosowania około 4000 matryc o szacowanym koszcie 40 mln złotych.

Zwiększenie trwałości matryc na poziomie 10% powoduje oszczędności 5-8 mln złotych. Warto również zaznaczyć, że w Europie konsumpcja jedynie profili aluminiowych kształtuje się na poziomie 1,2 mln ton. Powyższa analiza, jak również wysokie wymagania odnośnie do gładkości powierzchni i tolerancji wymiarowej produktów uzyskiwanych z wykorzystaniem technologii wyciskania determinują poszukiwanie innowacyjnych rozwiązań w obszarze inżynierii powierzchni, podwyższających trwałość i jakość eksploatacyjną matryc formujących.

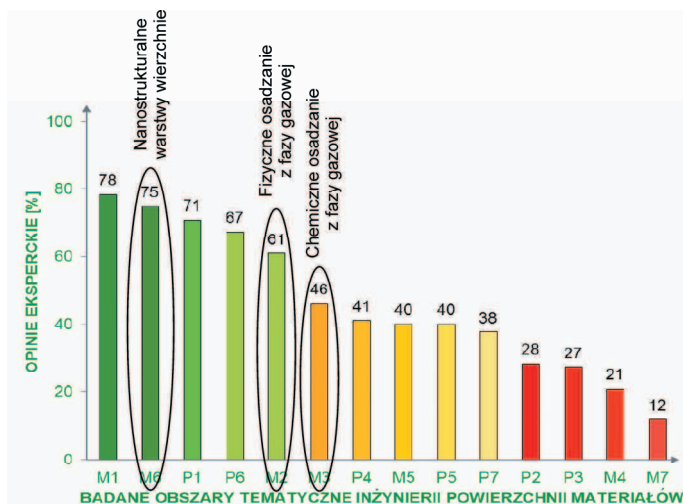
Najskuteczniejszym sposobem podwyższenia trwałości wielu produktów jest wytworzenie na ich powierzchni powłok, w szczególności o strukturze nanokrystalicznej metodami fizycznego osadzania z fazy gazowej lub chemicznego osadzania z fazy gazowej. Na własności mechaniczne oraz eksploatacyjne powłok można wpływać przez odpowiedni dobór składu chemicznego warstwy wierzchniej oraz optymalizację warunków procesu jej nanoszenia [131-134]. Analiza stanu zagadnienia w zakresie inżynierii powierzchni oraz kierunku jej rozwoju (rys. 7) wskazuje, że trendy rozwojowe zostaną utrzymane, zarówno w Polsce, jak i na świecie [43, 57, 121, 135, 136].

Również wyniki projektu FORSURF [58, 137, 138] realizowanego w Instytucie Materiałów Inżynierskich i Biomedycznych w ramach badań foresightowych wskazują, że kierunkami rozwoju najkorzystniejszych rozwiązań technologicznych dotyczących kształtowania struktury i własności warstw powierzchniowych produktów i ich elementów w ciągu najbliższych 20 lat będą technologie nanostrukturalnych warstw wierzchnich, w skład których wchodzi także wybrane metody fizycznego i chemicznego osadzania z fazy gazowej (rys. 8-10). Jednocześnie należy podkreślić, że perspektywy rozwoju strategicznego spośród technologii fizycznego

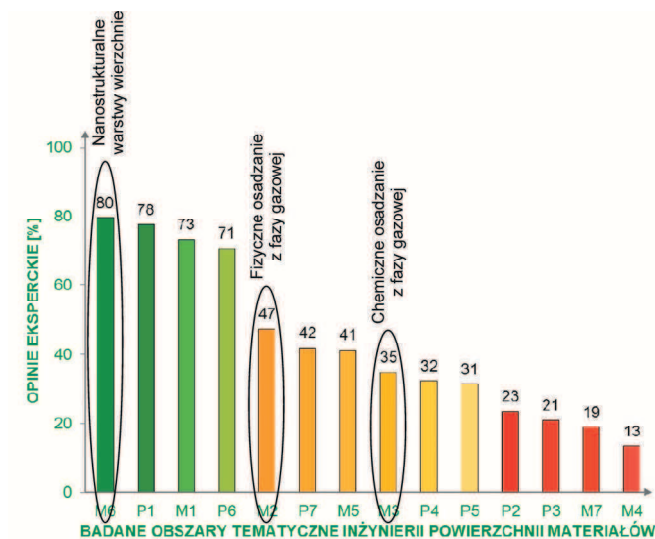


Rysunek 7. Rozwój technologii PVD i CVD na przykładzie materiałów stosowanych na narzędzia (według Oerlikon Balzers)

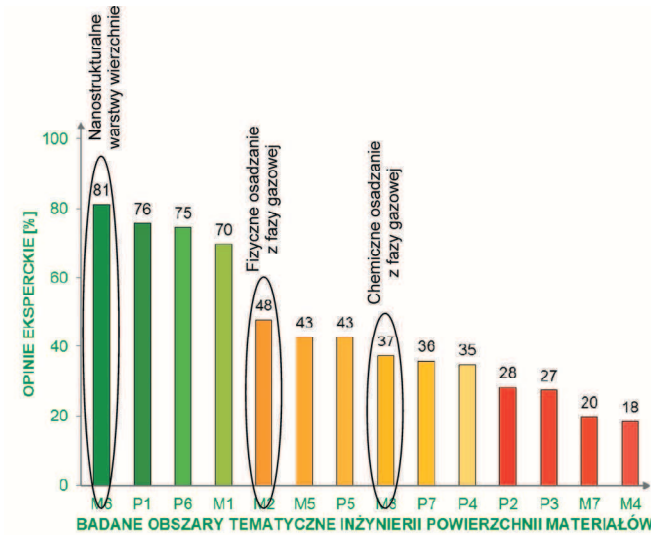
osadzania z fazy gazowej (PVD), określone jako bardzo wysokie, posiadają metody katodowego odparowania łukowego (CAD), natomiast w grupie technologii chemicznego osadzania z fazy gazowej (CVD) najlepsze pozycje strategiczne, zajmują metody osadzania powłok z fazy gazowej wspomagane plazmą (PACVD/PECVD) (rys. 11-13).



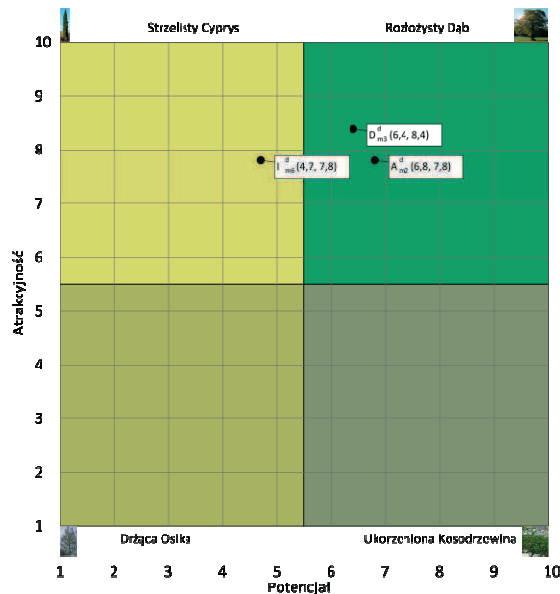
Rysunek 8. Wyniki badań heurystycznych dotyczące oceny możliwości praktycznej aplikacji w przemyśle analizowanych grup technologii w ciągu najbliższych 20 lat [138]



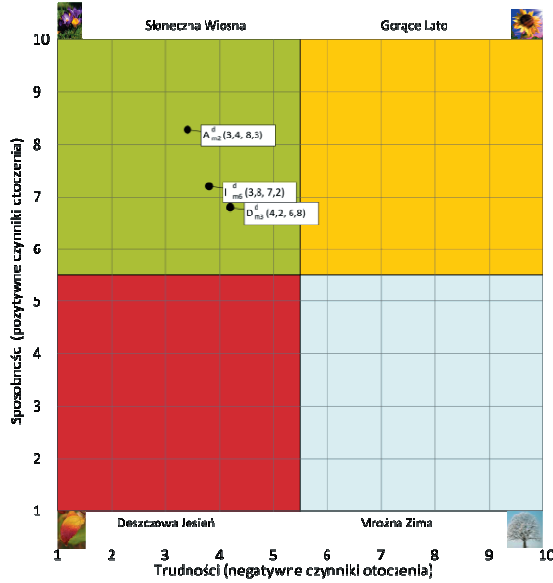
Rysunek 9. Wyniki badań heurystycznych dotyczące oceny, którym grupom analizowanych technologii w ciągu najbliższych 20 lat będą poświęcone prace naukowo-badawcze [138]



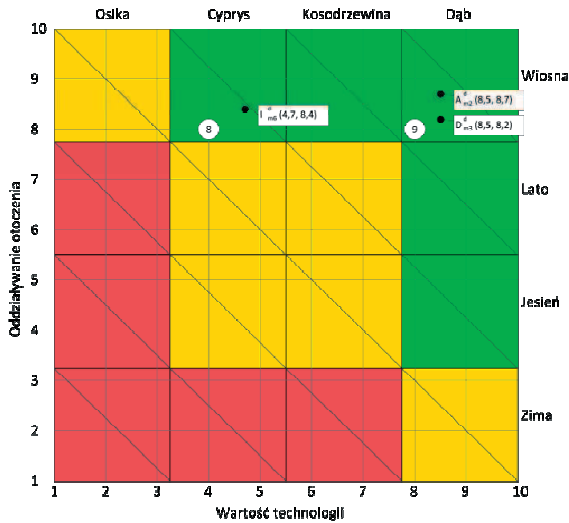
Rysunek 10. Wyniki badań heurystycznych dotyczące oceny, które grupy analizowanych technologii są kluczowe i ich znaczenie powinno wzrastać w ciągu najbliższych 20 lat [138]



Rysunek 11. Dendrologiczna macierz wartości technologii: (A_{m2}^d) katodowego odparowania lukowego (CAD), (D_{m3}^d) plazmo-chemicznego osadzania powłok z fazy gazowej (PACVD/PECVD), (I_{m6}^d) nakładania powłok nanokrystalicznych [138]



Rysunek 12. Meteorologiczna macierz oddziaływania otoczenia dotycząca technologii: ($A_{m_2}^d$) katodowego odparowania łukowego (CAD), ($D_{m_3}^d$) plazmo-chemicznego osadzania powłok z fazy gazowej (PACVD/PECVD), ($I_{m_6}^d$) nakładania powłok nanokrystalicznych [138]



Rysunek 13. Macierz strategii dla technologii: ($A_{m_2}^d$) katodowego odparowania łukowego (CAD), ($D_{m_3}^d$) plazmo-chemicznego osadzania powłok z fazy gazowej (PACVD/PECVD), ($I_{m_6}^d$) nakładania powłok nanokrystalicznych [138]

Zapewnienie niezawodności i wysokiej jakości wyciskanych produktów oraz dążenie do obniżania kosztów produkcji jest jednym z najważniejszych celów jaki stawia sobie współczesny przemysł. Dlatego poszukiwanie nowych rozwiązań oraz pozyskiwanie nowej wiedzy w obszarze zwiększania trwałości narzędzi poprzez wytwarzanie na ich powierzchni nanokrystalicznych warstw technologiami fizycznego i/lub chemicznego osadzania z fazy gazowej stanowi ważny element tych działań i jest warty uwagi.

3.2. Teza, cel i zakres pracy

Analiza studialna literatury wskazuje na fakt, że dotychczasowe metody modyfikacji powierzchni matryc stosowanych podczas wyciskania, m.in. poprzez azotowanie lub obróbkę hybrydową polegającą na azotowaniu i nanoszeniu powłok typu TiN, Ti(C,N) lub CrN wytwarzanych metodami fizycznego osadzania z fazy gazowej w celu uzyskania struktury wielowarstwowej typu "warstwa azotowana/powłoka PVD", pomimo zwiększenia efektywności procesu, nie rozwiązały wszystkich kwestii związanych z długofalową poprawą jakości powierzchni wytwarzanych produktów jak i czasem eksploatacji matryc, czy problemem przywierania wyciskanego materiału do narzędzia. Wynika stąd potrzeba poszukiwania alternatywnych sposobów udoskonalenia powierzchni matryc, które wyeliminują powyższe niedogodności związane z ich eksploatacją. Dokonany przegląd stanu wiedzy w zakresie powłok wytwarzanych techniką fizycznego i chemicznego osadzania z fazy gazowej wskazuje, iż dotychczas nie wykorzystano w pełni wszystkich możliwości technologicznych związanych z optymalizacją i właściwym doбором warstw powierzchniowych.

Przeprowadzone studium literaturowe oraz wyniki wykonanych dotychczas badań własnych pozwalają na sformułowanie następującej tezy pracy:

Wymagane cechy użytkowe matryc do plastycznego kształtowania metali w procesie wyciskania są efektem prawidłowego ukształtowania struktury, własności mechanicznych i trybologicznych twardych powłok nanokrystalicznych z cienką warstwą niskotarciową (synergiczne współdziałanie warstw składowych w procesie eksploatacji) z uwzględnieniem specyfiki procesu wyciskania z cyklicznym skręcaniem matrycy.

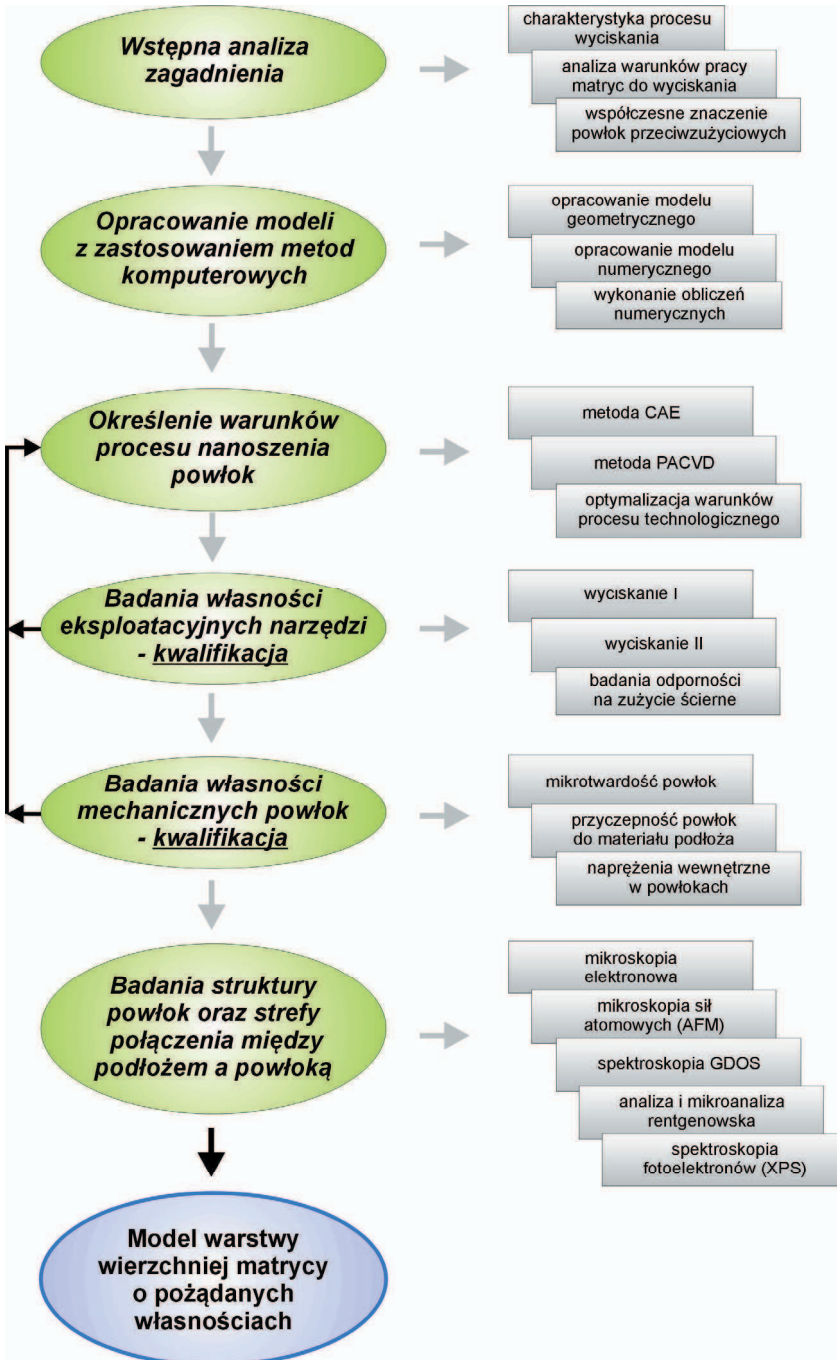
Wynika stąd konieczność realizowania programów badawczych, zarówno poznawczych, jak i aplikacyjnych uwzględniających zagadnienia inżynierii powierzchni i plastycznego kształtowania metali.

Zasadniczym celem badań było wykazanie prawdziwości sformułowanej tezy pracy. Osiągnięcie celu związane było z opracowaniem metodologii kształtowania, kwalifikacji własności oraz analizą struktury warstw wierzchnich (synergicznie współdziałających warstw wierzchnich), w szczególności strefy połączenia między rdzeniem a powłoką, jak również pomiędzy poszczególnymi warstwami wytworzonymi na powierzchniach roboczych matryc do plastycznego kształtowania metali nieżelaznych, ze szczególnym uwzględnieniem specyfiki wyciskania z rewersyjnie skręcaną matrycą.

Weryfikacja przyjętej tezy wymagała zrealizowania odpowiednich zadań badawczych. Ujmuje to opracowany algorytm postępowania obejmujący zakres niezbędnych operacji technologicznych i badań zapewniających wymagane cechy użytkowe matryc do wyciskania (rys. 14). W celu znalezienia odpowiedzi na wynikające z tezy pytania badawcze w pierwszej kolejności do symulacji numerycznej procesu wyciskania przyjęto kształt matrycy stosowanej w metodzie wyciskania z rewersyjnie skręcaną matrycą (KOB0) ze względu na ekstremalnie trudne warunki pracy.

Rozwiązanie problemu w ramach zrealizowanej pracy wymagało:

- opracowania z zastosowaniem metod komputerowych modeli przestrzennych rozkładów naprężeń własnych i przemieszczeń badanych warstw oraz narzędzia w powiązaniu z warunkami eksploatacyjnymi,
- opracowania technologii wytwarzania warstw o strukturze nanokrystalicznej, w tym nanokompozytowej oraz warstw niskotarciowych o pożądanych własnościach użytkowych zapewniających zwiększenie trwałości, odporności na zużycie ściernie i adhezyjne,
- przeprowadzenia badań opracowanych powłok w warunkach pracy pokrytych nimi elementów (narzędzi – matryc) w celu ustalenia przewidywanych zachowań i własności podczas ich eksploatacji,
- wykonania badań własności mechanicznych i struktury wytworzonych warstw oraz charakteru połączenia między powłoką i powierzchnią pokrytego materiału podłoża, jak również pomiędzy poszczególnymi warstwami wytworzonymi na powierzchniach roboczych matryc.



Rysunek 14. Zakres prac i badań

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.

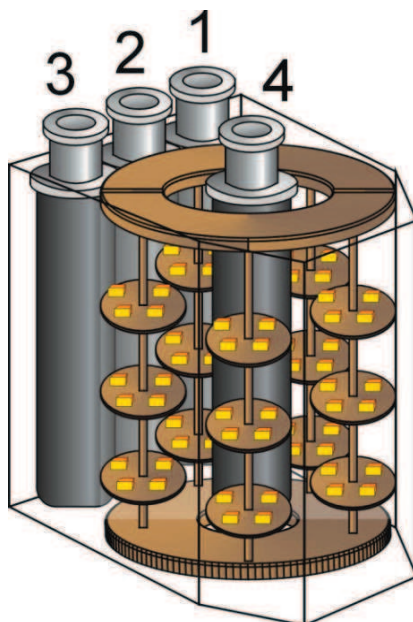
Stal po wytopieniu w próżniowym piecu elektrycznym przy ciśnieniu 1 Pa odlano we wlewki i poddano kuciu wstępnemu na pręty o średnicy 75 mm i długości 3 m, które następnie wyżarzono zmiękczająco w celu zapewnienia dobrej obrabialności i równomiernego rozkładu węglików w osnowie. Metodami obróbki skrawaniem 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[®] wyposażonym w technologie bocznych, obracających się katod LARC[®] (Lateral Rotating Cathodes) oraz centralnej obrotowej katody CERC[®] (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[®] do nanoszenia powłok metodą łukową wyposażonego w technologie LARC[®] i CERC[®]: 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.

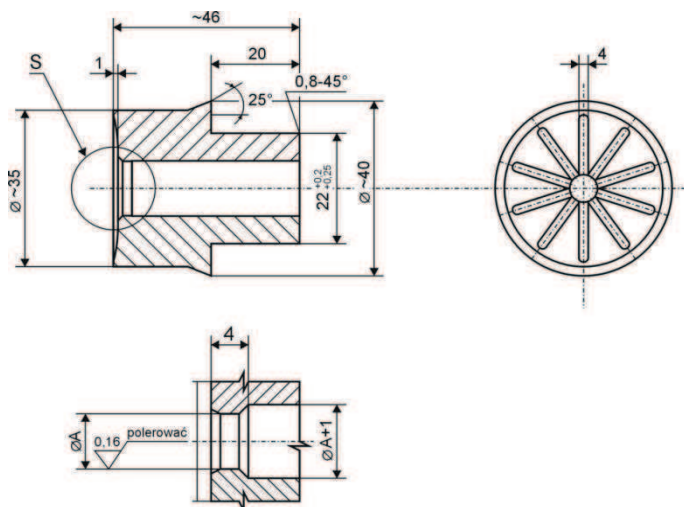
Warstwę MoS₂ wytworzono w procesie reaktywnego rozpylania magnetonowego na urządzeniu PL200 firmy PLATIT[®].

Stosowano zmienne warunki procesów:

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

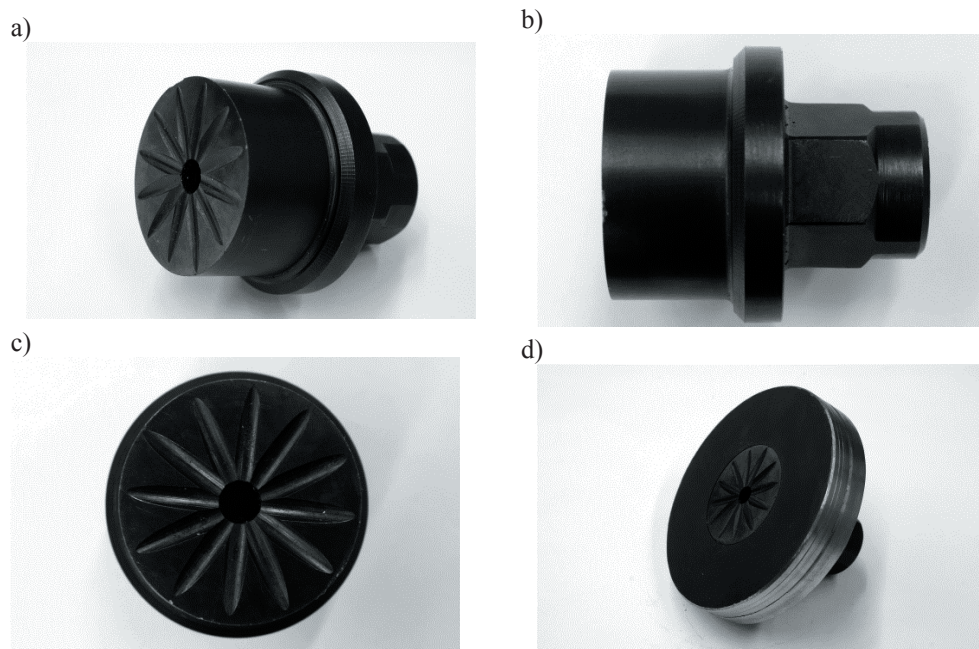
Wybrane powłoki	AlTiCrN + DLC	TiAlSiN + DLC	CrN + DLC	CrAlSiN + DLC	CrAlSiN + MoS ₂
Warstwa niskotarciowa typu DLC lub MoS ₂	a-C:H + a-C:H:Si	a-C:H + a-C:H:Si	a-C:H + a-C:H:Si	a-C:H + a-C:H:Si	MoS ₂
II warstwa adhezyjna	Cr/CrN				Mo
Twarda warstwa azotkowa	AlTiCrN	TiAlSiN	CrN	CrAlSiN	
I warstwa adhezyjna	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

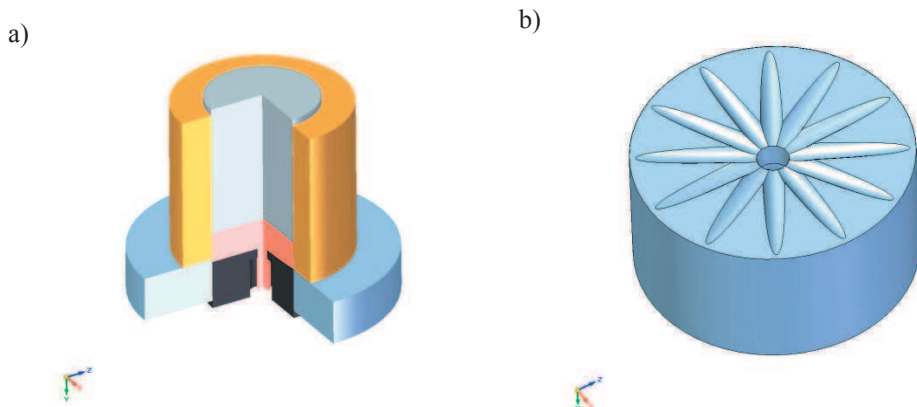
Na rysunku 16 przedstawiono schemat układu warstw w powłokach wytworzonych na matrycach do wyciskania.

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

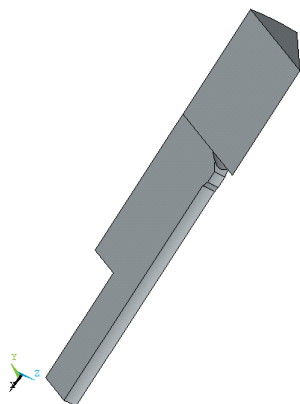
4.2. Metody badawcze i modelowania własności

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

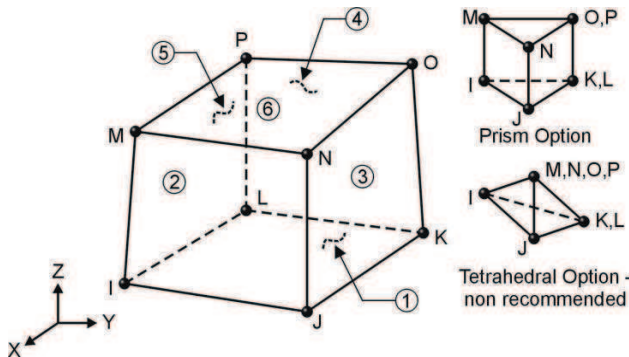
Analizie poddano model matrycy stosowany podczas wyciskania metodą KOBO (rys. 17). Model geometryczny układu do wyciskania (rys. 19a) oraz matrycy kształtującej (rys. 19b) do obliczeń metodą elementów skończonych opracowano w oparciu o model CAD przyjmując rzeczywiste wymiary elementów.

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.

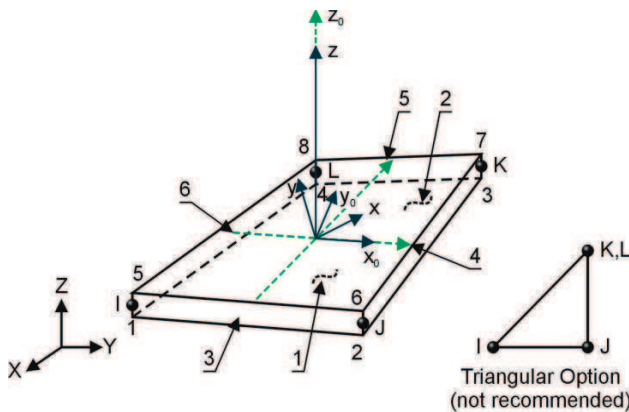
Dla wykonanych modeli geometrycznych wygenerowano siatkę elementów do obliczeń metodą elementów skończonych. Ze względu na fakt, że naniesione na powierzchnię roboczą matrycę warstwy posiadają znikomą grubość w stosunku do wymiarów narzędzia, w modelu zastosowano elementy powierzchniowe, stosując tzw. 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 tarciami. Jako wymuszenie zastosowano docisk osiowy i ruch kątowy.

a)



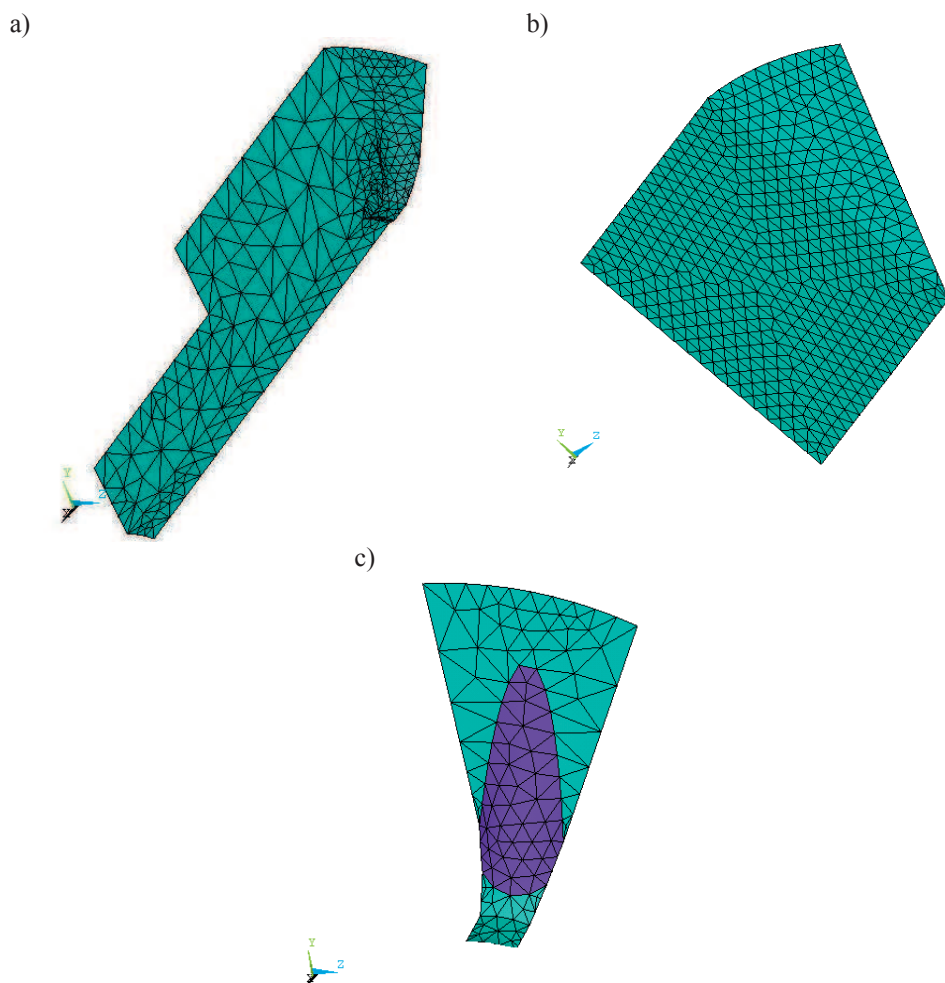
b)



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).

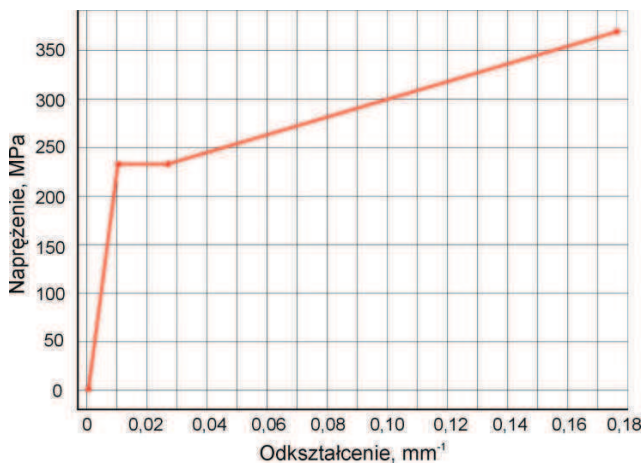
Schemat realizacji procesu wyciskania z rewersyjnie skręcaną matrycą (metoda KOBO) przedstawiono na rysunku 25.

Tablica 2. Dane materiałowe materiału matrycy

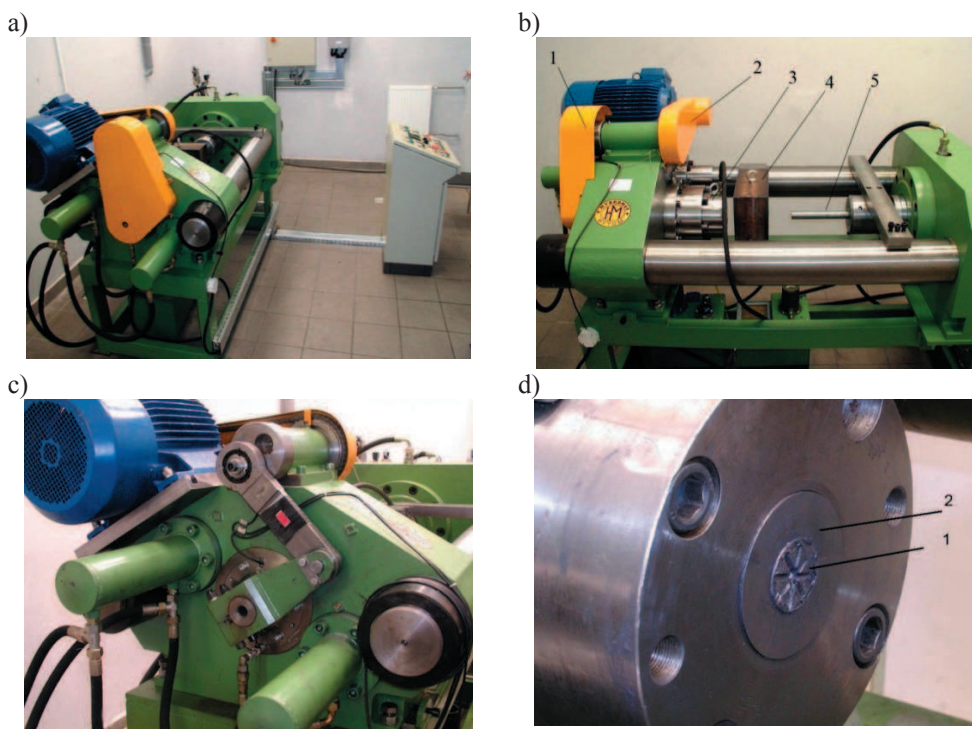
Element	Oznaczenie materiału	Moduł Younga, GPa	Współczynnik Poissona
Powłoka	CrAlSiN	500	0,29
Powłoka niskotarciowa	DLC	140	0,22
Matryca	Stal X40CrMoV5-1	210	0,30

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

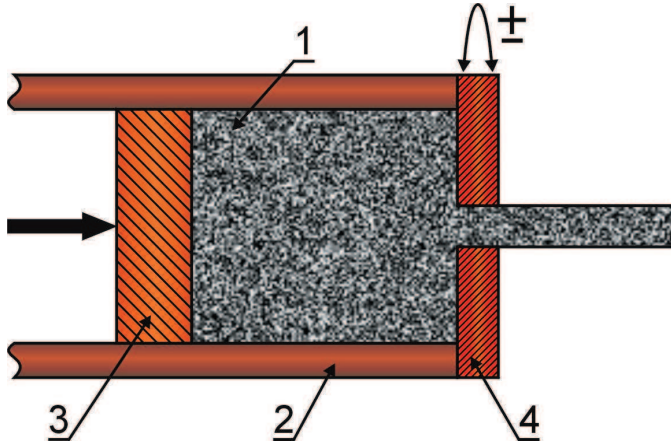
Gęstość, g/cm ³	2,8
Moduł Younga, GPa	70
Współczynnik Poissona	0,33



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 – stempel, 4 – rewersyjnie skręcana matryca*

Własności mechaniczne wyciśniętych produktów (drułów) 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 emiterym 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⁺ 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 α 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 sp² i sp³ 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⁻¹. 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 sin² ψ lub g-sin² ψ [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);

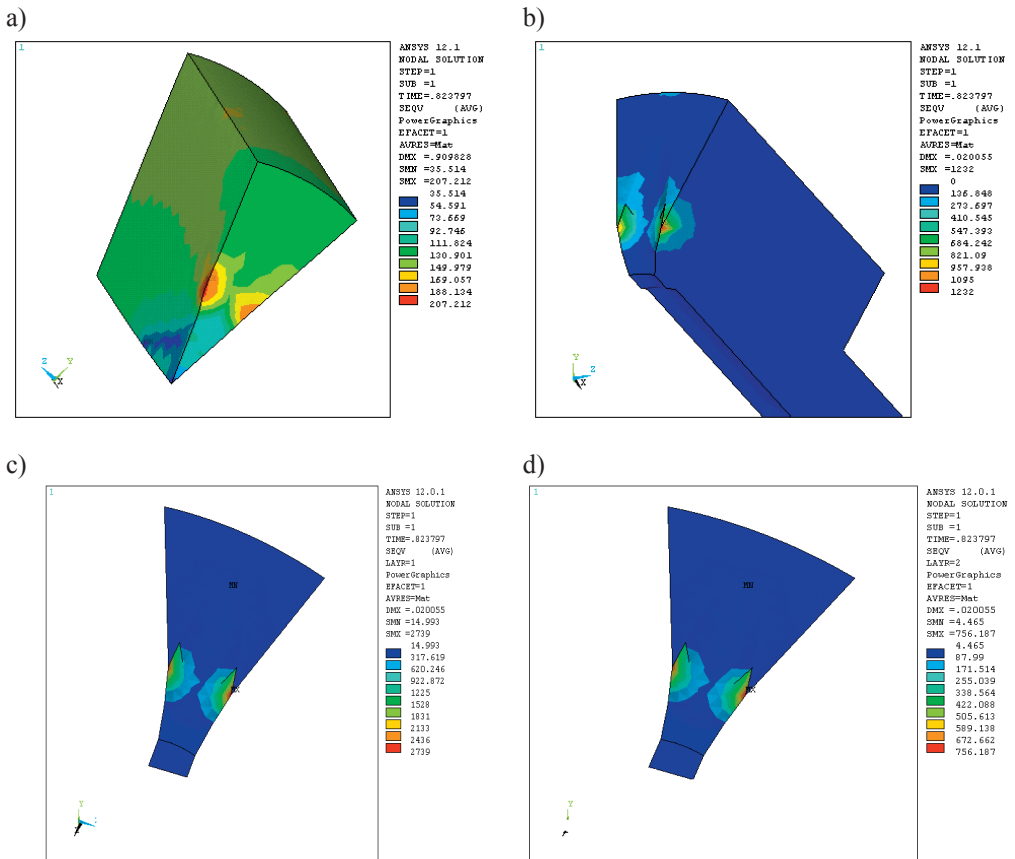
- obciążenie normalne – 5 N;
- promień tarcia – 5 mm;
- przeciwpróbka – kulka Al_2O_3 o średnicy 6 mm;
- droga tarcia – 500 m;
- temperatura otoczenia – 400°C ($\pm 5^\circ\text{C}$).

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.

5. Omówienie wyników badań

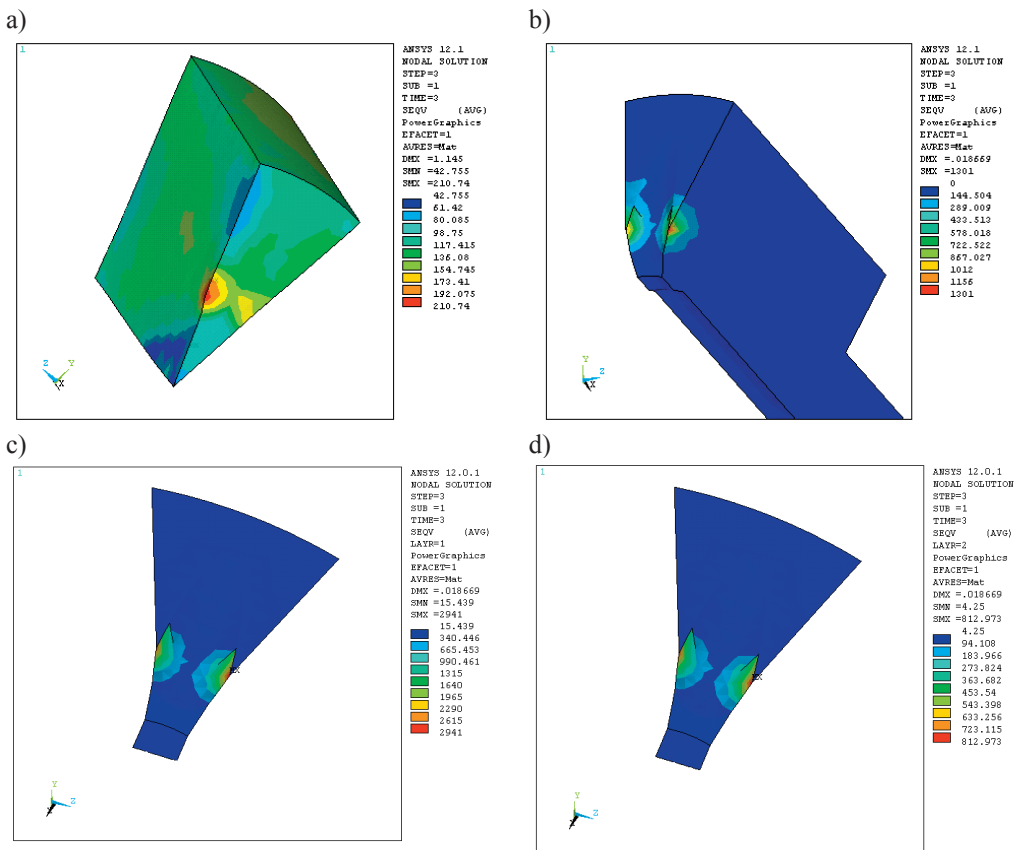
5.1. Wyniki analizy numerycznej

W pierwszym etapie określono rozkład naprężeń w matrycy, w wytworzonych na jej powierzchni warstwach azotkowej oraz niskotarciowej, jak również w odkształcanym materiale (stop aluminium EN AW-7075) podczas wyciskania metodą KOBO z rewersyjnie skręcaną matrycą. Wyznaczono wartość naprężeń zredukowanych wg hipotezy Hubera-Misesa w miejscach o największym wyężeniu analizowanych elementów układu.



Rysunek 26. Rozkład naprężeń zredukowanych: a) w wyciskanym materiale, b) matrycy, c) twardej warstwie wewnętrznej, d) zewnętrznej warstwie niskotarciowej po czasie 1 s trwania symulacji

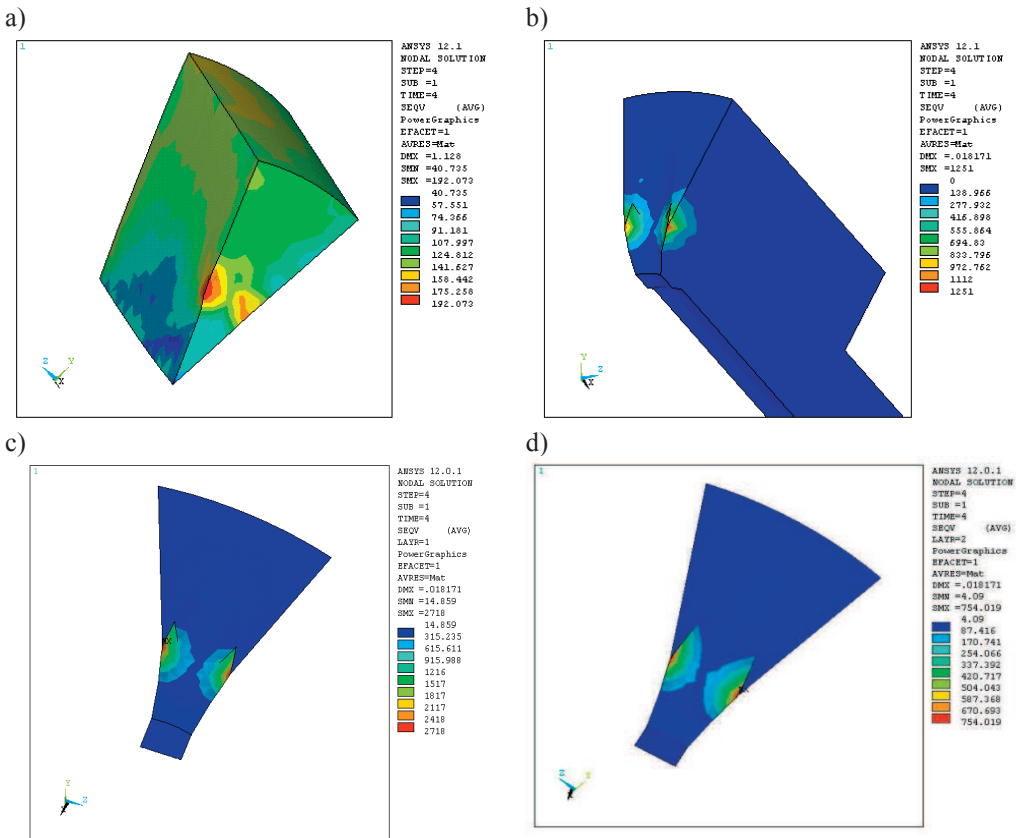
W czasie 1 s następuje docisk siłą rozłożoną w postaci ciśnienia na powierzchnię czołową matrycy. Od czasu 2 s następuje symulacja wyciskania z rewersyjnie skręcaną matrycą. Rotacja zachodzi w wyniku zadanego przemieszczenia, skalując go funkcją harmoniczną $ROT_x = \cos(x)$. Przeprowadzona po czasie 1, 3, 4, i 5 s symulacja zgodnie z przyjętymi warunkami wyciskania, takimi jak prędkość wyciskania, częstość ruchu skrętnego matrycy oraz kąt skręcenia pozwoliła na uzyskanie rozkładu naprężeń w strefie kontaktu matryca-powłoka-wyciskany materiał. Naprężenia te w formie rozkładu naprężeń zredukowanych przedstawiono na rysunkach 26-28, natomiast na rysunku 29 przedstawiono naprężenia występujące dla całościowego modelu geometrycznego układu.



Rysunek 27. Rozkład naprężeń zredukowanych: a) w wyciskającym materiale, b) matrycy, c) twardej warstwie wewnętrznej, d) zewnętrznej warstwie niskotarciowej po czasie 3 s trwania symulacji

Analiza uzyskanych wyników wskazuje, że dla zewnętrznej warstwy niskotarciowej maksymalna wartość naprężeń zredukowanych inicjowanych działaniem sił zewnętrznych podczas wyciskania wynosi 700 MPa, natomiast dla twardej warstwy azotkowej – 2600 MPa. W obu przypadkach maksymalne wartości naprężeń usytuowane były na krawędziach rowków wykonanych na czołowej powierzchni matryc, których celem jest zwiększenie intensywności odkształcenia (ścianania, skręcania) wyciskanego materiału poprzez przeniesienie momentu skręcającego z matrycy na materiał.

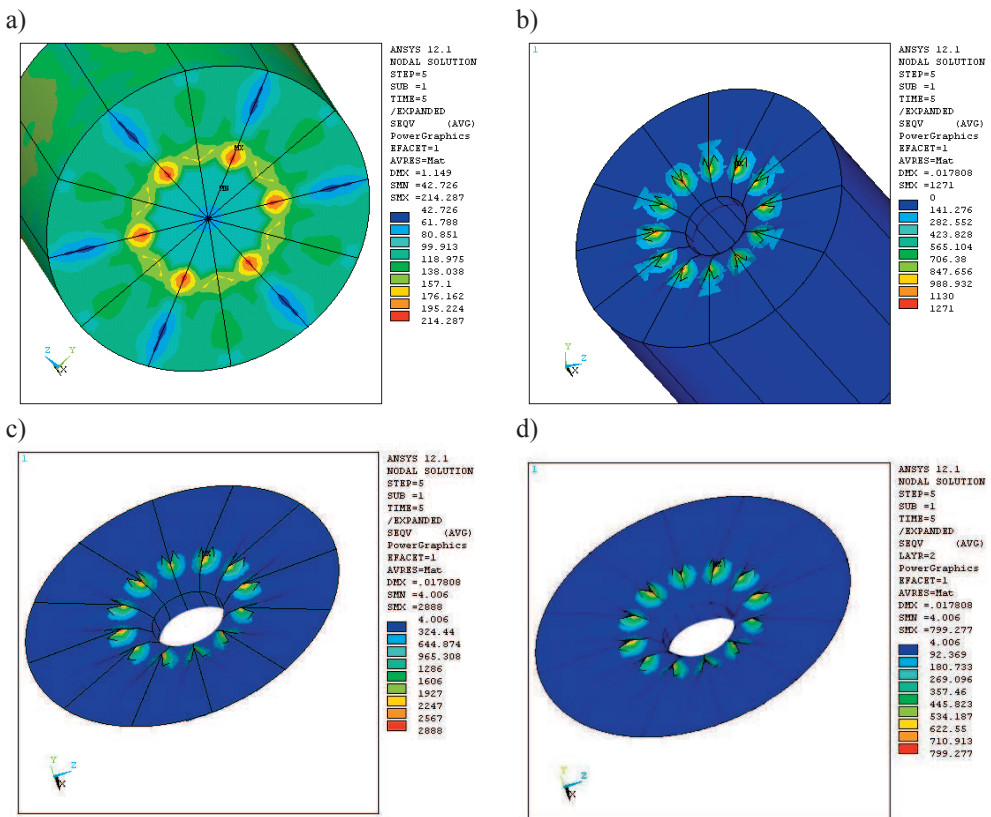
Wyniki wcześniejszych prac [69, 142, 143] wskazują, że w procesach wyciskania rozkład naprężeń w matrycy w wyniku działania sił zewnętrznych zależy od wielu czynników, m.in.



Rysunek 28. Rozkład naprężeń zredukowanych: a) w wyciskanym materiale, b) matrycy, c) twardej warstwy wewnętrznej, d) zewnętrznej warstwy niskotarciowej po czasie 4 s trwania symulacji

sposobu wyciskania, rodzaju wyciskanego materiału, siły wyciskania, wielkości wlewka, szybkości wyciskania, itp. Dla aluminium oraz innych powszechnie kształtowanych plastycznie metali i ich stopów wartości naprężeń inicjowanych działaniem sił zewnętrznych zawierają się w przedziale 600-1500 MPa. Prawidłowe oddziaływanie powłok wymaga, żeby geometria i własności pokrywanej powierzchni narzędzia w trakcie eksploatacji nie ulegały zmianie.

W przypadku analizowanej matrycy wykonanej ze stali narzędziowej do pracy na gorąco X40CrMoV5-1 stosowanej w procesie wyciskania stopu EN AW-7075 metodą KOBO maksymalna wartość naprężeń zredukowanych wynosiła 1100-1200 MPa. Podobnie jak w przypadku analizowanych warstw, maksymalne wartości naprężeń usytuowane były na krawędziach

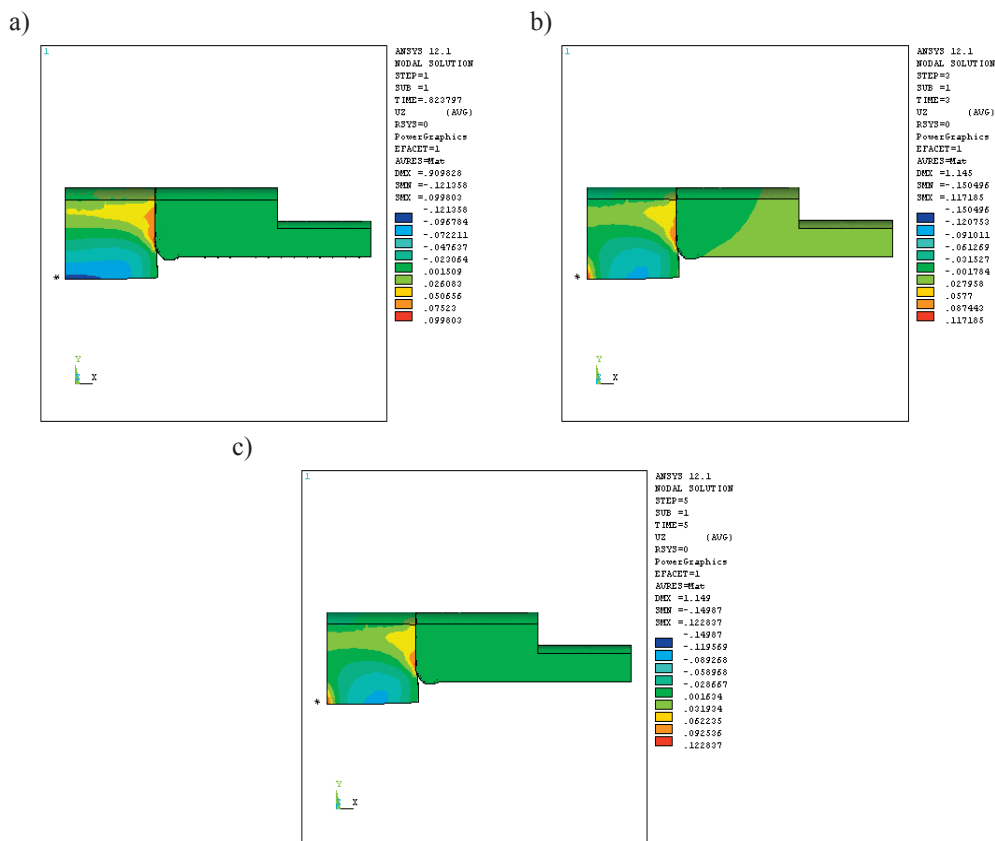


Rysunek 29. Rozkład naprężeń zredukowanych: a) w wyciskanym materiale, b) matrycy, c) twardej warstwie wewnętrznej, d) zewnętrznej warstwie niskotarciowej po czasie 5 s trwania symulacji

rowków wykonanych na jej powierzchni czołowej. Wartość granicy plastyczności typowych gatunków stali stosowanych na matryce do wyciskania przedstawionych w tabelicy 4 wskazuje,

Tablica 4. Granica plastyczności wybranych gatunków stali narzędziowej do pracy na gorąco w temperaturze otoczenia i podwyższonej (opracowano według materiałów informacyjnych firmy Böhler oraz danych zaczerpniętych z [144])

Gatunek stali	Granica plastyczności R_e , MPa				
	25°C	300°C	400°C	500°C	600°C
X38CrMoV5-1	1400	1200	1100	900	600
X40CrMoV5-1	1400	1200	1100	950	600
X32CrMoCoV12-28	1370	1180	1080	950	650
X38CrMoV5-3	1400	1200	1150	980	630



Rysunek 30. Rozkład przemieszczeń elementów modelu po czasie: a) 1 s, b) 3 s, c) 5 s trwania symulacji

że do temperatury 300-400°C odkształcenie plastyczne materiału matrycy jest niemożliwe z powodu akceptowalnych wartości naprężeń inicjowanych w trakcie wyciskania, nieprzekraczających wartość granicy plastyczności stali stosowanych na matryce.

Podczas wyciskania „na zimno” metodą KOBO realizowane jest znaczne odkształcenie plastyczne, któremu towarzyszy wzrost temperatury wsadu do około 300°C, co również nie wpływa na własności wytrzymałościowe stali, z której wykonano matrycę. Natomiast w przypadku wyciskania „na gorąco” następuje wzrost temperatury wsadu powyżej 400°C. Jednak mały współczynnik przewodności cieplnej zastosowanych warstw wewnętrznych oraz ich duża odporność na utlenianie w podwyższonej temperaturze skutecznie ograniczają wpływ temperatury zewnętrznej na materiał matrycy.

W przypadku, gdy temperatura powierzchni matrycy podczas wyciskania osiągnie 500°C, wartość granicy plastyczności dla stali jest mniejsza niż 1000 MPa, co może być przyczyną odkształcenia plastycznego materiału matrycy.

Analizie poddano również rozkład przemieszczeń elementów modelu odpowiednio po czasie 1, 3, i 5 s. Wartości uzyskanych przemieszczeń przedstawiono na rysunku 30.

5.2. Wyniki badań trwałości eksploatacyjnej matrycy

Badania trwałości eksploatacyjnej matrycy do plastycznego kształtowania metali nieżelaznych z naniesionymi na ich powierzchnię powłokami przeprowadzono podczas wyciskania z rewersyjnie skręcaną matrycą (KOBO) ze względu na ekstremalnie trudne warunki pracy.

Dotychczasowe badania prowadzone nad wyciskaniem metali i stopów metodą KOBO skupiały się na zjawiskach związanych z kinetyką procesu oraz własnościami mechanicznymi. Dowiedziono, że w trakcie wyciskania materiał zachowuje się jak lepka ciecz. Zastosowanie dodatkowego cyklicznego skręcania matrycy powoduje silne obniżenie siły wyciskania. Związane jest to z ponadrównowagowym generowaniem defektów punktowych w wyniku przecinania się dyslokacji [56, 145].

Wstępne badania eksploatacyjne przeprowadzone na matrycach pokrytych jednowarstwowymi azotkowymi powłokami nanokrystalicznymi wytworzonymi techniką PVD oraz dwuwarstwowymi powłokami składającymi się z nanokrystalicznej warstwy azotkowej z dodatkową warstwą niskotarciową przedstawionymi na rysunku 16, jak również badania kinetyki wyciskania metodą KOBO oraz wpływu typu powłok i warunków procesu na własności

mechaniczne uzyskiwanych produktów stały się przesłankami do wyboru warunków przeprowadzenia dalszych eksperymentów szczegółowych.

W wyniku wstępnych badań stwierdzono, że trwałość matryc pokrytych jednowarstwowymi powłokami nanokrystalicznymi wzrasta tylko w niewielkim stopniu w porównaniu z matrycami stosowanymi obecnie w procesach wyciskania, obrabianymi konwencjonalnie w wyniku obróbki cieplnej lub cieplno-chemicznej. Również tendencja do przywierania materiału wyciskanego do powierzchni matryc stanowiła istotny problem w przypadku jednowarstwowymi powłok azotkowych. Natomiast rezultaty uzyskane dla powłok dwuwarstwowymi (z dodatkowo naniesioną warstwą niskotarciową) wykazały celowość prowadzenia kolejnych eksperymentów, stąd do dalszych badań wytypowano matryce z naniesionymi warstwami:

- CrN+DLC,
- AlCrSiN+DLC,
- AlCrSiN+MoS₂,
- AlTiCrN+DLC.

Wyciskaniu poddano stop aluminium EN AW-7075 ze względu na jego utrudnioną odkształcalność. Dodatkowo dla celów porównawczych przeprowadzono badania dla tradycyjnie stosowanych matryc w procesie wyciskania, których własności użytkowe zwiększa się w wyniku obróbki cieplnej (hartowanie i wysokie odpuszczanie) lub cieplno-chemicznej (azotowanie).

Pierwszym etapem było wyciskanie stopu aluminium EN AW-7075 ze stałą częstotliwością skręcania matrycy. Ustalono następujące warunki procesu:

- stała prędkość wyciskania $v=0,5$ mm/s,
- stała geometria wsadu $\phi 40 \times 40$ mm,
- stały stopień przerobu $\lambda=100$ – średnica produktu $\phi 4$ mm,
- stała częstotliwość skręcania matrycy $f=5$ Hz,
- stały kąt skręcania $\gamma=\pm 8^\circ$,
- stała początkowa temperatura wsadu i recypienta 24°C ,
- swobodne chłodzenie produktu na powietrzu,
- zmienna siła wyciskania.

Dobór tych parametrów miał na celu prowadzenie wyciskania w ekstremalnie trudnych warunkach. Zarówno w praktyce przemysłowej jak i w badaniach laboratoryjnych nie stosuje się jeszcze tak wysokich prędkości wyciskania, jak również stopni przerobu, zwłaszcza

prowadząc proces bez wstępnego nagrzewania materiału. Na uwagę zasługuje również fakt, że dysponowano prasą o nominalnym nacisku 1 MN. Po tym etapie dokonano analizy zużycia powłok naniesionych na powierzchnię matryc oraz pomiaru własności mechanicznych uzyskanych drutów w trakcie wyciskania.

W drugim etapie wyciskanie prowadzono ze stałą siłą w celu uzyskania jednorodnych własności mechanicznych na długości drutów. Ustalono następujące warunki procesu:

- stała prędkość wyciskania $v=0,5$ mm/s,
- stała geometria wsadu $\phi 40 \times 40$ mm,
- stały stopień przerobu $\lambda=100$ – średnica produktu $\phi 4$ mm,
- stała siła wyciskania na poziomie ok. 0.95 MN,
- stały kąt skręcania $\gamma=\pm 8^\circ$,
- stała początkowa temperatura wsadu i recypienta 24°C ,
- swobodne chłodzenie produktu na powietrzu,
- zmienna częstotliwość skręcania matrycy w celu utrzymania stałej siły.

Po tym etapie dokonano analizy zużycia powłok naniesionych na powierzchnię matryc, a uzyskane druty poddano badaniom własności wytrzymałościowych.

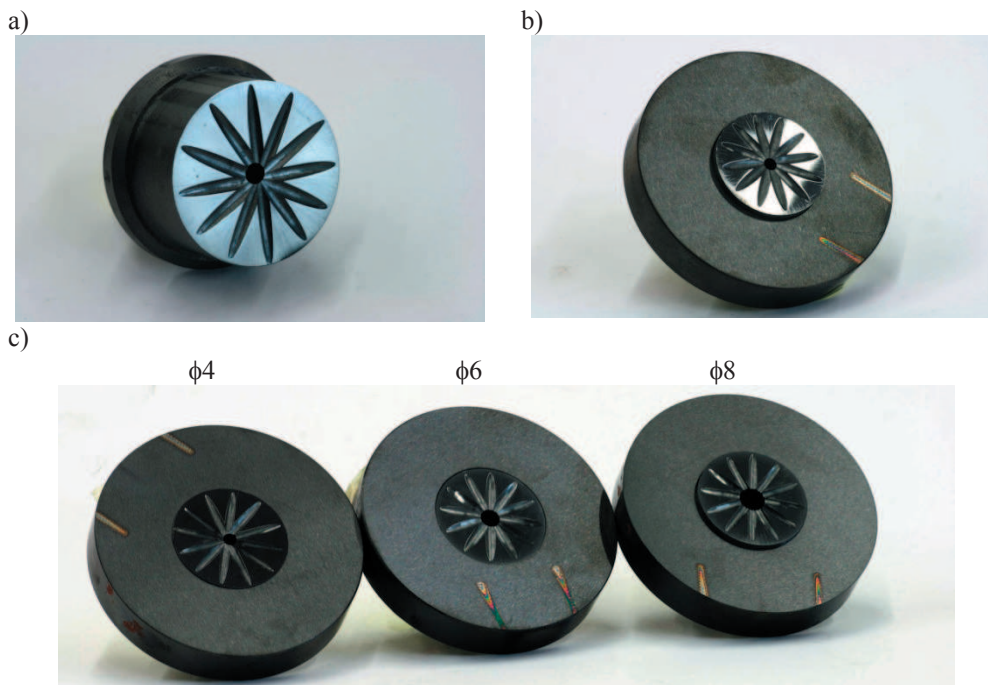
Etap trzeci prowadzono w warunkach wyciskania z etapu pierwszego w celu ilościowej oceny trwałości eksploatacyjnej matryc. Próby wyciskania dla danej matrycy przerywano w zależności od stopnia zużycia powłok i matrycy oraz jakości wyciskanego produktu. Po zakończeniu wyciskania dokonano analizy zużycia matrycy i krążka.

W czwartym etapie dokonano oceny wpływu temperatury, prędkości i siły wyciskania na zużycie powłok. Dotychczasowe badania polegały na wyciskaniu z założoną prędkością posuwu stempla. Sterowanie laboratoryjnej prasy hydraulicznej umożliwia prowadzenie procesu przy stałej częstotliwości i sile wyciskania. Jednak w tym przypadku parametrem zmiennym jest prędkość posuwu stempla. Dlatego przeprowadzono próby ze stałą siłą na poziomie 1 MN (czyli przy maksymalnym nominalnym nacisku stempla) i stałą częstotliwością. Dodatkowo w celu zwiększenia możliwości sterowania prędkością wykorzystano matryce o średnicy oczka 6 mm (stopień przerobu $\lambda=44,4$). Zmniejszenie stopnia przerobu wiąże się z obniżeniem siły wyciskania (obniżeniem oporu plastycznego płynięcia), dlatego zdecydowano również o zwiększeniu temperatury. Ten czynnik również w sposób istotny wpływa na przebieg procesu. Recypient w używanej prasie umożliwia nagrzanie do temperatury 400°C i taką też zastosowano. Zmniejszenie stopnia przerobu i zwiększenie temperatury przy stałej

wartości siły wyciskania i częstotliwości skręcania matrycy powoduje wywieranie bardzo dużych nacisków na powierzchnię czołową matrycy przy dużych prędkościach wyciskania, co przekłada się na podatność na zużywanie badanych powłok. Ustalono następujące warunki procesu:

- stała geometria wsadu $\phi 40 \times 40$ mm,
- stały stopień przerobu $\lambda = 44,4$ – średnica produktu $\phi 6$ mm,
- stała siła wyciskania na poziomie ok. 1 MN,
- stały kąt skręcania $\gamma = \pm 8^\circ$,
- stała początkowa temperatura wsadu i recypienta 400°C .
- swobodne chłodzenie produktu na powietrzu,
- stała częstotliwość skręcania matrycy $f = 5$ Hz,
- zmienna prędkość wyciskania v w celu utrzymania stałej siły.

Na rysunku 31 przedstawiono wygląd matryc do wyciskania metodą KOBO łącznie z krążkami w stanie wyjściowym.

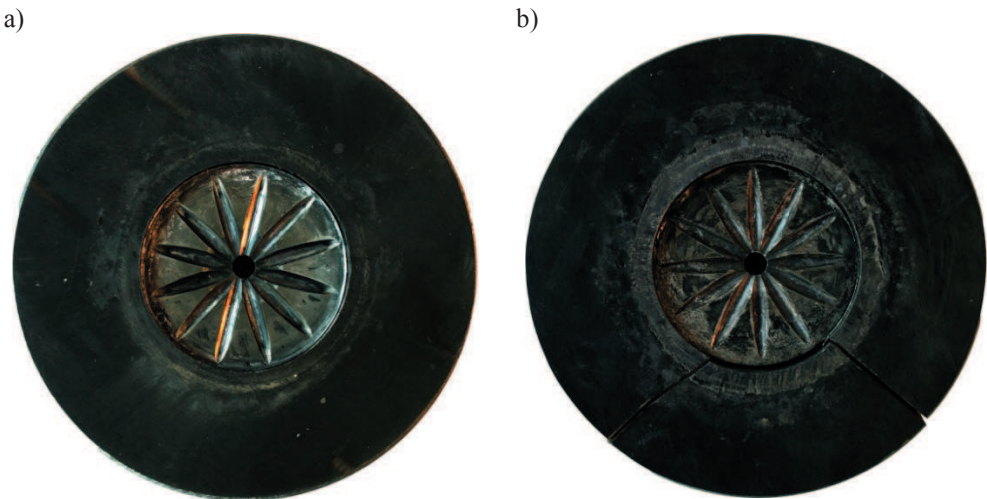


Rysunek 31. Wygląd matryc z naniesioną powłoką CrN+DLC: a) matryca $\phi = 4$ mm; b) matryca $\phi = 4$ mm umieszczona w krążku; c) zestaw matryc $\phi = 4, 6$ i 8 mm do badań eksploatacyjnych

5.2.1. Wpływ warunków wyciskania oraz obróbki powierzchniowej na jakość matryc i własności wytrzymałościowe produktów

W wyniku wyciskania stopu EN AW-7075 ze stałą prędkością i częstotliwością skręcania przy zmiennej sile (I etap) stwierdzono, że największą początkową prędkość wyciskania 0,06 mm/s uzyskuje się stosując matrycę z powłoką AlTiCrN+DLC (tabl. 5). Jest ona jednak bardzo zbliżona do wartości uzyskiwanych na innych powłokach (różnica o 0,01 mm/s). Wyjątkiem jest matryca z powłoką CrAlSiN+DLC, gdzie początkowa prędkość wyciskania jest trzykrotnie mniejsza. Przekłada się to również na końcową siłę wyciskania, która w tym przypadku jest największa (0,9 MN). Zainicjowanie procesu wyciskania metodą KOBO przy zastosowaniu takiego wariantu jest bardzo utrudnione. Matryca z naniesioną powłoką CrN+DLC oraz matryca po ulepszeniu cieplnym wykazują zbliżone parametry. W przypadku matryc po azotowaniu nastąpiło pęknięcie krążka. Na rysunku 32 przedstawiono wygląd powierzchni czołowych matryc po pierwszym etapie wyciskania.

Prowadzenie wyciskania metodą KOBO ze stałą siłą realizowane poprzez sukcesywne zmniejszanie częstotliwości skręcania matrycy od wartości początkowej 5 Hz (II etap) powoduje uzyskanie produktów o gładkiej powierzchni, bez zarysowań i pęknięć (tabl. 6). Powłoki CrN+DLC, CrAlSiN+DLC oraz AlTiCrN+DLC nie wykazują śladów zużycia. Jednakże w przypadku powłoki CrN+DLC piętka z wyciskanego materiału klei się do matrycy.



Rysunek 32. Wygląd powierzchni matryc i krążków po wyciskaniu ze stałą prędkością i częstotliwością skręcania przy zmiennej sile (I etap) z powłoką: a) CrAlSiN+DLC, b) azotowana

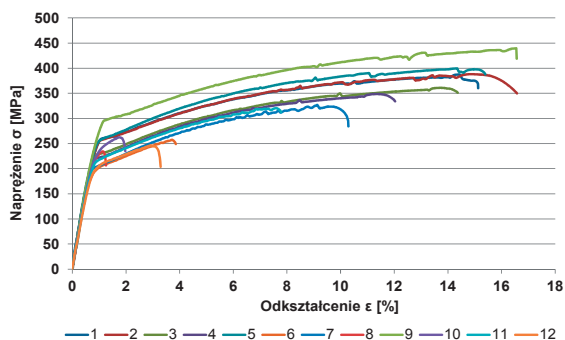
Tablica 5. Zestawienie warunków wyciskania i jakości powłok podczas procesu wyciskania metodą KOBO ze stałą prędkością i częstotliwością skręcania przy zmiennej sile (I etap)

Rodzaj powłoki/obróbki	Siła wyciskania, T		Prędkość stempla, mm/s		Jakość powłok/ powierzchni matryc	Uwagi
	początkowa	końcowa	początkowa	końcowa		
CrN+DLC	107	74	0,05	0,5	Widoczne niewielkie ślady zużycia powłoki na powierzchni czołowej matrycy	Wyciskany materiał przylega do powierzchni matrycy
AlTiCrN+DLC	108	80	0,06	0,5	Widoczne niewielkie ślady zużycia powłoki na powierzchni czołowej matrycy	Największa prędkość początkowa
CrAlSiN+DLC	107	90	0,02	0,5	Widoczne niewielkie ślady zużycia powłoki na powierzchni czołowej matrycy	Najmniejsza prędkość początkowa i największa końcowa siła wyciskania
CrAlSiN+MoS ₂	107	83	0,04	0,5	Widoczne zużycie powłoki na powierzchni czołowej i w rowkach	Wyciskany materiał przylega do powierzchni matrycy
Azotowanie	107	80	0,04	0,5	Widoczne zużycie powierzchni czołowej matrycy i krążka	Pęknięty krążek
Ulepszanie cieplne	107	70	0,05	0,5	Widoczne zużycie powierzchni czołowej matrycy i krążka	Najniższa końcowa siła wyciskania

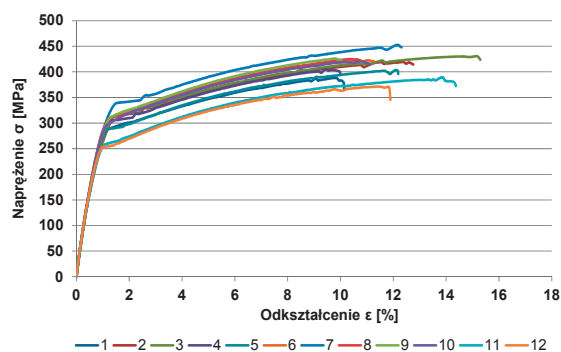
Tablica 6. Zestawienie warunków wyciskania i jakości powłok podczas procesu wyciskania metodą KOBO ze stałą prędkością i siłą przy zmiennej częstotliwości skręcania matrycy (II etap)

Rodzaj powłoki/obróbki	Siła wyciskania, T		Prędkość stempla, mm/s		Częstotliwość, Hz		Jakość powłok/ powierzchni matryc	Uwagi
	początkowa	końcowa	początkowa	końcowa	początkowa	końcowa		
CrN+DLC	107	95	0,01	0,5	5	3,8	Brak śladów zużycia powłoki	Piętka klei się do matrycy
AlTiCrN+DLC	107	100	0,01	0,5	5	3,8	Brak śladów zużycia powłoki	Powierzchnia produktu gładka
CrAlSiN+DLC	107	95	0,01	0,5	5	3,5	Brak śladów zużycia powłoki	Powierzchnia produktu gładka
CrAlSiN+MoS ₂	107	95	0,02	0,5	5	2,5	Zużycie powłoki na powierzchni czołowej matrycy	Pęknięty krążek
Azotowanie	107	95	0,03	0,5	5	4,0	Zużycie powierzchni czołowej matrycy i krążka	Pęknięty krążek
Ulepszanie cieplne	107	95	0,05	0,5	5	2,2	Zużycie powierzchni czołowej matrycy i krążka	Widoczne drobne rysy na wyciskanych produkcie

W celu scharakteryzowania własności wytrzymałościowych wyciskanego materiału w zależności od warunków procesu, jak i rodzaju zastosowanej warstwy ochronnej na powierzchni matrycy, wykonano statyczną próbę rozciągania otrzymanych w rezultacie wyciskania drutów. Na rysunkach 33-38 przedstawiono wyniki badań wytrzymałości na rozciąganie drutów ze stopu EN AW-7075 po wyciskaniu metodą KOBO ze stałą prędkością i częstotliwością skręcania przy zmiennej sile (I etap), natomiast na rysunkach 39-44 wyniki badań wytrzymałości na rozciąganie drutów ze stopu EN AW-7075 po wyciskaniu ze stałą prędkością i siłą przy zmiennej częstotliwości skręcania matrycy (II etap). Próbki z drutu cięto kolejno od początku do końca uzyskanego produktu. W tablicach 7 i 8 zestawiono własności wytrzymałościowe drutów. Dla zaprezentowania zróżnicowania własności na długości badanych drutów podano odchylenia standardowe.

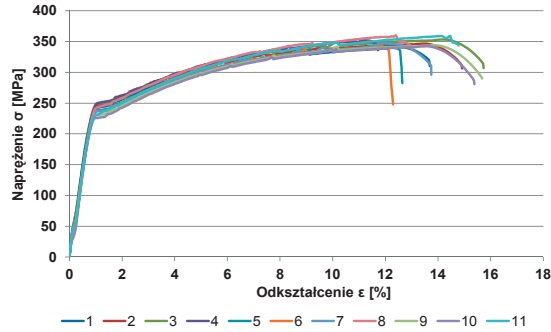


Rysunek 33. Wykresy rozciągania drutu ze stopu EN AW-7075 po wyciskaniu metodą KOBO ze stałą częstotliwością skręcania 5 Hz przy użyciu matrycy z powłoką CrN+DLC

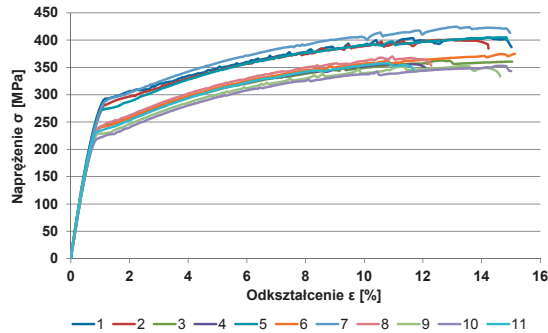


Rysunek 34. Wykresy rozciągania drutu ze stopu EN AW-7075 po wyciskaniu metodą KOBO ze stałą częstotliwością skręcania 5 Hz przy użyciu matrycy z powłoką AlTiCrN+DLC

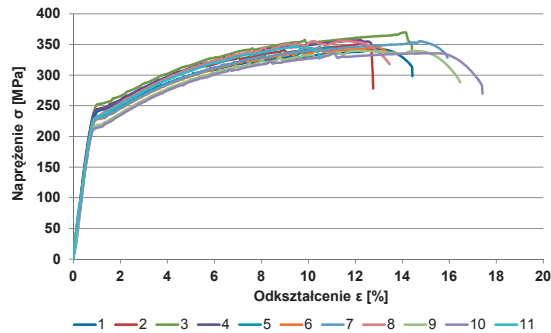
W przypadku wyciskania ze stałą częstotliwością skręcania matrycy najwyższe własności wytrzymałościowe wykazują druty wyciskane przy użyciu matryc z powłoką AlTiCrN+DLC



Rysunek 35. Wykresy rozciągania drutu ze stopu EN AW-7075 po wyciskaniu metodą KOBO ze stałą częstotliwością skręcania 5 Hz przy użyciu matrycy z powłoką CrAlSiN+DLC

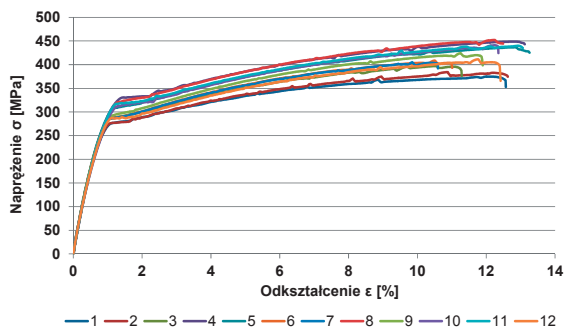


Rysunek 36. Wykresy rozciągania drutu ze stopu EN AW-7075 po wyciskaniu metodą KOBO ze stałą częstotliwością skręcania 5 Hz przy użyciu matrycy z powłoką CrAlSiN+MoS₂

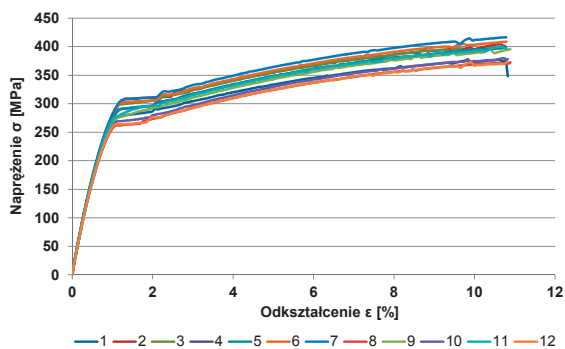


Rysunek 37. Wykresy rozciągania drutu ze stopu EN AW-7075 po wyciskaniu metodą KOBO ze stałą częstotliwością skręcania 5 Hz przy użyciu matrycy azotowanej

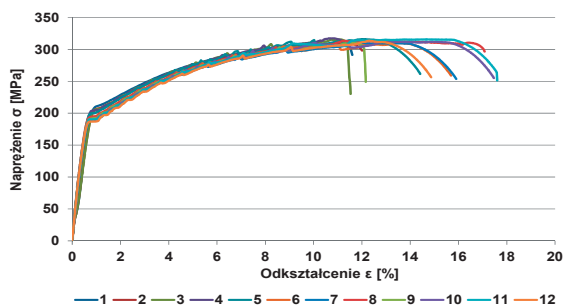
oraz po ulepszeniu cieplnym, dla których wytrzymałość na rozciąganie R_m wynosi odpowiednio 413 i 418 MPa (tabl. 7). Wydłużenie na poziomie ok. 14% uzyskuje się dla drutów wyciskanych



Rysunek 38. Wykresy rozciągania drutu ze stopu EN AW-7075 po wyciskaniu metodą KOBO ze stałą częstotliwością skręcania 5 Hz przy użyciu matrycy ulepszonej cieplnie

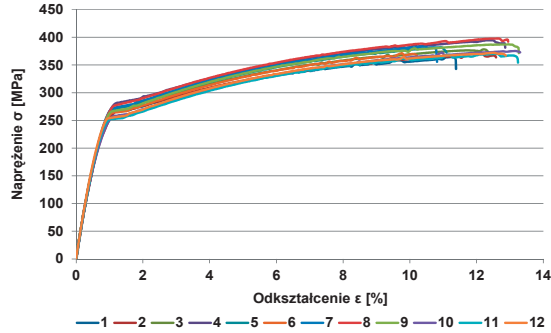


Rysunek 39. Wykresy rozciągania drutu ze stopu EN AW-7075 po wyciskaniu metodą KOBO ze stałą siłą 95 T przy użyciu matrycy z powłoką CrN+DLC

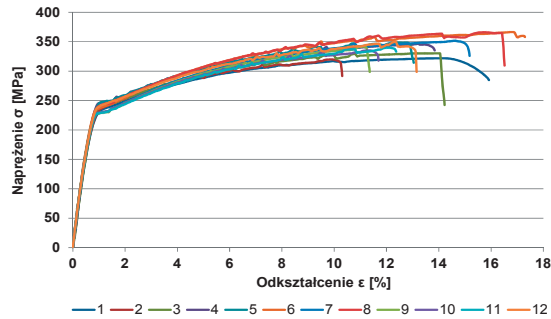


Rysunek 40. Wykresy rozciągania drutu ze stopu EN AW-7075 po wyciskaniu metodą KOBO ze stałą siłą 95 T przy użyciu matrycy z powłoką AlTiCrN+DLC

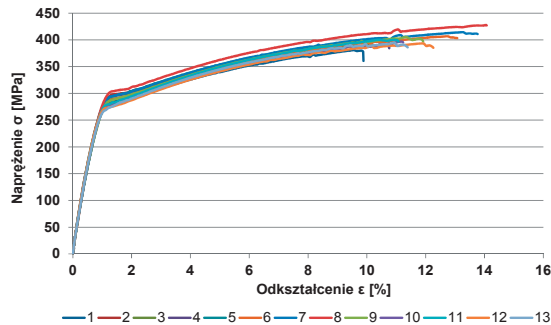
na matrycach z powłokami AlSiCrN+DLC i AlCrSiN+MoS₂ oraz azotowanych. Najniższe i najbardziej zróżnicowane wartości własności wytrzymałościowych wykazuje stop EN AW-7075



Rysunek 41. Wykresy rozciągania drutu ze stopu EN AW-7075 po wyciskaniu metodą KOBO ze stałą siłą 95 T przy użyciu matrycy z powłoką CrAlSiN+DLC



Rysunek 42. Wykresy rozciągania drutu ze stopu EN AW-7075 po wyciskaniu metodą KOBO ze stałą siłą 95 T przy użyciu matrycy z powłoką CrAlSiN+MoS₂

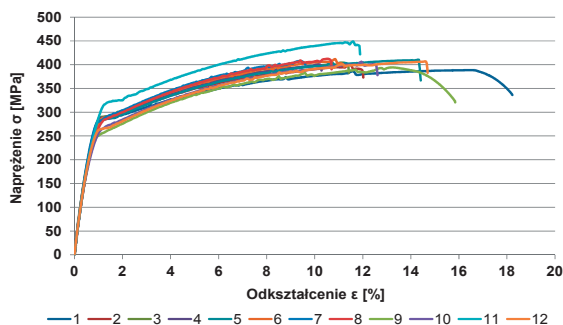


Rysunek 43. Wykresy rozciągania drutu ze stopu EN AW-7075 po wyciskaniu metodą KOBO ze stałą siłą 95 T przy użyciu matrycy azotowanej

po wyciskaniu z użyciem powłoki CrN+DLC (rys. 33). Natomiast dla matryc z powłoką AlCrSiN+DLC oraz azotowanych (rys. 35 i 37) przebiegi krzywych rozciągania są najbardziej zbliżone do siebie na całej długości, co świadczy o możliwości uzyskiwania w materiałach stałych własności wytrzymałościowych.

Wyciskanie ze stałą siłą powoduje zmniejszenie zróżnicowania własności wytrzymałościowych na długości badanych drutów we wszystkich przypadkach (rys. 39-44). Najwyższe własności wytrzymałościowe uzyskuje się dla drutów wyciskanych na matrycach z powłokami CrN+DLC oraz azotowanych i ulepszanych cieplnie. Najniższe własności wytrzymałościowe, a zarazem największą plastyczność wykazuje materiał po wyciskaniu na matrycy z powłoką AlTiCrN+DLC (tabl. 8).

Nietypowy przebieg procesu wyciskania oraz zastosowanie matryc, których powierzchnię modyfikowano w wyniku zabiegów obróbki cieplej i cieplno-chemicznej lub poprzez



Rysunek 44. Wykresy rozciągania drutu ze stopu EN AW-7075 po wyciskaniu metodą KOBO ze stałą siłą 95 T przy użyciu matrycy ulepszonej cieplnie

Tablica 7. Zestawienie własności mechanicznych drutów ze stopu EN AW-7075 wyciskanych metodą KOBO ze stałą częstotliwością skręcania matrycy – etap I

Rodzaj powłoki/obróbki	R _{0,2} , MPa	R _m , MPa	A, %
Azotowanie	223±15	350±9	13,9±2,0
Ulepszanie cieplne	251±8	418±24	12,2±0,8
AlCrSiN+DLC	225±19	348±6	14,0±1,3
AlCrSiN+MoS ₂	241±16	378±24	14,5±1,7
AlTiCrN+DLC	247±11	413±21	11,9±1,6
CrN+DLC	227±26	331±65	9,9±5,7

wytworzenie warstw ochronnych techniką PVD i CVD nasuwa pytanie o ich wpływ na przebieg krzywych rozciągania stopu EN AW-7075. Na podstawie analizy krzywych rozciągania (rys. 33-44) można rozróżnić cztery odmienne zachowania:

- niskie wydłużenie i wysoka wytrzymałość – m.in. ulepszana cieplnie (I etap), AlTiCrN+DLC (I etap), CrN+DLC (II etap), CrAlSiN+DLC (II etap);
- niestateczność plastyczna typu Lüdersa – m.in. azotowana (I etap), ulepszana cieplnie (I etap), CrN+DLC (II etap);
- niskie własności wytrzymałościowe i duża plastyczność – m.in. CrAlSiN+MoS₂ (II etap), AlTiCrN+DLC (II etap);
- niestateczność plastyczna typu Portevin-Le Chatelier – m.in. AlTiCrN+DLC (I etap), azotowana (I etap), AlTiCrN+DLC (II etap).

Efekt Portevin-Le Chatelier (PLC) jest klasyfikowany w trzech zasadniczych typach: A, B oraz C w zależności od charakteru czasowo-przestrzennej organizacji pasm deformacji [146-148]. Typ A odpowiada deformacjom rozchodzącym się w sposób ciągły wzdłuż osi rozciągania, stanowiącym odosobnione fale plastyczne. Typ B oznacza oscylującą w czasie propagację odkształcenia, natomiast typ C – pasmo deformacji pojawiające się losowo i niepropagujące się wzdłuż próbki poddanej rozciąganiu. W przypadku badanych próbek w przeważającej większości przypadków występuje efekt niestateczności PLC typu B i C.

Przeprowadzone badania potwierdziły słuszność prowadzenia wyciskania metodą KOBO ze stałą siłą. Dzięki temu można uzyskiwać jednorodne własności na całej długości wyciśniętych produktów. Najlepszymi własnościami cechują się druty wyciskane przy użyciu matryc z powłokami AlTiCrN+DLC oraz CrAlSiN+DLC.

Tablica 8. Zestawienie własności mechanicznych drutów ze stopu EN AW-7075 wyciskanych metodą KOBO ze stałą siłą wyciskania – etap II

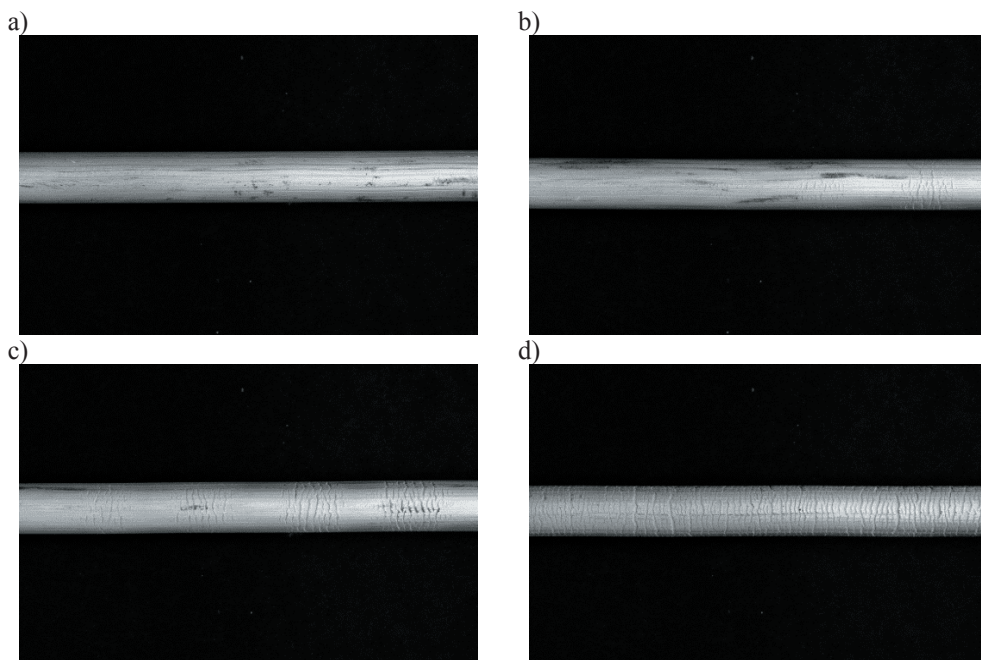
Rodzaj powłoki/obróbki	R _{0,2} , MPa	R _m , MPa	A, %
Azotowana	238±12	407±14	12,7±2,4
Nawęglana	243±6	400±11	11,6±1,4
AlCrSiN+DLC	236±6	378±10	12,2±1,0
AlCrSiN+MoS ₂	228±10	343±14	13,7±2,0
AlTiCrN+DLC	195±8	313±3	14,3±2,3
CrN+DLC	246±9	400±13	12,6±1,7

5.2.2. Wpływ warunków wyciskania oraz obróbki powierzchniowej na jakość matryc w podwyższonej temperaturze

W celu oceny wpływu temperatury, prędkości i siły wyciskania na zużycie powłok przeprowadzono próby w temperaturze 400°C ze stałą siłą na poziomie 1 MN (IV etap). W celu zwiększenia możliwości sterowania prędkością wykorzystano matryce o średnicy oczka 6 mm (stopień przerobu $\lambda=44,4$).

W trakcie prowadzenia wyciskania nie było możliwości zewnętrznej ingerencji w system sterowania zaworami umożliwiającymi pracę z określoną prędkością posuwu stempla. Ze względu na bardzo duże prędkości w żadnym przypadku nie udało się osiągnąć stałej wartości siły wyciskania. W tabelicy 9 przedstawiono warunki zarejestrowane każdorazowo podczas prowadzenia eksperymentów.

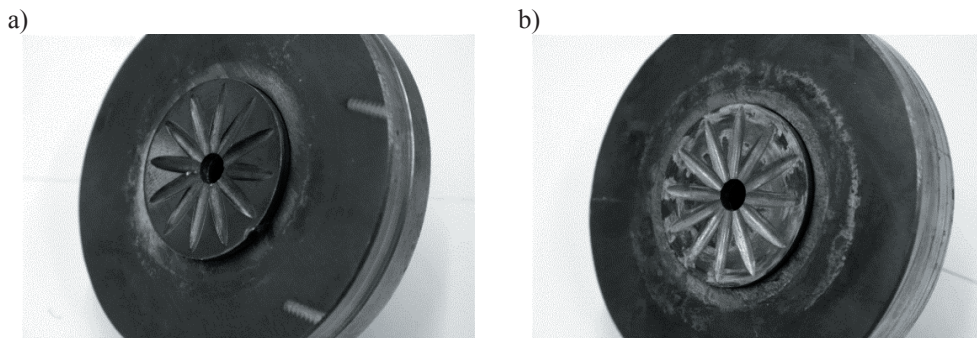
Z prób przeprowadzonych w tym etapie wynika, że powłoka CrN+DLC nie wykazuje żadnych śladów zużycia. Może to być spowodowane najniższą przewodnością cieplną warstwy



Rysunek 45. Wygląd powierzchni drutu wyciskanego metodą KOB w temperaturze 400°C ze stopniem przerobu $\lambda=44,4$: a) powierzchnia gładka; b) powierzchnia z pierwszymi pęknięciami; c) pęknięcia na przemian z dobrą powierzchnią drutu, d) pęknięcia

Tablica 9. Zestawienie warunków wyciskania i jakości powłok podczas procesu wyciskania metodą KOB0 w temperaturze 400 °C ze stałą siłą wyciskania i częstotliwością skręcania matrycy przy zmiennej prędkości wyciskania

Rodzaj powłoki/obróbki	Siła, T		Prędkość końcowa, mm/s	Jakość powłok/powierzchni matrycy	Jakość drutu	Uwagi
	początkowa	końcowa				
CrN+DLC	100	80	3,65	Brak śladów zużycia powłoki wytworzonej na powierzchni matrycy	Początek dobry, popękany koniec	Najmniejsze zużycie powłoki
AlTiCrN+DLC	100	75	3,99	Widoczne zużycie powłoki	Początek dobry, popękany koniec	Najmniejsza końcowa siła wyciskania
AlCrSiN+DLC	100	90	3,65	Niewielkie zużycie powłoki	Początek bardzo dobry, popękany koniec	Najwyższa końcowa siła wyciskania
Nawęglana	100	77	4,05	Zniszczona powierzchnia matrycy	Dobry początek, środek i koniec popękane	Najgorsza jakość drutu, największa końcowa prędkość wyciskania
Azotowana	100	–	–	Zniszczona powierzchnia matrycy	Dobry początek, środek i koniec popękane	Znaczne zużycie matrycy



Rysunek 46. Wygląd powierzchni matryc i krążków po wyciskaniu w temperaturze 400°C ze stałą siłą wyciskania i częstotliwością skręcania matrycy przy zmiennej prędkości wyciskania (IV etap) z powłoką: a) CrN+DLC, b) azotowana

CrN spośród wszystkich analizowanych nanokrystalicznych warstw azotkowych wytworzonych w procesie PVD. W przypadku pozostałych powłok na powierzchni czołowej zauważono ślady zużycia. Matryca z powłoką CrAlSiN+DLC charakteryzuje się utrudnioną inicjacją procesu oraz bardzo wysoką końcową siłą wyciskania. Podobnie powłoka zachowuje się podczas wyciskania ze stałą częstotliwością skręcania matrycy (I etap). W przypadku powłoki AlTiCrN+DLC prowadzenie procesu wyciskania metodą KOBO w podwyższonej temperaturze cechuje się najmniejszą końcową siłą wyciskania oraz bardzo dużą prędkością ruchu stempla (tabl. 9). We wszystkich badanych przypadkach druty po wyciskaniu charakteryzowały się dobrą jakością powierzchni tylko w początkowym etapie wyciskania (rys. 45). Prowadzenie procesu w temperaturze 400°C przy prędkościach końcowych powyżej 3 mm/s skutkuje pękaniem końcowych fragmentów drutu (rys. 45d).

Jednakże dobór warunków wyciskania dla etapu IV miał na celu przetestowanie matryc w ekstremalnie trudnych warunkach. Najgorszą jakość powierzchni drutu zaobserwowano po wyciskaniu na matrycy ulepszonej cieplnie i azotowanej, co należy związać z całkowitym zniszczeniem ich powierzchni roboczych. Na rysunku 46 przedstawiono wygląd powierzchni czołowych matryc po wyciskaniu stopu EN AW-7075 w temperaturze 400°C.

5.2.3. Wpływ obróbki powierzchniowej na trwałość eksploatacyjną matryc

W celu ilościowej oceny trwałości eksploatacyjnej matryc przeprowadzono proces wyciskania metodą KOBO przy stałej prędkości i częstotliwości skręcania matrycy (III etap).

Badania eksploatacyjne, zrealizowane w warunkach laboratoryjnych umożliwiły porównanie trwałości matryc pokrytych wytworzonymi warstwami i klasycznych matryc poddanych jedynie procesowi azotowania lub ulepszania cieplnego.

Nawet niewielki ubytek lub uszkodzenie naniesionej powłoki ochronnej lub warstwy azotowanej może zakłócić proces wyciskania i spowodować uzyskanie produktu o nieakceptowalnej jakości. Stąd, jako kryterium oceny trwałości eksploatacyjnej matrycy przyjęto stan powierzchni wyciskanego produktu oraz zużycie powierzchni czołowej i paska kalibrującego narzędzia. W tabelicy 10 przedstawiono matryce w stanie wyjściowym, po przeprowadzeniu 5 prób wyciskania oraz po przeprowadzeniu 10 prób (ewentualnie po mniejszej liczbie z uwagi na zużycie matrycy zgodnie z przyjętymi kryteriami oceny trwałości eksploatacyjnej).





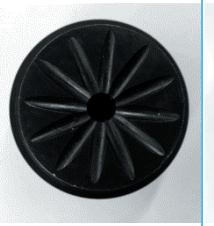

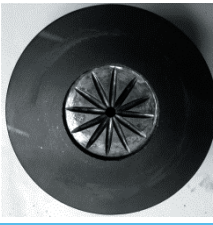
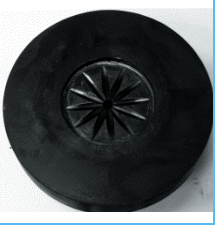
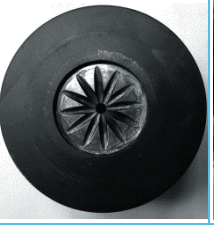
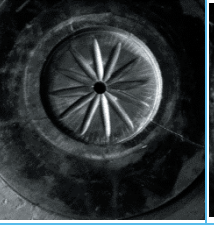

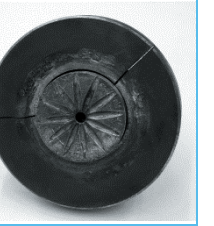



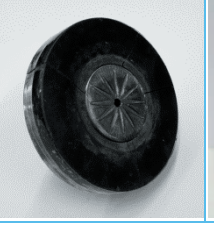
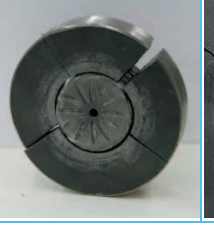

Wyniki badań eksploatacyjnych wyrażone liczbą kolejnych przepustów wykonanych z wykorzystaniem matryc różniących się rodzajem warstwy ochronnej, podczas których jakość powierzchni wyciskanego produktu i narzędzia była akceptowalna zgodnie z przyjętymi kryteriami przedstawiono w tabelicy 11.

W przypadku klasycznych matryc ulepszanych cieplnie i azotowanych w trakcie procesu wyciskania wraz z kolejnymi próbami następuje systematyczne zużywanie się powierzchni matryc, zarówno w rowkach jak i na krawędzi. Wraz z kolejnymi przepustami maleje końcowa siła wyciskania, pogarsza się jakość drutu, widoczne są pęknięcia na powierzchni bocznej produktu, szczególnie na końcowym odcinku drutu (rys. 47a). Matryce ulepszone cieplnie i azotowane bardzo szybko się zużywają (4. przepust). Ma to bardzo istotny wpływ na jakość finalnego produktu.

Dwukrotnie większą trwałością eksploatacyjną wykazują matryce z naniesionymi na ich powierzchnię powłokami CrN+DLC oraz CrAlSiN+MoS_2 . W miarę kolejnych przepustów maleje siła wyciskania, jednocześnie widoczne jest systematyczne zużycie powłok, w szczególności na obrzeżach, powierzchni czołowej i rowkach matrycy. Na powierzchni wyciskanego produktu widoczne są liczne bruzdy i rysy (rys. 47b,c) świadczące o braku gładkości paska kalibrującego (7. przepust).

W przypadku matryc z wytworzonymi na ich powierzchni warstwami CrAlSiN+DLC oraz AlTiCrN+DLC stwierdzono 3-krotny wzrost trwałości eksploatacyjnej w porównaniu do matryc stosowanych standardowo w procesach wyciskania, czyli ulepszanych cieplnie i azotowanych. Jakość powierzchni wyciskanego stopu jest bardzo dobra (rys. 47d). Drobne rysy (rys. 47c) na powierzchni produktu pojawiają się dopiero podczas 10 przepustu wraz ze zużywaniem się powierzchni matryc i przyleganiem stopu do paska kalibrującego.

Tablica 10. Analiza zużycia powierzchni matrycy do wyciskania pokrytych powłokami składającymi się z nanokrystalicznej warstwy azotkowej PVD z dodatkową warstwą niskotarciową oraz poddanych procesowi azotowania lub ulepszenia cieplnego (III etap)

Wygląd powierzchni matrycy	Rodzaj powłoki/obróbki					
	CrN+DLC	AlTiCrN+DLC	CrAlSiN+DLC	CrAlSiN+MoS ₂	Azotowanie	Ulepszenie cieplne
w stanie wyjściowym						
po 5 próbach						
po ostatniej próbie*						

* w przypadku matrycy ulepszonej cieplnie wykonano 5 prób, azotowanej – 8 prób, z powłoką CrAlSiN+MoS₂ – 9 prób

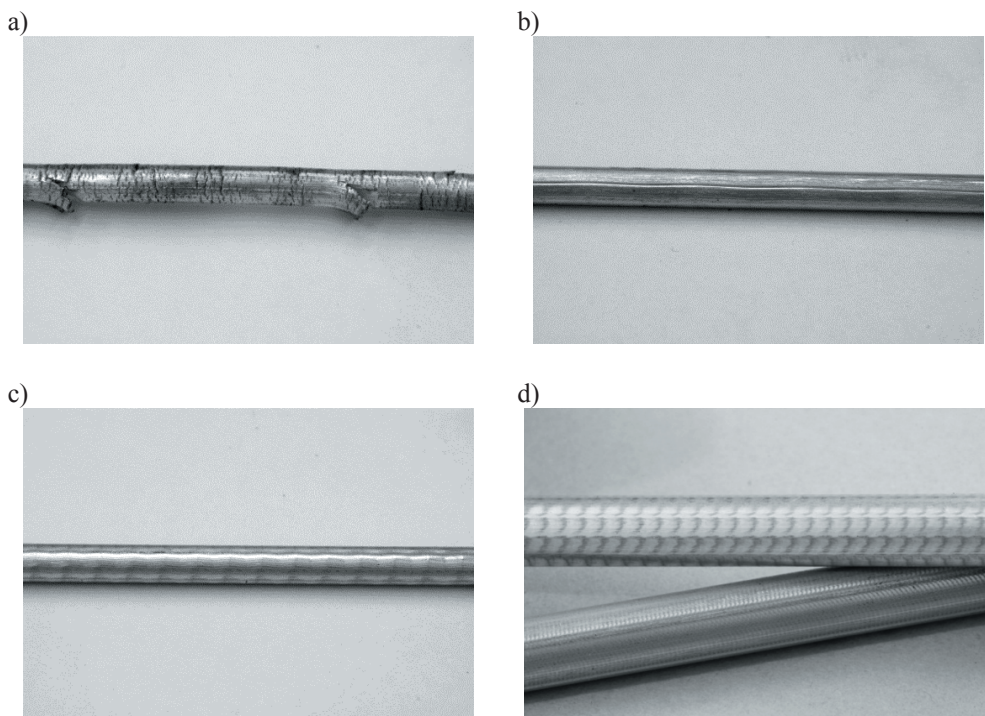
Tablica 11. Zestawienie trwałości matryc do wyciskania pokrytych powłokami typu nanokrystaliczna warstwa azotkowa/warstwa niskotarciowa oraz poddanych procesowi azotowania lub ulepszenia cieplnego (III etap)

Nr próby	Rodzaj powłoki/obróbki												
	CrN+DLC		AlTiCrN+DLC		CrAlSiN+DLC		CrAlSiN+MoS ₂		azotowana		ulepszana cieplnie		
	matryca	wyrób	matryca	wyrób	matryca	wyrób	matryca	wyrób	matryca	wyrób	matryca	wyrób	
1	⊕	⊕	⊕	⊕	⊕	⊕	⊕	⊕	⊕	⊕	⊕	⊕	⊕
2	⊕	⊕	⊕	⊕	⊕	⊕	⊕	⊕	⊕	⊕	⊕	⊕	⊕
3	⊕	⊕	⊕	⊕	⊕	⊕	⊕	⊕	⊕	⊕	⊕	⊕	⊕
4	⊕	⊕	⊕	⊕	⊕	⊕	⊕	⊕	⊗	⊕	⊗	⊗	⊗
5	⊕	⊕	⊕	⊕	⊕	⊕	⊕	⊕	⊗	⊗	⊗	⊗	⊗
6	⊕	⊕	⊕	⊕	⊕	⊕	⊗	⊕	⊗	⊗	∅	∅	∅
7	⊕	⊕	⊕	⊕	⊕	⊕	⊗	⊗	⊗	⊗	∅	∅	∅
8	⊗	⊗	⊕	⊕	⊕	⊕	⊗	⊗	⊗	⊗	∅	∅	∅
9	⊗	⊗	⊗	⊕	⊗	⊕	⊗	⊗	∅	∅	∅	∅	∅
10	⊗	⊗	⊗	⊗	⊗	⊕	∅	∅	∅	∅	∅	∅	∅

⊕ – jakość akceptowalna zgodnie z przyjętymi kryteriami
 ⊗ – jakość nieakceptowalna zgodnie z przyjętymi kryteriami
 ∅ – brak próby

Na gładkiej powierzchni drutu o bardzo dobrej jakości (rys. 47d) widoczny jest charakterystyczny efekt mory pochodzący od rewersyjnego skręcania matrycy, będącego istotą wyciskania metodą KOBO. Dolny drut o większej liczbie śladów skręceń obrazuje etap procesu realizowany przy małej prędkości wyciskania, a co za tym idzie dużej liczbie skręceń przypadających na jednostkę objętości (początek wyciskania), gdzie nie została jeszcze osiągnięta założona prędkość przesuwu stempla. Górny drut obrazuje etap realizowany z założoną prędkością wyciskania.

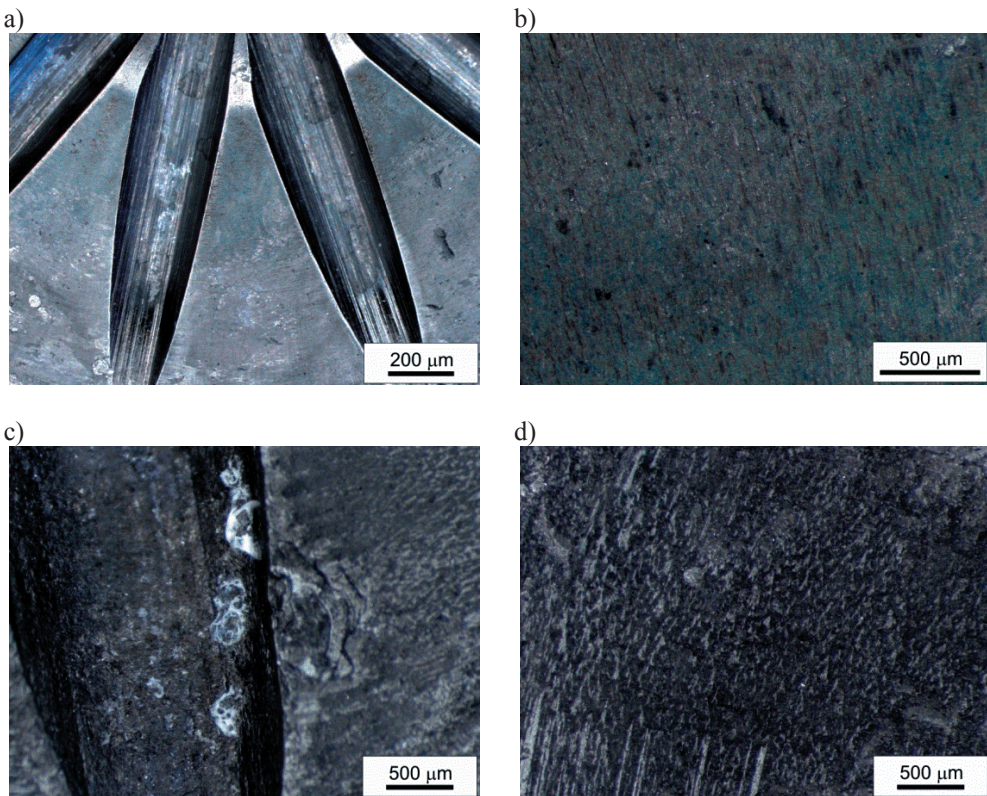
Przeprowadzone obserwacje wykazały, że głównymi formami zniszczenia analizowanych matryc jest zużycie ściernie oraz ścierno-adhezyjne. Wyniki obserwacji mikroskopowych pokazano na rysunku 48. Z analizy wielkości i intensywności zużycia matryc wynika, iż zastosowanie proponowanych dwuwarstwowych powłok na powierzchni narzędzi do wyciskania



Rysunek 47. Wygląd powierzchni drutu wyciskanego metodą KOBO na zimno ze stopniem przerobu $\lambda=100$: a) liczne drobne i grube pęknięcia, b) gruba rysa, c) powierzchnia z płytkimi zarysowaniami wzdłuż kierunku wyciskania, d) powierzchnia gładka i bez zarysowań z charakterystycznym efektem mory pochodzącym od skręcania matrycy

w sposób znaczący zmniejsza efekty tarcia i zwiększa trwałość eksploatacyjną matryc w porównaniu do matryc ulepszanych cieplnie lub azotowanych.

Dokonana analiza potwierdza znaczenie synergicznego współdziałania poszczególnych elementów wytworzonych powłok, składających się z twardej nanokrystalicznej warstwy wytworzonej techniką PVD oraz niskotarciowej warstwy DLC (w mniejszym stopniu warstwy MoS_2) w kształtowaniu trwałości eksploatacyjnej matryc do wyciskania. Jednocześnie biorąc pod uwagę fakt, iż w przypadku matryc z wytworzonymi na ich powierzchni powłokami zawierającymi zewnętrzną warstwę niskotarciową typu DLC zachowano porównywalne jej własności, to czynnikiem mającym największy wpływ na kształtowanie trwałości powłok są własności warstw nanokrystalicznych PVD.



Rysunek 48. Wyniki obserwacji mikroskopowych śladów zużycia matryc do wyciskania: a, b) z naniesioną na ich powierzchnię powłoką $\text{CrAlSiN}+\text{DLC}$, c, d) azotowanych

5.3. Wyniki modelowania zależności między warunkami procesu wyciskania a własnościami produktu z wykorzystaniem narzędzi sztucznej inteligencji

Sztuczne sieci neuronowe od kilkunastu lat są popularną metodą modelowania wykorzystywaną w wielu różniących się od siebie obszarach takich jak medycyna, finanse czy zastosowania inżynierskie. Bardzo liczne przykłady aplikacji tej metody można odnaleźć również w inżynierii materiałowej [149-161]. Jedną z podstawowych zalet sztucznych sieci neuronowych jest możliwość tworzenia relacji między zmiennymi bez konieczności matematycznego opisu analizowanego problemu. Przygotowanie sieci neuronowych do wykonania zadania nie wymaga opracowania algorytmu i zapisywania go w postaci programu. Proces ten zastępuje uczenie przy użyciu ciągu typowych pobudzeń i odpowiadających im pożądanym reakcji. Istotną cechą sieci jest umiejętność generalizacji, czyli uogólniania wiedzy pozyskanej podczas uczenia dla danych, które nie były prezentowane podczas nauki. Ucząca się na przykładach, sztuczna sieć neuronowa, wymaga jednak przygotowania zbioru przykładów, które będą reprezentatywne dla badanego zjawiska. W inżynierii materiałowej, spełnienie tego wymogu jest trudne, ponieważ bardzo często wiąże się z czasochłonnymi i kosztownymi badaniami doświadczalnymi.

W niniejszej pracy zastosowano sztuczne sieci neuronowe do modelowania zależności między warunkami procesu wyciskania aluminium o czystości technicznej 99,5% metodą KOBO, a własnościami gotowego produktu: granicą plastyczności $R_{0,2}$, wytrzymałością na rozciąganie R_m i wydłużeniem A . Sztuczne sieci neuronowe opracowano w programie Statistica Neural Networks 4.0F.

Projektowanie sztucznej sieci neuronowej można podzielić na następujące, powtarzające się etapy: przygotowanie zbioru danych do uczenia i oceny działania sieci, określenie parametrów charakteryzujących sieć, uczenie sieci, ocena działania sieci. Do najważniejszych parametrów definiowanych podczas projektowania sztucznych sieci neuronowych należy zaliczyć:

- typ i strukturę sztucznej sieci neuronowej,
- funkcje błędu,
- funkcje aktywacji,
- funkcje potencjału postsynaptycznego (PSP),
- metodę i parametry uczenia,

- metodę skalowania zmiennych.

Zbiór danych podzielono losowo na dwa podzbiory: uczący i walidacyjny. Przykłady ze zbioru uczącego wykorzystano do obliczenia wartości wag sieci w czasie procesu uczenia, natomiast dane ze zbioru walidacyjnego, do oceny jakości sieci podczas uczenia.

Ocenę jakości opracowanych modeli neuronowych dokonano uwzględniając następujące statystyki:

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

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

gdzie:

E_j – błąd dla j -tej własności,

n – liczba danych w zbiorze,

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

X_{oi} – i -ta wartość obliczeniowa.

- iloraz odchylenia standardowego błędów predykcji i odchylenia standardowego zmiennej zależnej (mniejsza wartość miernika, odwrotnie proporcjonalna do wariancji wskazuje na lepszą jakość predykcji),
- współczynnik korelacji Pearsona.

Poprawność modelu neuronowego może być rozważana jedynie w przypadku, gdy prognozy sieci są obciążone mniejszym błędem, niż proste oszacowanie zmiennej zależnej, wyrażone na przykład, przez wartość średnią tej zmiennej. W takim przypadku, średni błąd odpowiedzi sieci jest równy odchyleniu standardowemu wartości zmiennej wyjściowej, a iloraz odchyżeń standardowych jest równy 1. Dla predykcji nieobciążonej błędem, iloraz odchyżeń standardowych przyjmuje wartość 0.

Na podstawie wstępnych badań symulacyjnych, jako optymalną wytypowano sieć jednokierunkową typu MLP (perceptron wielowarstwowy).

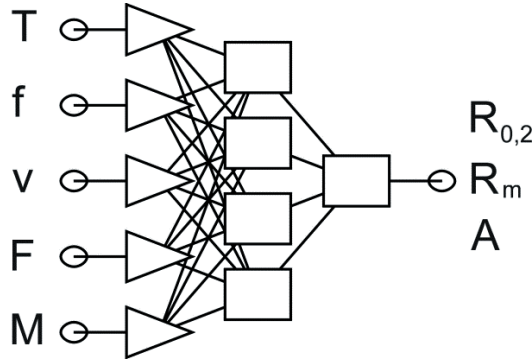
Dla opracowania modelu neuronowego przyjęto zmienne niezależne w postaci podstawowych warunków procesu: częstotliwości rewersyjnego skręcania matrycy, prędkości stempla oraz temperatury wyciskanego materiału. Dodatkowo uwzględniono wpływ czynników uzależnio-

nych, między innymi od warunków wejściowych procesu, które były mierzone podczas wyciskania: siły wyciskania oraz momentu skręcającego.

Opracowane w pracy sztuczne sieci neuronowe, ze względu na wykorzystane w modelu zmienne niezależne i zmienne zależne oraz ze względu na przeznaczenie można podzielić na trzy grupy:

- *zmienne niezależne*: temperatura wyciskanego materiału, częstotliwość rewersyjnego skręcania matrycy, prędkość stempla → *zmienne zależne*: siła wyciskania, moment skręcający; *cel*: symulacja wpływu warunków wyciskania na wartość siły wyciskania i momentu skręcającego, obliczenie siły i momentu, jako danych wejściowych dla sieci obliczających własności produktu;
- *zmienne niezależne*: temperatura wyciskanego materiału, częstotliwość rewersyjnego skręcania matrycy, prędkość stempla, siła wyciskania, moment skręcający → *zmienne zależne*: granica plastyczności $R_{0,2}$, wytrzymałość na rozciąganie R_m , wydłużenie A ; *cel*: obliczenie własności produktu, symulacja wpływu warunków procesu na własności produktu;
- *zmienne niezależne*: temperatura wyciskanego materiału, częstotliwość rewersyjnego skręcania matrycy, prędkość stempla → *zmienne zależne*: granica plastyczności $R_{0,2}$, wytrzymałość na rozciąganie R_m , wydłużenie A ; *cel*: symulacja wpływu temperatury, częstotliwości rewersyjnego skręcania matrycy i prędkości stempla na własności produktu.

W każdym przypadku odpowiedź sieci kodowano w postaci jednego neuronu. Poziom aktywacji neuronu w warstwie wyjściowej określał wartość jednej ze zmiennych zależnych: granicy plastyczności, wytrzymałości na rozciąganie, wydłużenia, momentu skręcającego lub siły wyciskania. Analizę prowadzono na początku, w środku oraz na końcu wyciskanego produktu. 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 zaczynał rosnąć przy zmniejszającej się wartości błędu dla zbioru uczącego. Opracowano łącznie 24 modele wykorzystujące sztuczne sieci neuronowe o trzech lub pięciu neuronach w warstwie wejściowej i jednym neuronie w warstwie wyjściowej. Na rysunku 49 przedstawiono ogólny schemat sztucznej sieci neuronowej.



Rysunek 49. Schemat sztucznej sieci neuronowej (T – temperatura wyciskanego materiału, f – częstotliwość rewersyjnego skręcania matrycy, v – prędkość stempla, F – siła wyciskania, M – moment skręcający, $R_{0,2}$ – granica plastyczności, R_m – wytrzymałość na rozciąganie, A – wydłużenie)

Tablica 12. Charakterystyka sztucznych sieci neuronowych zaprojektowanych do obliczania granicy plastyczności $R_{0,2}$, wytrzymałości na rozciąganie R_m i wydłużenia A na końcu produktu wyciskanego z aluminium metodą KOBO

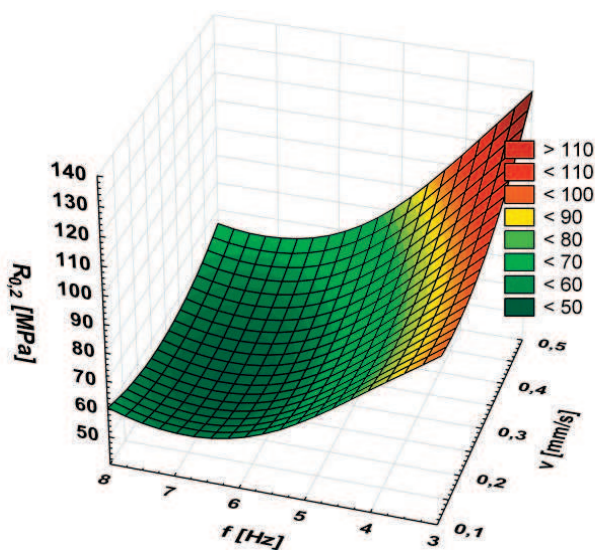
Charakterystyka sieci neuronowej		Oznaczenie sieci		
		$R_{0,2}$	R_m	A
Rodzaj sieci/ liczba neuronów w warstwach: wejściowej – ukrytej – wyjściowej		MLP/ 5-4-1	MLP/ 5-3-1	MLP/ 5-4-1
Metoda uczenia/ liczba epok treningowych		BP/50 CG/59	BP/50 CG/154	BP/50 CG21
Średni błąd bezwzględny	zbiór uczący	5,4 MPa	3,0 MPa	3,0 %
	zbiór walidacyjny	5,4 MPa	2,3 MPa	3,0 %
Iloraz odchyleń standardowych	zbiór uczący	0,31	0,30	0,36
	zbiór walidacyjny	0,35	0,32	0,34
Współczynnik korelacji	zbiór uczący	0,95	0,95	0,93
	zbiór walidacyjny	0,94	0,95	0,94
funkcja błędu: suma kwadratów funkcja aktywacji w warstwie: wejściowej/ ukrytej/ wyjściowej: liniowa/ logistyczna/ liniowa z nasyceniem funkcja potencjału postsynaptycznego (PSP) – liniowa BP – metoda wstecznej propagacji błędów; CG – metoda gradientów sprzężonych				

W tabelicy 12 zestawiono podstawowe informacje charakteryzujące sztuczne sieci neuronowe uwzględniając wartości wskaźników przyjętych do oceny jakości sieci. Przedstawiono przykład w postaci trzech sieci zaprojektowanych do obliczania granicy plastyczności $R_{0,2}$, wytrzymałości na rozciąganie R_m i wydłużenie A na podstawie temperatury wyciskanego materiału, częstotliwość zmian rewersyjnego skręcania matrycy, prędkości stempla, siły wyciskania oraz momentu skręcającego.

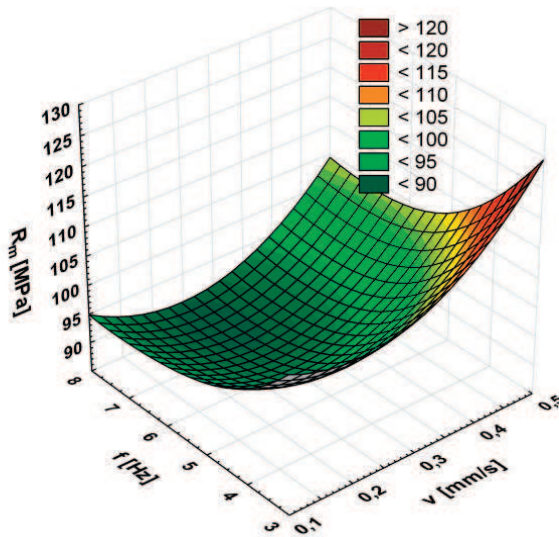
Ponadto należy zwrócić uwagę, że umiejętność generalizacji, czyli zdolność uogólnienia wiedzy pozyskanej podczas procesu uczenia potwierdzają zbliżone wartości wskaźników oceny jakości obliczonych odpowiednio dla zbiorów: uczącego i walidacyjnego.

Na rysunkach 50-60 przedstawiono symulację wpływu warunków wyciskania metodą KOBO na wybrane własności mechaniczne produktu oraz moment skręcający i siłę wyciskania dla ustalonych wartości pozostałych warunków procesu.

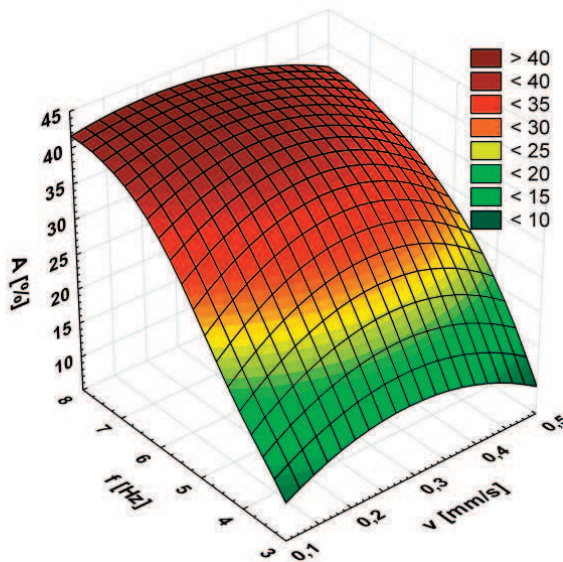
Opracowany model może być stosowany do obliczania własności aluminium i jego stopów wytworzonych podczas wyciskania metodą KOBO dla częstotliwości rewersyjnego skręcania matrycy 3-8 Hz, prędkości stempla 0,09-0,5 mm/s i temperatury wyciskanego materiału w zakresie 24-400°C.



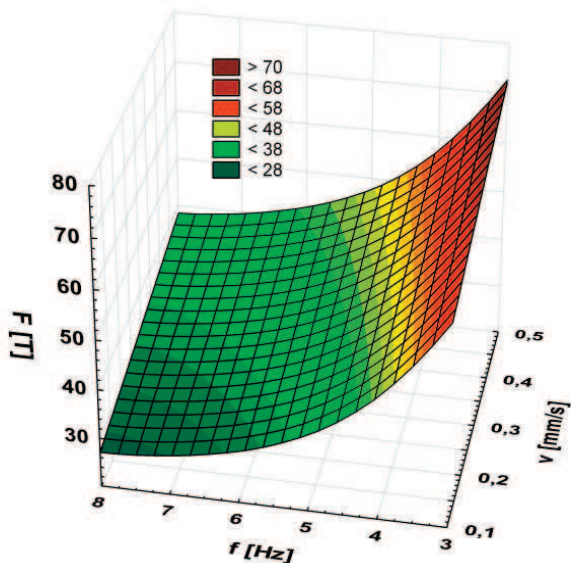
Rysunek 50. Symulacja wpływu częstotliwości rewersyjnego skręcania matrycy i prędkości stempla na granicę plastyczności $R_{0,2}$ na końcu produktu podczas wyciskania metodą KOBO w temperaturze 24°C



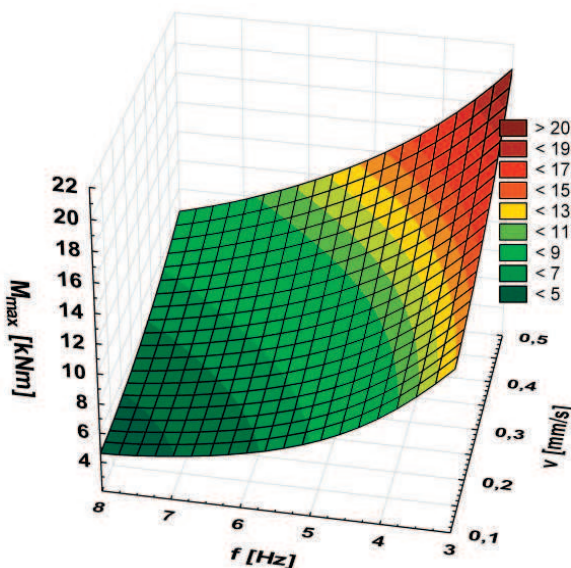
Rysunek 51. Symulacja wpływu częstotliwości rewersyjnego skręcania matrycy i prędkości stempla na wytrzymałość na rozciąganie R_m na końcu produktu podczas wyciskania metodą KOBO w temperaturze 24°C



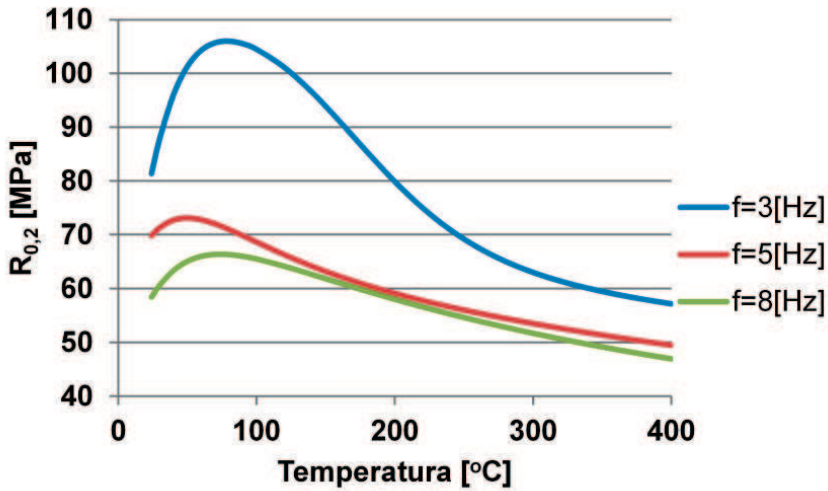
Rysunek 52. Symulacja wpływu częstotliwości rewersyjnego skręcania matrycy i prędkości stempla na wydłużenie A na końcu produktu podczas wyciskania metodą KOBO w temperaturze 24°C



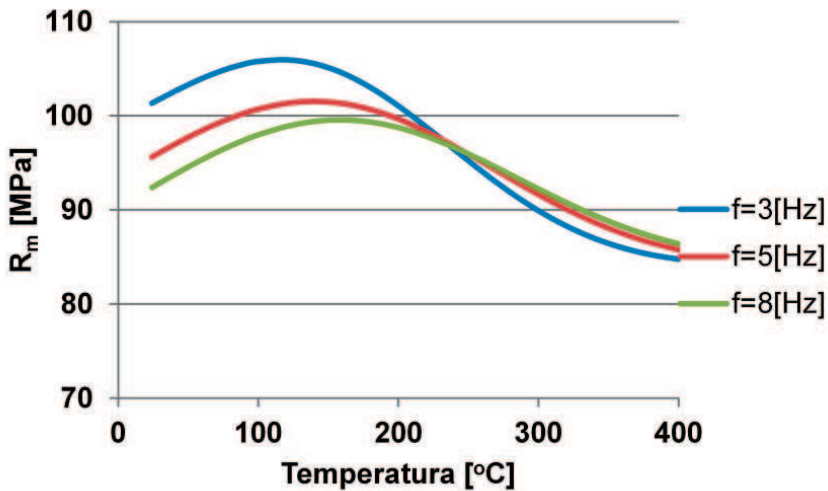
Rysunek 53. Symulacja wpływu częstotliwości rewersyjnego skręcania matrycy i prędkości stempla na siłę wyciskania F na końcu produktu podczas wyciskania metodą KOBO w temperaturze 24°C



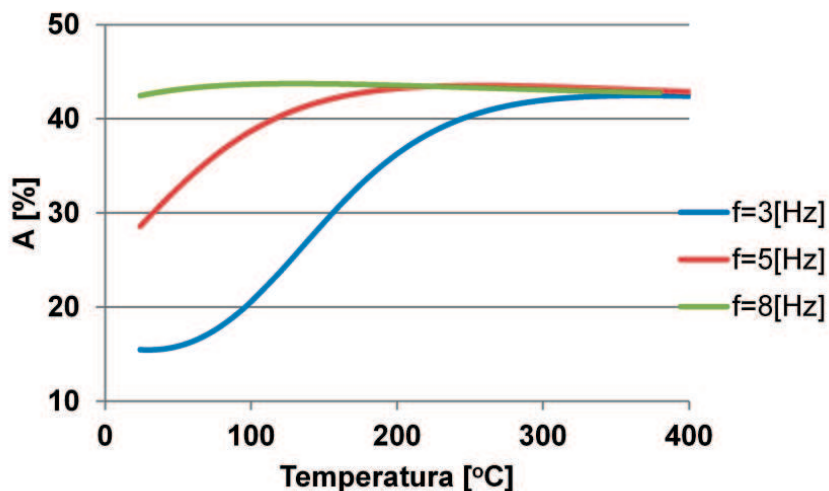
Rysunek 54. Symulacja wpływu częstotliwości rewersyjnego skręcania matrycy i prędkości stempla na moment skręcający M_{\max} na końcu produktu podczas wyciskania metodą KOBO w temperaturze 24°C



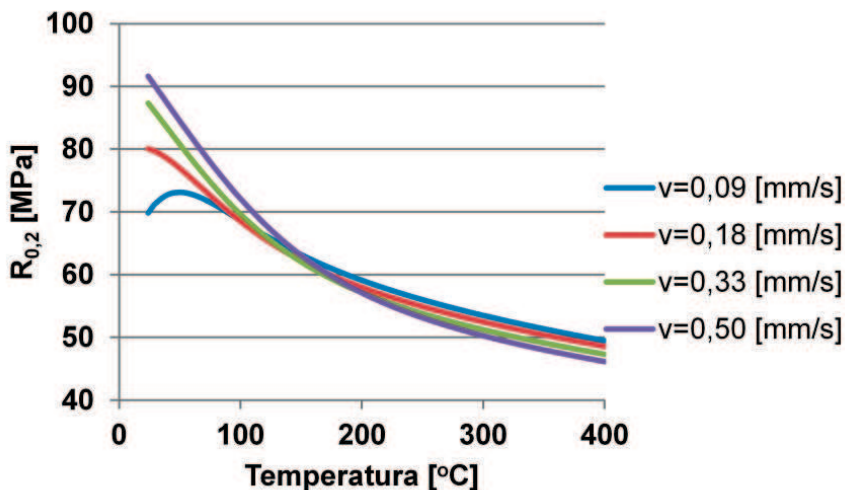
Rysunek 55. Symulacja wpływu temperatury i częstotliwości rewersyjnego skręcania matrycy dla prędkości stempla $v=0,09$ mm/s na granicę plastyczności $R_{0,2}$ (koniec produktu, wyciskanie metodą KOBO)



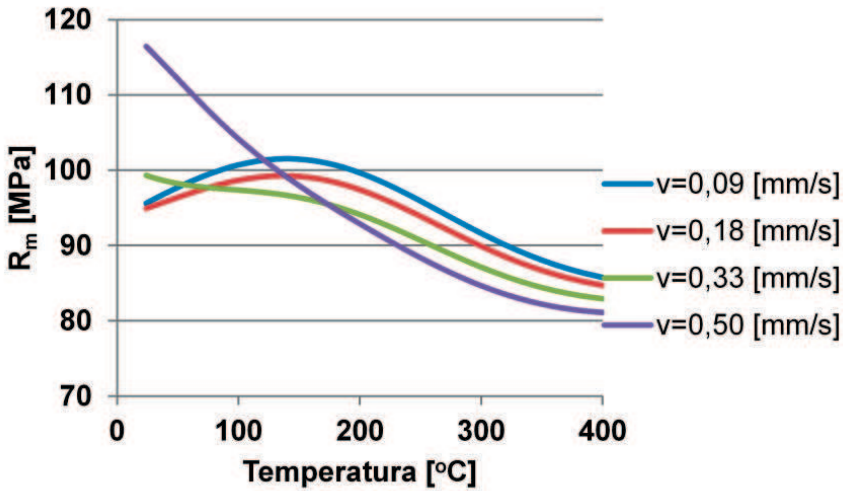
Rysunek 56. Symulacja wpływu temperatury i częstotliwości rewersyjnego skręcania matrycy dla prędkości stempla $v=0,09$ mm/s na wytrzymałość na rozciąganie R_m (koniec produktu, wyciskanie metodą KOBO)



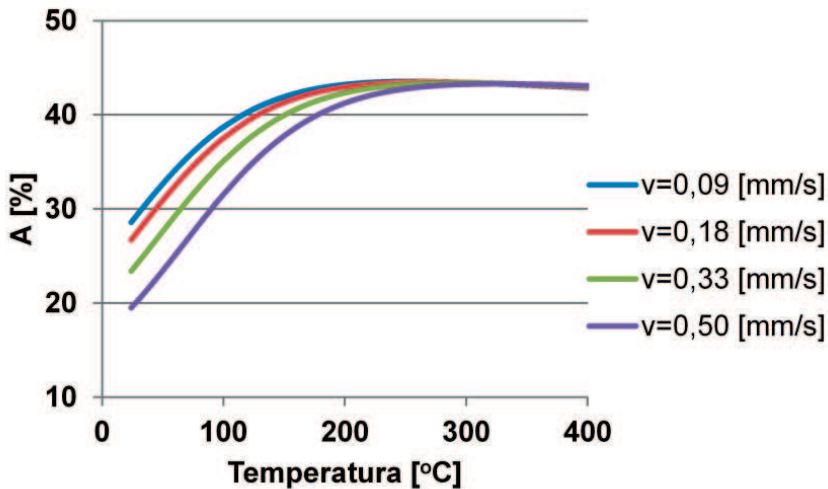
Rysunek 57. Symulacja wpływu temperatury i częstotliwości rewersyjnego skręcania matrycy dla prędkości stempla $v=0,09$ mm/s na wydłużenie A (koniec produktu, wyciskanie metodą KOBO)



Rysunek 58. Symulacja wpływu temperatury i prędkości stempla dla częstotliwości rewersyjnego skręcania matrycy $f=5$ Hz na granicę plastyczności $R_{0,2}$ (koniec produktu, wyciskanie metodą KOBO)



Rysunek 59. Symulacja wpływu temperatury i prędkości stempla dla częstotliwości rewersyjnego skręcania matrycy $f=5$ Hz na wytrzymałość na rozciąganie R_m (koniec produktu, wyciskanie metodą KOBO)



Rysunek 60. Symulacja wpływu temperatury i prędkości stempla dla częstotliwości rewersyjnego skręcania matrycy $f=5$ Hz na wydłużenie A (koniec produktu, wyciskanie metodą KOBO)

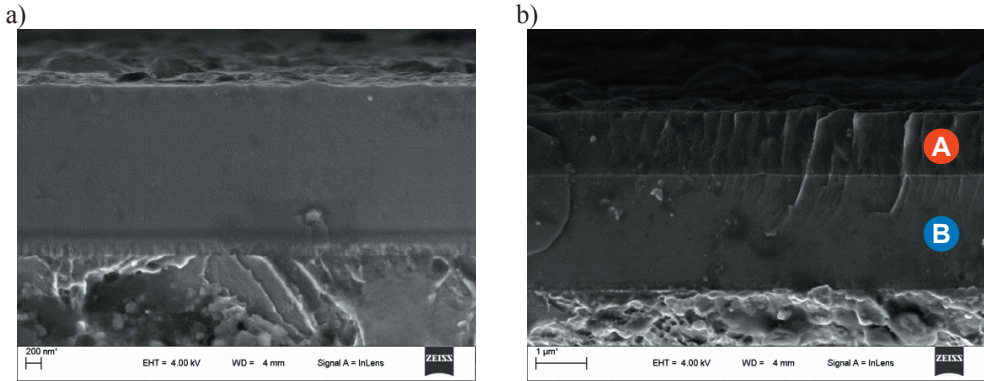
5.4. Struktura, skład chemiczny i fazowy powłok

Wykonane badania fraktograficzne w skaningowym mikroskopie elektronowym (rys. 61, 63, 65, 67) pozwalają stwierdzić, że badane powłoki, w zależności od zastosowanego systemu warstw wykazują strukturę jednowarstwową składającą się z twardej warstwy azotkowej oraz dwuwarstwową strukturę składającą się z twardej warstwy azotkowej i warstwy niskotarciowej. Stwierdzono również występowanie dobrze związanej z podłożem warstwy przejściowej na bazie chromu, która została wytworzona w celu poprawy przyczepności powłok do podłoża ze stali narzędziowej do pracy na gorąco.

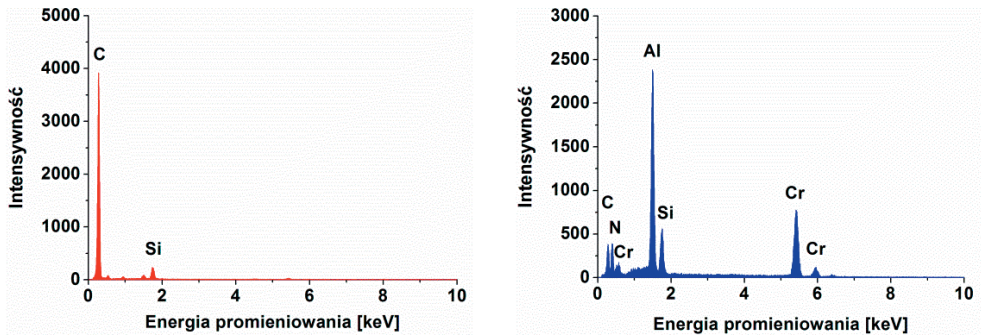
Poszczególne warstwy są równomiernie nałożone i szczelnie przylegają do siebie oraz materiału podłoża. Morfologia powierzchni przełomów badanych powłok charakteryzuje się zwartą strukturą. Jedynie w przypadku warstwy AlTiCrN występuje struktura kolumnowa (rys. 63). Badania fraktograficzne przełomów badanych próbek ze stali z naniesionymi na ich powierzchnię powłokami wykazują ostrą strefę przejścia między podłożem a powłoką, jak również pomiędzy warstwami tworzącymi powłokę.

Badania składu chemicznego powłok wykonane z wykorzystaniem systemu EDS (rys. 62, 64, 66) potwierdzają występowanie odpowiednich pierwiastków w analizowanych warstwach. W przypadku warstwy MoS₂ ze względu na jej małą grubość i charakterystykę padającej wiązki zastosowana metoda uniemożliwia dokonania precyzyjnej analizy jakościowej składu chemicznego (rys. 68).

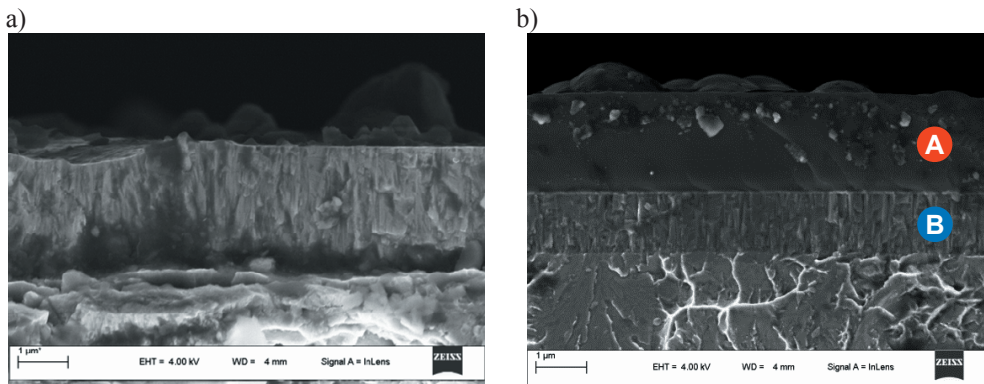
Obserwacje topografii powierzchni analizowanych powłok z wykorzystaniem metod elektronowej mikroskopii skaningowej (SEM) i mikroskopii sił atomowych (AFM) wykazały zróżnicowaną topografię powierzchni warstw azotkowych oraz niskotarciowych wytworzonych na powierzchni stali narzędziowej do pracy na gorąco. W zależności od rodzaju warstw można wyróżnić dwa typy morfologii. Pierwszy z nich występuje w przypadku warstw azotkowych wytworzonych techniką fizycznego osadzania z fazy gazowej metodą łukową i charakteryzuje się występowaniem pojedynczych mikrocząstek w kształcie kropeł (rys. 69). Natomiast drugi występuje w przypadku warstwy niskotarciowej DLC wytworzonej techniką chemicznego osadzania z fazy gazowej wspomaganego plazmą i charakteryzuje się dużą niejednorodnością związaną z występowaniem na powierzchni licznych cząstek w kształcie kropli lub zbliżonym do kulistego (rys. 70).



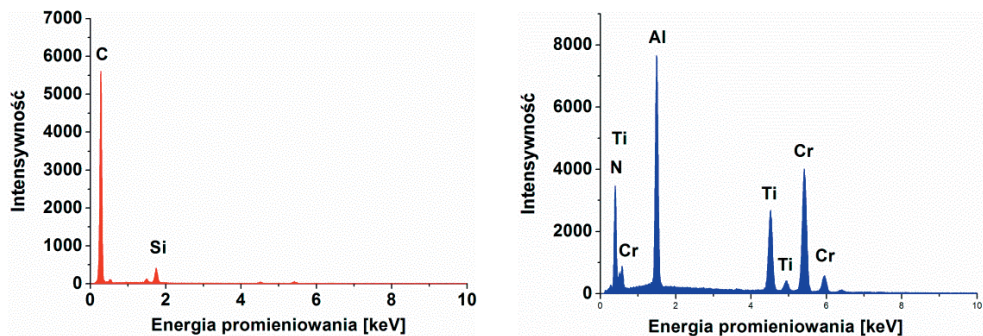
Rysunek 61. Powierzchnia przełomu powłoki: a) CrAlSiN, b) CrAlSiN+DLC wytworzonej na podłożu ze stali narzędziowej do pracy na gorąco X40CrMoV5-1



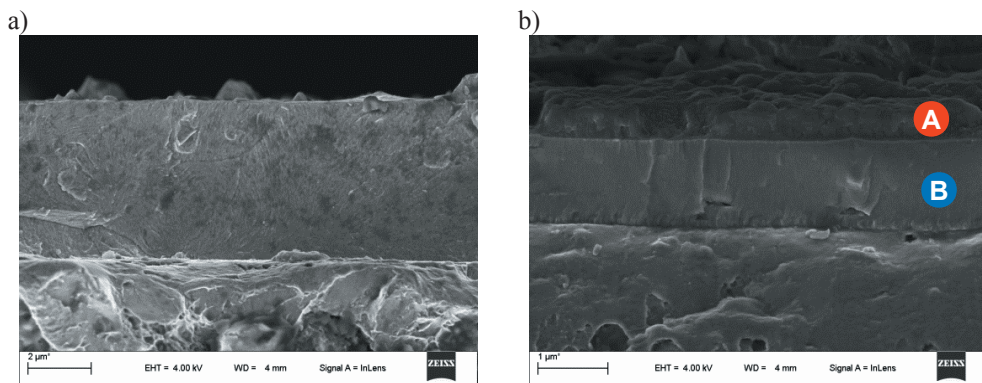
Rysunek 62. Wykres energii rozproszonego promieniowania rentgenowskiego z mikroobszaru odpowiednio A i B, zgodnie z rys. 61b



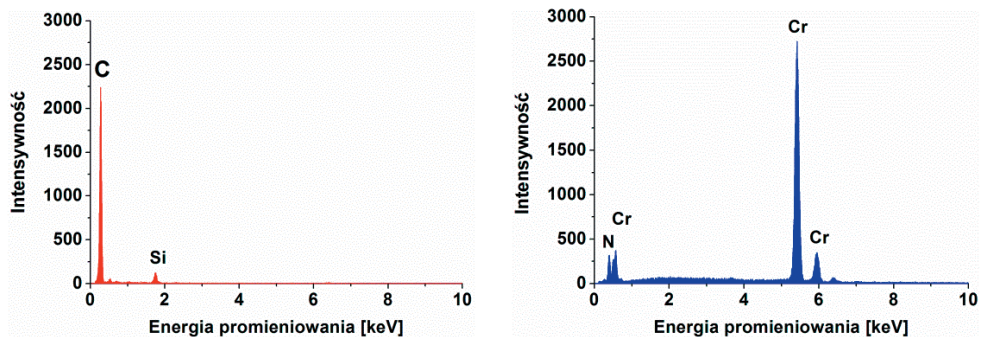
Rysunek 63. Powierzchnia przełomu powłoki: a) AlTiCrN, b) AlTiCrN+DLC wytworzonej na podłożu ze stali narzędziowej do pracy na gorąco X40CrMoV5-1



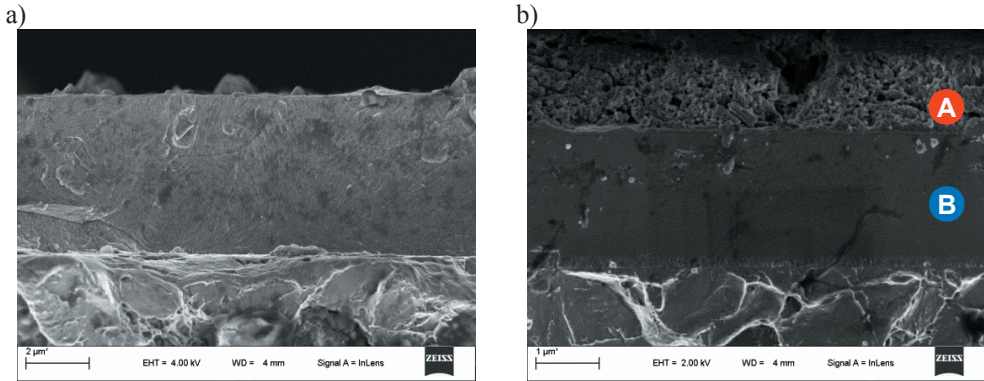
Rysunek 64. Wykres energii rozproszonego promieniowania rentgenowskiego z mikroobszaru odpowiednio A i B, zgodnie z rys. 63b



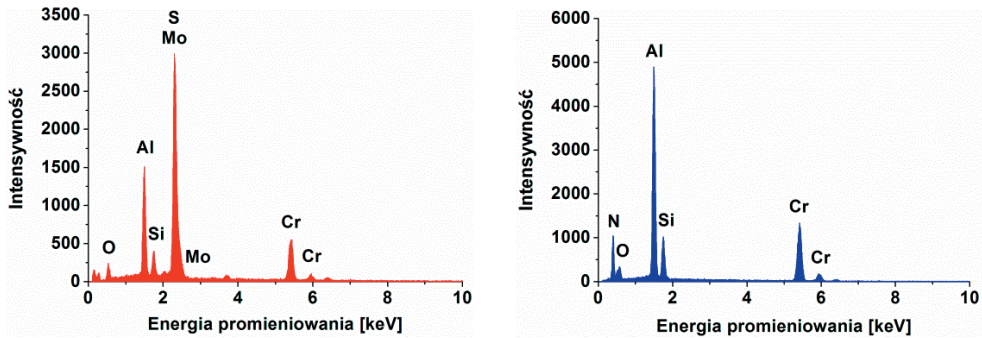
Rysunek 65. Powierzchnia przełomu powłoki: a) CrN, b) CrN+DLC wytworzonej na podłożu ze stali narzędziowej do pracy na gorąco X40CrMoV5-1



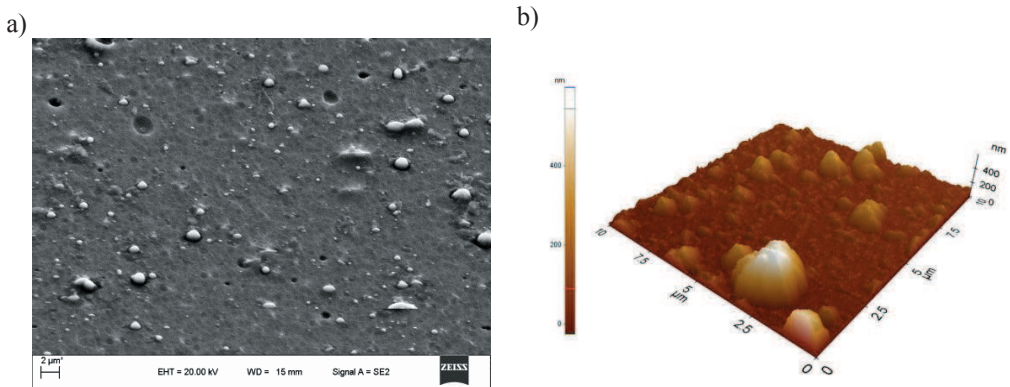
Rysunek 66. Wykres energii rozproszonego promieniowania rentgenowskiego z mikroobszaru odpowiednio A i B, zgodnie z rys. 65b



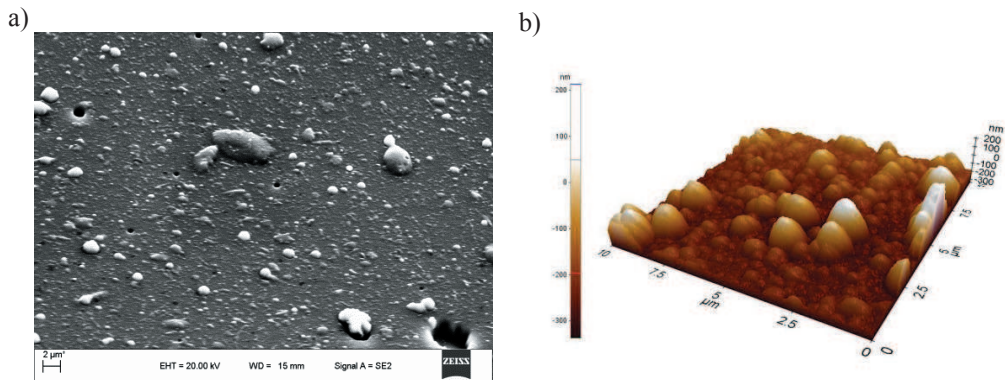
Rysunek 67. Powierzchnia przełomu powłoki: a) CrAlSiN, b) CrAlSiNN+MoS₂ wytworzonej na podłożu ze stali narzędziowej do pracy na gorąco X40CrMoV5-1



Rysunek 68. Wykres energii rozproszonego promieniowania rentgenowskiego z mikroobszaru odpowiednio A i B, zgodnie z rys. 67b



Rysunek 69. Topografia powierzchni powłoki CrAlSiN: a) SEM, b) AFM



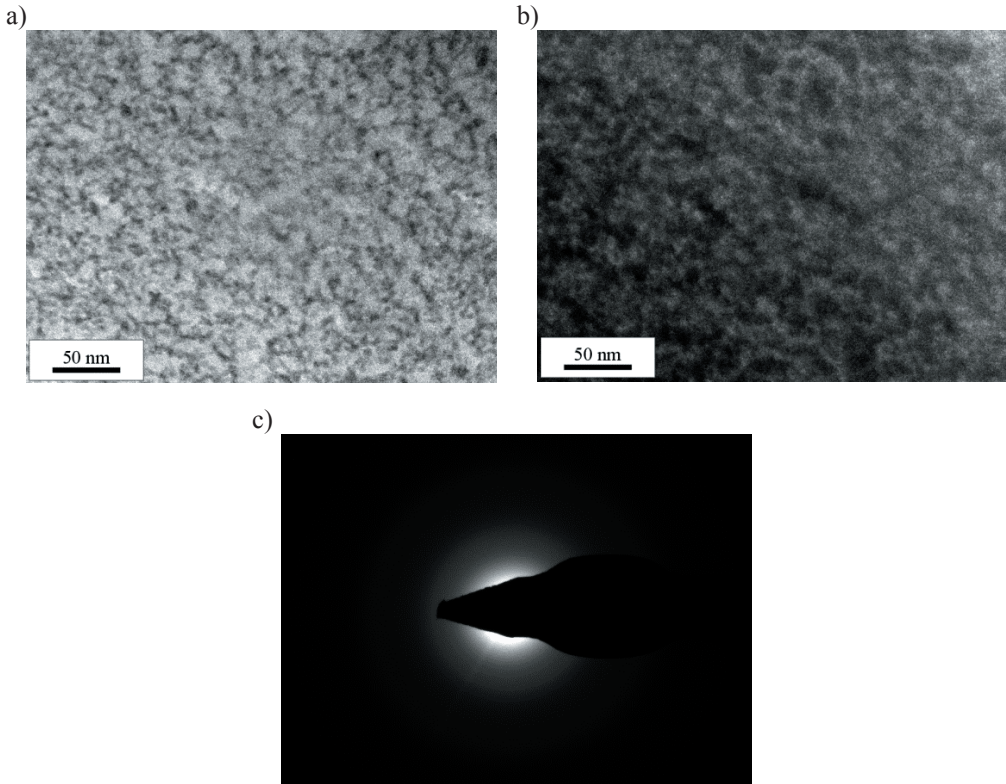
Rysunek 70. Topografia powierzchni powłoki CrAlSiN+DLC: a) SEM, b) AFM

Przeprowadzona dodatkowo analiza rozwinięcia powierzchni, określająca stosunek rzeczywistej powierzchni zmierzonej dla danej próbki do jej rzutu prostokątnego na płaszczyznę XY wykazała duże rozwinięcie w przypadku twardych warstw azotkowych. W wyniku nanoszenia warstwy niskotarciowej na powierzchnię warstw azotkowych następuje zwiększenie rozwinięcia powierzchni o około 5-10 % w zależności od rodzaju powłoki. Zrealizowane pomiary umożliwiły również wyznaczenie chropowatości (określone przez R_a) powierzchni warstw.

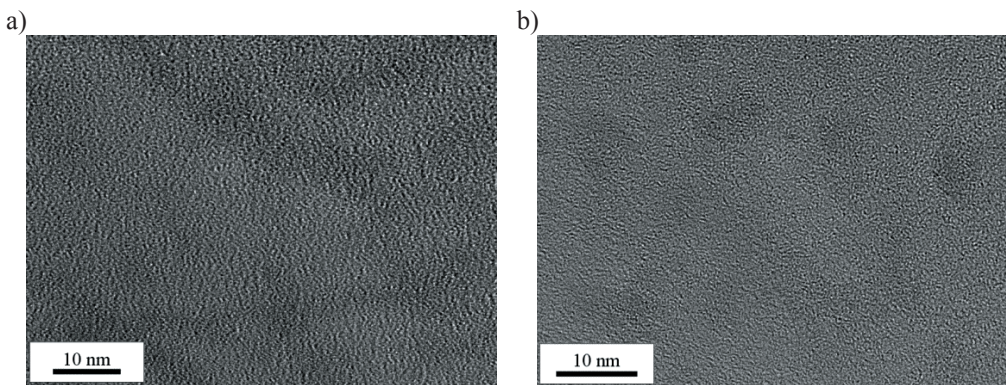
W celu określenia struktury i wielkości krystalitów w wytworzonych warstwach oraz zbadania charakteru stref przejściowych między podłożem a powłoką, jak również pomiędzy poszczególnymi warstwami w powłokach, wykonano badania przy użyciu wysokorozdzielczego transmisyjnego mikroskopu elektronowego. Wielkość i kształt ziarn w naniesionych warstwach określono z wykorzystaniem techniki pola ciemnego oraz na podstawie uzyskanych dyfrakcji elektronowych, które świadczyły o amorficznej lub nanokrystalicznej strukturze analizowanych warstw.

Wyniki badań uzyskanych przy użyciu transmisyjnej mikroskopii elektronowej potwierdzają amorficzny charakter warstwy niskotarciowej DLC. Otrzymane dyfraktogramy elektronowe wykazywały znaczne rozmycie pierścieni dyfrakcyjnych (rys. 71). Na rysunku 72 przedstawiono obraz TEM przy bardzo dużych powiększeniach uzyskany bez przesłony obiektywowej warstw DLC wytworzonych na różnych warstwach pośrednich. Obrazy te nie wykazują obecności uporządkowania dalekiego zasięgu (typowego dla struktury amorficznej).

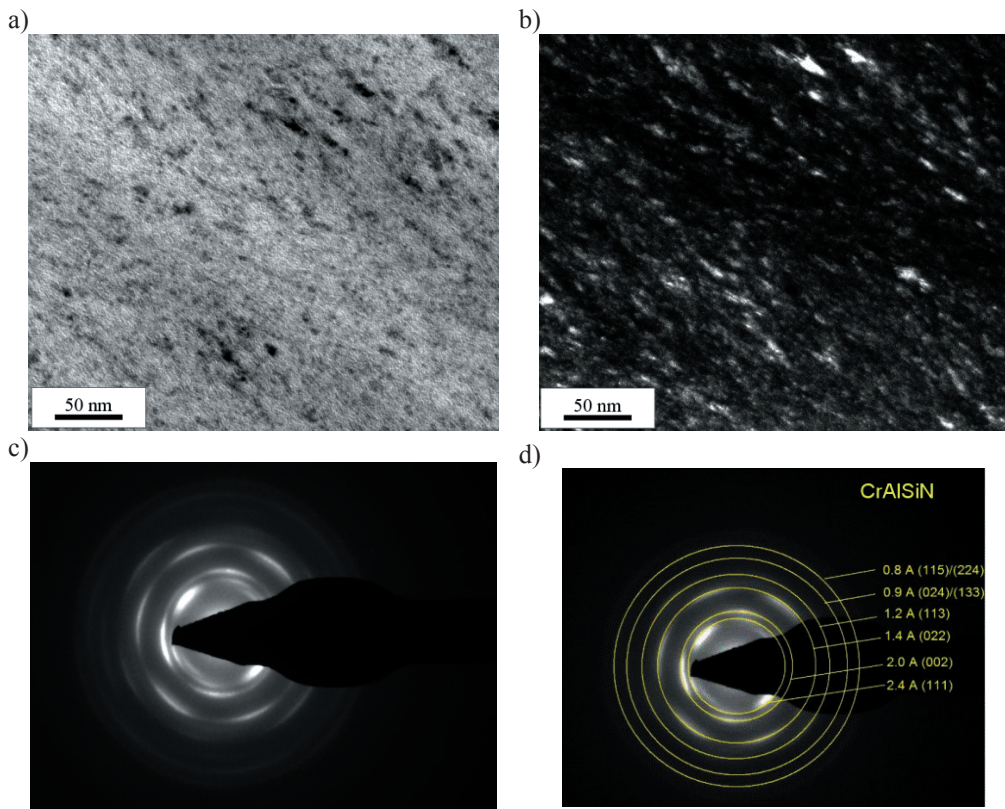
Na podstawie badań cienkich lamelek z przekroju poprzecznego warstw azotkowych (CrAlSiN, AlTiCrN oraz CrN) wytworzonych techniką PVD ustalono, że warstwy



Rysunek 71. Struktura warstwy DLC wchodzącej w skład powłoki $AlTiCrN+DLC$ wytworzonej na podłożu ze stali narzędziowej do pracy na gorąco X40CrMoV5-1: a) obraz w polu jasnym, b) obraz w polu ciemnym c) dyfraktogram z obszaru jak na rysunku a) i b)



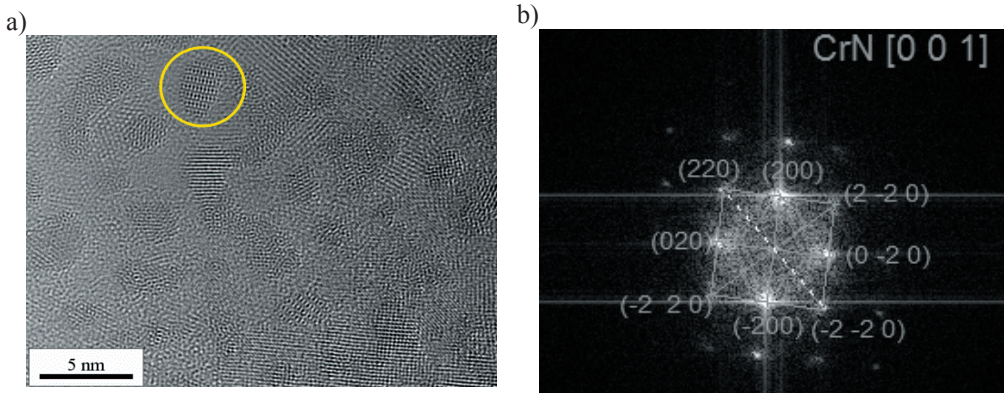
Rysunek 72. Obraz TEM przy bardzo dużych powiększeniach uzyskany bez przesłony obiektywowej warstwy niskotarciowej DLC wytworzonej na powierzchni twardej warstwy: a) $CrAlSiN$, b) CrN



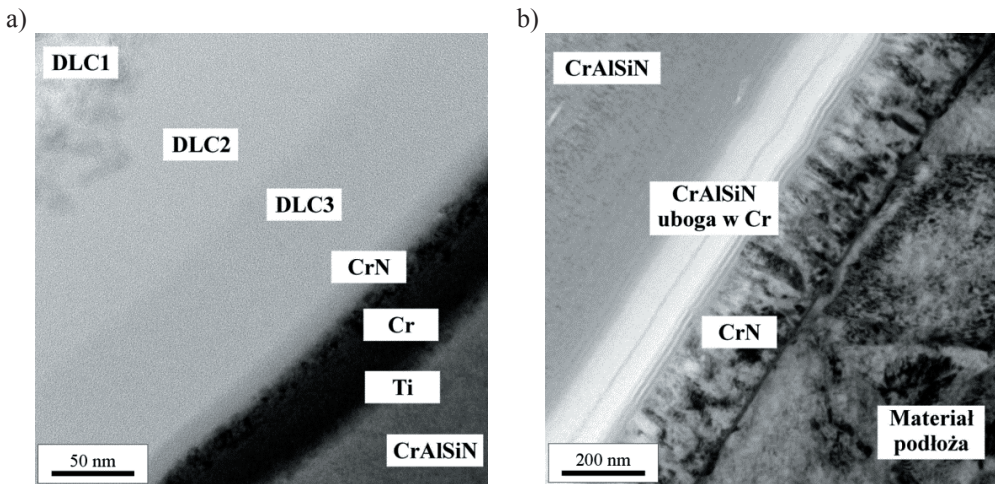
Rysunek 73. Struktura warstwy CrAlSiN wytworzonej na podłożu ze stali narzędziowej do pracy na gorąco X40CrMoV5-1: a) obraz w polu jasnym, b) obraz w polu ciemnym, c) dyfraktogram z obszaru jak na rysunku a) i b), d) rozwiązanie dyfraktogramu z rysunku c)

charakteryzują się zwartą budową o dużej jednorodności i wielkości ziarn mieszczących się w przedziale od 5 do 10 nm (rys. 73) w zależności od rodzaju warstwy. Już na podstawie obrazów TEM w polu jasnym można wywnioskować, że warstwy mają budowę nanokrystaliczną. Ciemne obszary pojawiające się na obrazie z pola jasnego (rys. 73) to krystality, które są zorientowane blisko osi pasów względem wiązki elektronowej. Obserwacje w polu ciemnym oraz obrazy dyfrakcyjne wykonane z coraz to mniejszych obszarów potwierdzają nanokrystaliczną strukturę badanych warstw azotkowych.

Ponadto na podstawie badań struktury warstwy azotkowej CrAlSiN za pomocą wysoko-rozdzielczej transmisyjnej mikroskopii elektronowej zaobserwowano małe krystaliczne ziarna CrN (CrAlSiN) o wielkości kilku nanometrów osadzone w amorficznej osnowie Si₃N₄, co może świadczyć o strukturze nanokompozytowej warstwy (rys. 74).



Rysunek 74. Wysokorozdzielczy obraz (HRTEM) warstwy CrAlSiN wytworzonej na podłożu ze stali narzędziowej do pracy na gorąco X40CrMoV5-1 (a) wraz z zindeksowaną transformacją Fouriera zaznaczonego obszaru (b)



Rysunek 75. Struktura stref przejściowych pomiędzy: a) warstwą DLC a CrAlSiN, b) warstwą CrAlSiN a materiałem podłoża występujących w powłoce CrAlSiN+DLC wytworzonej na podłożu ze stali narzędziowej do pracy na gorąco X40CrMoV5-1

Istotą wysokiej adhezji wytworzonych powłok do materiału podłoża i między poszczególnymi warstwami w powłokach oraz możliwości ich synergicznego współdziałania jest istnienie stref przejściowych w przypadku każdej z powłok. Na przykładzie powłoki CrAlSiN+DLC (rys. 75) przedstawiono charakter połączenia występujący pomiędzy zewnętrzną warstwą niskotarciową DLC a twardą nanokrystaliczną warstwą azotkową CrAlSiN, jak również pomiędzy rdzeniem pokrytego narzędzia a warstwą CrAlSiN.

W przypadku strefy przejściowej pomiędzy warstwą niskotarciową DLC a twardą warstwą CrAlSiN można wyróżnić 7 odrębnych podstref, dających różny kontrast na obrazach TEM w polu jasnym:

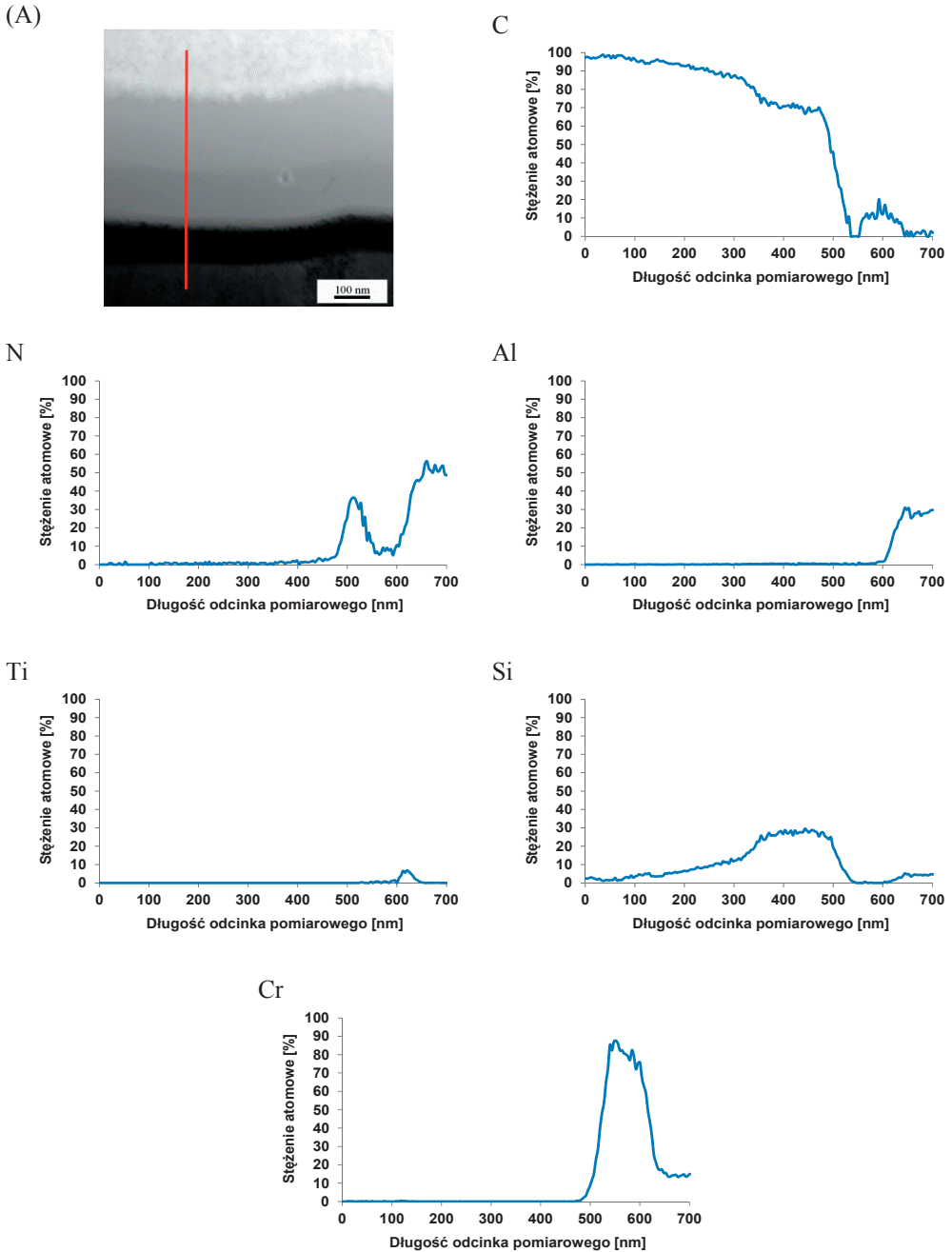
- warstwa właściwa niskotarciowa DLC (oznaczona jako DLC1),
- warstwa DLC ze wzrastającym stężeniem Si i malejącym C (oznaczona jako DLC2),
- warstwa DLC o stałym stężeniu Si i C (oznaczona jako DLC3),
- warstwa CrN,
- warstwa Cr,
- warstwa Ti,
- warstwa właściwa CrAlSiN.

W celu potwierdzenia występowania zmiany składu chemicznego poszczególnych podwarstw pomiędzy warstwą niskotarciową DLC a warstwą CrAlSiN wykonano na spektrometrze energii rozproszonego promieniowania rentgenowskiego EDS analizę liniową (rys. 76) oraz z zastosowaniem transmisyjnej mikroskopii elektronowej z filtracją energii (EFTEM) analizę powierzchniową rozmieszczenia pierwiastków (rys. 77). Charakter zmian stężenia pierwiastków wskazuje na istnienie wymienionych podwarstw.

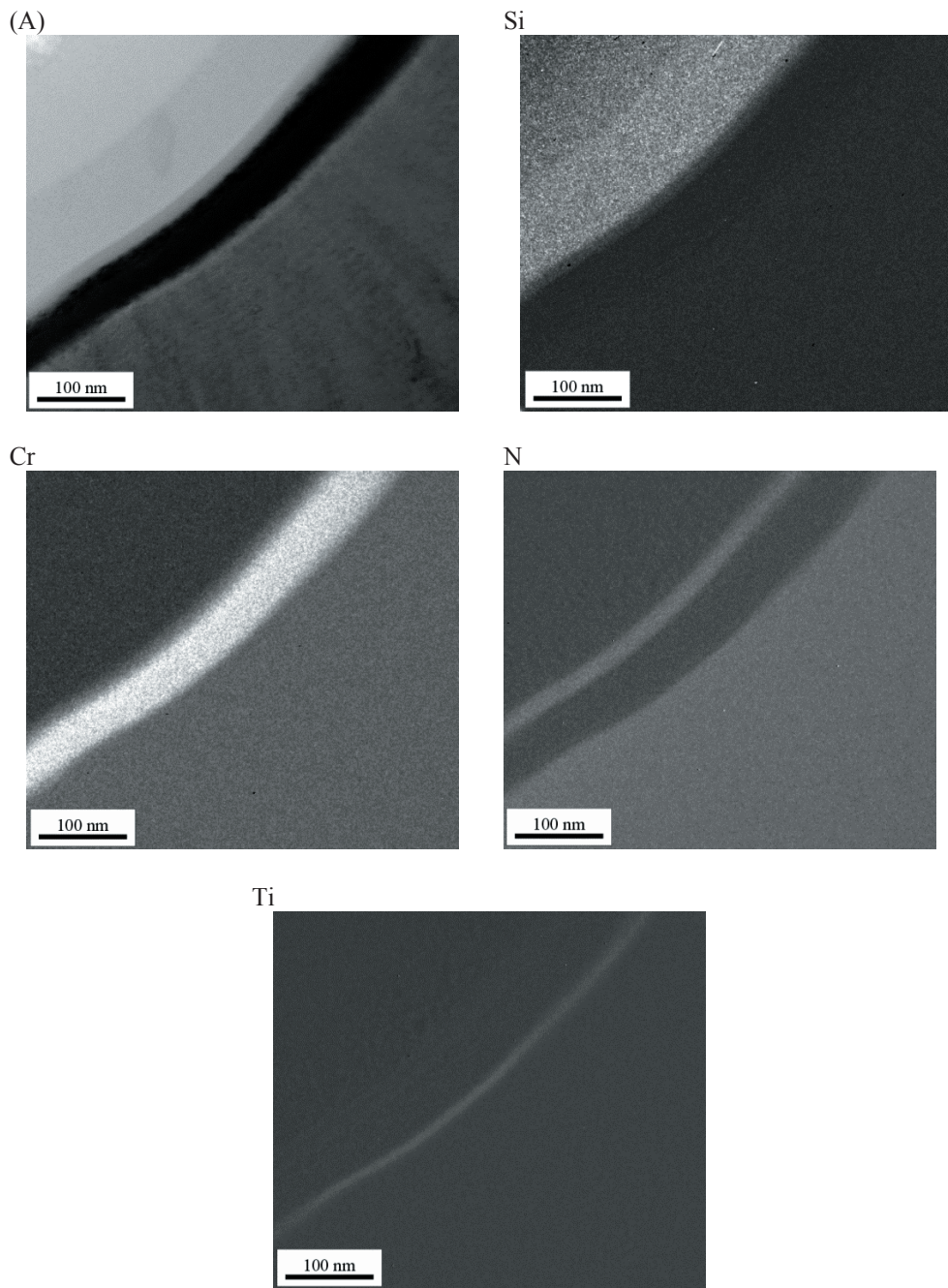
Warstwa DLC począwszy od około 300 nm wykazuje zwiększone stężenie Si (rys. 76 i 77), przy czym są widoczne dwie podwarstwy – DLC2 oraz DLC3 (rys. 78). W pierwszej następuje wzrost stężenia Si i spadek stężenia C, w drugiej utrzymują się one na stałym poziomie. Obydwe są amorficzne i nierozróżnialne na obrazie dyfrakcyjnym. W wyniku rentgenowskiej mikroanalizy ilościowej EDS uzyskano informacje o masowym i atomowym stężeniu poszczególnych pierwiastków w badanych punktowo mikroobszarach podwarstw DLC1 oraz DLC3 (rys. 78, tablica 13). Kolejne podwarstwy CrN oraz Cr i Ti (rys. 79) zostały wytworzone w celu poprawy przyczepności warstwy niskotarciowej DLC do powierzchni twardej warstwy azotkowej.

W przypadku strefy przejściowej pomiędzy twardą warstwą CrAlSiN a materiałem podłoża można wyróżnić 4 podstrefy:

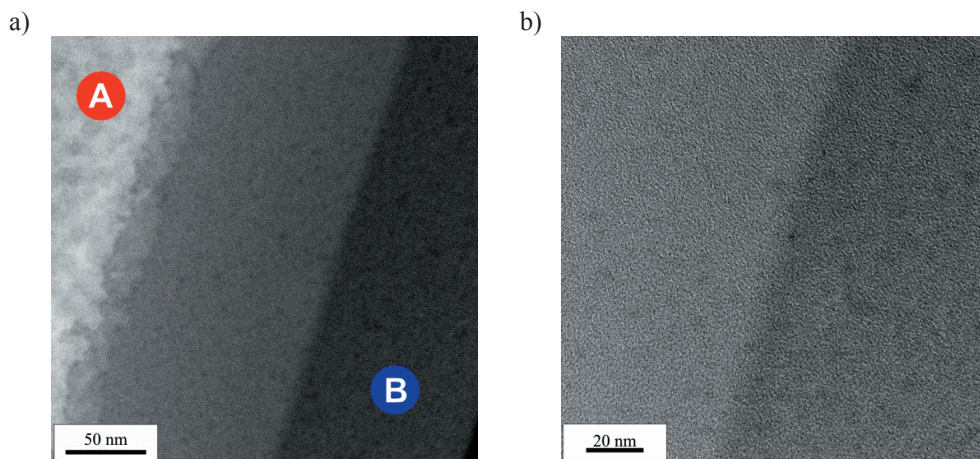
- warstwa właściwa CrAlSiN,
- warstwa CrAlSiN o znacznie mniejszym stężeniu Cr,
- warstwa CrN,
- materiał podłoża.



Rysunek 76. Struktura strefy przejściowej występującej pomiędzy warstwą niskotarciową DLC a twardą warstwą CrAlSiN: obraz uzyskany w trybie STEM (A) oraz liniowy rozkład pierwiastków uzyskany w trybie STEM z wykorzystaniem EDS



Rysunek 77. Struktura strefy przejściowej występującej pomiędzy warstwą niskotarciową DLC a twardą warstwą CrAlSiN: obraz uzyskany z wykorzystaniem EFTEM (A) oraz mapy EFTEM rozmieszczenia pierwiastków



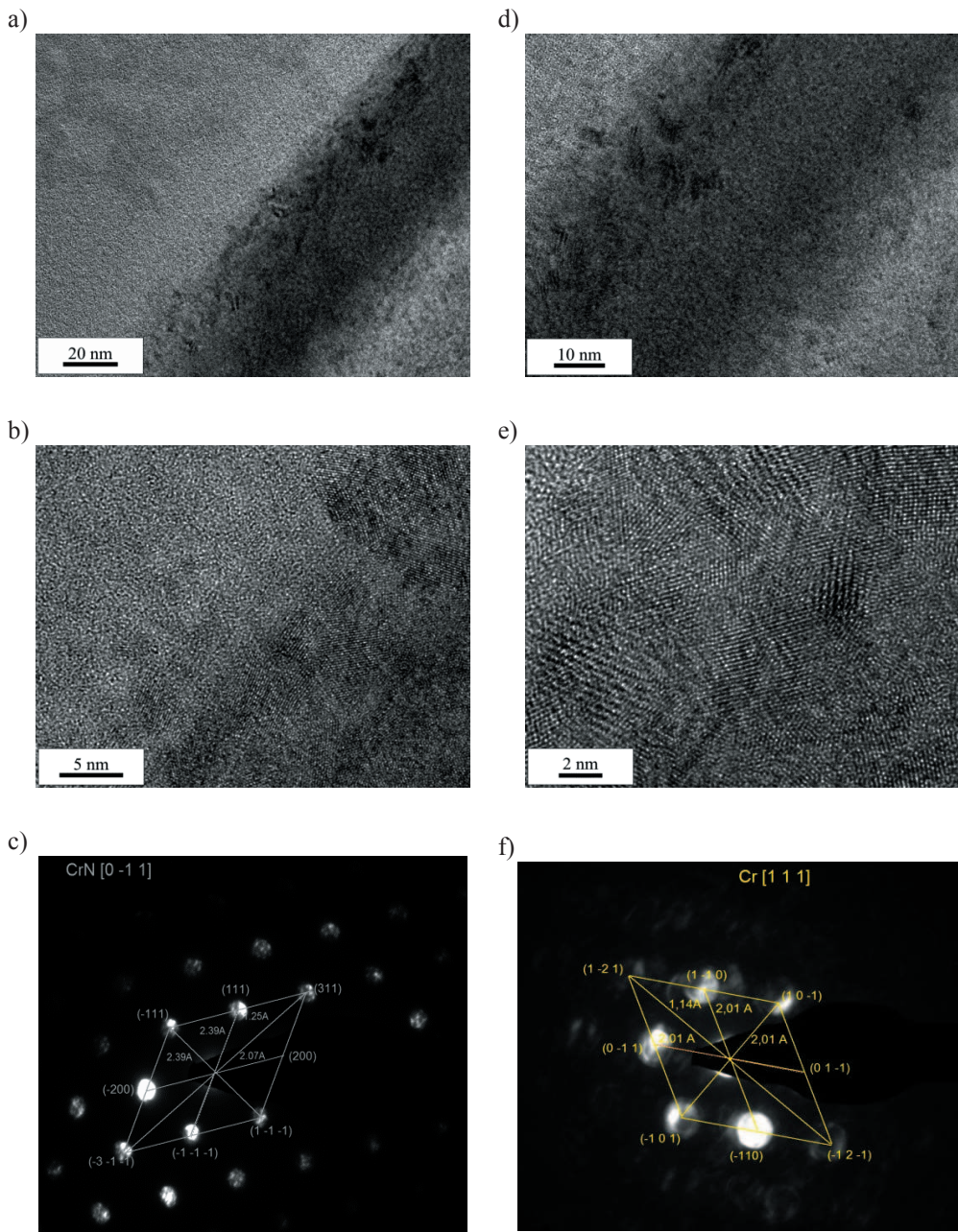
Rysunek 78. Struktura warstwy DLC wchodzącej w skład powłoki CrN+DLC wytworzonej na podłożu ze stali narzędziowej do pracy na gorąco X40CrMoV5-1:
a) obraz podwarstw DLC1, DLC2 i DLC3, b) obraz podwarstw DLC2 i DLC3

Tablica 13. Wyniki ilościowej analizy składu chemicznego warstw DLC1 i DLC3 z rysunku 78

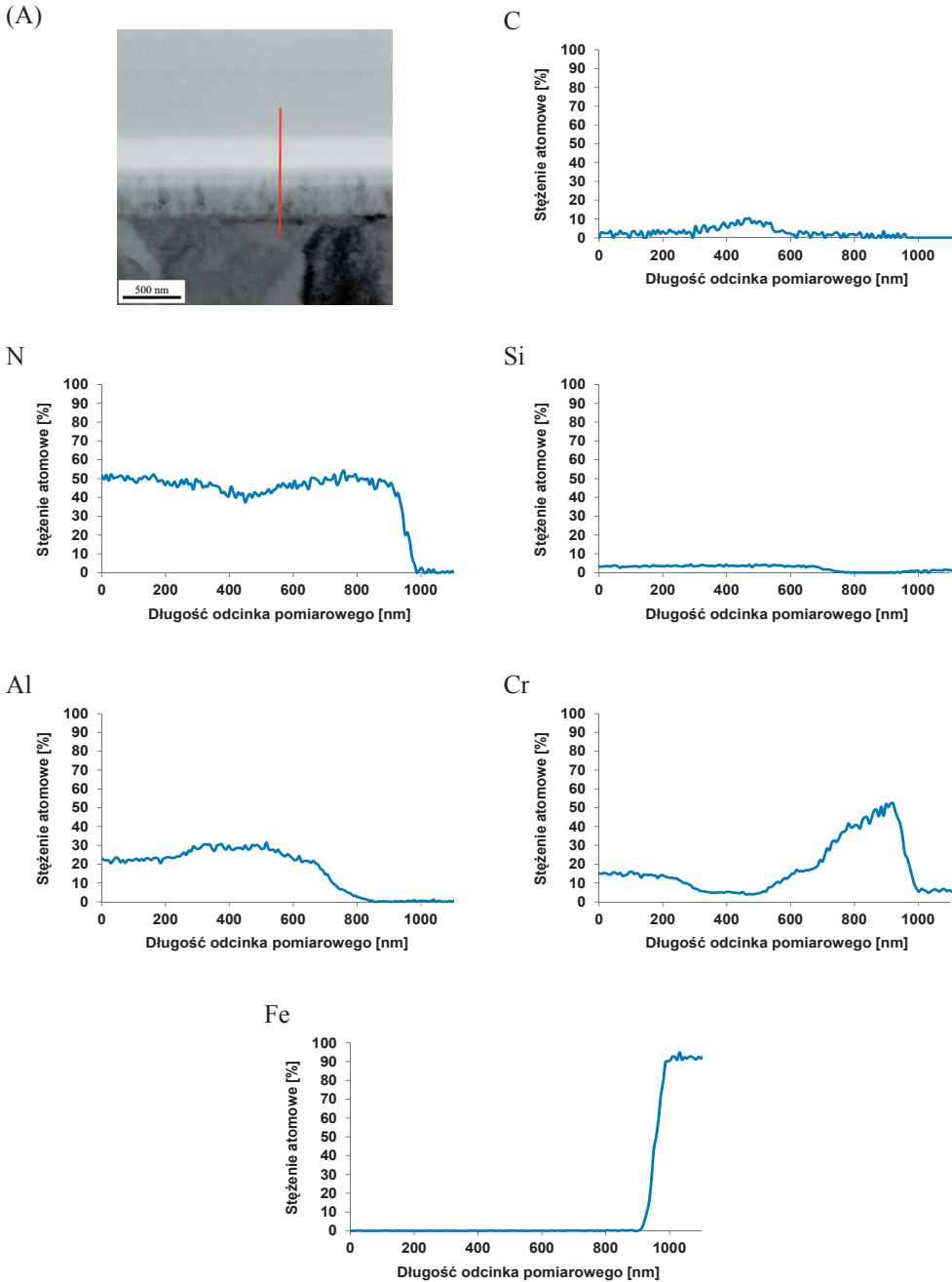
Analizowany pierwiastek	Stężenie, %	
	masowe	atomowe
punkt A		
C	63,9	79,7
O	2,6	2,5
Si	33,5	17,8
punkt B		
C	97,9	98,6
O	1,3	1,0
Si	0,8	0,4

W celu potwierdzenia występowania poszczególnych podwarstw pomiędzy twardą warstwą CrAlSiN a materiałem podłoża wykonano analizę liniową przy użyciu spektrometru energii rozproszonego promieniowania rentgenowskiego EDS (rys. 80) oraz analizę powierzchniowego rozmieszczenia pierwiastków z zastosowaniem transmisyjnej mikroskopii elektronowej z filtracją energii – EFTEM (rys. 81). Charakter zmian stężenia pierwiastków wskazuje na istnienie wymienionych podwarstw.

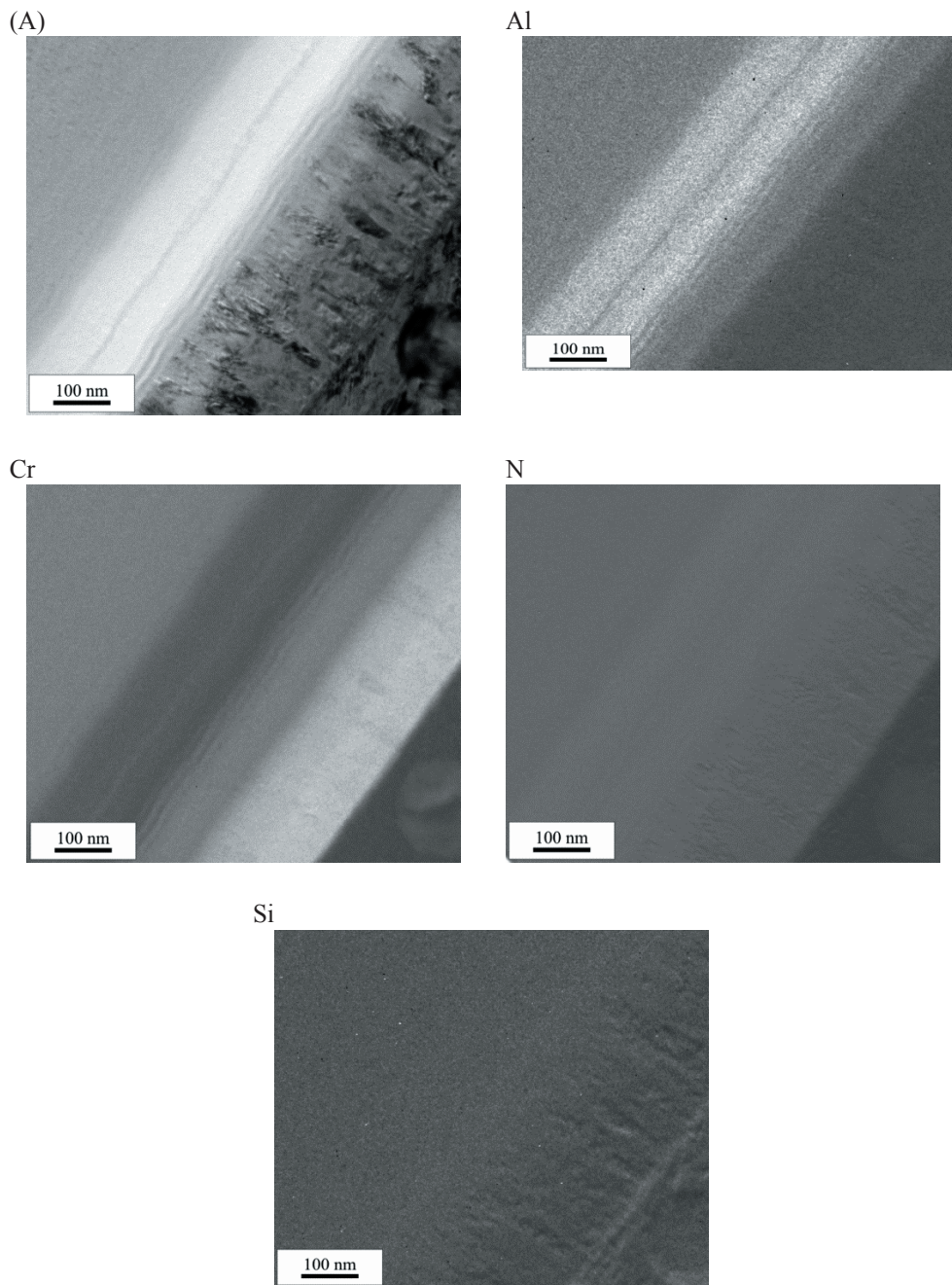
Na rysunku 82 przedstawiono strukturę podwarstwy CrAlSiN o mniejszym stężeniu Cr, natomiast na rysunku 83 strukturę podwarstwy CrN, które tworzą strefę przejściową pomiędzy warstwą CrAlSiN a materiałem podłoża. W wyniku badań dyfrakcyjnych stwierdzono, że warstwa CrAlSiN zubożona w Cr jest amorficzna (rys. 82c), z kolei warstwa CrN wykazuje budowę krystaliczną (rys. 83c).



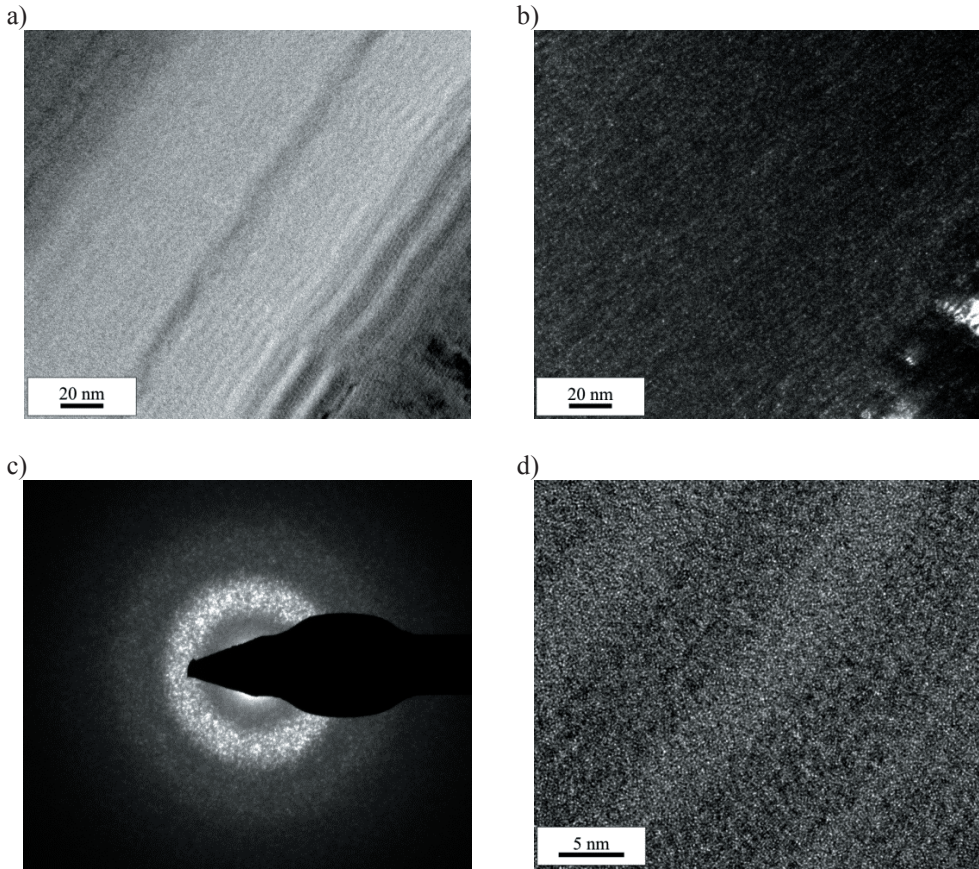
Rysunek 79. Wysokorozdzielczy obraz (HRTEM) struktury strefy przejściowej występującej pomiędzy warstwą niskotarciową DLC a twardą warstwą CrAlSiN: a, b) podwarstwa CrN, c) mikrodifrakcja z obszaru jak na rysunku c) wraz z rozwiązaniem, d, e) podwarstwa Cr, f) mikrodifrakcja z obszaru jak na rysunku e) wraz z rozwiązaniem



Rysunek 80. Struktura strefy przejściowej występującej pomiędzy twardą warstwą CrAlSiN a materiałem podłoża: obraz uzyskany z wykorzystaniem trybu STEM (A) oraz liniowy rozkład pierwiastków uzyskany w trybie STEM z wykorzystaniem EDS

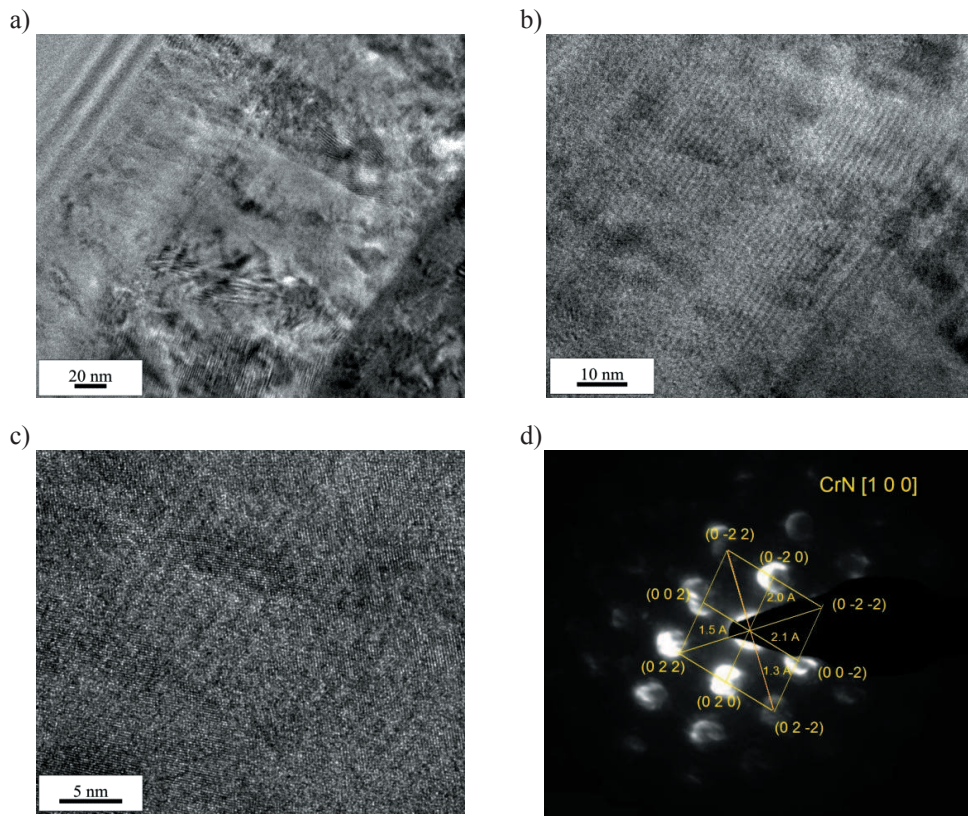


Rysunek 81. Struktura strefy przejściowej występującej pomiędzy twardą warstwą CrAlSiN a materiałem podłoża: obraz uzyskany z wykorzystaniem trybu EFTEM (A) oraz mapy rozmieszczenia pierwiastków

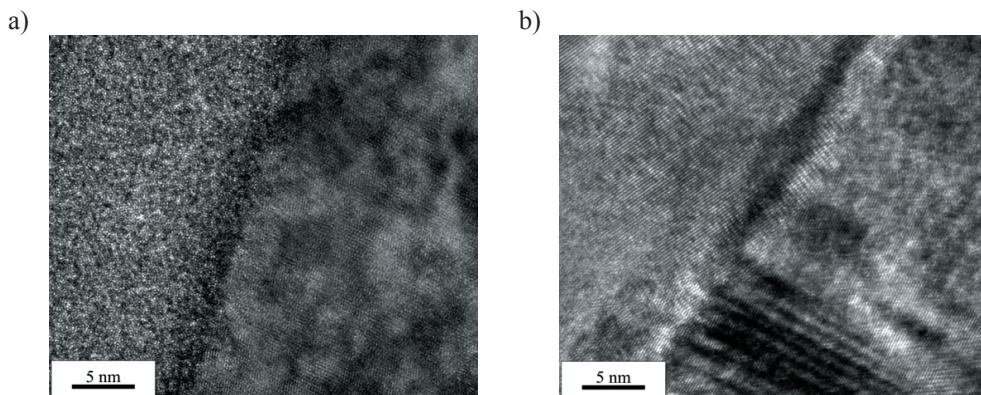


Rysunek 82. Struktura podwarstwy CrAlSiN zubożonej w Cr strefy przejściowej występująca pomiędzy twardą warstwą CrAlSiN a materiałem podłoża: a) obraz w polu jasnym, b) obraz w polu ciemnym c) dyfraktogram z obszaru jak na rysunku a) i b), d) obraz wysokorozdzielczy (HRTEM)

Wykonane badania wskazują na istnienie obszarów przejściowych o zmiennym stężeniu pierwiastków występujących w obszarze połączenia pomiędzy poszczególnymi warstwami tworzącymi strefy przejściowe. Charakter zmian w obszarze połączenia, tj. zwiększenie stężenia pierwiastków wchodzących w skład podłoża, przy równoczesnym zmniejszającym się stężeniu pierwiastków tworzących warstwy lub pomiędzy poszczególnymi warstwami może świadczyć o istnieniu dyfuzyjnych obszarów przejściowych pomiędzy kolejnymi warstwami oraz materiałem podłoża, wpływającymi na zwiększenie przyczepności nanoszonych powłok do podłoża.



Rysunek 83. Wysokorozdzielczy obraz (HRTEM) struktury: a, b, c) podwarstwy CrN strefy przejściowej występującej pomiędzy twardą warstwą CrAlSiN a materiałem podłoża, d) mikrodyfrakcja z obszaru jak na rysunku c) wraz z rozwiązaniem



Rysunek 84. Wysokorozdzielczy obraz (HRTEM) struktury podwarstwy CrN wytworzonej na powierzchni stali narzędziowej do pracy na gorąco X40CrMoV5-1

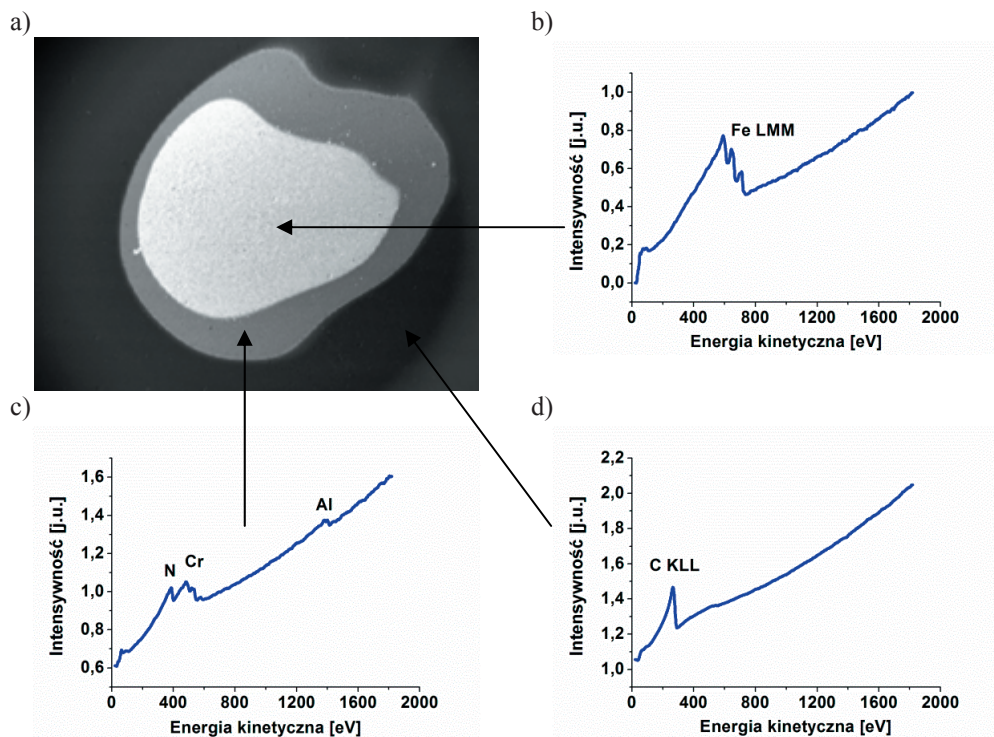
Badania próbek ze stali X40CrMoV5-1 z naniesionymi na ich powierzchnię powłokami przy użyciu wysokorozdzielczej transmisyjnej mikroskopii elektronowej wykazują ostrą strefę przejścia między podłożem a powłoką (rys. 84). Generalnie brak jakichkolwiek przesłanek, które mogłyby sugerować epitaksjalny wzrost badanych warstw.

5.5. Pozostałe wyniki badań fizykochemicznych, strukturalnych i krystalograficznych warstw wierzchnich

Zmiany stężenia chemicznego składników powłoki oraz analizę stanu chemicznego pierwiastków dokonano na podstawie badań techniką spektroskopii elektronów Augera (AES) i spektroskopii fotoelektronów rentgenowskich (XPS). Średnica otrzymanego na skutek bombardowania jonami Xe⁺ krateru wynosi około 3,5 mm i jest zależna od kolimacji wiązki padających jonów oraz ustawionego obszaru trawienia w zastosowanym dziale jonowym (rys. 85a). Widoczne trzy obszary o różnym odcieniu szarości odpowiadają warstwie niskotarciowej (zewnątrzny), twardej warstwie azotkowej (przejściowy) oraz podłożu ze stali X40CrMoV5-1 (środkowy) o średnicy około 1,5 mm. Na podstawie badań składu chemicznego metodą AES w obszarze powłok potwierdzono zgodny z założeniami skład chemiczny poszczególnych warstw tworzących powłoki, natomiast na dnie powstałego w wyniku trawienia jonami Xe⁺ krateru stwierdzono występowanie pierwiastków wchodzących w skład podłoża.

Widmo przeglądowe elektronów Augera uzyskane z materiału podłoża (stal narzędziowa do pracy na gorąco X40CrMoV5-1) przedstawiono na rysunku 85b. Dla energii kinetycznej elektronów Augera w zakresie 500-800 eV widoczna jest grupa trzech refleksów odpowiadających przejściu elektronów pomiędzy powłokami LMM dla żelaza. Małe refleksy występujące przy wartości energii kinetycznej 500 eV oraz 300 eV odpowiadają przejściom elektronowym Cr LMM i C KLL. Na zarejestrowanym widmie, w zakresie energii kinetycznej elektronów Augera poniżej 100 eV widoczna jest złożona struktura linii spektralnej odpowiadająca przejściom elektronowym Fe LMM oraz Cr LMM. Pozostałe pierwiastki jak molibden, wanad, tlen, stanowiące dodatki stopowe lub domieszki w stali zostały zarejestrowane za pomocą techniki spektroskopii fotoelektronów wzbudzanych promieniowaniem rentgenowskim XPS.

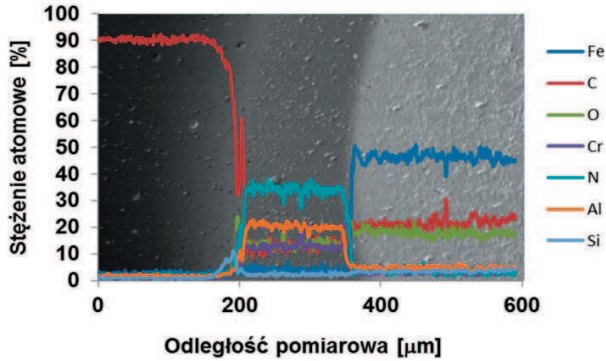
Widmo przeglądowe elektronów Augera otrzymane z obszaru występowania warstwy azotkowej CrAlSiN przedstawiono na rysunku 85c. Charakterystyczne maksima odpowiadające przejściom elektronowym dla N KLL, Cr LMM, Al KLL odpowiadają podstawowym składnikom warstwy CrAlSiN. Obecność pierwiastka krzemu została potwierdzona badaniami XPS.



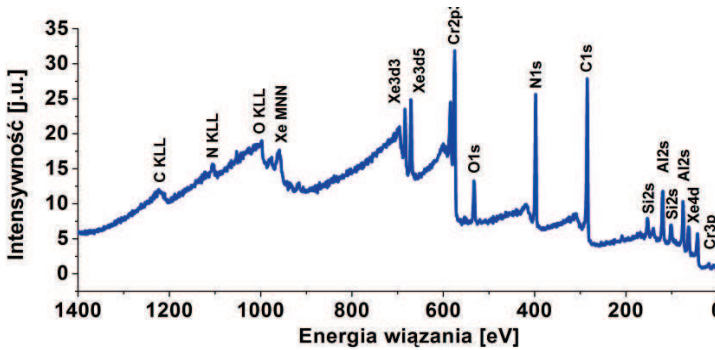
Rysunek 85. Widmo AES dla poszczególnych warstw powłoki CrAlSiN+DLC wytworzonej na powierzchni stali narzędziowej do pracy na gorąco X40CrMoV5-1: a) topografia powierzchni krateru trawionego jonami Xe⁺, b) materiał podłoża, c) warstwa CrAlSiN, d) warstwa DLC

Zewnętrzna część badanego krateru odpowiada występowaniu obszaru warstwy DLC trawionej jonami ksenonu oraz w dalszej odległości obszaru nietrawionego wiązką jonów. Widmo elektronów Augera uzyskane z obszaru trawionego wykazuje szeroki refleks w zakresie energii kinetycznej 200-300 eV odpowiadający przejściu KLL dla atomów węgla (rys. 85d). Ciemny kontrast powierzchni z obszaru widocznego na zewnątrz krateru odpowiada nietrawionej warstwie DLC, zawierającej tylko powierzchniowe zanieczyszczenia związkami tlenu. Względny stosunek stężenia tlenu do węgla wyznaczony z badań dla warstwy DLC metodą XPS wynosi 0,02. Tak niska wartość świadczy o wysokiej jakości chemicznej uzyskanej warstwy.

Dokonano również analizy rozkładu poszczególnych pierwiastków występujących w badanych warstwach (rys 86). Występowanie tlenu i węgla należy łączyć ze zjawiskiem kontaminacji. Szczególnie wysokie stężenie węgla i chromu zaobserwowano w strefie przejściowej pomiędzy warstwą DLC a warstwą azotkową, co odpowiada wynikom wcześniejszych badań wykonanych w transmisyjnym mikroskopie elektronowym.



Rysunek 86. Profil liniowy składu chemicznego (AES) powłoki CrAlSiN+DLC wytworzonej na powierzchni stali narzędziowej do pracy na gorąco X40CrMoV5-1



Rysunek 87. Widmo XPS uzyskane z powłoki CrAlSiN+DLC wytworzonej na powierzchni stali narzędziowej do pracy na gorąco X40CrMoV5-1

W wyniku badań analizowanych powłok naniesionych na podłoże ze stali narzędziowej do pracy na gorąco X40CrMoV5-1 wykonanych za pomocą techniki XPS uzyskano widma przeglądowe, wykazujące obecność linii fotoelektrycznych charakterystycznych dla pierwiastków, które zostały użyte do wytworzenia badanych powłok (rys. 87). Wyznaczone z pomiarów linii rdzeniowych O1s, Cr2p, N1s, Si2p, Al2p, C1s, Mo3d, S2p metodą XPS skład chemiczny warstw przedstawiono w tablicach 14-19. Linie fotoelektryczne zlokalizowane przy energii 670,8 eV oraz 683,5 eV pochodzą od pasma 3d elektronów atomów ksenonu, które zostały użyte do powstania krateru.

Analizę stanu chemicznego pierwiastków wchodzących w skład powłok wykonano z wykorzystaniem metody XPS. Jak pokazano na rysunku 88 w przypadku powłoki CrAlSiN+DLC dokonano analizy węgla 1s, azotu 1s, chromu 2p, aluminium 2p oraz krzemu 2s.

Tablica 14. Wyniki ilościowej analizy składu chemicznego warstwy CrAlSiN (XPS)

Pierwiastek	Cr	Al	Si	N	C	O
Stężenie atomowe	17,19	14,93	3,54	30,35	17,06	16,93
Stężenie masowe	38,91	17,53	4,32	18,52	8,92	11,80

Tablica 15. Wyniki ilościowej analizy składu chemicznego warstwy AlTiCrN (XPS)

Pierwiastek	Cr	Al	Ti	N	C	O
Stężenie atomowe	20,79	23,56	7,25	31,12	7,11	10,17
Stężenie masowe	39,34	23,13	12,63	15,87	3,11	5,92

Tablica 16. Wyniki ilościowej analizy składu chemicznego warstwy TiAlSiN (XPS)

Pierwiastek	Ti	Al	Si	N	C	O
Stężenie atomowe	21,28	17,49	4,02	34,11	10,47	12,63
Stężenie masowe	42,28	19,59	4,68	19,84	5,22	8,39

Tablica 17. Wyniki ilościowej analizy składu chemicznego warstwy CrN (XPS)

Pierwiastek	Cr	N
Stężenie atomowe	55,5	44,5
Stężenie masowe	82,6	17,4

Tablica 18. Wyniki ilościowej analizy składu chemicznego warstwy DLC (XPS z powierzchni)

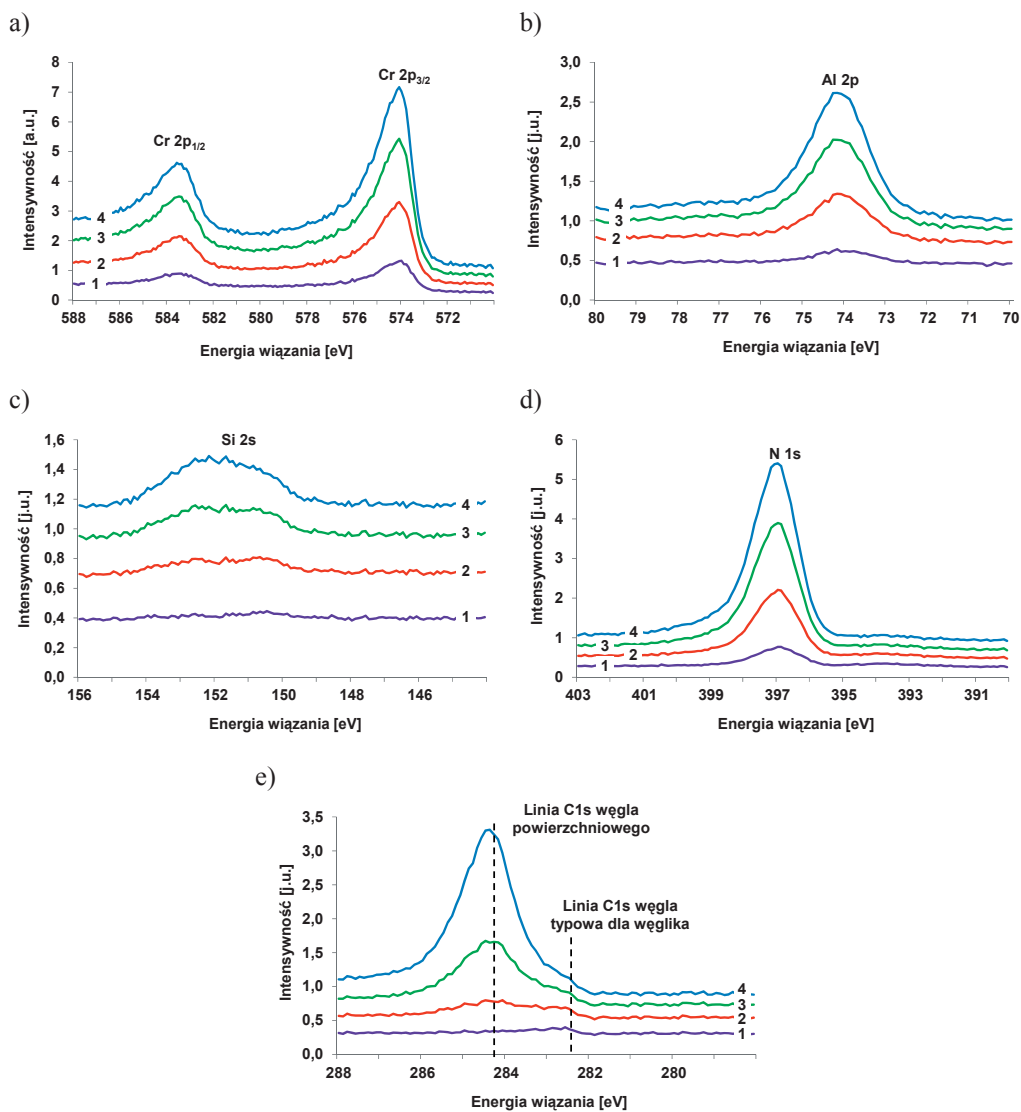
Pierwiastek	C	O
Stężenie atomowe	97,9	2,1
Stężenie masowe	97,2	2,8

Tablica 19. Wyniki ilościowej analizy składu chemicznego warstwy MoS₂ (XPS)

Pierwiastek	Mo	S
Stężenie atomowe	67,8	32,2
Stężenie masowe	86,3	13,7

Widmo linii Cr2p wykazuje pojedynczy dublet przy energii wiązania 574,1 eV dla stanu Cr2p_{3/2} charakterystycznego dla energii wiązania atomów chromu w powłokach. Energia wiązania dla linii N1s wynosząca 397 eV odpowiada związkowi CrN. Kształt linii C1s zawiera cztery składowe, z których dwie są wyraźnie widoczne przy energii 284,8 eV and 282,1 eV (rys. 88e). Składowa o największej intensywności o energii 284,8 eV może zostać przypisana do węgla powierzchniowego (związki alifatyczne węgla) nie pochodzące z procesu nanoszenia powłok. Położenie linii o mniejszej energii wiązania 282,1 jest typowe dla węglików. Złożony

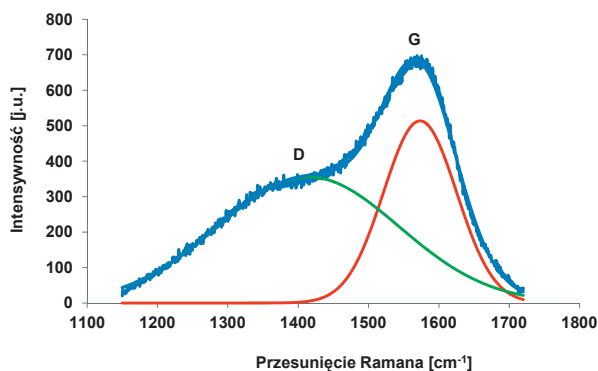
kształt linii obserwowany przy energii wiązania około 288 eV odpowiada tlenkom węgla adsorbowanym na powierzchni powłoki. Natomiast składowa występująca przy energii 286 eV może być przypisana wiązaniu C-N (występującemu w warstwie) bądź wiązaniu C-O (w wyniku utlenienia lub kontaminacji).



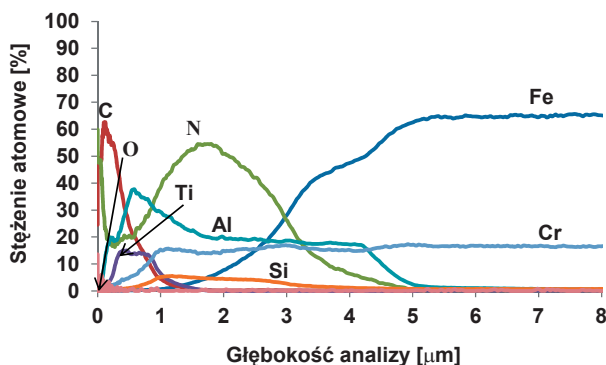
Rysunek 88. Widma XPS uzyskane z powłoki CrAlSiN+DLC z obszaru: (1) materiału podłoża, (2, 3) warstwy CrAlSiN, (4) warstwy DLC; a) Cr2p, b) Al2p, c) Si2s, d) N1s, e) C1s

W przypadku warstwy AlTiCrN widmo linii Ti2p wykazuje pojedynczy dublet przy energii wiązania 454,7 eV dla stanu $Ti2p_{3/2}$ charakterystycznego tylko dla jednego otoczenia chemicznego atomów tytanu.

Ponadto w celu pełnej identyfikacji struktury warstwy DLC wytworzonej metodą PACVD wykonano badania z wykorzystaniem spektrometru ramanowskiego (rys. 89). Spektroskopia Ramana jest bardzo użyteczną metodą w diagnozowaniu różnych faz węglowych i pozwala jednoznacznie określić udział faz węglowych na podstawie linii D i G. Monokrystaliczna faza grafitu charakteryzuje się intensywnym refleksem występującym dla przesunięcia 1580 cm^{-1} . Diament charakteryzuje się prawie 100% udziałem wiązań sp^3 i wąskim pasmem występującym przy 1332 cm^{-1} . Fazy pośrednie, takie jak DLC lub węgiel amorficzny tworzą wiązania sp^2 i reprezentowane są przez szerokie pasma D ($1345\text{-}1360\text{ cm}^{-1}$) oraz G ($1500\text{-}1580\text{ cm}^{-1}$).



Rysunek 89. Widmo Ramana powłoki niskotarciowej DLC otrzymanej metodą PACVD



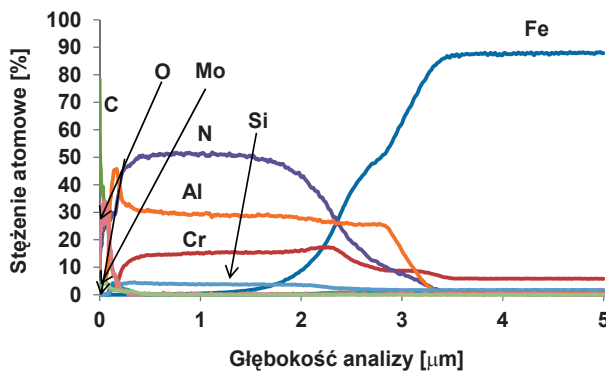
Rysunek 90. Zmiany stężenia składników powłoki CrAlSiN+DLC naniesionej na podłożu ze stali narzędziowej do pracy na gorąco X40CrMoV5-1

Otrzymane widmo ramanowskie przedstawiono jako sumę dwóch krzywych Gaussa, występujących dla wartości przesunięcia ramanowskiego równego ok. 1359 cm^{-1} (pasmo D), charakterystycznego dla wiązań typu sp^3 , tzn. dla diamentu oraz 1581 cm^{-1} (pasmo G) odpowiadającego wiązaniom typu sp^2 , tzn. grafitu. Widoczne podwójne pasmo typowe jest dla amorficznych warstw węglowych typu DLC (o przewadze wiązań typu sp^2), co potwierdza również amorficzny charakter warstwy DLC. Wartość ilorazu intensywności refleksów odpowiadających fazom diamentu i grafitu wynosiła $I_D/I_G = 1,1$.

Również badania składu chemicznego wykonane metodą wyładowania optycznego spektroskopii emisyjnej GDOES potwierdzają występowanie w wytworzonych powłokach pierwiastków chemicznych wchodzących w skład analizowanych warstw (rys. 90, 91).

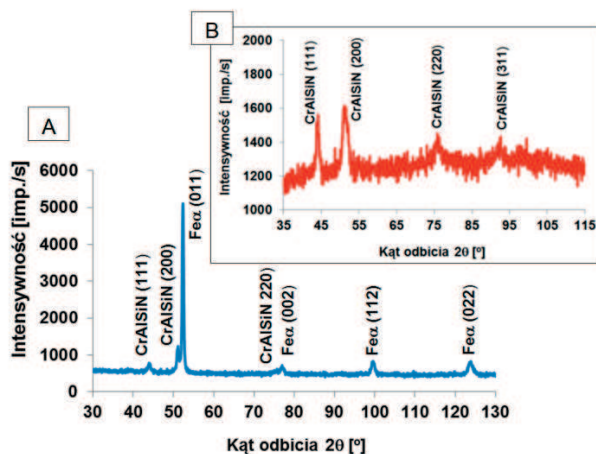
Charakter zmian w strefie połączenia, a w szczególności w strefie przejściowej powłoka/materiał podłoża, tj. zwiększenie się stężenia pierwiastków wchodzących w skład podłoża, przy równoczesnym zmniejszającym się stężeniu pierwiastków tworzących powłoki może świadczyć o istnieniu dyfuzyjnej warstwy przejściowej pomiędzy materiałem podłoża a powłoką, wpływającej na przyczepność nanoszonych powłok do podłoża.

Wyniki rentgenowskiej analizy fazowej jakościowej przeprowadzonej w geometrii Bragg-Brentano potwierdzają występowanie odpowiednich faz w badanych powłokach, jak i podłożu ze stali narzędziowej do pracy na gorąco. Na otrzymanych dyfraktogramach niektóre ze zidentyfikowanych refleksów przesunięte są w kierunku wyższych lub niższych kątów odbicia, a ich intensywność odbiega od wartości podanych w kartotekach JCPDS, co może wskazywać na

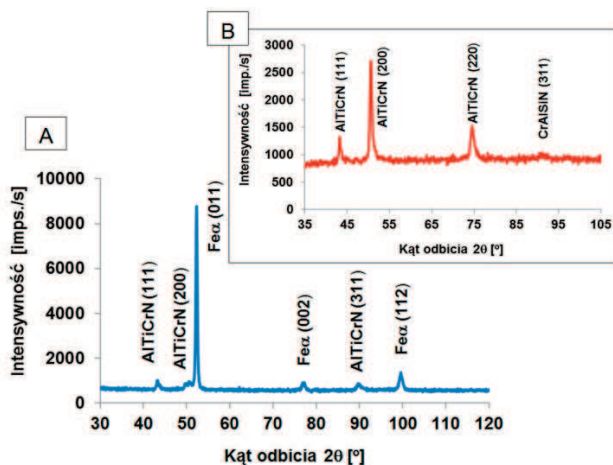


Rysunek 91. Zmiany stężenia składników powłoki $CrAlSiN+MoS_2$ naniesionej na podłożu ze stali narzędziowej do pracy na gorąco X40CrMoV5-1

występowanie tekstury bądź ściskających lub rozciągających naprężeń wewnętrznych w analizowanych warstwach [162-165]. Ze względu na nakładanie się w niektórych przypadkach refleksów materiału podłoża i powłok oraz ich intensywność, utrudniającą analizę otrzymanych wyników, dodatkowo zastosowano technikę dyfrakcji przy stałym kącie padania pierwotnej



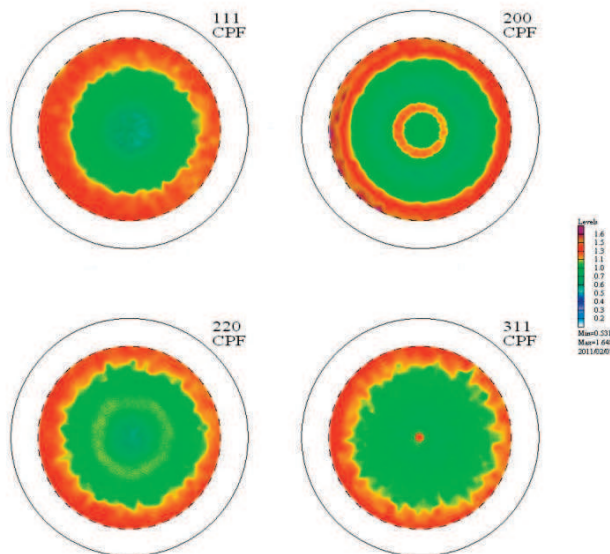
Rysunek 92. (A) Dyfraktogram rentgenowski powłoki CrAlSiN+DLC naniesionej na podłoże ze stali narzędziowej do pracy na gorąco X40CrMoV5-1 uzyskany metodą Bragg-Brentano oraz (B) dyfraktogram rentgenowski uzyskany w geometrii stałego kąta padania $\alpha=4^\circ$



Rysunek 93. (A) Dyfraktogram rentgenowski powłoki AlTiCrN+DLC naniesionej na podłoże ze stali narzędziowej do pracy na gorąco X40CrMoV5-1 uzyskany metodą Bragg-Brentano oraz (B) dyfraktogram rentgenowski uzyskany w geometrii stałego kąta padania $\alpha=3^\circ$

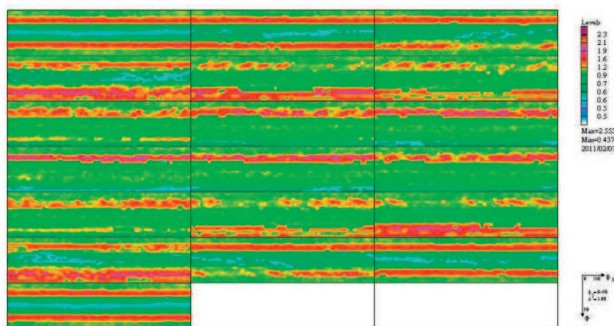
wiązki rentgenowskiej. Technika ta umożliwia otrzymanie linii dyfrakcyjnych od cienkich warstw w wyniku zwiększenia objętości materiału biorącego udział w dyfrakcji. Przy różnych kątach padania wiązki pierwotnej, dobranej doświadczalnie, indywidualnie do każdego rodzaju powłoki, zarejestrowano refleksy wyłącznie od cienkich warstw powierzchniowych (rys. 92, 93).

Analizę tekstury badanych powłok przeprowadzono metodą odbiciową. Koncentryczny rozkład intensywności figur biegunowych, zmieniających się wzdłuż promienia tych figur wskazuje na obecność składowej osiowej tekstury warstw wytworzonych techniką PVD. Obszary wzrostu intensywności na zarejestrowanych figurach odpowiadają obecności włókien $\langle 311 \rangle$, a w przypadku warstwy TiAlSiN $\langle 111 \rangle$. Obraz tekstury przykładowej warstwy uzyskanej techniką PVD przedstawiono w postaci figur biegunowych eksperymentalnych oznaczonych jako CPF (rys. 94), FRO (funkcja rozkładu orientacji) (rys. 95) oraz kompletnych figur biegunowych obliczonych z FRO oznaczonych jako RPF (rys. 96). Obliczenia udziałów objętościowych wyróżnionych składowych tekstury przeprowadzono wykorzystując ich całkowanie

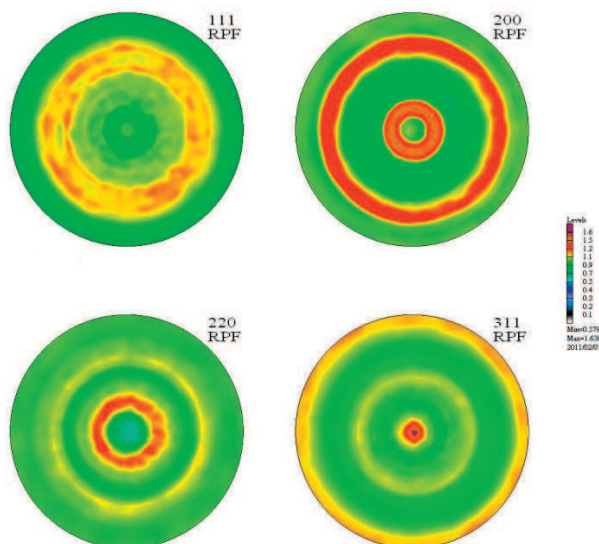


Rysunek 94. Eksperymentalne figury biegunowe (111), (200), (220) i (311) warstwy CrAlSiN wytworzonej techniką PVD na podłożu ze stali narzędziowej do pracy na gorąco $X40\text{CrMoV5-1}$

w przestrzeni FRO. W obliczeniu udziałów objętościowych zidentyfikowanych składowych tekstury uwzględniono rozmycie kątowe ($\Delta\Phi$, $\Delta\phi_1$, $\Delta\phi_2$), które mieściło się w zakresie $10\div 15^\circ$. Uzyskane wyniki obliczeń udziałów zidentyfikowanej składowej przedstawiono w tabelicy 20.



Rysunek 95. Funkcja rozkładu orientacji warstwy CrAlSiN wytworzonej techniką PVD na podłożu ze stali narzędziowej do pracy na gorąco X40CrMoV5-1 (przekrój po ϕ_2 – dla kolejnych wartości ϕ_2 : 0, 10...90°)



Rysunek 96. Figury biegunowe (111), (200), (220) i (311) warstwy CrAlSiN wytworzonej techniką PVD na podłożu ze stali narzędziowej do pracy na gorąco X40CrMoV5-1 obliczone z FRO

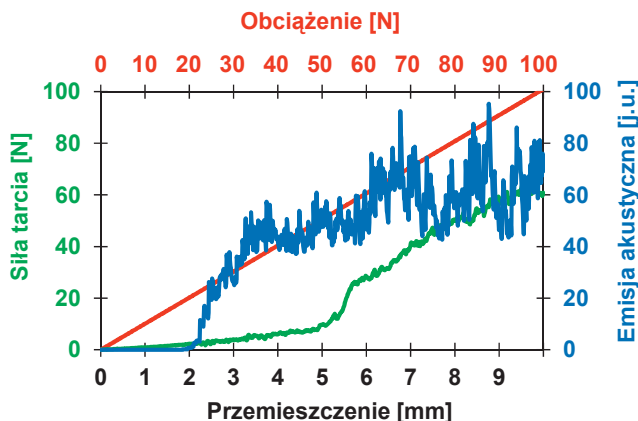
Tablica 20. Udziały objętościowe tekstury oraz wyniki pomiarów naprężeń analizowanych warstw wytworzonych techniką PVD

Typ warstwy	Tekstura	Udział objętościowy składowej w obszarach objętych dyfrakcją, %	Naprężenia, MPa	
			metoda $g\text{-sin}^2\psi$	metoda $\text{sin}^2\psi$
CrAlSiN	311	25	-3475±65	-3539±126
AlTiCrN	311	21	-1343±47	-1579±67
CrN	–	–	–	–
TiAlSiN	111	15	–	-2625±62

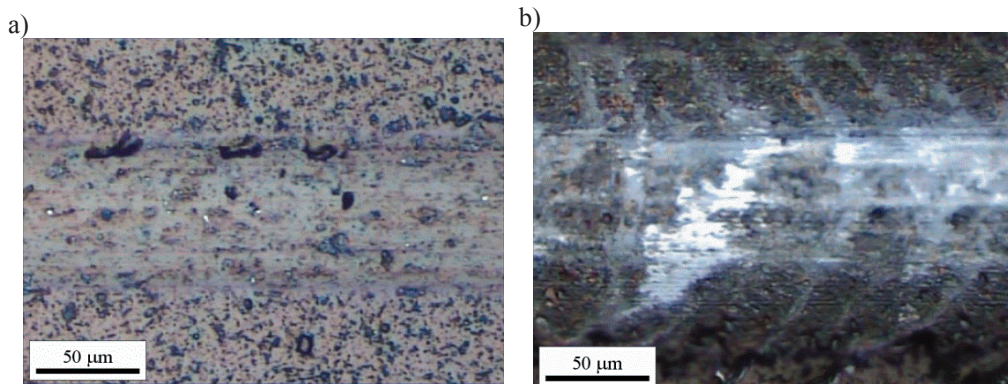
5.6. Wyniki badań własności mechanicznych powłok

Przyczepność powłoki do materiału podłoża jest jednym z kluczowych zagadnień dotyczących pokrywania narzędzi twardymi materiałami ceramicznymi. Stąd przyczepność jest jedną z najważniejszych własności powłok wytwarzanych metodami fizycznego i chemicznego osadzania z fazy gazowej [166-169]. Jeżeli jest nieodpowiednia, cała funkcjonalność pokrycia może zostać utracona. Trudno sformułować jednoznacznie definicję adhezji cienkich powłok do materiału podłoża, na którą wpływ wywierają struktura materiału, obciążenia zewnętrzne oraz aspekty środowiskowe otoczenia.

Metodą zarysowania (ang. *scratch test*) przy wzrastającym obciążeniu wyznaczono wartości obciążenia krytycznego L_{C1} oraz L_{C2} pozwalających wyznaczyć wartości siły wywołującej uszkodzenia powłoki. Obciążenie, przy którym pojawiają się pierwsze uszkodzenia powłoki określane jest w literaturze [170, 171] jako pierwsze obciążenie krytyczne L_{C1} . To uszkodzenie jest reprezentowane przez pierwszy słaby sygnał emisji akustycznej (rys. 97). Wartość pierwszego obciążenia krytycznego łączy się z uszkodzeniami kohezyjnymi związanymi z odpryskiwaniem materiału wewnątrz powłoki, jednakże bez ujawnienia (odkrycia) materiału podłoża (rys. 98a). Drugie obciążenie krytyczne L_{C2} charakteryzuje się całkowitym uszkodzeniem powłoki. To uszkodzenie traktowane jest jako punkt załamania wznoszącej się krzywej siły tarcia na wykresie (rys. 97). Punkt ten koresponduje z pierwszym kontaktem diamentowego wgłębnika z podłożem, gdy następuje rozległe odpryskiwanie powłoki (rys. 98b). Za tym punktem wykres emisji akustycznej i siły tarcia mają zakłócony przebieg. Zbiorcze zestawienie wyników badań przedstawiono w tablicy 21. Najwyższe wartości krytycznego obciążenia L_{C1} i L_{C2} wynoszą odpowiednio 36 i 76 N, a tym samym najlepszą przyczepność powłoki do podłoża uzyskano dla powłoki CrAlSiN+DLC. Pozostałe zmierzone wartości obciążenia krytycznego, świadczące o przyczepności powłoki do podłoża nie przekraczają 70 N.



Rysunek 97. Wykres zależności emisji akustycznej (AE) i siły tarcia F_t od obciążenia dla powłok CrN+DLC



Rysunek 98. Ślad zarysowania powierzchni powłoki CrN+DLC węglńnikiem diamentowym w metodzie „scratch test” przy obciążeniu krytycznym: a) L_{C1} , b) L_{C2}

Tablica 21. Zbiorcze zestawienie wyników własności mechanicznych

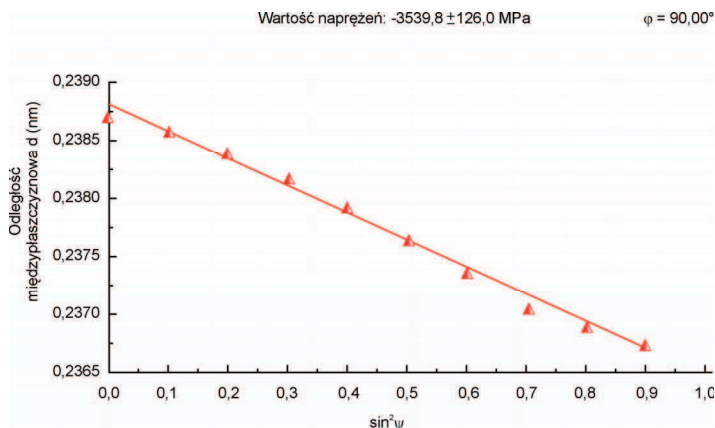
Rodzaj powłoki	Twardość HV	Obciążenie krytyczne L_{C1} , N	Obciążenie krytyczne L_{C2} , N
CrAlSiN/DLC	3846±471/1980±160	36±4	76±6
AlTiCrN/DLC	3384±359/1659±92	28±3	67±8
CrN/DLC	2442±235/1894±105	18±3	46±4
CrAlSiN/MoS ₂	3798±569/1086±63	19±2	63±2

Obciążenie krytyczne zarejestrowane podczas testu przyczepności nie zależy tylko od wytrzymałości mechanicznej (adhezja, kohezja) układu powłoka-podłoże, lecz także od różnych własności związanych z materiałem powłoki i podłoża, takich jak: twardość i chropowatość podłoża, twardość i chropowatość powłoki, grubość powłoki, współczynnik tarcia pomiędzy powłoką a wgłębniakiem, naprężenia wewnętrzne występujące w powłoce, jak również od warunków samego testu.

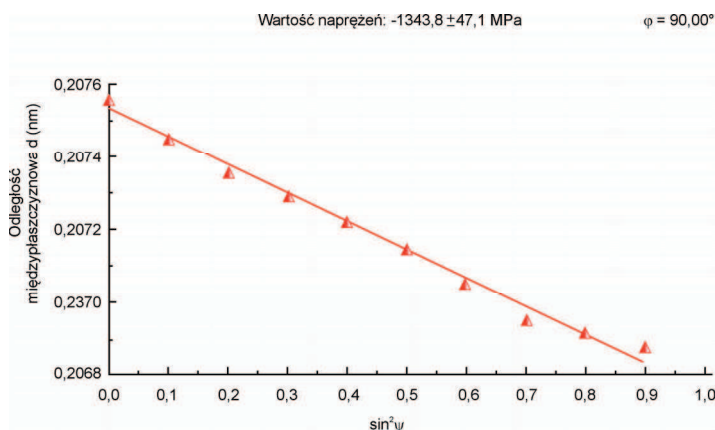
W celu ustalenia charakteru uszkodzeń utworzonych podczas testu przyczepności wykonano badania w mikroskopie skaningowym. Generalnie w większości przypadków badanych powłok pierwszymi objawami uszkodzenia są pęknięcia w kształcie łuku wywołane przez rozciąganie oraz złuszczenia występujące na dnie rysy tworzącej się podczas testu zarysowania. W nielicznych przypadkach występują drobne wykruszenia na krawędziach rysy. Wraz z narastaniem obciążenia tworzą się półokręgi związane z pękaniem konforemnym, prowadzące do rozwarstwień oraz wykruszeń, w wyniku czego następuje lokalna delaminacja powłoki.

Badania naprężeń wewnętrznych występujących w powłokach przeprowadzono metodami rentgenowskimi. Pomiaru naprężeń analizowanych warstw wykonano metodami $\sin^2\psi$ i $g\text{-}\sin^2\psi$, a uzyskane rezultaty przedstawiono w tablicy 20. Ze względu na amorficzny charakter warstw DLC oraz MoS_2 wyznaczenie wartości naprężeń było możliwe tylko w przypadku twardych warstw azotkowych. W metodzie $\sin^2\psi$ do oceny naprężeń preferowane są refleksy zarejestrowane przy wyższych wartościach kąta 2θ z uwagi na mniejszy błąd uzyskanych rezultatów, co jednak nie zawsze jest możliwe do zrealizowania w badaniach eksperymentalnych. Ocenę naprężeń metodą $\sin^2\psi$ określono na podstawie analizy przesunięcia refleksu pozbawionego oddziaływania na jego kształt i położenie pozostałych składowych badanej próbki (inne warstwy wchodzące w skład powłoki lub materiał podłoża). Położenia zarejestrowanych refleksów wyznaczone były metodą dopasowania krzywych Gaussa. Z kolei metoda $g\text{-}\sin^2\psi$ w przeciwieństwie do metody klasycznej $\sin^2\psi$ charakteryzuje się wykorzystaniem wielu linii dyfrakcyjnych od płaszczyzn $\{hkl\}$ oraz prawie stałą głębokością wnikania promieniowania rentgenowskiego w badany materiał.

„Ujemne” nachylenie prostych uzyskane w trakcie pomiarów naprężeń (rys. 99, 100) wskazują na występowanie ściskających naprężeń wewnętrznych w powłokach (rys. 99, 100).



Rysunek 99. Zmiany wartości odległości międzyplaszczynowej d refleksu (111) warstwy CrAlSiN w funkcji $\sin^2\psi$ (pomiar naprężeń metodą $\sin^2\psi$ dla różnych wartości φ ustawienia próbek względem osi goniometru)

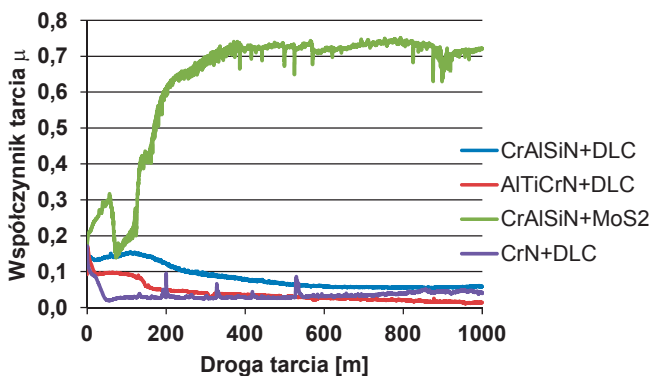


Rysunek 100. Zmiany wartości odległości międzyplaszczynowej d refleksu (200) warstwy AlTiCrN w funkcji $\sin^2\psi$ (pomiar naprężeń metodą $\sin^2\psi$ dla różnych wartości φ ustawienia próbek względem osi goniometru)

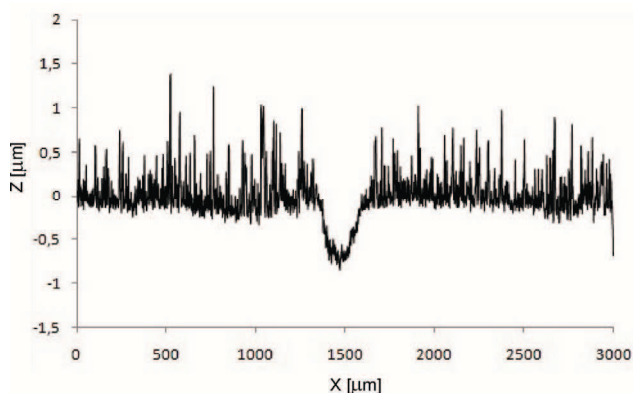
W zależności od ich wartości naprężenia wewnętrzne mogą korzystnie lub negatywnie wpływać na układ powłoka-materiał podłoża, co wiąże się bezpośrednio trwałością eksploatacyjną narzędzi pokrytych warstwami ochronnymi. Naprężenia ściskające, uzyskane w przypadku analizowanych warstw zwiększają odporność na pęknięcie oraz zwiększają przyczepność powłoki do podłoża. Z kolei naprężenia rozciągające przyspieszają proces niszczenia powłok podczas przyłożonego obciążenia zewnętrznego [172-174].

W celu określenia własności trybologicznych badanych powłok naniesionych na podłoże ze stali narzędziowej do pracy na gorąco X40CrMoV5-1 wykonano test odporności na zużycie ściernie powłok w warunkach tarcia suchego ślizgowego metodą kula-tarcza w temperaturze pokojowej. Na rysunku 101 przedstawiono wykresy zmian współczynnika tarcia suchego μ uzyskane podczas testów zużycia względem przeciwpółki z Al_2O_3 w temperaturze $20^\circ C$ dla drogi tarcia 1000 m. Prawie wszystkie krzywe tarcia dla powłok z warstwą niskotarciową DLC mają podobną charakterystykę, cechującą się początkowym stanem przejściowym mającym nieustabilizowany przebieg, w trakcie którego współczynnik tarcia zmniejsza się wraz ze wzrostem drogi tarcia aż do osiągnięcia stanu ustalonego, co następuje przeważnie po dystansie ok. 100-200 m. W warunkach tarcia technicznie suchego, po okresie docierania, zarejestrowany współczynnik tarcia dla badanych skojarzeń stabilizuje się w zakresie 0,03-0,06 w zależności od rodzaju powłoki (tabl. 22). W żadnym przypadku nie nastąpiło całkowite przetarcie powłok ponieważ maksymalne głębokości wytarcia są mniejsze od ich grubości (rys. 102). Widoczne narosty na powierzchniach wytarcia badanych próbek (rys. 103) mogą wpływać na wahania współczynnika tarcia na wykresach zarejestrowanych podczas testów zużycia.

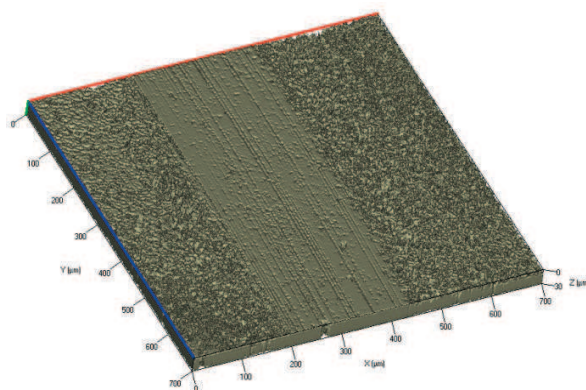
Z obserwacji śladów zużycia powłok wykonanych na mikroskopie konfokalnym można przypuszczać, że podczas tarcia następuje wzajemne przemieszczanie materiału powłoki i przeciwpółki. Wytworzone warstwy cechują się znaczną twardością (tabl. 21) i odpornością na zużycie ściernie (tabl. 22), co skutkuje wąskim i płytkim śladem zużycia we wszystkich przypadkach.



Rysunek 101. Zależność współczynnika tarcia od drogi tarcia uzyskana na podstawie badania odporności na ścieranie metodą ball-on-disk dla analizowanych powłok w temperaturze $20^\circ C$



Rysunek 102. Profilogram śladu zużycia powłoki AlTiCrN+DLC po badaniu odporności na ścieranie metodą ball-on-disk



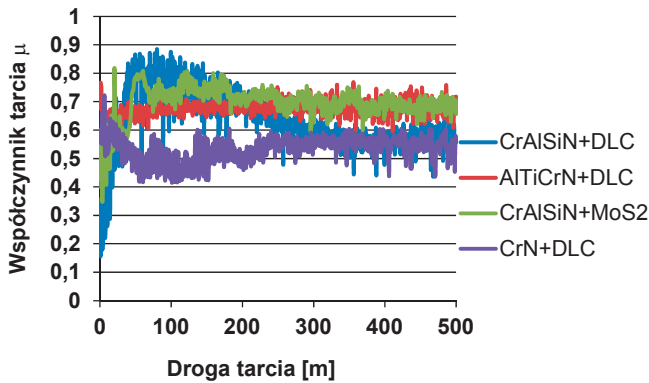
Rysunek 103. Trójwymiarowa topografia powierzchni wytarcia powłoki AlTiCrN+DLC, mikroskop konfokalny

Tablica 22. Zbiorne zestawienie wyników badań na zużycie ścierne w temperaturze 20 °C

Rodzaj powłoki	Grubość, μm	Współczynnik tarcia μ	Wskaźnik zużycia powłok k_{vc} , mm^3/Nm	Wskaźnik zużycia przeciwpróbek k_{vb} , mm^3/Nm
CrAlSiN/DLC	2,0/1,3	0,06	$4,54 \times 10^{-7}$	$9,71 \times 10^{-9}$
AlTiCrN/DLC	1,2/1,9	0,03	$3,30 \times 10^{-7}$	$4,53 \times 10^{-9}$
CrN/DLC	1,1/0,5	0,04	$1,58 \times 10^{-7}$	$6,56 \times 10^{-9}$
CrAlSiN+MoS ₂	2,0/0,3	0,15/0,72	$2,22 \times 10^{-6}$	$4,83 \times 10^{-8}$

Badane powłoki, jak i przeciwpróbki wykazują wysokie własności trybologiczne. Wartości wskaźników zużycia powłoki K_c oraz przeciwpróbki K_b odnotowano odpowiednio na poziomie rzędu 10^{-7} mm^3/Nm oraz 10^{-9} mm^3/Nm (tabl. 22). Jednakże, w przypadku powłoki $\text{CrAlSiN}+\text{MoS}_2$, gdzie występowało najwięcej narostów, zarejestrowano najwyższy współczynnik tarcia μ oraz najbardziej intensywne zużycie przeciwpróbki. Dla powłok $\text{AlTiCrN}+\text{DLC}$, $\text{CrAlSiN}+\text{DLC}$ i $\text{CrN}+\text{DLC}$ współczynnik tarcia μ oraz wartości wskaźników K_c oraz K_b są odpowiednio niższe, co świadczy o ich wysokiej odporności na zużycie ściernie.

Na rysunku 104 przedstawiono wykresy zmian współczynnika tarcia suchego μ uzyskane podczas testów zużycia względem przeciwpróbki z Al_2O_3 w temperaturze 400°C dla drogi tarcia 500 m, przy obciążeniu 5 N. Najniższą wartość wskaźników zużycia powłoki K_c oraz przeciwpróbki K_b (tabl. 23) odnotowano dla powłoki $\text{CrN}+\text{DLC}$, co potwierdza jej wysoką odporność na zużycie w podwyższonej temperaturze i odpowiada wynikom badań eksploatacyjnych przeprowadzonych w temperaturze 400°C .



Rysunek 104. Zależność współczynnika tarcia od drogi tarcia uzyskana na podstawie badania odporności na ścieranie metodą ball-on-disk dla analizowanych powłok w temperaturze 400°C

Tablica 23. Zbiorcze zestawienie wyników badań na zużycie ściernie w temperaturze 400°C

Rodzaj powłoki	Współczynnik tarcia μ	Wskaźnik zużycia powłok k_{vc} , mm^3/Nm	Wskaźnik zużycia przeciwpróbek k_{vb} , mm^3/Nm
$\text{CrAlSiN}/\text{DLC}$	0,56	$4,70 \times 10^{-6}$	$2,73 \times 10^{-7}$
$\text{AlTiCrN}/\text{DLC}$	0,67	$8,69 \times 10^{-6}$	$6,60 \times 10^{-7}$
CrN/DLC	0,54	$4,35 \times 10^{-6}$	$2,46 \times 10^{-7}$
$\text{CrAlSiN}+\text{MoS}_2$	0,69	$1,88 \times 10^{-5}$	$3,96 \times 10^{-7}$

5.7. Analiza fraktalna i multifraktalna

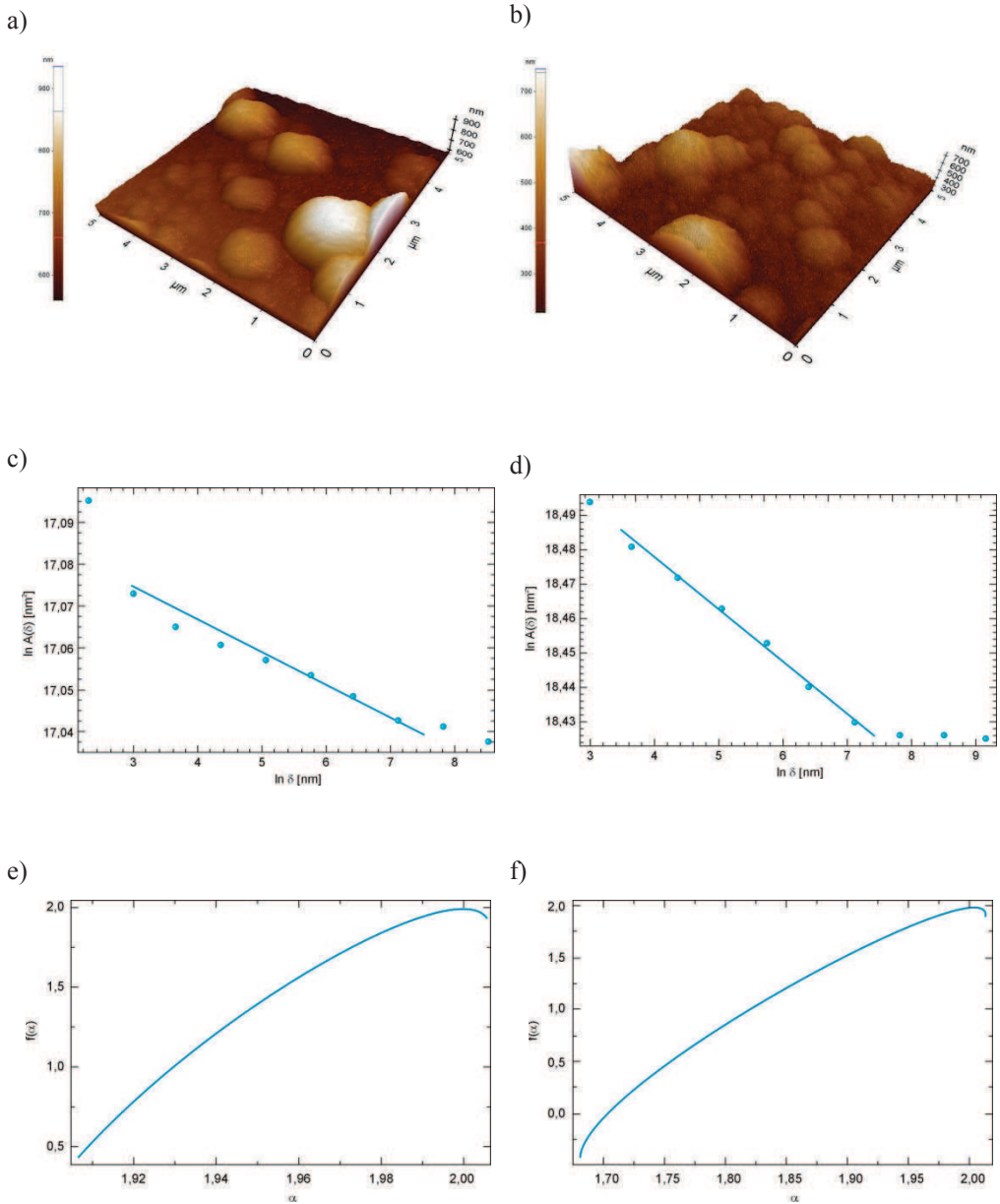
Powłoki wytwarzane metodami fizycznego i chemicznego osadzania z fazy gazowej wykazują liczne cechy fizyczne zdeterminowane ich składem chemicznym i strukturą [175]. Wykazują także szczególne cechy geometryczne, z których opisem wiążą się pojęcia morfologii, topografii i kształtu powierzchni. Analiza prac [176-178] wskazuje na ścisłe związki pomiędzy morfologią powierzchni powłok a techniką ich wytwarzania i własnościami. Określenie ich jest niezwykle ważne, ponieważ morfologia powierzchni ma istotny wpływ na takie własności powłok jak twardość, chropowatość, współczynnik tarcia oraz odporność na zużycie [179, 180]. Współczesne metody badawcze pozwalają na określenie zależności pomiędzy własnościami użytkowymi a wymiarem fraktalnym struktury i topografii powłok [181, 182].

W niniejszym opracowaniu do wyznaczenia wymiaru fraktalnego powierzchni badanych powłok zastosowano zmodyfikowaną metodę rzutowego pokrycia (PCM) opracowaną przez W. Kwaśnego [183]. Analizę fraktalną i multifraktalną powłok przeprowadzono na podstawie rezultatów uzyskanych przy użyciu mikroskopu sił atomowych (rys. 105a-b). Wstępne pomiary wykonano w zakresach skanowania wynoszących 2, 5 i 10 μm . Ze względu na możliwość porównywania rezultatów uzyskanych dla wszystkich powłok, odpowiedni zakres skanowania wynosi jednak 5 μm .

Na podstawie przeprowadzonych analiz można stwierdzić, że wszystkie rozpatrywane powłoki wykazują fraktalny charakter powierzchni, o czym świadczą liniowe, w określonych zakresach, wykresy bilogarytmiczne wykorzystane do wyznaczenia wymiaru fraktalnego D_s (rys. 105c-d). Największą wartość wymiaru fraktalnego $D_s=2,024$ wykazuje powłoka $\text{CrAlSiN}+\text{MoS}_2$, z kolei najmniejszą wartość ($D_s=2,006$) zanotowano dla powłoki $\text{CrN}+\text{DLC}$.

Wyższe wartości wymiaru fraktalnego mogą świadczyć o bardziej nieregularnej, rozwiniętej powierzchni związanej z występowaniem większej liczby gęściej upakowanych kolumn zwiększających twardość powłok. Uzyskane rezultaty mają ścisły związek z kształtem analizowanych powierzchni powłok i są zgodne z wcześniejszymi doniesieniami literaturowymi [183].

Zbiorcze zestawienie uzyskanych wyników oraz wartości parametru chropowatości R_a badanych powłok przedstawiono w tabelicy 24.



Rysunek 105. a, b) Obraz topografii powierzchni powłoki naniesionej na podłożu ze stali narzędziowej do pracy na gorąco X40CrMoV5-1 (AFM, 5 μm), c, d) bilogarytmiczna zależność aproksymowanej wartości pola analizowanej powierzchni od wielkości boku siatki użytej do jej wyznaczenia, e, f) widmo multifrakcyjne analizowanej powierzchni dla powłoki, odpowiednio dla powłoki AlTiCrN+DLC oraz CrAlSiN+MoS₂

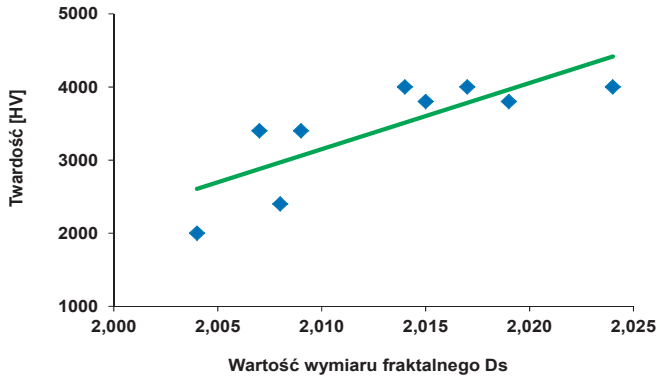
Tablica 24. Wyniki analizy fraktalnej i multifraktalnej oraz wartości R_a powłok naniesionych na podłoże ze stali narzędziowej do pracy na gorąco X40CrMoV5-1

Typ powłoki	R_a	D_s	α_{\min}	α_{\max}	$\Delta\alpha$
CrN	23	2,008	1,7884	2,0074	0,2190
CrN+DLC	8	2,006	1,8592	2,0035	0,1443
AlTiCrN	17	2,007	1,8211	2,0050	0,1838
AlTiCrN+DLC	46	2,009	1,8890	2,0061	0,1171
CrAlSiN	52	2,017	1,6289	2,0122	0,3833
CrAlSiN+DLC	56	2,014	1,6818	2,0088	0,3269
CrAlSiN+MoS ₂	100	2,024	1,7548	2,0268	0,2720
TiAlSiN	25	2,015	1,6708	2,0145	0,3437
TiAlSiN+DLC	31	2,019	1,7875	2,0164	0,2289

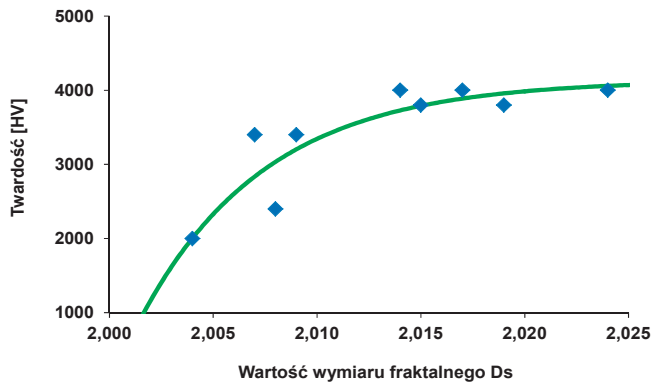
Analizując kształt widma multifraktalnego można wnioskować o jednorodności badanych powierzchni. Dla jednorodnych powierzchni wartości wymiaru w poszczególnych fragmentach zmieniają się w niewielkim zakresie, co widoczne jest w postaci wąskiego widma opisywanego przez niską wartość parametru $\Delta\alpha$ (rys. 105e). W przypadku powierzchni, której topografia jest niejednorodna, wartości wymiaru w poszczególnych fragmentach są zróżnicowane, co objawia się szerokim zakresem widma $\Delta\alpha$ (rys. 105f).

Wyniki przeprowadzonych analiz wskazują, że istnieje korelacja pomiędzy twardością a wartością wymiaru fraktalnego opisywana zależnością analityczną $y=90476x-178706$. Zależność pomiaru mikrotwardości i wartości wymiaru fraktalnego badanych powłok, przedstawiono na rysunku 106.

Wykonane analizy statystyczne wykazały dodatnią korelację liniową (współczynnik korelacji $r=0,794$) pomiędzy wartością wymiaru fraktalnego i twardością. W celu oceny istotności współczynnika korelacji, obliczono wartość empirycznej statystyki testowej $t=3,463$, którą następnie porównano z wartością krytyczną $t_{\text{kryt}}=2,365$ (odczytaną z tablicy rozkładu t-Studenta dla poziomu istotności $\alpha_{\text{stat}}=0,05$). Ponieważ $t > t_{\text{kryt}}$, oceniany współczynnik korelacji uznano za istotny.



Rysunek 106. Zależność liniowa uzyskanych wartości wymiaru fraktalnego i twardości badanych powłok



Rysunek 107. Zależność wykładnicza uzyskanych wartości wymiaru fraktalnego i twardości badanych powłok

Uzyskana zależność twardości od wartości wymiaru fraktalnego bardziej precyzyjnie opisywana jest zależnością wykładniczą $y = -0,01121 \exp(-164,73x + 342,27) + 4137,66$. Wzrost wartości wymiaru fraktalnego wpływa na wzrost twardości analizowanych powłok, jednak po przekroczeniu wartości $D_s = 2,010$ obserwuje się wysycenie, a twardość utrzymuje się na stałym poziomie (rys. 107). W tym przypadku pomiędzy wartością wymiaru fraktalnego i twardością stwierdzono dodatnią korelację (współczynnik korelacji $r = 0,886$, wartość empirycznej statystyki testowej $t = 30,962$, wartość krytyczna $t_{kryt} = 1,969$).

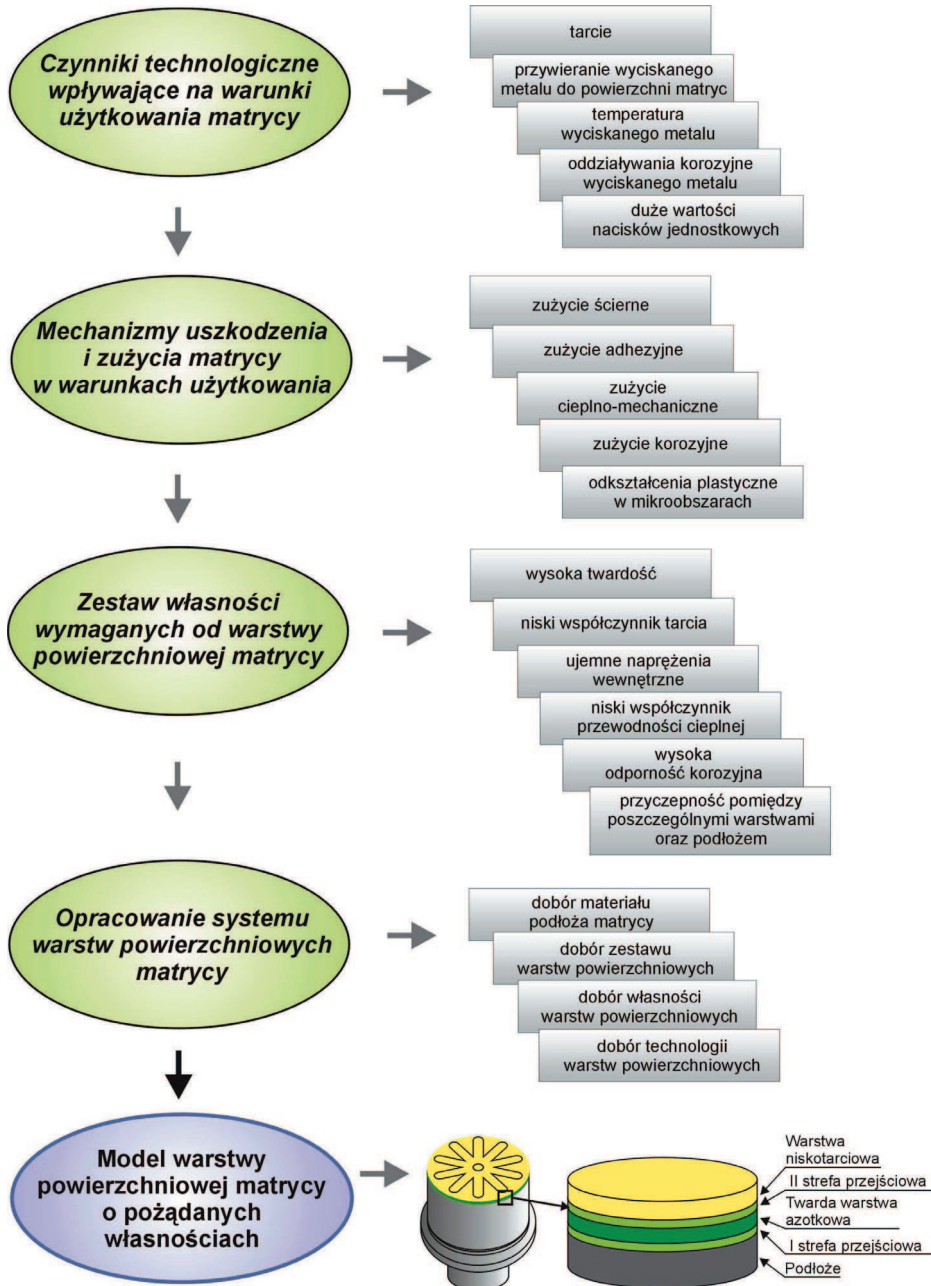
5.8. Projektowanie warstw wierzchnich

Analiza uzyskanych wyników badań wykazała, że skuteczność twardych warstw nanokrystalicznych z cienką warstwą niskotarciową w zwiększaniu trwałości matryc do plastycznego kształtowania metali nieżelaznych z uwzględnieniem specyfiki wyciskania z rewersyjnie skręcaną matrycą (KOB0) ze względu na ekstremalnie trudne warunki pracy znacząco zależy od własności jej elementów składowych. Wymagane jest odpowiednie ukształtowanie struktury i własności powłok hybrydowych składających się z nanokrystalicznej warstwy azotkowej wytworzonej techniką PVD, warstwy niskotarciowej wytworzonej techniką CVD, jak również stref przejściowych między rdzeniem a powłoką oraz pomiędzy poszczególnymi warstwami wytworzonymi na powierzchniach roboczych matrycy (rys. 75-82). W celu opracowania kryteriów umożliwiających optymalizację własności badanych warstw konieczna jest dokładna analiza czynników technologicznych występujących podczas użytkowania matryc oraz poznanie mechanizmów zużycia w trakcie wyciskania.

Odpowiednie kształtowanie struktury i własności powłok przeciwzużyciowych wymaga zarówno optymalizacji ich warunków wytwarzania, jak również własności materiałowych [24]. Wysoka twardość, odpowiedni stań naprężeń oraz możliwie najniższy współczynnik tarcia decydują o rzeczywistym zwiększeniu jakości różnych systemów powłok [97, 109, 183]. Z kolei niski współczynnik przewodności cieplnej powłok wytwarzanych techniką fizycznego osadzania z fazy gazowej ogranicza wpływ temperatury na materiał narzędzia [17].

Zwiększanie trwałości matryc w wyniku efektywnego działania powłoki (systemu warstw) jest możliwe jedynie do momentu zachowania przez nią wymaganej spójności i odpowiedniej przyczepności do podłoża matrycy z udziałem dyfuzji, jak i adhezji [199]. Stąd bardzo duże znaczenia mają własności strefy przejściowej między rdzeniem a powłoką, jak również pomiędzy poszczególnymi warstwami. Większa przyczepność powłoki do materiału podłoża wpływa na większą odporność na zużycie trybologiczne.

Jak stwierdzono już w pracy [144], bardzo istotnym jest przyjęcie właściwego trybu postępowania w celu odpowiedniego projektowania i doboru sytemu warstw, co w konsekwencji powoduje zwiększanie trwałości matryc do plastycznego kształtowania metali nieżelaznych w warunkach pracy oraz poprawę jakości i własności wytrzymałościowych wyciskanych produktów, zgodnie z założeniami schematycznie przedstawionymi na rys. 14. Schemat trybu postępowania w celu zaprojektowania powłok na narzędziach do wyciskania z rewersyjnie skręcaną matrycą przedstawiono na rys. 108.



Rysunek 108. Schemat trybu postępowania w celu zaprojektowania twardych nanokrystalicznych powłok z niskotarciową warstwą zewnętrzną na matrycach do wyciskania

6. Podsumowanie i wnioski

Ustawicznym dążeniem projektantów materiałów narzędziowych jest wola opracowania i wytworzenia idealnego narzędzia, które wykazywałoby maksymalnie możliwą odporność na zużycie w warunkach pracy. Powszechność wykorzystywania takich produktów jak matryce do wyciskania sprawia, że koniecznym staje się nasilenie prac dotyczących nie tylko doboru właściwego materiału na narzędzia, lecz także technologii nanoszenia na nich nowoczesnych powłok zwiększających ich trwałość, jak również opracowanie i zweryfikowanie ich w warunkach przemysłowych.

Innowacyjny postęp w metodach intensywnego odkształcenia plastycznego metali (SPD), w szczególności w obszarze wyciskania, doprowadził do opracowania nowych postaci matryc pracujących w skrajnie niekorzystnych warunkach eksploatacyjnych. Jego specyfika stwarza zupełnie inne ograniczenia możliwości kształtowania produktu w jednej operacji niż ma to miejsce w przypadku pozostałych procesów obróbki plastycznej. Podczas wyciskania, większość metali nieżelaznych i ich stopów ma nieograniczoną zdolność do odkształceń plastycznych, wynikającą z możliwości trójosiowego ściskania z dużymi wartościami naprężeń. Wszelkie ograniczenia wynikają głównie ze względu na wytrzymałość i trwałość matryc [68, 184-186].

Właściwa interpretacja wzajemnych zależności pomiędzy własnościami i strukturą warstwy wierzchniej i podłoża oraz czynnikami zewnętrznymi pozwala w szerszej perspektywie dokonać analizy i precyzyjnej identyfikacji mechanizmów niszczenia, jakie występują w głównej mierze na powierzchni narzędzi. Kluczowym zagadnieniem wydaje się być także zapewnienie jednoczesnego rozwoju zarówno technologii wytwarzania i obróbki materiałów narzędziowych, a w szczególności technologii kształtowania i zabezpieczania ich powierzchni, co w konsekwencji pozwoli na zachowanie równowagi pomiędzy materiałem podłoża i powłoką ochronną.

Wyniki badań własnych oraz studiów literaturowych wskazują, że rozwiązania występujących problemów związanych z trwałością matryc do plastycznego kształtowania metali nieżelaznych pracujących w ekstremalnie trudnych warunkach eksploatacyjnych upatruje się głównie w kształtowaniu własności fizykochemicznych powierzchni narzędzi. Zastosowanie technologii obróbki powierzchniowej materiałów narzędziowych metodami fizycznego osadzania z fazy gazowej PVD, a w wyselekcjonowanych przypadkach i chemicznego CVD, dla uzyskania warstw o dużej odporności na zużycie, również w wysokiej temperaturze

pozwała na poprawę własności tych materiałów w warunkach wyciskania, m.in. w wyniku zmniejszenia współczynnika tarcia, poprawy warunków kontaktu trybologicznego w obszarze styku narzędzie-materiał obrabiany, a także zabezpieczenia przed zużyciem adhezyjnym.

Na podstawie analizy stosowania matryc w procesie wyciskania z rewersyjnie skręcaną matrycą, który jako jedyny pozwala na kształtowanie trudnoodkształcalnych materiałów metalicznych z bardzo dużymi stopniami przerobu przy niskiej temperaturze i ze znacznymi prędkościami oraz uwarunkowań trybologicznych układu matryca-wyciskany materiał zaistniała konieczność opracowania własnego programu badawczego. Umożliwia on zastosowanie skutecznej metodologii kształtowania i kontrolowania własności użytkowych narzędzi z naniesionymi na ich powierzchnię warstwami ochronnymi (rys. 14, 108). Algorytm postępowania zawiera podstawowe etapy obejmujące niezbędne do wykonania technologii oraz badania struktury i własności matrycy.

W świetle dotychczas przeprowadzonych badań za uzasadnioną należy uznać tezę, że o trwałości matrycy do plastycznego kształtowania metali w procesie wyciskania modyfikowanych poprzez wytwarzanie powłok ochronnych o złożonej strukturze wielowarstwowej decyduje prawidłowe ukształtowanie struktury, własności mechanicznych i trybologicznych oraz synergia poszczególnych warstw.

We wstępnym etapie opracowano technikę kształtowania przyjętej do badań postaci matrycy, co wymagało przeprowadzenia analizy i wstępnych eksperymentów weryfikujących jej cechy materiałowe i użytkowe. Do ustalenia kształtu i cech użytkowych matrycy wykorzystano wieloletnie doświadczenie Katedry Struktury i Mechaniki Ciała Stałego Akademii Górniczo-Hutniczej w Krakowie.

Zwiększenie trwałości eksploatacyjnej i użytkowej wykonanych matryc ze stali narzędziowej do pracy na gorąco X40CrMoV5-1 możliwe jest w wyniku modyfikacji ich warstwy wierzchniej techniką osadzania z fazy gazowej, co udowodniono w ramach obszernych badań własnych. W celu uzyskania odpowiednich własności dobór warunków wytwarzania warstw ustalono na podstawie wstępnych badań mikrotwardości oraz odporności trybologicznej.

Dla przyjętej postaci matrycy z wytworzonymi warstwami ochronnymi wykonano analizę numeryczną układu matryca-wyciskany materiał. Modelowanie tego układu ze względu na współzależność siły wyciskania, momentu skręcającego, prędkości wyciskania, jak również dwóch dodatkowych parametrów, tj. kąta i częstotliwości skręcania matrycy jest zagadnieniem złożonym. Obliczenia pozwoliły na wyznaczenie rozkładu naprężeń zredukowanych, zarówno

w warstwach, jak i matrycy oraz rozkładu przemieszczeń poszczególnych elementów, co przedstawiono w p. 5.1 (rys. 26-30).

Najistotniejszym dla tak postawionej tezy było porównanie trwałości matryc pokrytych opracowanymi powłokami w warunkach eksploatacyjnych. Badania kinetyki wyciskania metodą KOBO, jak i wpływu warunków procesu na trwałość matryc i własności mechaniczne uzyskiwanych produktów stały się przesłankami do wyboru parametrów eksperymentów przeprowadzanych na potrzeby niniejszego opracowania. Zrezygnowano z kosztownych i czasochłonnych badań polegających na wyciskaniu materiałów przy standardowo stosowanych warunkach procesu. Wykonano natomiast badania w ekstremalnie trudnych warunkach, niespotykanych (ale mogących zaistnieć) zarówno w praktyce przemysłowej jak i w badaniach laboratoryjnych, ze względu na stosowanie wysokich prędkości wyciskania, jak również dużych stopni przerobu. Do wyciskania, na podstawie wyników badań wstępnych wyselekcjonowano odpowiednie powłoki oraz użyto stop EN AW-7075 należący do grupy materiałów trudnoodkształcalnych. Z przeprowadzonych eksperymentów wynika, że w przypadku matryc z wytworzonymi na ich powierzchni warstwami CrAlSiN+DLC oraz AlTiCrN+DLC stwierdzono 3-krotny wzrost trwałości eksploatacyjnej w porównaniu do matryc stosowanych standardowo podczas wyciskania, czyli ulepszanych cieplnie i azotowanych (tabl. 10, 11). Jakość powierzchni wyciskanego stopu jest bardzo dobra (rys. 47). Przeprowadzone obserwacje wykazały, że głównymi formami zniszczenia analizowanych matryc jest zużycie ściernie oraz ścierno-adhezyjne.

Dotychczas prowadzone prace [54, 56, 145] wskazują na zależności pomiędzy własnościami mechanicznymi materiałów wyciskanych a warunkami procesu. Wynika z nich, że własności mechaniczne silnie zależą od sposobu i warunków wyciskania. Produkty wyciskane w sposób konwencjonalny cechują się stabilnością własności mechanicznych na ich długości. W procesie wyciskania metodą KOBO istnieją dwa dodatkowe parametry tj. kąt i częstotliwość skręcania matrycy. Zmieniając częstotliwość rewersyjnego skręcania matrycy można bezpośrednio ingerować w przebieg procesu. Eksperymenty związane z bezpośrednim pomiarem temperatury w trakcie wyciskania zarówno w sposób konwencjonalny jak i metodą KOBO dowiodły, że siła wyciskania jest czynnikiem warunkującym poziom własności wytrzymałościowych i plastycznych materiału, a także ich stabilność na długości badanego produktu [49, 54, 145, 187-189]. Przeprowadzone eksperymenty potwierdziły słuszność prowadzenia wyciskania metodą KOBO ze stałą siłą. Najwyższymi własnościami wytrzymałościowymi cechują się druty

wyciskane przy użyciu matryc z powłokami AlTiCrN+DLC oraz CrASiN+DLC. Stosowanie opracowanych powłok umożliwia uzyskiwanie stabilnych i jednorodnych własności na całej długości badanych produktów. Wymaga to jednak odpowiedniego doboru warunków wyciskania.

W niniejszej pracy zastosowano sztuczne sieci neuronowe do modelowania zależności między warunkami wyciskania metodą KOBO, a własnościami gotowego produktu: umowną granicą plastyczności $R_{0,2}$, wytrzymałością na rozciąganie R_m i wydłużeniem A (tablica 12, rys. 50-60). Wykorzystano wyniki prac własnych, a także dane zawarte w pracy [190]. Zbliżone wartości wskaźników oceny jakości obliczone odpowiednio dla zbiorów: uczącego i walidacyjnego potwierdzają zdolność uogólnienia wiedzy pozyskanej podczas procesu uczenia. Opracowany model może być stosowany do obliczania własności produktów z aluminium i jego stopów wytworzonych podczas wyciskania metodą KOBO.

W celu pełnej charakterystyki użytkowej i eksploatacyjnej analizowanych powłok wykonano test odporności na zużycie ściernie powłok metodą kula-tarcza (rys. 101-104, tabl. 22-23). W wyniku przeprowadzonych badań stwierdzono, że najmniejszą wartość współczynnika tarcia wykazują powłoki z warstwą niskotarciową DLC, co koresponduje z danymi uzyskanymi z prób wyciskania, gdzie największą trwałość eksploatacyjną stwierdzono również w odniesieniu do powłok z warstwą DLC.

O przydatności proponowanych powłok modyfikujących powierzchnie robocze matryc w znacznym stopniu decyduje ich skład chemiczny oraz struktura. Dlatego w kolejnym etapie pracy wykonano badania składu chemicznego i struktury poszczególnych warstw. Mała grubość wytworzonych warstw PVD oraz niskotarciowych wymagała zastosowania metod badawczych charakteryzujących się dużą dokładnością pomiarową.

Analiza składu chemicznego wykonana metodą spektroskopii fotoelektronów wzbudzonych promieniowaniem rentgenowskim wykazała w przypadku warstw wytworzonych techniką PVD równowagowe stężenie azotu i pierwiastków metalicznych tworzących warstwy. W przypadku warstwy DLC zmienne stężenie krzemu na przekroju poprzecznym warstwy (rys. 76-78, tablica 13) stwarza dodatkowe możliwości zwiększenia własności mechanicznych i użytkowych. Strefa zewnętrzna – warstwa amorficznego uwodornionego węgla a-C:H, charakteryzująca się brakiem krzemu, wykazuje niski współczynnik tarcia. Zwiększenie stężenia Si w strefie wewnętrznej, powoduje uzyskanie warstwy a-C:H:Si, o niskiej wartości naprężeń wewnętrznych, zwiększonej odporności na działanie wysokiej temperatury oraz lepszej adhezji, co jest szczególnie istotne ze względu na bezpośrednie przyleganie do twardej warstwy

azotkowej. Badania z użyciem transmisyjnej mikroskopii elektronowej wykazały amorficzny charakter warstw niskotarciowych DLC oraz MoS₂. W przypadku warstw wytworzonych techniką PVD wielkość i kształt ziarn określono w oparciu o strukturę otrzymaną przy wykorzystaniu techniki pola ciemnego oraz na podstawie uzyskanych dyfrakcji elektronowych, które świadczyły o nanokrystalicznej strukturze analizowanych warstw i wielkości ziarn mieszczących się w przedziale od 5 do 10 nm. W przypadku warstwy CrAlSiN zaobserwowano małe krystaliczne ziarna o wielkości kilku nanometrów osadzonych w amorficznej osnowie Si₃N₄, co może świadczyć o strukturze nanokompozytowej tej warstwy [191-194]. Analiza stanu chemicznego pierwiastków dokonana na podstawie badań techniką spektroskopii AES i XPS świadczy o wysokiej jakości chemicznej wytworzonych warstw.

Zastosowanie mikroskopii sił atomowych pozwoliło ustalić chropowatość powierzchni powłok oraz określić współczynnik rozwinięcia powierzchni.

Analiza składu fazowego warstwy DLC metodą spektroskopii ramanowskiej ujawniła obecność wiązań charakterystycznych dla diamentu (typu sp³) oraz grafitu (sp²), co nie odbiega od danych przytaczanych w literaturze [195-197].

Ostatnim etapem prac laboratoryjnych była ocena przyczepności opracowanych powłok do materiału podłoża. Istotą wysokiej przyczepności wytworzonych powłok do powierzchni matryc oraz między poszczególnymi warstwami w powłokach, jak również możliwości ich synergicznego współdziałania jest istnienie stref przejściowych w przypadku każdej z powłok, które zostały dokładnie scharakteryzowane w p. 5.3. z wykorzystaniem mikroskopii elektronowej transmisyjnej i skaningowej (rys. 75-83), jak również w p. 5.4. z wykorzystaniem spektroskopii fotoelektronów rentgenowskich (XPS) i elektronów Augera (AES) – rys. 85-86, oraz w p. 5.5. z zastosowaniem spektroskopu wyładowania jarzeniowego (GDOS) – rys. 90-91. Wykonane badania wskazują na istnienie obszarów przejściowych o zmiennym stężeniu pierwiastków występujących pomiędzy poszczególnymi warstwami tworzącymi strefy przejściowe, wpływających na zwiększenie przyczepności nanoszonych powłok do podłoża. Należy sądzić, że obszary te tworzą się przy udziale dyfuzji [198-200]. Ich powstanie można także wiązać z działaniem jonów o dużej energii powodujących przemieszczanie się pierwiastków w strefie połączenia, zwiększenie desorpcji powierzchni oraz powstawanie defektów w podłożu lub poszczególnych warstwach, co odnotowano także w pracach [201, 202]. Z istnieniem stref przejściowych należy wiązać dobrą przyczepność do podłoża naniesionych powłok. Świadczyć o tym mogą wysokie wartości obciążenia krytycznego L_{C2}

(rys. 97-98, tabl. 21) analizowanych powłok. Mechanizm uszkodzenia warstw ujawniony w wyniku przeprowadzenia testu przyczepności związany jest z pęknięciami w kształcie łuku wywołanymi rozciąganiem oraz złuszczeniem występującym na dnie tworzącej się rysy.

Pomiary naprężeń wewnętrznych analizowanych powłok wykonano metodą rentgenowską $\sin^2\psi$ oraz multirefleksyjną metodą $g\text{-}\sin^2\psi$. We wszystkich badanych powłokach występują ujemne (ściskające) naprężenia wewnętrzne (tabl. 20), mające istotny wpływ na wzrost własności trybologicznych oraz wytrzymałościowych, w tym przyczepności powłok do podłoża, co jest zgodne z wcześniejszymi doniesieniami literaturowymi [172, 183, 203].

Analizę tekstury badanych powłok wykonano metodą figur biegunowych. W prezentowanej pracy wykonano pełną analizę rozkładu orientacji dla warstw wytworzonych techniką PVD, przeprowadzając jakościową i ilościową analizę tekstury. Badania rentgenowskie wykazały uprzywilejowaną orientację ich wzrostu $\langle 311 \rangle$ zróżnicowaną pod względem udziałów objętościowych zidentyfikowanych składowych tekstury.

Przeprowadzone liczne interdyscyplinarne badania i analizy z zakresu materiałoznawstwa, technologii wytwarzania oraz technik komputerowych potwierdziły słuszność przyjętej w rozprawie tezy. Uzyskane wyniki dały podstawę do ukształtowania struktury i własności trybologicznych matryc kontrolowanymi warunkami procesu technologicznego. Stwierdzić można, że uzyskano wymaganą finalną jakość i trwałość narzędzi do plastycznego kształtowania metali w procesie wyciskania, którą sprawdzono w warunkach eksploatacyjnych.

Oryginalnym osiągnięciem było opracowanie wytwarzanej w jednym procesie dwuwarstwowej powłoki, składającej się z wewnętrznej twardej warstwy PVD zapewniającej odpowiednią twardość, wytrzymałość, małą przewodność cieplną i ograniczającą wpływ czynników zewnętrznych na proces niszczenia matrycy do wyciskania metali nieżelaznych oraz zewnętrznej warstwy niskotarciowej zapewniającej dobre własności trybologiczne, co w połączeniu z odpowiednim ukształtowaniem strefy przejściowej pomiędzy materiałem podłoża a powłoką, jak również pomiędzy poszczególnymi warstwami w powłoce, zapewniającej odpowiednio wysoką przyczepność, umożliwiło zwiększenie trwałości eksploatacyjnej matrycy, co zostało wykazane w pracy.

Zarówno interpretacja fizykalna zjawisk towarzyszących tworzeniu i eksploatacji warstw wierzchnich, wykonane badania struktury i własności oraz charakteru połączenia występującego pomiędzy opracowanymi warstwami a rdzeniem pokrytego narzędzia, jak również otrzymane

rezultaty z przeprowadzonych prób wyciskania stanowią znaczący wkład do wiedzy o materiałach narzędziowych z ukonstytuowanymi na ich powierzchni warstwami o dużej odporności na zużycie oraz procesach plastycznego kształtowania metali nieżelaznych.

Na podstawie otrzymanych wyników badań eksperymentalnych oraz wykonanych analiz sformułowano następujące wnioski:

1. Dowiedziona została teza pracy, gdyż wykazano, że wymagane cechy użytkowe matryc do plastycznego kształtowania metali w procesie wyciskania są efektem prawidłowego ukształtowania struktury, własności mechanicznych i trybologicznych powłok typu twarda warstwa nanokrystaliczna – cienka warstwa niskotarciowa w wyniku synergicznego ich współdziałania w procesie eksploatacji.
2. Wytworzenie na powierzchni narzędzi do plastycznego kształtowania metali nieżelaznych w procesie wyciskania warstw spełniających ściśle określone funkcje przy jednoczesnym prawidłowym ukształtowaniu strefy połączenia między podłożem a powłoką, jak również pomiędzy poszczególnymi warstwami w powłokach oraz korzystny rozkład naprężeń zapewniają zwiększenie przyczepności powłok do materiału podłoża oraz wzrost trwałości matryc w trakcie eksploatacji.
3. Potwierdzono skuteczność narzędzi komputerowych w obszarze inżynierii materiałowej. Analiza numeryczna układu powłoka – materiał podłoża z wykorzystaniem metody elementów skończonych w warunkach symulujących proces wyciskania umożliwiła dobór cech geometrycznych oraz własności materiału przeznaczonego na matryce, którego poprawność została zweryfikowana w testach eksploatacyjnych. Opracowane wykresy wpływu warunków wyciskania na wartość siły wyciskania i momentu skręcającego, wpływu warunków procesu na własności produktu, a także wpływu temperatury, częstotliwości rewersyjnego skręcania matrycy i prędkości stempla na własności produktu z wykorzystaniem sieci neuronowych pozwoliły na opracowanie modelu zależności pomiędzy własnościami aluminium i jego stopów wytworzonych podczas wyciskania metodą KOB0, a warunkami wyciskania. Wyniki otrzymane w odpowiedzi sieci, umożliwiły pełną integrację wiedzy materiałoznawczej i narzędzi informatycznych, wykazując zgodność modelu po symulacji z wynikami wykonanych eksperymentów, co również potwierdza słuszność przedstawionych analiz komputerowych eliminujących konieczność wykonywania kosztownych i czasochłonnych badań doświadczalnych.

4. Badania eksploatacyjne matryc do plastycznego kształtowania metali nieżelaznych z naniesionymi na ich powierzchnię powłokami w warunkach pracy wskazują nie tylko na wzrost trwałości pokrytych nimi elementów, ale również na wzrost własności wytrzymałościowych wyciskanych produktów z metali nieżelaznych w zależności od zastosowanego typu powłoki.

Literatura

1. L.A. Dobrzański, Materiały inżynierskie i projektowanie materiałowe. Podstawy nauki o materiałach i metaloznawstwo, Wydanie II zmienione i uzupełnione, Wydawnictwa Naukowo-Techniczne, Warszawa, 2006.
2. L.A. Dobrzański, Podstawy kształtowania struktury i własności materiałów metalowych, Wydawnictwo Politechniki Śląskiej, Gliwice, 2007.
3. H. Dybiec, Submikrostrukturalne stopy aluminium, Uczelniane Wydawnictwa Naukowo-Dydaktyczne AGH, Kraków, 2008.
4. S. Veprek, M.J.G. Veprek-Heijman, Industrial applications of superhard nanocomposite coatings, *Surface & Coatings Technology* 202 (2008) 5063-5073.
5. M. Betiuk, Rozwój technologii PA PVD-Arc – powłoki nanowarstwowe na narzędziach, *Inżynieria Powierzchni* 3 (2008) 16-22.
6. C. Donnet, A. Erdemir, Historical developments and new trends in tribological and solid lubricant coatings, *Surface & Coatings Technology* 180-181 (2004) 76-84.
7. W. Bochniak, Teoretyczne i praktyczne aspekty plastycznego kształtowania metali, Wydawnictwa AGH, Kraków, 2009.
8. S. Tomovic-Petrovic, O. Jensrud, Extrusion of silicon-rich AlMgSi alloys, *Journal of Materials Processing Technology* 212 (2012) 1437-1442.
9. H.I. Demirci, H. Evlen, Effect of extrusion ratio on the wear behaviour of Al-Si and Al-Mg alloys, *Journal of Alloys and Compounds* 510 (2012) 26-32.
10. X. Ma, M.B. de Rooij, D.J. Schipper, Friction conditions in the bearing area of an aluminium extrusion process, *Wear* 278-279 (2012) 1-8.
11. F. Krumphals, T. Wlanis, R. Sievert, V. Wieser, C. Sommitsch, Damage analysis of extrusion tools made from the austenitic hot work tool steel Bohler W750, *Computational Materials Science* 50 (2011) 1250-1255.
12. T. Bjork, R. Westergard, S. Hogmark, Wear of surface dies for aluminum extrusion – a case study, *Wear* 249 (2001) 316-323.
13. L.A. Dobrzański, K. Lukaszewicz, Mechanical properties of monolayer coatings deposited by PVD techniques, *Archives of Materials Science and Engineering* 28/9 (2007) 549-556.
14. K. Lukaszewicz, L.A. Dobrzański, A. Zarychta, L. Cunha, Mechanical properties of multilayer coatings deposited by PVD techniques onto the brass substrate, *Journal of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering* 15 (2006) 47-52.
15. K. Lukaszewicz, L.A. Dobrzański, Structure and mechanical properties of gradient coatings deposited by PVD technology onto the X40CrMoV5-1 steel substrate, *Journal of Materials Science* 43 (2008) 3400-3407.
16. K. Lukaszewicz, L.A. Dobrzański, W. Kwaśny, K. Labisz, M. Pancielejko, Microstructure and mechanical properties of nanocomposite coatings deposited by cathodic arc evaporation, *Journal of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering* 42 (2010) 156-163.
17. A.A. Voevodin, J.S. Zabinski, Nanocomposite and nanostructured tribological materials for space applications, *Composites Science and Technology* 65 (2005) 741-748.
18. D. Yu, C. Wang, X. Cheng, F. Zhang, Microstructure and properties of TiAlSiN coatings prepared by hybrid PVD technology, *Thin Solid Films* 517 (2009) 4950-4955.
19. A.A. Voevodin, J.G. Jones, T.C. Back, J.S. Zabinski, V.E. Strel' nitzki, I.I. Aksenov, Comparative study of wear-resistant DLC and fullerene-like CN_x coatings produced by pulsed laser and filtered cathodic arc depositions, *Surface & Coatings Technology* 197 (2005) 116-125.
20. L.A. Dobrzański, K. Lukaszewicz, Comparison of structure and properties of the electroplating, hybrid (electroplating + PVD) and PVD coatings deposited onto the brass substrate, *Materials Science Forum* 591-593 (2008) 860-864.
21. M. Sokovic, J. Kopac, L.A. Dobrzański, J. Mikula, K. Gołombek, D. Pakula, Cutting characteristics of PVD and CVD-coated ceramic tool inserts, *Tribology in Industry* 28 (2006) 3-8.

22. K. Lukaszkwicz, A. Kriz, J. Sondor, Structure and adhesion of thin coatings deposited by PVD technology on the X6CrNiMoTi17-12-2 and X40CrMoV5-1 steel substrates, *Archives of Materials Science and Engineering* 51/1 (2011) 40-47.
23. A. Dobrzańska-Danikiewicz, K. Lukaszkwicz, Strategiczne kierunki rozwojowe technologii nakładania powłok PVD na stop miedzi z cynkiem, *Inżynieria Materiałowa* 4 (2011) 381-384.
24. L.A. Dobrzański, W. Kwaśny, R. Shishkov, J. Madejski, Effect of the deposition parameters on the properties of the two-layer surface coatings obtained using magnetron sputtering, *Journal of Materials Processing Technology* 113 (2001) 495-501.
25. L.A. Dobrzański, M. Staszuk, K. Gołombek, A. Śliwa, M. Pancielejko, Structure and properties PVD and CVD coatings deposited onto edges of sintered cutting tools, *Archives of Metallurgy and Materials* 55 (2010) 187-193.
26. L.A. Dobrzański, M. Polok-Rubinić, M. Adamiak, PVD coatings deposited onto plasma nitrided X37CrMoV5-1 type steel, *International Journal of Materials and Product Technology* 33 (2008) 226-239.
27. L.A. Dobrzański, M. Polok, M. Adamiak, M.G. Faga, Improvement wear resistance of hot-work tool steel by plasma nitriding and PVD coatings, *Proceedings of the 1st International Conference "Heat Treatment and Surface Engineering of Tools and Dies" IFHTSE2005, Pula, Croatia, 2005*, 185-191.
28. L.A. Dobrzański, M. Polok, M. Adamiak, Struktura i własności powłok PVD na azotowanej stali narzędziowej X37CrMoV5-1 do pracy na gorąco, *Materiały 3 Konferencji Naukowej „Materials, Mechanical and Manufacturing Engineering” M³E`2005, Gliwice-Wiśła, 2005*, 159-166.
29. M. Bonek, L.A. Dobrzański, E. Hajduczek, A. Klimpel, Structure and properties of laser alloyed surface layers on the hot-work tool steel, *Journal of Materials Processing Technology* 175 (2006) 45-54.
30. L.A. Dobrzański, K. Labisz, M. Piec, J. Lełątko, A. Klimpel, Structure and properties of the 32CrMoV12-28 steel alloyed with WC powder using HPDL laser, *Materials Science Forum* 530-531 (2006) 334-339.
31. L.A. Dobrzański, A. Polok, E. Jonda, Structure and properties of surface layers obtained by alloying of the hot work tool steels, *Journal of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering* 17 (2006) 329-332.
32. L.A. Dobrzański, J. Domagała-Dubiel, K. Labisz, E. Hajduczek, A. Klimpel, Effect of laser treatment on microstructure and properties of cast magnesium alloys, *Journal of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering* 37/1 (2009) 57-64.
33. L.A. Dobrzański, G. Matula, A. Varez, B. Levenfeld, J.M. Torralba, Fabrication methods and heat treatment conditions effect on tribological properties of high speed steel, *Journal of Materials Processing Technology* 157-158 (2004) 44-51.
34. A. Kloc, L.A. Dobrzański, G. Matula, J.M. Torralba, Effect of manufacturing methods on structure and properties of gradient tool materials with non-alloy steel matrix reinforced with the HS6-5-2 type high-speed steel, *Materials Science Forum* 539-543 (2007) 2749-2754.
35. J. Adamczyk, E. Hajduczek, Wpływ powierzchniowych warstw dyfuzyjnych na zmęczenie cieplne stali narzędziowych do pracy na gorąco WCLV, *Metaloznawstwo i Obróbka Ciepłna* 66 (1983) 9-14.
36. L.A. Dobrzański, J. Mazurkiewicz, E. Hajduczek, J. Madejski, Comparison on thermal fatigue resistance and structure of the 47CrMoWVTiCeZr16-26-8 hot-work tool steel with X40CrMoV5-1 type one, *Journal of Materials Processing Technology* 113 (2001) 527-538.
37. L.A. Dobrzański, Structure and properties of high-speed steels with wear resistant casus or coatings, *Journal of Materials Processing Technology* 109 (2001) 44-51.
38. L.A. Dobrzański, W. Kasprzak, A. Zarychta, M. Ligarsli, J. Mazurkiewicz, Structure and properties of W-Mo-V-Co 11-0-2-5 type and W-Mo-V 11-0-2 type high-speed steels, *Journal of Materials Processing Technology* 64 (1997) 93-99.
39. W. Libura, *Plynięcie metali w procesie wyciskania*, Uczelniane Wydawnictwa Naukowo-Dydaktyczne, Kraków, 2008.
40. P.K. Saha, *Aluminium extrusion technology*, ASM International, Materials Park, Ohio, 2000.

41. M. Bauser, G. Sauer, K. Siegert (eds.), *Extrusion*, ASM International, Materials Park, Ohio, 2006.
42. J. Richert, *Innowacyjne metody przeróbki plastycznej metali*, Wydawnictwa AGH, Kraków, 2010.
43. Z. Rdzawski, *Miedź stopowa*, Wydawnictwo Politechniki Śląskiej, Gliwice, 2009.
44. W. Bochniak, A. Korbel, R. Szyndler, R. Hanasz, F. Stalony-Dobrzański, L. Błaż, P. Starski, New forming method of bevel gears from structural steel, *Journal of Materials Processing Technology* 173 (2006) 75-83.
45. W. Bochniak, A. Korbel, KOBO type forming: forging of metals under complex conditions of the process, *Journal of Materials Processing Technology* 134 (2003) 120-134.
46. A. Korbel, W. Bochniak, Refinement and control of the metal structure elements by plastic deformation, *Scripta Materialia* 51 (2004) 755-759.
47. W. Bochniak, K. Pantoł, Structure of copper subjected to changes of the loading scheme during rolling, *Journal of Materials Processing Technology* 208 (2008) 366-371.
48. A. Korbel, W. Bochniak, Sposób ciągnięcia materiałów zwłaszcza metalicznych – Patent RP Nr 179347 (pat. udzielono 31.08.2000).
49. A. Walocha, A. Korbel, W. Bochniak, P. Ostachowski, Efekt cieplny w procesie wyciskania aluminium metodą KOBO, *Rudy i Metale Nieżelazne* 11 (2009) 773-777.
50. W. Bochniak, P. Ostachowski, A. Korbel, K. Piela, Superplastic flow of metals extruded by Kobo method, *Materials Science Forum* 667-669 (2011) 1039-1044.
51. L. Błaż, M. Sugamata, J. Kanek, J. Sobota, G. Wloch, W. Bochniak, A. Kula, Structure and properties of 6061 + 26 mass% Si aluminum alloy produced via coupled rapid solidification and KOBO-extrusion of powder, *Journal of Materials Processing Technology* 209 (2009) 4329-4336.
52. W. Bochniak, A. Korbel, L. Błaż, A. Brzostowicz, Wytwarzanie drobnodziarnistych wyrobów ze stopu aluminium 7075 w procesie wyciskania metodą KOBO, *Przegląd Mechaniczny* 10 (2009) 33-37.
53. K. Piela, W. Bochniak, A. Korbel, P. Stachowski, L. Błaż, Wpływ sposobu odkształcenia na strukturę, własności mechaniczne i stabilność cieplną cynku, *Rudy i Metale Nieżelazne* 6 (2009) 356-361.
54. P. Ostachowski, A. Korbel, W. Bochniak, M. Łagoda, Własności mechaniczne drutów aluminiowych otrzymanych metodą KOBO, *Rudy i Metale Nieżelazne* 11 (2009) 707-711.
55. A. Brzostowicz, A. Korbel, W. Bochniak, L. Błaż, W. Suder, Zjawisko Ludersa w aluminium wyciśniętym metodą KOBO, *Rudy i Metale Nieżelazne* 11 (2009) 663-665.
56. A. Korbel, W. Bochniak, P. Stachowski, L. Błaż, Visco-plastic flow of metal in dynamic conditions of complex strain scheme, *Metallurgical and Materials Transactions A* 42 (2011) 2881-2897.
57. A. Korbel, R. Szyndler, Innowacyjne rozwiązania w obszarze obróbki plastycznej, *Obróbka Plastyczna Metali* 3 (2010) 203-216.
58. L.A. Dobrzański, A.D. Dobrzańska-Danikiewicz, *Obróbka powierzchni materiałów inżynierskich*, Open Access Library, Volume 5 (2011) 1-480.
59. M. Pellizzari, High temperature wear and friction behaviour of nitrided, PVD-duplex and CVD coated tool steel against 6082 Al alloy, *Wear* 271 (2011) 2089-2099.
60. M. Blicharski, *Inżynieria powierzchni*, Wydawnictwa Naukowo-Techniczne, Warszawa, 2009.
61. P. Kula, *Inżynieria warstwy wierzchniej*, Wydawnictwo Politechniki Łódzkiej, Łódź, 2000.
62. M. Gierzyńska-Dolna, *Tarcie, zużycie i smarowanie w obróbce plastycznej metali*, Wydawnictwa Naukowo-Techniczne, Warszawa, 1983.
63. R. Skoblik, L. Wilczewski, *Odlewnictwo i obróbka plastyczna: laboratorium*, Wydawnictwo Politechniki Gdańskiej, Gdańsk, 1997.
64. P.H. Mayrhofer, C. Mittere, L. Hulman, H. Clemens, Microstructural design of hard coatings, *Progress in Materials Science* 51 (2006) 1032-1114.
65. W. Dobrucki, *Zarys obróbki plastycznej metali*, Wydawnictwo Śląsk, Katowice, 1975.
66. M. Morawiecki, L. Sadok, E. Wosiek, *Przeróbka plastyczna. Podstawy teoretyczne*, Wydawnictwo Śląsk, Katowice, 1986.
67. S. Muenstermann, R. Telle, Wear and corrosion resistance of alumina dies for isothermal semi-solid processing of steel, *Wear* 267 (2009) 1566-1573.
68. I. Nowotyska, S. Kut, Numeryczna analiza wpływu kąta matrycy na deformację narzędzi podczas wyciskania, *Rudy i Metale Nieżelazne* 6 (2010) 337-340.

69. L.A. Dobrzański, E. Hajduczek, J. Marciniak, R. Nowosielski, Obróbka cieplna materiałów narzędziowych, Wydawnictwo Politechniki Śląskiej, Gliwice, 1990.
70. E. Żmihorski, Stale narzędziowe i obróbka cieplna narzędzi, Wydawnictwa Naukowo-Techniczne, Warszawa, 1976.
71. L.A. Dobrzański, J. Mazurkiewicz, E. Hajduczek, Effect of thermal treatment on structure of newly developed 47CrMoWVTiCeZr16-26-8 hot work tool steel, *Journal of Processing Technology* 157-158 (2004) 472-484.
72. S. Syahrullail, B.M. Zubil, C.S.N. Azwadi, M.J.M. Ridzuan, Experimental evaluation of palm oil as lubricant in cold forward extrusion process, *International Journal of Mechanical Sciences* 53 (2011) 549-555.
73. S.S. Akhtar, A.F.M. Arif, B.S. Yilbas, Nitriding of aluminum extrusion die: Effect of die geometry, *Journal of Materials Engineering and Performance* 19 (2010) 401-412.
74. M. Tercejl, A. Smolej, P. Fajfar, R. Turk, Laboratory assessment of wear on nitrided surfaces of dies for hot extrusion of aluminium, *Tribology International* 40 (2007) 374-384.
75. T. Bjork, M. Berger, R. Westergard, S. Hogmark, J. Bergstrom, New physical vapour deposition coatings applied to extrusion dies, *Surface & Coatings Technology* 146-147 (2001) 33-41.
76. M.B. Karamis, H. Sert, The role of the PVD TiN coating in wear behaviour of aluminium extrusion die, *Wear* 217 (1998) 46-55.
77. K. Bobin, N. Bagcivan, P. Immich, C. Warnke, F. Klocke, C. Zeppenfeld, P. Mattfeld, Advancement of a nanolaminated TiHfN/CrN PVD tool coating by a nano-structured CrN top layer in interaction with biodegradable lubricant for green metal forming, *Surface & Coatings Technology* 203 (2009) 3184-3188.
78. J. Smolik, Rola warstwy hybrydowej typu warstwa azotowana/powłoka CrN w procesie zwiększania trwałości matryc kuźniczych, *Inżynieria Materiałowa* 29 (2008) 891-894.
79. M. Polok-Rubiniec, L.A. Dobrzański, M. Adamiak, Comparison of the PVD coatings deposited onto plasma nitrided steel, *Journal of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering* 42 (2010) 172-179.
80. J. Smolik, A. Mazurkiewicz, Rozwój hybrydowych technologii powierzchniowych w oparciu o praktyczne zastosowania przemysłowe, *Problemy Eksploatacji* 3 (2010) 105-114.
81. R.R. Chromik, C.C. Baker, A.A. Voevodin, K.J. Wahl, In situ tribometry of solid lubricant nanocomposite coatings, *Wear* 262 (2007) 1239-1252.
82. R. Rodriguez-Baracaldo, J.A. Benito, E.S. Puchi-Cabrera, M.H. Staia, High temperature wear resistance of (TiAl)N PVD coating on untreated and gas nitrided AISI H13 steel with different heat treatments, *Wear* 262 (2007) 380-389.
83. T. Bjork, J. Bergstrom, S. Hogmark, Tribological simulation of aluminium hot extrusion, *Wear* 224 (1999) 216-225.
84. T. Bjork, R. Westergard, S. Hogmark, J. Bergstrom, P. Hedenqvist, Physical vapour deposition duplex coatings for aluminium extrusion dies, *Wear* 225-229 (1999) 1123-1130.
85. L.A. Dobrzański, K. Lukaszkoewicz, A. Křiž, Properties of the multi-layer Ti/CrN and Ti/TiAlN coatings deposited with the PVD technique onto the brass substrate, *Journal of Materials Processing Technology* 143-144 (2003) 832-837.
86. B. Tlili, C. Nouveau, M.J. Waloch, M. Nasi, T. Ghrib, Effect of layer thickness on thermal properties of multilayer thin films produced by PVD, *Vacuum* 86 (2012) 1048-1056.
87. A. Gilewicz, B. Warcholiński, P. Myśliński, W. Szymański, Anti-wear multilayer coatings based on chromium nitride for wood machining tools, *Wear* 270 (2010) 32-38.
88. K. Lukaszkoewicz, L.A. Dobrzański, M. Staszuk, M. Pancielejko, Comparison of the PVD gradient coatings deposited onto X40CrMoV5-1 and HS6-5-2 tool steel substrate, *Journal of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering* 27/1 (2008) 79-82.
89. M. Antonom, I. Hussainova, F. Sergejev, P. Kulu, A. Gregor, Assessment of gradient and nano-gradient PVD coatings behaviour under erosive, abrasive and impact wear conditions, *Wear* 267 (2009) 898-906.
90. A.A. Voevodin, J.S. Zabinski, Supertough wear-resistant coatings with 'chameleon' surface adaptation, *Thin Solid Films* 370 (2000) 223-231.

91. M. Wysięcki, *Nowoczesne materiały narzędziowe*, Wydawnictwa Naukowo-Techniczne, Warszawa, 1997.
92. L.A. Dobrzański, K. Łukaszewicz, A. Zarychta, Mechanical properties of monolayer coatings deposited by PVD techniques, *Journal of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering* 20 (2007) 423-426.
93. P. Panjan, M. Cekada, R. Kim, M. Sokolic, Improvement of die-casting tools with duplex treatment, *Surface & Coatings Technology* 180-181 (2004) 561-565.
94. M. Sokovic, J. Mikuła, L.A. Dobrzański, J. Kopac, L. Kosec, P. Pandan, J. Madejski, A. Piech, Cutting properties of the $Al_2O_3+SiC_{(w)}$ based tool ceramic reinforced with the PVD and CVD wear resistant coatings, *Journal of Materials Processing Technology* 164-165 (2005) 924-929.
95. K. Łukaszewicz, Review of nanocomposite thin films and coatings deposited by PVD and CVD technology, in: *Nanomaterials*, Mohammed Muzibur Rahman (Ed.), Intech, Rijeka, Croatia, 2011, 145-162.
96. C.C. Koch, I.A. Ovid'ko, S. Seal, S. Veprek, *Structural nanocrystalline materials. Fundamentals and applications*, Cambridge University Press, Cambridge, 2007.
97. K. Łukaszewicz, A. Czyżniewski, W. Kwaśny, M. Pancielejko, Structure and mechanical properties of PVD coatings deposited onto the X40CrMoV5-1 hot work tool steel substrate, *Vacuum* 86 (2012) 1186-1194.
98. K. Łukaszewicz, J. Konieczny, Microstructure and mechanical properties of PVD nanocrystalline layers, *Solid State Phenomena* 186 (2012) 230-233.
99. K. Łukaszewicz, J. Sendor, A. Kriz, M. Pancielejko, Structure, mechanical properties and corrosion resistance of nanocomposite coatings deposited by PVD technology onto the X6CrNiMoTi17-12-2 and X40CrMoV5-1 steel substrates, *Journal of Materials Science* 45 (2010) 1629-1637.
100. E. Sheinman, Superhard coatings from nanocomposites. Review of foreign publications, *Metal Science and Heat Treatment* 50 (2008) 600-605.
101. S. Veprek, R.F. Zhang, M.G.J. Veprek-Heijman, S.H. Sheng, A.S. Argon, Superhard nanocomposites: Origin of Hardness enhancement properties and applications, *Surface & Coatings Technology* 204 (2010) 1898-1906.
102. S. Zhang, D. Sun, X.L. Bui, Magnetron Sputtered Hard and Yet Tough Nanocomposite Coatings with Case Studies: Nanocrystalline TiN Embedded in Amorphous SiN_x , in: *Nanocomposite Thin Films and Coatings*, S. Zhang & N. Ali (Eds.), Imperial College Press, London, 2007, 1-110.
103. S. Veprek, A. Niederhofer, K. Moto, T. Bolom, H.D. Mannling, P. Nesladek, G. Dollinger, A. Bergmaier, Composition, nanostructure and origin of the ultrahardness in nc-TiN a-Si₃N₄ a- and nc-TiSi₂ nanocomposites with H_v 80 to 105 GPa, *Surface & Coatings Technology* 133-134 (2000) 152-159.
104. S. Veprek, H.D. Mannling, P. Karvankova, J. Prochazka, The issue of the reproducibility of deposition of superhard nanocomposites with hardness of ≥ 50 GPa, *Surface & Coatings Technology* 201 (2006) 6064-6070.
105. C.W. Zou, H.J. Wang, M. Li, J.F. Yu, C.S. Liu, L.P. Guo, D.J. Fu, Characterization and properties of TiN-containing amorphous Ti-Si-N nanocomposite coatings prepared by arc assisted middle frequency magnetron sputtering, *Vacuum* 84 (2010) 817-822.
106. F. Vaz, L. Rebouta, P. Goudeau, J. Pacaud, H. Garem, J.P. Riviere, A. Cavaleiro, E. Alves, Characterisation of $Ti_{1-x}Si_xN_y$ nanocomposite coatings, *Surface & Coatings Technology* 133-134 (2000) 307-313.
107. M. Audronis, A. Leyland, P.J. Kelly, A. Mathews, Composition and structure-property relationships of chromium-diboride/molybdenum-disulphide PVD nanocomposite hard coatings deposited by pulsed magnetron sputtering, *Applied Physics A* 91 (2008) 77-86.
108. K. Łukaszewicz, L.A. Dobrzański, J. Sendor, Microstructure, mechanical properties and corrosion resistance of nanocomposite coatings deposited by PVD technology, in: *Advances in diverse industrial applications of nanocomposites*, Boreddy S.R. Reddy (Ed.), Intech, Rijeka, Croatia, 2011, 1-16.

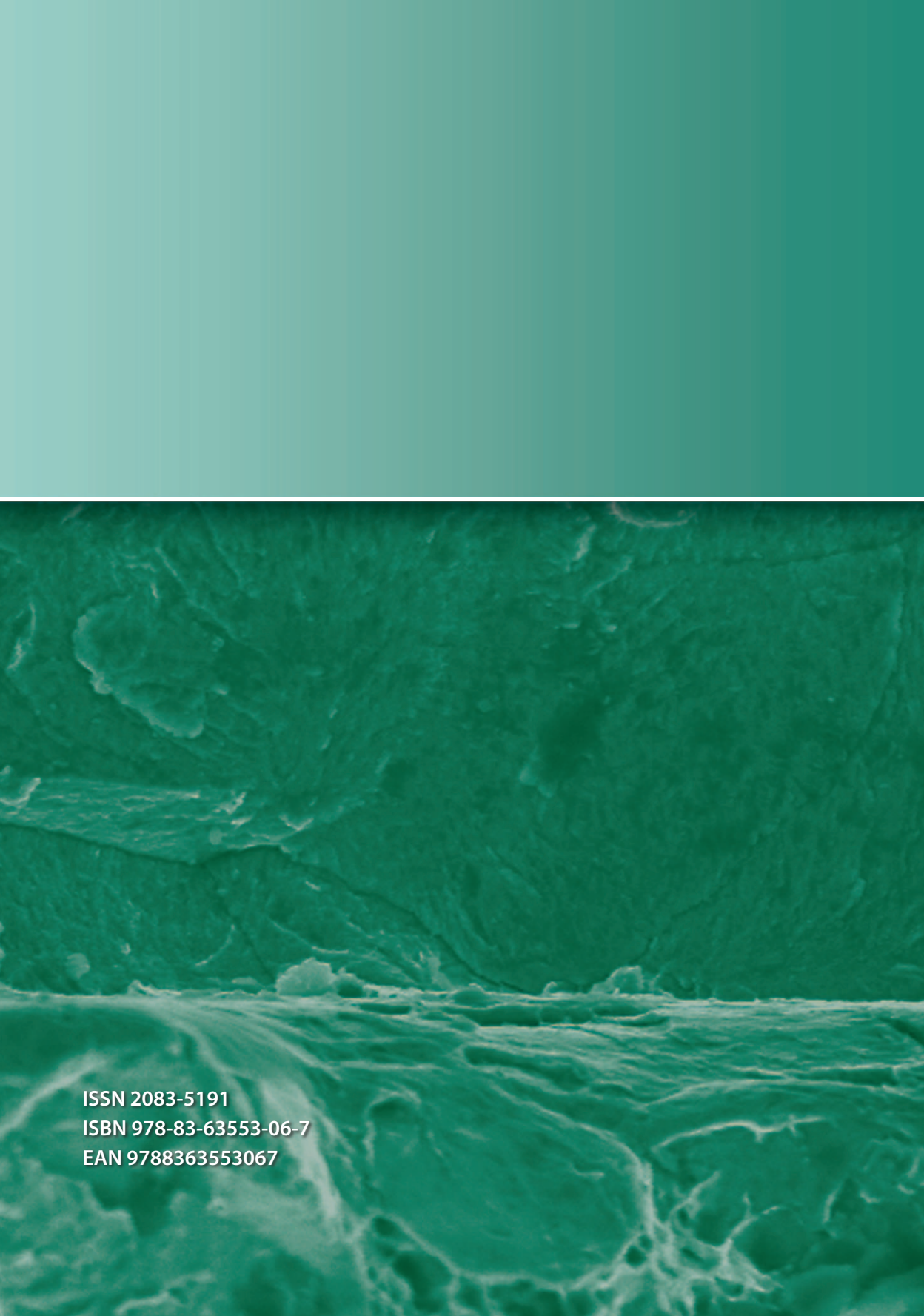
109. Y.C. Cheng, T. Browne, B. Heckerman, E.I. Meletis, Mechanical and tribological properties of nanocomposite TiSiN coatings, *Surface & Coatings Technology* 204 (2010) 2123-2129.
110. K. Polychronopoulou, M.A. Baker, C. Rebholz, J. Neidhardt, M. O'Sullivan, A.E. Reiter, K. Kanakis, A. Leyland, A. Matthews, C. Mitterer, The nanostructure, wear and corrosion performance of arc-evaporated CrB_xN_y nanocomposite coatings, *Surface & Coatings Technology* 204 (2009) 246-255.
111. S. Veprek, M. Haussmann, S. Reiprich, L. Shizhi, J. Dian, Novel thermodynamically stable and oxidation resistant superhard coating material, *Surface & Coatings Technology* 86-87 (1996) 394-401.
112. S. Veprek, Conventional and new approaches towards the design of novel superhard materials, *Surface & Coatings Technology* 97 (1997) 15-22.
113. S. Veprek, Electronic and mechanical properties of nanocrystalline composites when approaching molecular size, *Thin Solid Films* 297 (1997) 145-153.
114. S. Veprek, A.S. Argon, Towards the understanding of mechanical properties of super- and ultrahard nanocomposites, *Journal of Vacuum Science & Technology B* 20 (2002) 650-664.
115. J. Karch, R. Birringer, H. Gleiter, Ceramics ductile at low temperature, *Nature* 330 (1987) 556-558.
116. R.W. Siegel, G.E. Fougere, Grain size dependent mechanical properties in nanophase materials, *Materials Research Society Symposium Proceedings* 362 (2002) 219-229.
117. A.A. Voevodin, M.A. Capano, S.J.P. Laube, M.S. Donley, J.S. Zabinski, Design of a Ti/TiC/DLC functionally gradient coating based on studies of structural transitions in Ti-C films, *Thin Solid Films* 298 (1997) 107-115.
118. J. Musil, Hard and superhard nanocomposite coatings, *Surface & Coatings Technology* 125 (2000) 322-330.
119. C. Mitterer, P.H. Mayhofer, M. Beschliesser, P. Losbichler, P. Warbischler, F. Hofer, P.N. Gibsson, W. Gissler, H. Hruby, J. Musil, J. Vlcek, Microstructure and properties of nanocomposite Ti-B-N and Ti-B-C coatings, *Surface & Coatings Technology* 120-121 (1999) 405-411.
120. S. Veprek, M.G.J. Veprek-Heijman, P. Karvankova, J. Prochazka, Different approaches to superhard coatings and nanocomposites, *Thin Solid Films* 476 (2005) 1-29.
121. A.A. Voevodin, J.S. Zabinski, C. Muratore, Recent advances in hard, tough, and low friction nanocomposite coatings, *Tsinghua Science and Technology* 10 (2005) 665-679.
122. e J.J. Moor, I.W. Park, J. Lin, Nanostructured, multifunctional tribological coatings, in: *Nanocomposite Thin Films and Coatings*, S. Zhang & N. Ali (Eds.), Imperial College Press, London, UK, 329-379.
123. J. Robertson, Diamond-like carbon, *Materials Science and Engineering R* 37 (2002) 129-281.
124. B.C. Yeldose, B. Ramamoorthy, Characterization of DC magnetron sputtered diamond-like carbon (DLC) nanocoating, *International Journal of Advanced Manufacturing Technology* 38 (2008) 705-717.
125. K. Holmberg, H. Ronkainen, A. Laukkanen, K. Wallin, S. Hogmark, S. Jacobson, U. Wiklund, R.M. Souza, P. Stahle, Residual stresses in TiN, DLC and MoS₂ coated surfaces with regard to their tribological fracture behaviour, *Wear* (2009) 2142-2156.
126. A. Gilewicz, B. Warcholiński, Twarde powłoki ta-C otrzymane metodą impulsowego katodowego odparowania łukowego, *Inżynieria Materiałowa* 1 (2010) 50-53.
127. A. Czyżniewski, W. Gulbiński, M. Pancielejko, G. Radnoczi, M. Szerenci, Mikrostruktura i właściwości cienkich powłok węglowych modyfikowanych wolframem, *Inżynieria Materiałowa* 6 (2009) 529-532.
128. R. Galin, M. Larsson, P. Hedenquist, Me-C:H coatings in motor vehicles, *Wear* 249 (2001) 302-309.
129. A. Czyżniewski, Wytwarzanie i właściwości cienkich powłok węglowych modyfikowanych wolframem, *Inżynieria Materiałowa* 6 (2008) 772-775.
130. H. Ronkainen, J. Likonen, J. Koskinen, S. Varjus, Effect of tribofilm formation on tribological performance of hydrogenated carbon coatings, *Surface & Coatings Technology* 79 (1996) 87-94.
131. F. Vaz, L. Rebouta, M. Andritschky, M.F. da Silva, J.C. Soares, The effect of addition of Al and Si on the physical and mechanical properties of titanium nitride, *Journal of Materials Processing Technology* 92-93 (1999) 169-176.

132. F. Vaz, L. Rebouta, P. Goudeau, T. Girardeau, J. Pacaud, J.P. Riviere, A. Traverse, Structural transitions in hard Si-based TiN coatings: the effect of bias voltage and temperature, *Surface & Coatings Technology* 146-147 (2001) 274-279.
133. D. Rafaja, C. Wustefeld, M. Dopita, M. Ruzicka, V. Klemm, G. Schreiber, D. Heger, M. Sima, Internal structure of clusters of partially coherent nanocrystallites in Cr-Al-N and Cr-Al-Si-N coatings, *Surface & Coatings Technology* 201 (2007) 9476-9484.
134. P. Holubar, M. Jilek, M. Sima, Present and possible future applications of superhard nanocomposite coatings, *Surface & Coatings Technology* 133-134 (2000) 145-151.
135. J. Kusiński, Inżynieria materiałowa – aktualne i przyszłe kierunki badań, *Inżynieria Materiałowa* 1 (2008) 7-13.
136. A. Zieliński, Strategie badań i rozwoju w obszarze inżynierii materiałowej, *Inżynieria Materiałowa* 5 (2008) 514-524.
137. A.D. Dobrzańska-Danikiewicz (ed.), *Materials surface engineering development trends*, Open Access Library, Volume 6 (2011) 1-549.
138. A.D. Dobrzańska-Danikiewicz, *Metodologia komputerowo zintegrowanego prognozowania rozwoju inżynierii powierzchni materiałów*, Open Access Library, Volume 1 (7) (2012) 1-289.
139. S.J. Skrzypek, A. Baczański, E. Kusior, Opracowanie i wdrożenie nowej nieniszczącej metody pomiaru naprężeń własnych opartej na geometrii dyfrakcji promieniowania X przy stałym kącie padania, *Problemy Eksploatacji* 2 (2000) 313-333.
140. X. Zheng, J. Li, Y. Zhou, X-ray diffraction measurement of residual stress in PZT thin films prepared by pulsed laser deposition, *Acta Materialia* 52 (2004) 3313-3323.
141. P.J. Burnett, D.S. Rickerby, The relationship between hardness and scratch adhesion, *Thin Solid Films* 154 (1987) 403-416.
142. K. Laue, H. Stengert, *Extrusion – processes, machinery, tooling*, American Society for Metals, Metals Park, Ohio, 1981.
143. T. Sheppard, *Extrusion of aluminium alloys*, Kluwer Academic Publisher, Dordrecht/Boston/London, 1999.
144. J. Smolik, Rola warstw hybrydowych typu warstwa azotowana/powłoka PVD w procesie zwiększenia trwałości matryc kuźniczych, *Monograficzna seria wydawnicza Biblioteki Problemów Eksploatacji – Studia i Rozprawy*, Instytut Technologii Eksploatacji – Państwowy Instytut Badawczy, Radom, 2007.
145. P. Ostachowski, *Analiza mechanizmów odkształcenia w procesie wyciskania z cykliczną zmianą drogi deformacji*, Praca doktorska, Akademia Górniczo-Hutnicza, Kraków, 2012.
146. L. Casarotto, R. Tutsch, R. Ritter, J. Weidenmuller, A. Ziegenbein, F. Klose, H. Neuhauser, Propagation of deformation bands investigated by laser scanning extensometry, *Computational Materials Science* 26 (2003) 210-218.
147. W. Ozgowicz, B. Grzegorzczak, Analysis of the Portevin-Le Chatelier effect in tin bronzes at elevated temperatures, *Journal of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering* 31/2 (2008) 281-289.
148. E. Rizzi, P. Hahner, On the Portevin-Le Chatelier effect: theoretical modelling and numerical results, *International Journal of Plasticity* 20 (2004) 121-165.
149. L.A. Dobrzański, T. Tański, J. Trzaska, Modeling of the optimum heat treatment conditions of Mg-Al-Zn magnesium cast alloys, *International Journal of Computational Materials Science and Surface Engineering* 1/5 (2007) 540-554.
150. A.D. Dobrzańska-Danikiewicz, a. E. Jond, J. Trzaska, A. Jagiełło, K. Labisz, Neural network aided future events scenarios presented on the example of laser surface treatment, *Journal of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering* 51/2 (2011) 69-96.
151. H.K. Bhadeshia, *Neural Networks in Materials Science*, *ISIJ International* 39 (1999) 966-1000.
152. W. Sitek, Employment of rough data for modeling of materials properties, *Journal of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering* 21/2 (2007) 65-68.
153. L.A. Dobrzański, M. Sroka, J. Dobrzański, Application of neural networks to classification of internal damages in steels working in creep service, *Journal of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering* 20 (2007) 303-306.

154. R. Kapoor, D. Pal, J.K. Chakravarty, Use of artificial neural networks to predict the deformation behavior of Zr–2.5Nb–0.5Cu, *Journal of Materials Processing Technology* 169/2 (2005) 199-205.
155. S. Delijaicov, A.T. Fleury, F.P.R. Martins, Application of multiple regression and neural networks to synthesize a model for peen forming process planning, *Journal of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering* 43/2 (2010) 651-656.
156. F. Musharavati, A.S.M. Hamouda, Application of artificial neural networks for modelling correlations in age, hardenable aluminium alloys, *Journal of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering* 41 (2010) 140-146.
157. J. Trzaska, L.A. Dobrzański, Modelling of CCT diagrams for engineering and constructional steels, *Journal of Materials Processing Technology* 192-193 (2007) 504-510.
158. L.A. Dobrzański, R. Maniara, J.H. Sokolowski, M. Krupiński, Modeling of mechanical properties of Al-Si-Cu cast alloys using the neural network, *Journal of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering* 20 (2007) 347-350.
159. J. Trzaska, W. Sitek, L.A. Dobrzański, Application of neural networks for selection of steel grade with required hardenability, *International Journal of Computational Materials Science and Surface Engineering* 1/3 (2007) 366-382.
160. M.E. Haque, K.V. Sudhakar, Prediction of corrosion-fatigue behavior of DP steel through artificial neural network, *International Journal of Fatigue* 23 (2001) 1-4.
161. W. Zeng, N. Chen, Artificial neural network method applied to enthalpy of fusion of transition metals, *Journal of Alloys and Compounds* 257 (1997) 266-267.
162. Q. Luo, A.H. Jones, High-precision determination of residual stress of polycrystalline coatings using optimised XRD- $\sin^2\psi$ technique, *Surface & Coatings Technology* 205 (2010) 1403-1408.
163. R. Machunze, G.C.A.M. Janssen, Stress and strain in titanium nitride thin films, *Thin Solid Films* 517 (2009) 5888-5893.
164. S.P. Kim, H.M. Choi, S.K. Choi, A study of the crystallographic orientation with residual stress and electrical property of Al films deposited by sputtering, *Thin Solid Films* 322 (1998) 298-302.
165. S. Govindarajan, J.J. Moore, B. Mishra, D.L. Olson, Physical vapor deposition of molybdenum and silicon thin films, *Surface & Coatings Technology* 68/69 (1994) 45-50.
166. H.C. Barshilia, A. Ananth, J. Khan, G. Srinivas, Ar+H₂ plasma etching for improved adhesion of PVD coatings on steel substrates, *Vacuum* 86 (2012) 1165-1173.
167. A.R. Bushroa, H.H. Masjuki, M.R. Muhamad, B.D. Beake, Optimized scratch adhesion for TiSiN coatings deposited by a combination of DC and RF sputtering, *Surface & Coatings Technology* 206 (2011) 1837-1844.
168. J. Gerth, U. Wiklund, The influence of metallic interlayers on the adhesion of PVD TiN coatings on high-speed steel, *Wear* 264 (2008) 885-892.
169. R. Escobar Galindo, A. van Veen, H. Schut, G.C.A.M. Janssen, R. Hoy, J.Th.M. de Hosson, Adhesion behaviour of CrN_x coatings on pre-treated metal substrates studied in situ by PBA and ESEM after annealing, *Surface & Coatings Technology* 199 (2005) 57-65.
170. A.O. Sergici, N.X. Randall, Scratch testing of coatings, *Advanced Materials and Processes* 4 (2006) 1-3.
171. Y. He, I. Apachitei, J. Zhou, T. Walstock, J. Duszczyk, Effect of prior plasma nitriding applied to a hot-work tool steel on the scratch-resistant properties of PACVD TiBN and TiCN coatings, *Surface & Coatings Technology* 201 (2006) 2534-2539.
172. K.E. Pappacena, D. Singh, O.O. Ajayi, J.L. Roitbort, O.L. Erilymaz, N.G. Demas, G. Chen, Residual stresses, interfacial adhesion and tribological properties of MoN/Cu composite coatings, *Wear* 278-279 (2012) 62-70.
173. S.H. Tamboli, V. Puri, R.K. Puri, Adhesion and stress of magnesium oxide thin films: Effect of thickness, oxidation temperature and duration, *Applied Surface Science* 256 (2010) 4582-4585.
174. C.A. Johnson, J.A. Ruud, e R. Bruc, D. Wortman, Relationships between residual stress, microstructure and mechanical properties of electron beam-physical vapor deposition thermal barrier coatings, *Surface & Coatings Technology* 108-109 (1998) 80-85.
175. J.A. Thornton, The microstructure of sputter-deposited coatings, *Journal Vacuum Science Technology A* 4 (1986) 3059-3065.

176. W. Kwaśny, L.A. Dobrzański, Structure, physical properties and fractal character of surface topography of the Ti+TiC coatings on sintered high speed steel, *Journal of Materials Processing Technology* 164-165 (2005) 1519-1523.
177. J.C. Russ, Fractal dimension measurement of engineering surfaces, *International Journal of Machine Tools and Manufacture* 38 (1998) 567-571.
178. S. Stach, S. Roskosz, J. Cybo, J. Cwajna, Properties of salon ceramics evaluated by means of multifractal, surface stereometry and quantitative fractography techniques, *Materials Characterization* 60 (2009) 1151-1157.
179. G. Meisel, R.B. Heimann, Correlation between surface roughness of plasma-sprayed chromium oxide coatings and powder grain size distribution: a fractal approach, *Surface & Coatings Technology* 185 (2004) 215-221.
180. W. Kwaśny, M. Woźniak, J. Mikuła, L.A. Dobrzański, Structure, physical properties and multifractal characteristics of the PVD and CVD coatings deposition onto the Al_2O_3+TiC ceramics, *Journal of Computational Materials Science and Surface Engineering* 1 (2007) 97-113.
181. H. Xie, J.A. Wang, E. Stein, Direct fractal measurement and multifractal properties of fracture surfaces, *Physics Letters A* 242 (1998) 41-50.
182. A. J. Perry, The surface topography of titanium nitride made by chemical vapor deposition, *Surface & Coatings Technology* 132 (2000) 21-25.
183. W. Kwaśny, Predicting properties of PVD and CVD coatings based on fractal quantities describing their surface, *Journal of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering* 37/2 (2009) 125-192.
184. A. Kocańda, W. Presz, G. Adamczyk, Doświadczalne wyznaczenie rozkładu nacisków na powierzchni narzędzia, *Obróbka Plastyczna Metali* 2/3 (1995) 57-60.
185. M. Lacki, Numeryczna analiza obciążenia narzędzia do wyciskania współbieżnego, *Rudy Metale* 11 (2001) 574-578.
186. I. Nowotyńska, S. Kut, Numeryczna i eksperymentalna analiza wpływu geometrii matrycy na rozkład naprężeń i odkształceń podczas wyciskania materiałów złożonych, *Rudy Metale* 10 (2009) 604-608.
187. F. Stalony-Dobrzański, W. Bochniak, P. Ostachowski, Rola temperatury w procesie wyciskania metali na prasie z rewersyjnie skręcaną matrycą w świetle testu teksturowego, *Inżynieria Materiałowa* 6 (2007) 902-906.
188. X.J. Wang, K.B. Nie, X.S. Hu, Y.Q. Wang, X.J. Sa, K. Wu, Effect of extrusion temperatures on microstructure and mechanical properties of SiCp/Mg-Zn-Ca composite, *Journal of Alloys and Compounds* 532 (2012) 78-85.
189. P. Dou, A. Kimura, T. Okuda, M. Inoue, S. Ukai, S. Ohnuki, T. Fujisawa, F. Abe, Effects of extrusion temperature on the nano-mesoscopic structure and mechanical properties of an Al-alloyed high-Cr ODS ferritic steel, *Journal of Nuclear Materials* 417 (2011) 166-1701.
190. A. Korbel, W. Bochniak, P. Ostachowski, M. Łagoda, Praca niepublikowana, Akademia Górniczo-Hutnicza, Kraków, 2011.
191. J. Lauridsen, N. Nedfors, U. Jansson, J. Jensen, P. Eklund, L. Hultman, Ti-B-C nanocomposite coatings deposited by magnetron sputtering, *Applied Surface Science* 258 (2012) 9907-9912.
192. A.P. Carapeto, A.P. Serro, B.M.F. Nunes, M.C.L. Martins, S. Todorovic, M.T. Duarte, V. Andre, R. Colaco, B. Saramago, Characterization of two DLC coatings for joint prosthesis: The role of albumin on the tribological behavior, *Surface & Coatings Technology* 204 (2010) 3451-3458.
193. D.K. Lee, D.S. Kang, J.H. Suh, C.G. Park, K.H. Kim, Synthesis and mechanical evaluation of quaternary Ti-Cr-Si-N coatings deposited by a hybrid method of arc and sputtering techniques, *Surface & Coatings Technology* 200 (2005) 1489-1494.
194. H.W. Chen, Y.C. Chan, J.W. Lee, J.G. Duh, Oxidation behavior of Si-doped nanocomposite CrAlSiN coatings, *Surface & Coatings Technology* 205 (2010) 1189-1194.
195. M.H. Ahmed, J.A. Byrne, Effect of surface structure and wettability of DLC and N-DLC thin films on adsorption glycine, *Applied Surface Science* 258 (2012) 5166-5174.

196. C. Srisang, P. Asanithi, K. Siangchaew, A. Pokaipisit, P. Limsuwan, Characterization of SiC in DLC/a-Si films prepared by pulsed filtered cathodic arc using Raman spectroscopy and XPS, *Applied Surface Science* 258 (2012) 5605-5609.
197. P.L. Wong, F. He, X. Zhou, Interpretation of the hardness of worn DLC particles using micro-Raman spectroscopy, *Tribology International* 43 (2010) 1806-1810.
198. P.A. Steinmann, Adhesion of TiC and Ti(C,N) coatings on steel, *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films* 3 (1985) 2394-2400.
199. F. Ashrafizadeh, Adhesion evaluation of PVD coatings to aluminium substrate, *Surface & Coatings Technology* 130 (2000) 186-194.
200. I. Lhermitte-Sebire, R. Colmet, R. Naslain, The adhesion between physically vapour-deposited or chemically vapour-deposition alumina and TiC-coated cemented carbides as characterized by Auger electron spectroscopy and scratch testing, *Thin Solid Films* 138 (1986) 221-233.
201. K. Koski, J. Hosla, J. Ernoult, A. Rouzaud, The connection between sputter cleaning and adhesion of thin solid films, *Surface & Coatings Technology* 80 (1996) 195-199.
202. T. Burakowski, *Rozważania o synergizmie w inżynierii materiałowej*, Wydawnictwo Politechniki Radomskiej, Radom, 2004.
203. M.M. Morshed, B.P. McNamara, D.C. Cameron, M.S.J. Hashmi, Stress and adhesion in DLC coatings on 316L stainless steel deposited by a neutral beam source, *Journal of Materials Processing Technology* 143-144 (2003) 922-926.



ISSN 2083-5191
ISBN 978-83-63553-06-7
EAN 9788363553067