

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 2 (8) 2012

Tomasz Tański

Kształtowanie struktury i własności powierzchni stopów Mg-Al-Zn



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 2 (8) 2012**

Editor-in-Chief

Prof. Leszek A. Dobrzański – Poland

Editorial Board

Prof. Gilmar Batalha – Brazil
Prof. Emin Bayraktar – France
Prof. Rudolf Kawalla – Germany
Prof. Stanisław Mitura – Poland
Prof. Jerzy Nowacki – Poland
Prof. Ryszard Nowosielski – Poland
Prof. Jerzy Pacyna – Poland

Prof. Zbigniew Rdzawski – Poland
Prof. Maria Richert – Poland
Prof. Maria Helena Robert – Brazil
Prof. Mario Rosso – Italy
Prof. Božo Smoljan – Croatia
Prof. Mirko Soković – Slovenia
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

The background of the cover is a grayscale, high-magnification micrograph of a metal surface. It shows a complex, layered, and somewhat porous structure, likely a result of a specific manufacturing process or surface treatment. The layers are irregular and stacked, creating a textured appearance. The top of the cover has a light blue gradient.

Tomasz Tański

**Kształtowanie struktury
i własności powierzchni
stopów Mg-Al-Zn**



Kształtowanie struktury i własności powierzchni stopów Mg-Al-Zn

OPINIODAWCY:

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

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

REDAKCJA TECHNICZNA:

Mgr inż. Justyna Hajduczek
(Politechnika Śląska – Gliwice)

ISSN 2083-5191

ISBN 987-83-63553-01-2

EAN 9878363553012



Spis treści

Streszczenie	5
Abstract	7
1. Wprowadzenie	9
2. Przegląd piśmiennictwa w zakresie technicznego zastosowania stopów magnezu i ich obróbki powierzchniowej	12
2.1. Techniczne zastosowania stopów magnezu i ich obróbka cieplna	12
2.2. Inżynieria powierzchni stopów magnezu	16
3. Zakres i teza pracy	34
3.1. Ustalenie zakresu pracy metodami badań materiałoznawczo-heurystycznych	34
3.2. Teza i główne cele pracy	41
4. Materiał i metodyka badań	44
4.1. Materiał do badań i technologie jego obróbki	44
4.2. Metody badawcze i modelowania własności	54
5. Wyniki badań nad mechanizmami strukturalnymi decydującymi o kształtowaniu struktury stopów Mg-Al-Zn	63
5.1. Wyniki analizy termiczno-derywacyjnej stopów Mg-Al-Zn	63
5.2. Wpływ obróbki cieplnej na strukturę stopów Mg-Al-Zn	71
6. Wyniki badań mechanizmów strukturalnych decydujących o kształtowaniu struktury warstwy wierzchniej stopów Mg-Al-Zn obrabianych powierzchniowo	80
6.1. Wpływ laserowej obróbki powierzchniowej na strukturę warstw wierzchnich stopów Mg-Al-Zn	80
6.2. Struktura warstw powierzchniowych nanoszonych metodami fizycznego i chemicznego osadzania z fazy gazowej CVD i PVD na stopach Mg-Al-Zn	93



Kształtowanie struktury i własności powierzchni stopów Mg-Al-Zn

Spis treści

7. Wyniki badań własności mechanicznych i użytkowych	108
stopów Mg-Al-Zn obrabionych cieplnie i powierzchniowo	
7.1. Wyniki badań własności mechanicznych	108
stopów Mg-Al-Zn	
7.2. Wyniki badań własności użytkowych stopów Mg-Al-Zn	116
8. Przykłady wyników modelowania własności badanych	126
stopów Mg-Al-Zn z wykorzystaniem narzędzi sztucznej	
inteligencji	
8.1 Aplikacje komputerowej nauki o materiałach	126
w odniesieniu do obróbki cieplnej stopów Mg-Al-Zn	
8.2 Aplikacje komputerowej nauki o materiałach	131
w odniesieniu do obróbki powierzchniowej stopów Mg-Al-Zn	
9. Podsumowanie i wnioski	139
Literatura	149

Kształtowanie struktury i własności powierzchni stopów Mg-Al-Zn

Tomasz Tański

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

Adres korespondencyjny e-mail: tomasz.tanski@polsl.pl

Streszczenie

Cel: *Celem niniejszej monografii jest prezentacja wyników badań własnych dotyczących obróbki cieplnej i powierzchniowej stopów magnezu Mg-Al-Zn oraz modelowania ich własności z wykorzystaniem narzędzi sztucznej inteligencji. Stopy magnezu, stanowiące połączenie niskiej gęstości i dużej wytrzymałości, są coraz chętniej stosowane tam, gdzie obniżenie masy elementów podzespołów jest istotne, pożądane i opłacalne. W celu poprawy ich własności użytkowych zastosowano obróbkę laserową, a w szczególności laserowe przetapianie i wtapianie w ich powierzchnię twardych cząstek ceramicznych oraz technologie chemicznego i fizycznego osadzania z fazy gazowej CVD i PVD.*

Projekt/metodologia/podejście: *Badania opisywane w książce dotyczą w pierwszej kolejności analiz heurystycznych z wykorzystaniem metodologii zintegrowanego komputerowo prognozowania, umożliwiającących wytyczenie prognozowanych trendów rozwojowych analizowanych grup materiałów i technologii ich obróbki powierzchniowej oraz określenie ich pozycji strategicznej na tle innych grup materiałów i technologii inżynierii powierzchni. Kolejny etap badań prezentuje analizę szybkości chłodzenia oraz stężenia masowego aluminium na kinetykę przemian fazowych zachodzących podczas procesu krystalizacji z wykorzystaniem analizy termiczno-derywacyjnej. Ponadto prezentowane wyniki badań dotyczą charakterystyki synergicznego oddziaływanie obróbki cieplnej i powierzchniowej na strukturę i własności odlewniczych stopów magnezu Mg-Al-Zn. Obróbkę powierzchniową stopów magnezu wykonano przy wykorzystaniu metod chemicznego i fizycznego osadzania z fazy gazowej PA CVD i CAE PVD oraz laserowej obróbki powierzchniowej, w tym w szczególności laserowego wtapiania twardych cząstek ceramicznych w powierzchnię wytwarzanych materiałów umożliwiającej wytworzenie struktury quasi-kompozytowej MMCs (ang.: Metal Matrix Composites). Badania struktury powierzchni i struktury wewnętrznej materiałów metodami makro- i mikroskopowymi wykonano z wykorzystaniem mikroskopii świetlnej, transmisyjnej i skaningowej mikroskopii elektronowej oraz spektrometrii ramanowskiej i rentgenowskiej analizy fazowej. Własności fizyczne oraz mechaniczne stopów magnezu po określonych operacjach obróbki cieplnej i powierzchniowej badano stosownymi do własności*

metodami. Ostatni etap badań dotyczył modelowania numerycznego zależności pomiędzy warunkami opisywanych metod obróbki powierzchniowej, a własnościami mechanicznymi i użytkowymi badanych stopów z wykorzystaniem sztucznych sieci neuronowych.

Osiągnięcia: Zasadniczym osiągnięciem naukowym Autora jest opracowanie oryginalnych wyników badań struktury i własności stopów Mg-Al-Zn, wartościowych zarówno pod względem poznawczym jak i aplikacyjnym, skoncentrowanych głównie na analizie mechanizmów strukturalnych występujących w trakcie obróbki cieplnej i powierzchniowej i ich wpływu na własności badanych stopów.

Ograniczenia badań/zastosowań: Pomimo faktu, że monografia przedstawia obszerny i nowoczesny obszar badawczy zaprezentowane wyniki badań dotyczą jedynie wybranej grupy stopów magnezu, tj. Mg-Al-Zn oraz ich metodyki badawczej.

Praktyczne zastosowania: Celowy wybór materiału zgodny z aktualnym zapotrzebowaniem rynkowym skorelowany z procesami kształtującymi strukturę i własności rdzenia oraz z technologiami inżynierii powierzchni zapewniającymi wymagane własności mechaniczne i użytkowe warstwy wierzchniej elementu, w tym również analizowane w rozprawie technologie laserowe oraz techniki fizycznego i chemicznego osadzania z fazy gazowej pozwalają na modelowanie nowatorskich rozwiązań inżynierskich i w ślad za tym wytwarzanie materiałów dotychczas nie dostępnych dla technologii postrzeganych, jako tradycyjne.

Oryginalność/wartość: Oryginalność niniejszego opracowania polega na prezentacji bardzo obszernej wiedzy związanej z metodami kształtowania struktury i własności powierzchni stopów Mg-Al-Zn popartej wynikami szerokich badań własnych, które w całej rozciągłości pozwalają na stwierdzenie, że udowodniona została teza rozprawy. Właściwa interpretacja wzajemnych zależności pomiędzy własnościami i strukturą warstwy wierzchniej i podłoża oraz otaczającym środowiskiem pozwala w szerszej perspektywie dokonać analizy i precyzyjnej identyfikacji mechanizmów niszczenia, jakie występują zarówno na powierzchni jak i w rdzeniu materiału. Kluczowym zagadnieniem wydaje się być również zapewnienie jednoczesnego rozwoju zarówno technologii wytwarzania i obróbki konstrukcyjnych materiałów lekkich, w tym w szczególności stopów Mg-Al-Zn oraz technologii kształtowania i zabezpieczania ich powierzchni, co w konsekwencji pozwoli na zachowanie równowagi pomiędzy nowoczesnym materiałem podłoża i powłoką nowej generacji.

Słowa kluczowe: Inżynieria materiałowa; Inżynieria powierzchni; Odlewnicze stopy magnezu; Foresight technologiczny; Analiza termiczna; Obróbka cieplna; Warstwy powierzchniowe CVD i PVD; Laserowa obróbka powierzchni; Komputerowa nauka o materiałach; Struktura; Własności mechaniczne; Własności użytkowe

Cytowania tej monografii powinny być podane w następujący sposób:

T. Tański, Kształtowanie struktury i własności powierzchni stopów Mg-Al-Zn, Open Access Library, Volume 2 (8) (2012) 1-158.

Forming the structure and surface properties of Mg-Al-Zn alloys

Tomasz Tański

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

Corresponding e-mail address: tomasz.tanski@polsl.pl

Abstract

Purpose: *The purpose of this monograph is to present the results of the author's own tests concerning thermal and surface processing of magnesium alloys Mg-Al-Zn and modelling their properties with the use of artificial intelligence tools. The magnesium alloys being the combination of low density and high strength are more and more frequently applied wherever the reduction of subassembly mass is significant, desired and feasible. To improve their usable properties, laser processing has been used, particularly laser remelting and fusion of hard ceramic particles in them as well as technologies of chemical and physical sedimentation from CVD and PVD gas phase.*

Project/methodology/approach: *The tests described in the book in the first place concern heuristic analyses with the application of computer integrated programming methodology, enabling marking the forecast development trends of the analysed groups of materials and their surface processing technology. Another stage of the tests presents the analysis of cooling rate and aluminium mass concentration on the kinetics of phase transformations taking place during the crystallisation with the use of thermal-derivative analysis. Moreover, the test results presented concern the characteristics of synergic thermal and surface processing impact on the structure and properties of cast magnesium alloys Mg-Al-Zn. The surface processing of the magnesium alloys was carried out with the use of chemical and physical sedimentation methods from PA CVD and CAE PVD gas phase and laser surface processing, including in particular laser fusion of hard ceramic particles into the surface of materials produced, enabling the production of a quasi-composite j MMCs (Metal Matrix Composites) structure. The tests of the surface and internal structure of materials with the use of macro- and microscopic methods were made with the use of light, transmission and scanning electron microscopy and Raman spectrometry and X-ray phase analysis. The physical and mechanical properties of magnesium alloys after the specified thermal and surface processing operations were tested by methods appropriate for the properties. The last stage of tests concerned numerical modelling of the dependencies between the surface processing methods conditions*

described and the mechanical and usable properties of the alloys tested, with the use of artificial neural networks.

Achievements: The principal research achievement of the Author is the development of original test results of the structure and properties of Mg-Al-Zn alloys, both cognitively and in terms of their applicability, mainly focused on the analysis of the structural mechanisms occurring during thermal and surface processing and their impacts on the properties of the tested alloys.

Research limitations/implications: In spite of the fact that the monograph presents an extensive and modern research area, the test results presented concern a selected group of magnesium alloys only, i.e. Mg-Al-Zn and their testing methodology.

Practical implications: The purposeful selection of the material in line with the current market demand, correlated with the processes forming the structure and properties of the core and with surface engineering technologies, providing the required mechanical and usable properties of the surface layer of an element, including the laser technologies analysed in the dissertation and techniques of physical and chemical sedimentation from the gas phase, enable the modelling of innovative engineering solutions and, in consequence, production of materials so far unavailable for technologies perceived as traditional.

Originality/value: The originality of this paper consists in the presentation of a very extensive knowledge related to the methods of forming the structure and properties of the surface of Mg-Al-Zn alloys, supported by the results of wide author's research that totally enable the statement that the thesis of the paper has been proven. The proper interpretation of the mutual correlations between the properties and structure of the surface layer and substructure and the surrounding environment enables a more extensive analysis and precise identification of the mechanisms of destruction that occur both on the surface and in the core of the material. The key question here seems to be also the provision of simultaneous development of both production technology and processing of the light construction materials, including in particular Mg-Al-Zn alloys and technology of forming and protecting their surface, which in consequence shall enable the maintenance of balance between the modern substructure material and new generation coating.

Keywords: Material engineering; Surface engineering; Cast magnesium alloys; Technological Foresight; Thermal analysis; Thermal processing; CVD and PVD surface layers; Laser surface processing; Computer science about materials; Structure; Mechanical properties; Usable properties

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

T. Tański, Forming the structure and surface properties of Mg-Al-Zn alloys, Open Access Library, Volume 2 (8) (2012) 1-158.

1. Wprowadzenie

Współczesny rozwój techniki stwarza konieczność szukania nowych rozwiązań konstrukcyjnych, zmierzających do poprawy efektywności i jakości produktu, do minimalizacji wymiarów, a także do zwiększenia niezawodności i stabilności wymiarowej w warunkach eksploatacji. Wybór materiału poprzedzony jest zawsze analizą wielu czynników obejmujących wymagania: mechaniczne, fizykochemiczne, projektowe, środowiskowe, dotyczące kosztu, dostępności i masy. Problem nieuzasadnionej masy w znacznym stopniu weryfikuje możliwości zastosowania poszczególnych grup materiałów. Dlatego też w ciągu ostatnich kilku dekad znacząco wzrosło zapotrzebowanie na materiały o małej gęstości i relatywnie dużej wytrzymałości, tj. stopy tytanu, aluminium oraz magnezu.

Z wymienionej grupy materiałów na szczególną uwagę zasługują stopy magnezu, które oprócz niewielkiej gęstości wykazują także inne korzyści, takie jak dobra zdolność do tłumienia drgań, najlepsza spośród wszystkich znanych obecnie materiałów konstrukcyjnych, wysoka stabilność wymiarowa, dobra lejniść, mały skurcz odlewniczy, połączenie niskiej gęstości i dużej wytrzymałości, możliwość zastosowania na elementy maszyn pracujące w temperaturze nawet do 300°C oraz łatwość poddawania recyklingowi. Wysoka zdolność do tłumienia drgań oraz relatywnie niska masa umożliwiają zastosowanie stopów magnezu na szybko poruszające się elementy w przypadkach, gdy pojawiają się gwałtowne zmiany prędkości. Niemniej jednak niekwestionowaną zaletą magnezu jest przede wszystkim jego niewielka gęstość (1,7 g/cm³), która jest o około 35% mniejsza od gęstości aluminium (2,7 g/cm³) i ponad czterokrotnie mniejsza od gęstości stali (7,86 g/cm³).

Obecnie około 70% odlewów ze stopów magnezu przeznaczonych jest dla przemysłu samochodowego. W przypadku środków transportu, generalną zasadą jest obniżenie masy pojazdów ze względu na oszczędność paliwa. Wraz z obniżeniem masy poprawiają się parametry jezdne, związane głównie z ich dynamiką. Potrzeba obniżenia podstawowej masy pojazdów staje się tym bardziej istotna, że coraz więcej środków transportowych wyposażonych jest w akcesoria dodatkowe (np.: poduszki powietrzne, systemy kontroli trakcji i parkowania) zwiększające ich masę, które mają na celu nie tylko poprawę bezpieczeństwa jazdy, ale i podniesienie atrakcyjności użytkowej tych pojazdów.

Stopy magnezu znalazły zastosowanie nie tylko w przemyśle samochodowym, ale również w produkcji helikopterów, samolotów, czytników dysków, telefonii komórkowej, komputerów,

części rowerowych, sprzętu gospodarstwa domowego i biurowego, aeronautyce i radiotechnice, w przemyśle chemicznym, energetycznym, włókienniczym a nawet nuklearnym. Tendencje wzrostu produkcji stopów magnezu, wskazują na wzmożoną potrzebę ich zastosowania w światowym przemyśle konstrukcyjnym, co za tym idzie stopy magnezu staną się jednym z najczęściej stosowanych materiałów konstrukcyjnych naszego stulecia. Według statystyk firmy Hydro Magnesium produkcja odlewów ze stopów magnezu wzrastała w latach 1993-2003 w przebiegu parabolicznym do blisko 180 000 ton, a znaczący udział w tym wzroście (ok. 80 000 ton) miała Europa. Dane opublikowane przez US Geological Survey wskazują, że pierwotna produkcja magnezu w roku 2011 wyniosła w Chinach 670 tysięcy ton, w Stanach Zjednoczonych ok. 63 tysiące ton, w pozostałych krajach ok. 110 tysięcy ton [1].

Niemniej jednak oprócz wyżej wymienionych zalet stopy magnezu posiadają również wady, wśród których najczęściej wymienia się słabą odporność korozyjną oraz trybologiczną tych materiałów. Aby temu skutecznie przeciwdziałać należy szukać alternatywnych technologii, w szczególności z zakresu inżynierii powierzchni umożliwiających podwyższenie własności stopów magnezu, a tym samym podniesienie progu ich atrakcyjności aplikacyjnej. Perspektywnym rozwiązaniem, co również dowiedziono na podstawie benchmarkingu proceduralnego [2-4], jest obróbka laserowa, a w szczególności laserowe przetapianie i wtapianie w powierzchnię materiałów magnezowych, twardych cząstek ceramicznych oraz technologie fizycznego i chemicznego osadzania z fazy gazowej PVD i CVD, będące alternatywą dla stosowanych technik natryskiwania cieplnego lub technik ochrony anodowej [5-8].

Badania w zakresie obróbki cieplnej oraz obróbki powierzchniowej wykonano na przestrzeni wielu lat w zakresie badań własnych [3, 4, 9-54] oraz dwóch projektów badawczych, tj. rozwojowego: „Zwiększenie własności użytkowych elementów z odlewniczych stopów lekkich magnezu i aluminium obrobionych cieplnie przez optymalizację ich składu chemicznego oraz laserowe przetapianie i/lub stopowanie powierzchni węglnikami i/lub cząstkami ceramicznymi” [9-37] i „Kształtowanie własności użytkowych elementów ze stopów metali lekkich poprzez nanoszenie hybrydowych powłok PVD złożonych z gradientowej warstwy przejściowej oraz wieloskładnikowej warstwy zewnętrznej” [38-54], w których autor pełnił rolę odpowiednio głównego wykonawcy i kierownika zespołu wykonawczego oraz kierownika projektu.

W wyniku odpowiedniego doboru materiału na poszczególne elementy wraz z technologiami kształtującymi strukturę i własności stopu oraz jego warstwy powierzchniowej, zapewniającej wymagane własności użytkowe, szczegółowo opisane w rozdziałach 5-7, możliwe jest uzyskanie

najkorzystniejszego zestawienia własności rdzenia i warstwy wierzchniej wytworzonego elementu, co w konsekwencji prowadzi do zaprojektowania i dostarczenia materiału spełniającego wszystkie wymagania postawione mu przez konsumenta.

Celem niniejszej pracy jest zbadanie możliwości zastosowania technik PVD, CVD i obróbki laserowej odlewniczych stopów magnezu oraz dobór warunków technologicznych i wyjaśnienie mechanizmów powodujących poprawę wybranych własności użytkowych tych stopów w wyniku wytypowanych procesów obróbki powierzchniowej.

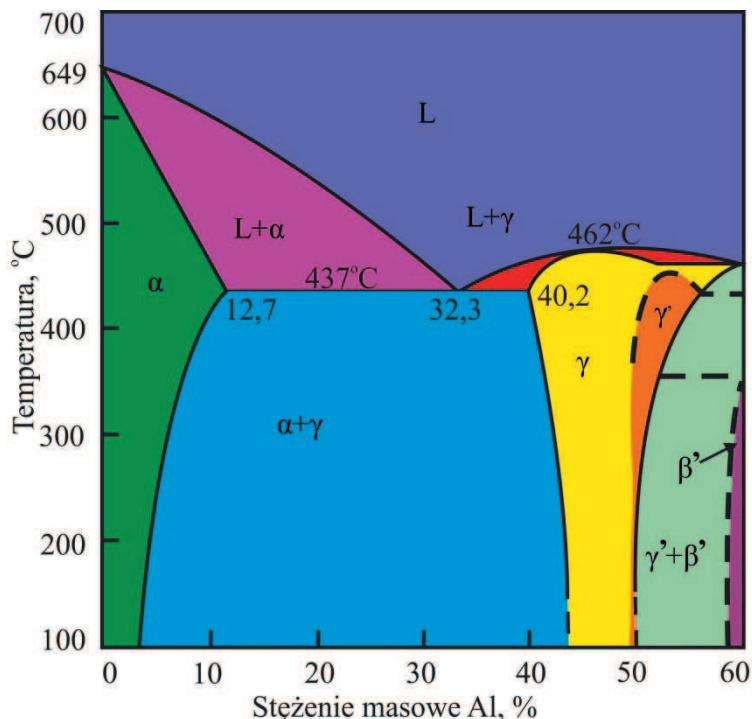
2. Przegląd piśmiennictwa w zakresie technicznego zastosowania stopów magnezu i ich obróbki powierzchniowej

2.1. Techniczne zastosowania stopów magnezu i ich obróbka cieplna

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

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

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



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

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

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

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

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

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

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

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

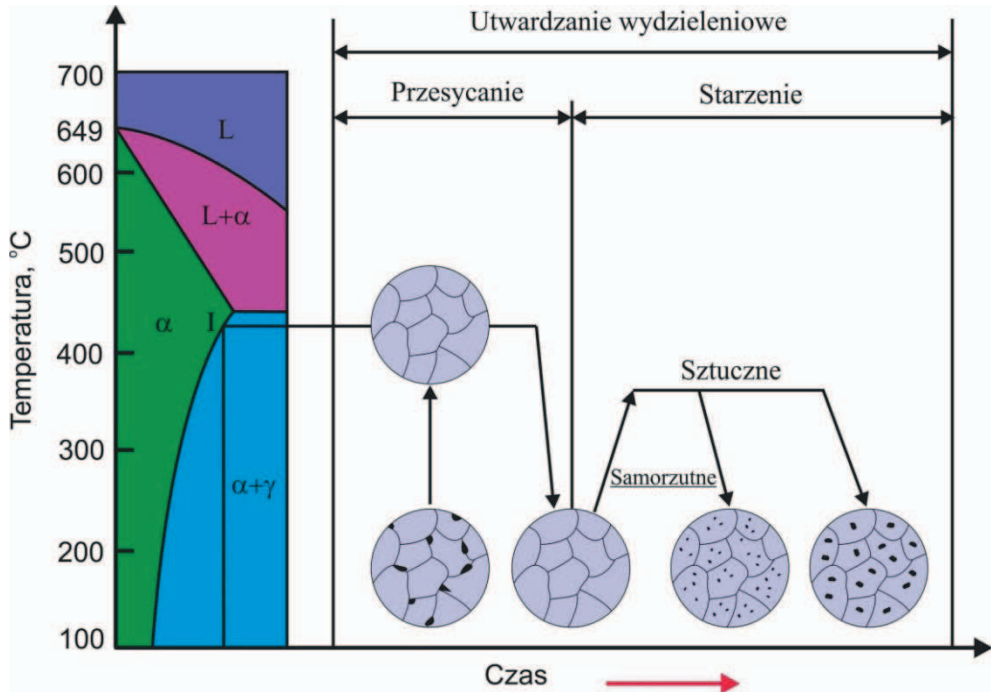
Są często stosowane w przemyśle motoryzacyjnym m.in. na siedzenia, kierownice, tablice rozdzielcze, wentylatory [56, 59, 67-69]. Poważnym ograniczeniem możliwości technologicznych stopów z grupy Mg-Al-Zn i Mg-Al-Mn jest obniżenie własności mechanicznych tych stopów w zakresie temperatury od 120 do 130°C.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

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

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

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

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



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

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

2.2. Inżynieria powierzchni stopów magnezu

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

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

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

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

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

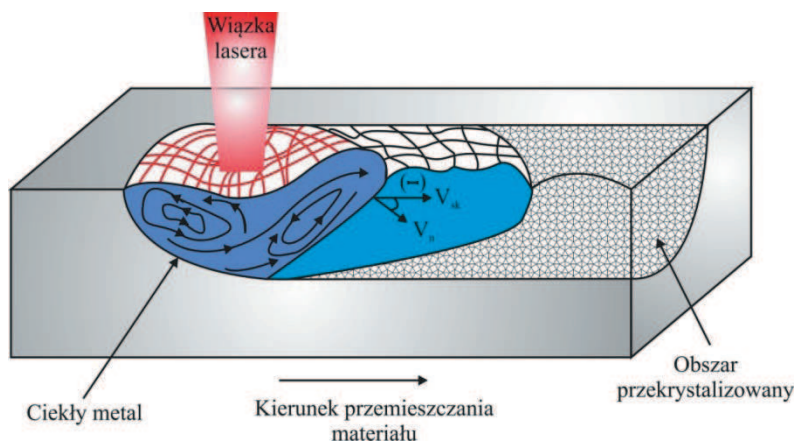
części milimetra do kilku milimetrów i o specjalnych właściwościach użytkowych, o dużej twardości oraz odporności na ścieranie, jednocześnie przy zachowaniu niezmiennych właściwości materiału podłoża. Przy właściwym doborze warunków obróbki elementy mogą być wykonane „na gotowo”, bez konieczności dalszej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

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

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

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

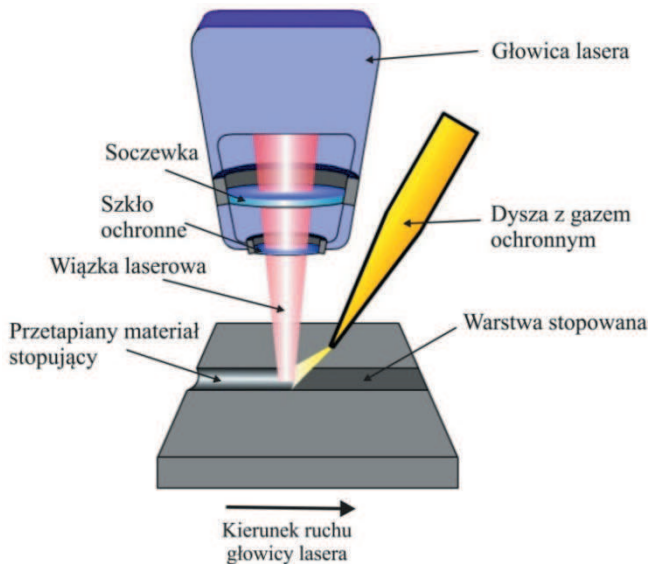
Hartowanie przetopieniowe laserowe powoduje polepszenie własności eksploatacyjnych: trybologicznych, zmęczeniowych i antykorozyjnych przy jednoczesnym częstym pogorszeniu chropowatości powierzchni. Podczas przetopienia warstwy wierzchniej materiału można uzyskać strukturę drobnoziarnistą oraz częściowe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



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

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

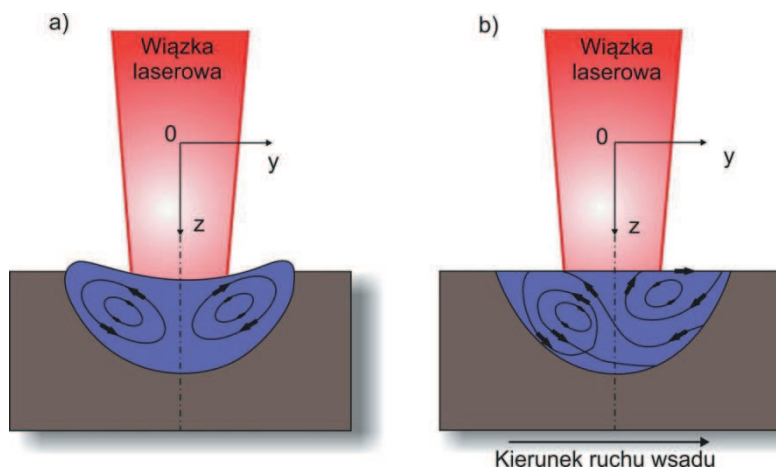
Przy oddziaływaniu wiązki laserowej (ciśnienie wiązki laserowej), ruchów konwekcyjnych i grawitacyjnych materiały obrabiane topią się powodując powstanie ciekłego jeziora, w którym następuje intensywne wymieszanie materiałów i powstanie charakterystycznej wypływki na obrzeżu przetopienia (rys. 5).



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

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

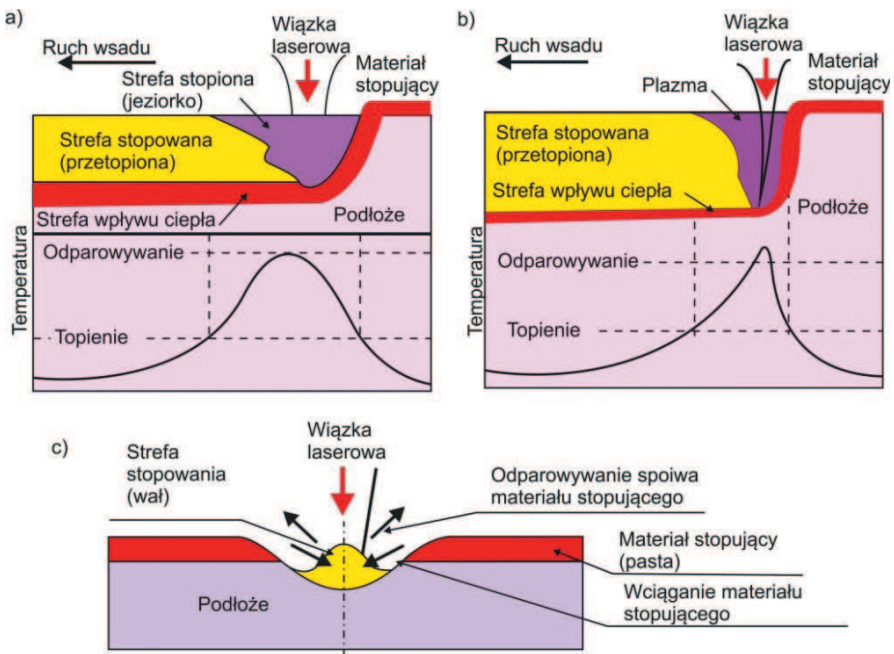
Stopowanie wykonuje się przy większych niż hartowanie gęstościach mocy (5×10^4 - 10^6 W/cm²), przy czasach ekspozycji od dziesiątych do tysięcznych części sekundy [81-83]. Istnieje również zależność, iż wraz ze wzrostem gęstości mocy lub zmniejszaniem się



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

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

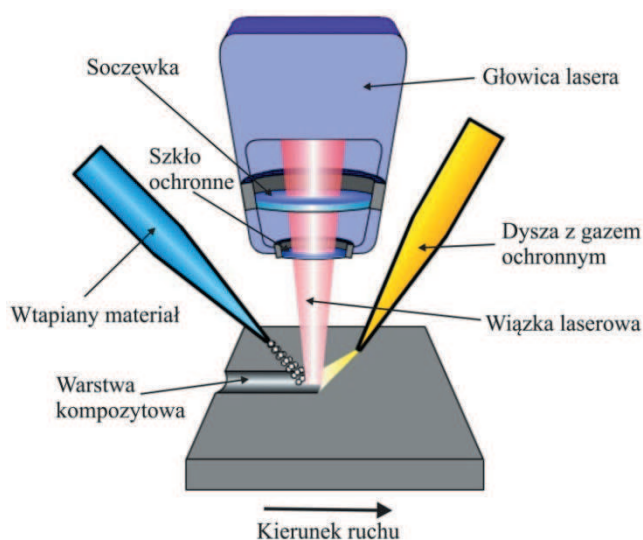
Plazma dwójako wpływa na przetapianie, z jednej strony ekranuje ona jeziorko przed dalszym pochłanianiem energii z wiązki laserowej, przez co hamuje sublimację, z drugiej zaś strony poprzez ciśnienie własne doprowadza do wymieszania stopionych składników. Wiązka laserowa powoduje ponadto powstanie lejkowatego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



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

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

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



Rysunek 7. Schemat laserowego wtapiania [83]

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

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

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

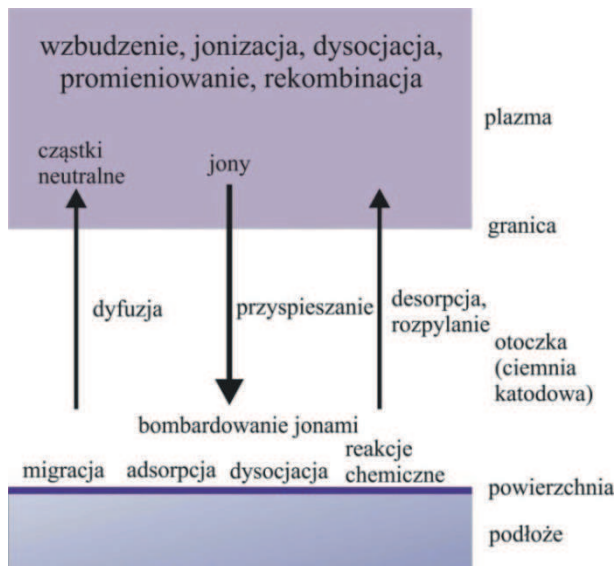
duża wydajność procesu przy zachowaniu wysokiego poziomu ekologicznej czystości, ewentualność stosowania jako materiału wyjściowego czystych metali, gazów i ich mieszanin, wyjątkowe własności dekoracyjne, łatwość automatyzacji dostosowanej do produkcji seryjnej [46-54, 91-112].

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

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

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

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



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

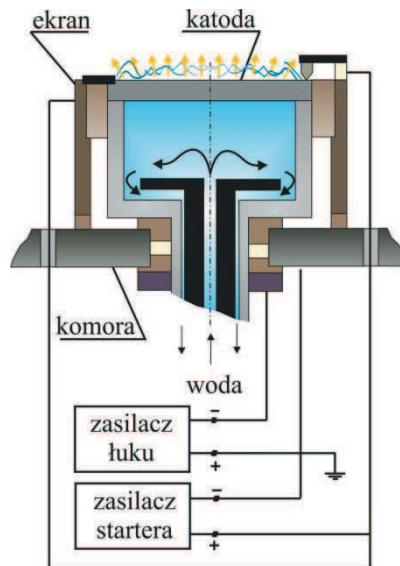
można wytworzyć powłoki o różnych własnościach elektrycznych, począwszy od przezroczystych izolatorów, a skończywszy na czarnych przewodnikach. Wymienione powyżej własności diamentopodobnych powłok węglowych DLC decydują o ich szerokich możliwościach aplikacyjnych, tj.: do pokrywania krawędzi tnących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

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

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

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

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



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

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

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

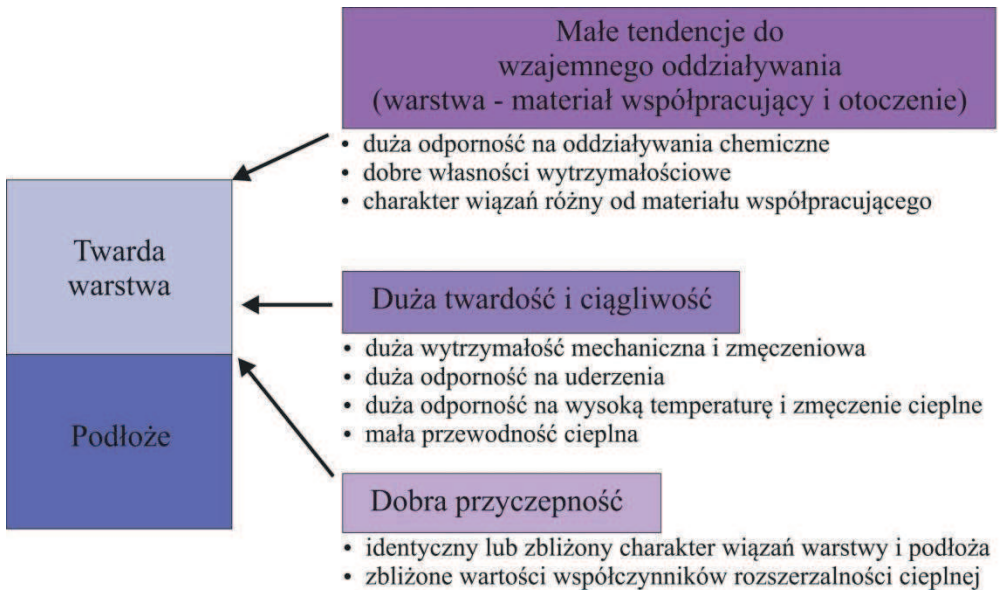
- proste, zwane powłokami jednowarstwowymi lub monowarstwowymi, składające się z jednego materiału (metal, np. Al, Cr, Cu, lub fazy, np. TiN, TiC),
- złożone, składające się z więcej niż jednego materiału, przy czym materiały te zajmują różne pozycje w tworzonej powłoce.

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

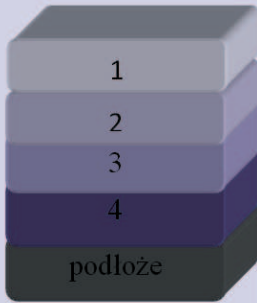
Na własności mechaniczne oraz eksploatacyjne powłok można wpływać przez odpowiedni dobór składu chemicznego warstwy wierzchniej oraz przez optymalizację warunków jej nanoszenia. Problematyka badawcza dotycząca wytwarzania powłok stanowi jeden z ważniejszych kierunków rozwoju inżynierii powierzchni, gwarantujących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

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

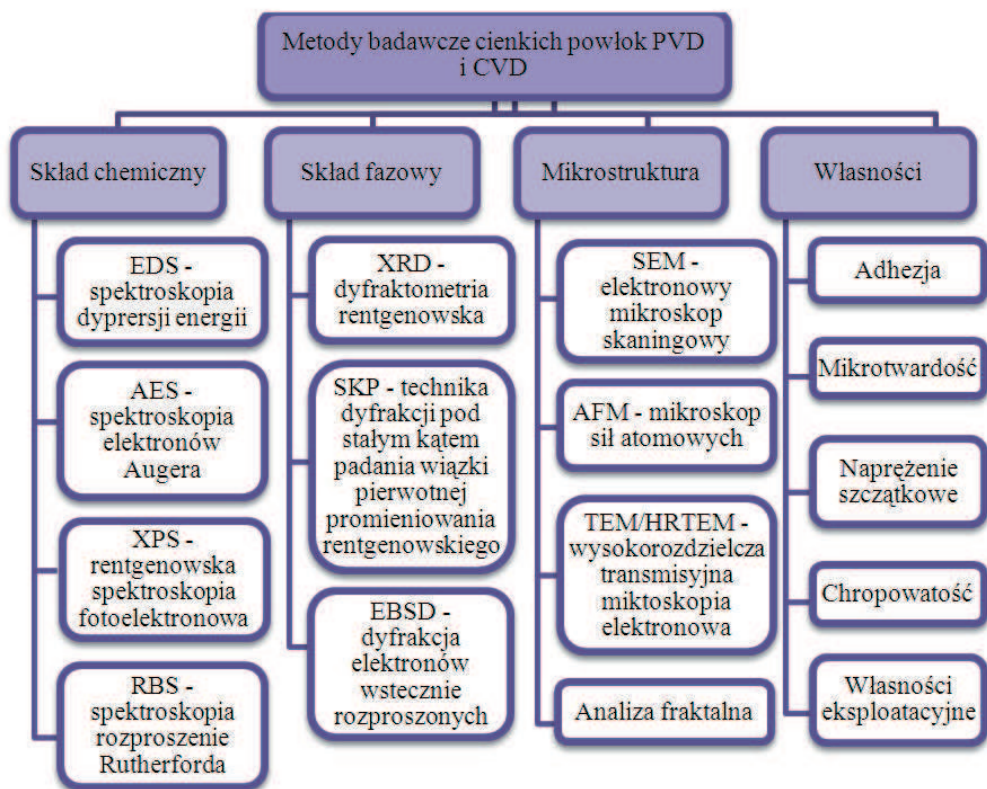
Ponadto wzrastające oczekiwania rynkowe dotyczące podwyższenia trwałości trybologicznej elementów pokrytych powłokami PVD generują dodatkowe wymagania dotyczące odporności na ścieranie nanoszonych powłok i ich kontaktu z twardymi materiałami (rys. 11). Bezpośrednio narażona na kontakt z innymi materiałami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



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

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

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



Rysunek 12. Metody badawcze cienkich powłok PVD i CVD

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

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

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

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

3. Zakres i teza pracy

3.1. Ustalenie zakresu pracy metodami badań materiałoznawczo-heurystycznych

We wstępnym etapie planowania zakresu badawczego niniejszej rozprawy, w kontekście konieczności wyboru szczegółowej tematyki badawczej z bardzo obszernego zakresu, posłużono się nowatorską analizą wyboru technologii wykorzystującą do złożonej oceny macierze dendrologiczne [2-4, 132-138]. Ponadto w celu potwierdzenia słuszności wyboru materiału badawczego (podłoża) opisywanego w niniejszej pracy, jakim były odlewnicze stopy magnezu Mg-Al-Zn, wykonano analizę wyboru materiału podłoża stosując macierz dendrologiczną, rozpatrując jedynie trzy grupy najczęściej stosowanych materiałów konstrukcyjnych, mianowicie stal, stopy aluminium i opisywane stopy magnezu.

Z uwagi na ograniczenia zarówno sprzętowe jak i czasowe, nierealne jest objęcie szczegółowymi badaniami, zwłaszcza eksperymentalnymi, wszystkich możliwych rozwiązań, dlatego tak ważnym aspektem na etapie planowania eksperymentu wydaje się być wykorzystanie istniejących metod zarządczych w tym również, koncepcji metodologicznej zintegrowanego komputerowo prognozowania rozwoju (wg. A.D. Dobrzańskiej-Danikiewicz), w celu dokonania wyboru w pełni zobiektywizowanego. O celowości zastosowanej techniki może świadczyć fakt, że z powodzeniem została ona zaimplementowana w różnych obszarach inżynierii materiałowej, w tym również inżynierii powierzchni, tj. do analizy: grup protez stomatologicznych, w tym protez konwencjonalnych klasycznych i podścielanych miękkim materiałem, protez utrzymywanych na jednym lub dwóch implantach różniących się ponadto typem złączy [139]; porównawczej postaci geometrycznych wewnątrzustrojowych protez przelętku [140]; perspektyw związanych z wytwarzaniem, charakterystyką oraz modelowaniem struktury, własności i technologii wytwarzania nowej generacji wysoko innowacyjnych rozwiniętych porowatych i kompozytowych funkcjonalnych materiałów nanostrukturalnych z nanowłóknami [141]; obróbki laserowej stopowych stali narzędziowych do pracy na gorąco; fizycznego osadzania z fazy gazowej (PVD) powłok na stopach miedzi z cynkiem; wybranych technologii obróbki cieplno-chemicznej stali; nakładania powłok PVD/CVD na spiekane materiały narzędziowe; teksturowania krzemu polikrystalicznego do celów fotowoltaiki; wytwarzania spiekanych materiałów gradientowych klasyczną metodą metalurgii proszków; wybranych technologii modyfikacji polimerowych warstw wierzchnich [85].

W pierwszym kroku podjętych badań materiałoznawczo-heurystycznych należy wyodrębnić spośród wszystkich dostępnych materiałów konstrukcyjnych oraz w następnym etapie technologii ich obróbki kilka jednorodnych grup, aby poddać je planowanym badaniom o charakterze eksperymentalno-porównawczym. Do określenia zobiektywizowanych wartości przypisanych poszczególnym wyodrębnionym materiałom oraz technologiom ich obróbki, wykorzystano dendrologiczną macierz wartości technologii.

Podstawą wykorzystanej metodologii zintegrowanego komputerowo prognozowania rozwoju w prezentowanych macierzach była powszechnie znana wiedza dotycząca nauk o zarządzaniu metodami tzw. portfelowymi (oferowanymi klientowi przez przedsiębiorstwo), pozwalająca w graficzny sposób prezentować wyniki analiz porównawczych. W prowadzonych badaniach heurystycznych do oceny poszczególnych obszarów tematycznych, pod kątem ich wartości i siły oddziaływania na otoczenie, zastosowano uniwersalną skalę stanów względnych będącą jednobiegunową skalą dodatnią bez zera, gdzie 1 to ocena minimalna, a 10 wybitnie wysoka [2-4, 132-138]. Dendrologiczna macierz wartości pozwala w stosunkowo prosty sposób zobrazować wyniki oceny poszczególnych grup materiałów i w dalszym etapie technologii ich obróbki pod kątem potencjału, stanowiącego rzeczywistą obiektywną wartość analizowanego obszaru, tzw. twarde, wymierne cechy i atrakcyjności, odzwierciedlającej subiektywne postrzeganie danego zakresu wśród jej potencjalnych użytkowników, tzw. miękkie własności [2-4, 132-138]. Potencjał danej grupy prezentowany na osi poziomej jest wynikiem analizy wielokryterialnej dokonanej na podstawie oceny eksperckiej oraz szeroko zakrojonej wiedzy literaturowej, uwzględniającej w odpowiednich proporcjach potencjał: kreatywny, aplikacyjny, jakościowy, rozwojowy i techniczny. Na osi pionowej przedstawiono znaczenie atrakcyjności danej grupy, będące średnią ważoną oceny eksperckiej oraz danych literaturowych z zakresu badawczego dokonanych na podstawie kryteriów szczegółowych odpowiadających atrakcyjności gospodarczej, ekonomicznej, humanistycznej, przyrodniczej i systemowej. W zależności od oceny poziomu potencjału i atrakcyjności, które określono w ramach oceny eksperckiej i literaturowej, zarówno każdy z analizowanych materiałów konstrukcyjnych, jak i poszczególne technologie inżynierii powierzchni, umieszczono w jednej z ćwiartek macierzy dendrologicznej.

W macierzy dendrologicznej do oceny przydatności materiału i technologii wyróżniono cztery ćwiartki, tj.: pierwsza ćwiartka wyróżnia się ograniczonym potencjałem i dużą atrakcyjnością; druga ćwiartka opisuje najlepszą możliwą sytuację, gwarantującą przyszły sukces, w której badana dziedzina charakteryzuje się zarówno dużym potencjałem, jak i dużą

atrakcyjnością; trzecia ćwiartka charakteryzuje przedział o ograniczonym potencjale i atrakcyjności, w którym przyszły sukces jest mało prawdopodobny lub niemożliwy; czwarta ćwiartka to pole o ograniczonej atrakcyjności i dużym potencjale pozwalające przy zastosowaniu odpowiedniej strategii uzyskać silną pozycję.

Badania technologii obróbki zastosowanych stopów zawężono jedynie do obszaru inżynierii powierzchni, ponieważ szeroki wachlarz dostępnych rodzajów powłok oraz metod kształtowania struktury i własności warstwy powierzchniowej materiałów inżynierskich, w tym również stopów magnezu pozwala w precyzyjny i kompleksowy sposób zaprojektować najkorzystniej zestawione własności rdzenia i warstwy wierzchniej wytworzonego elementu.

Do określenia wartości poszczególnych grup materiałów oraz w drugim etapie technologii ich obróbki powierzchniowej, zastosowano metodę punktacji ważonej w celu oceny porównawczej, zmierzającej do kwalifikacji przydatności poszczególnych grup materiałów i technologii w kontekście relacji między nimi [2-4, 132-138]. Szczegółowe kryteria oceny atrakcyjności i potencjału rozpatrywanych obszarów prezentowanych w rozprawie przedstawiono w tablicach 1 i 3. Zestawionym kryteriom przypisano określone wagi, a następnie

Tablica 1. Szczegółowe kryteria oceny potencjału i atrakcyjności grup materiałów poddanych badaniom materiałoznawczo-heurystycznym

Lp.	Potencjal	Waga
Kryterium 1	Mała gęstość materiału	0,4
Kryterium 2	Zdolność materiału do tłumienia drgań	0,1
Kryterium 3	Dobre własności odlewnicze	0,1
Kryterium 4	Wysokie własności mechaniczne i dobra spawalność	0,2
Kryterium 5	Wysoka odporność korozyjna	0,2
Lp.	Atrakcyjność	Waga
Kryterium 1	Dostępność półproduktu (surowca, pierwiastka)	0,4
Kryterium 2	Podatność materiału do ponownego przetwarzania-recykling	0,1
Kryterium 3	Niskie koszty produkcyjne oraz cena finalna wytworzonego materiału	0,2
Kryterium 4	Mały stopień skomplikowania technologii produkcji	0,1
Kryterium 5	Różnorodność stosowanych technologii wytwarzania elementów i półproduktów z danego materiału oraz mnogość możliwych do zaimplementowania technologii obróbki (cieplna, plastyczna, powierzchniowa)	0,2

obliczono wartości wagone i ich sumę, będące podstawą analizy porównawczej, co przedstawiono w tablicach 2 i 4. Następnie wieloaspektowe wyniki zwizualizowano przy pomocy dendrologicznych macierzy wartości badanego obszaru (rys. 13, 14). Wykonana analiza preferencji jednoznacznie wskazuje, że najwyższą ocenę wagoną, wzięwszy pod uwagę przyjęte kryteria w grupie materiałów, otrzymują stopy magnezu, które w szerokim zakresie spełniają wymagania i oczekiwania wobec nowoczesnych materiałów inżynierskich, narzucone przez wciąż zmieniające się otoczenie, oznaczone na rysunku 13 jako M_1 . Badania potwierdzają również, że stopy aluminium charakteryzują się wysokim poziomem atrakcyjności.

Natomiast w grupie technologii najwyższe noty (druga ćwiartka) otrzymują technologie laserowe oraz metody PVD i CVD, oznaczone na rysunku 14 jako T_1 , T_2 i T_3 , wytypowane jako najbardziej predysponowane technologie obróbki powierzchniowej stopów magnezu, znacznie przewyższające ocenami pozostałe analizowane metody pokrywania. Pozostałe techniki oceniono na poziomie ćwiartki trzeciej lub pierwszej co może świadczyć, w przypadku technologii z obszaru trzeciej ćwiartki o powolnym wypieraniu tych metod przez nowsze bardziej ekologiczne i uniwersalne techniki. Natomiast w przypadku technologii, które zlokalizowano w obszarze pierwszym należy sądzić, że wymagają one dalszych badań i nakładów umożliwiających im potencjalny rozwój. Jedynym odstępstwem od założeń mogą być technologie nakładania warstw malarskich, które z reguły mieszczą się w kwadracie czwartym, czyli w odniesieniu do malowania, technologia jest nieatrakcyjna, ale powszechnie stosowana z uwagi na jej nieskomplikowany mechanizm nakładania warstw i niski koszt aplikacyjny. Niemniej jednak według postawionych kryteriów potencjału i atrakcyjności, w odniesieniu do przyszłych zastosowań aplikacyjnych, charakterystycznych dla użytych materiałów podłoża (stopów magnezu), techniki pokryć malarskich zakwalifikowano do ćwiartki trzeciej.

Wstępnie dokonana analiza wskazuje na celowość badania technologii obróbki laserowej (T_3) oraz nanoszenia powłok w procesach fizycznego osadzania z fazy gazowej PVD (T_1) oraz chemicznego osadzania z fazy gazowej CVD (T_2) na podłożu z odlewniczych stopów magnezu (wybrano stopy Mg-Al-Zn) jako jednych z najbardziej rozwojowych obszarów inżynierii powierzchni stopów metali lekkich (rys. 14). Z tych powodów wyselekcjonowano zakres materiałów i technologii stanowiących zakres niniejszego opracowania. Wytypowane technologie – T_1 , T_2 , T_3 szczegółowo scharakteryzowano w kolejnych podrozdziałach niniejszej rozprawy.

Tablica 2. Wyniki analizy wielokryterialnej grup materiałów poddanych badaniom materiałoznawczo-heurystycznym

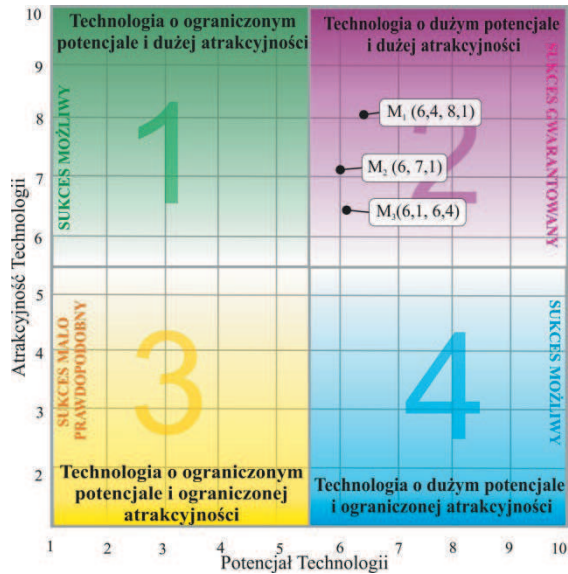
Symbol	Grupa materiałów	Potencjal						Atrakcyjność					
		Kryterium 1	Kryterium 2	Kryterium 3	Kryterium 4	Kryterium 5	Średnia ważona	Kryterium 1	Kryterium 2	Kryterium 3	Kryterium 4	Kryterium 5	Średnia ważona
M ₁	Stopy magnezu	4	0,8	0,8	0,6	0,2	6,4	4	0,9	1,2	0,4	1,6	8,1
M ₂	Stopy aluminium	2,8	0,5	0,7	0,8	1,2	6	2,8	0,7	1,2	0,8	1,6	7,1
M ₃	Stale	1,6	0,4	0,5	1,8	1,8	6,1	2	0,4	1,6	0,8	1,6	6,4

Tablica 3. Szczegółowe kryteria oceny potencjału i atrakcyjności grup technologii poddanych badaniom materiałoznawczo-heurystycznym

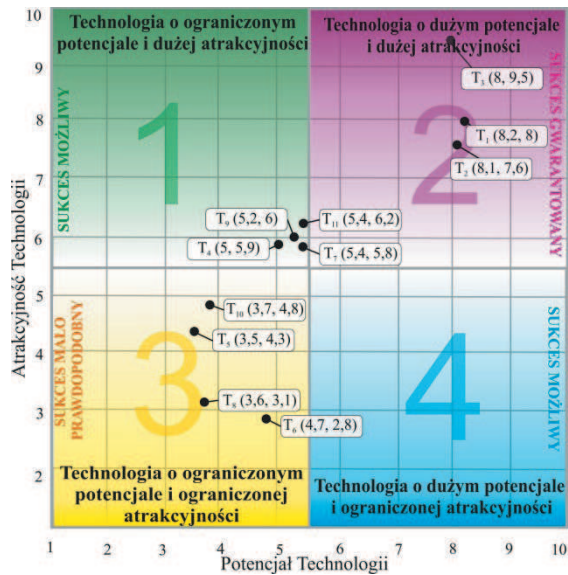
Lp.	Potencjal	Waga
Kryterium 1	Możliwość otrzymania złożonych własności i struktury powierzchni (wieloskładnikowe, wielowarstwowe, wielofazowe, gradientowe, kompozytowe, metastabilne, nanokrystaliczne)	0,3
Kryterium 2	Duże możliwości wyboru materiału powierzchni, a więc szeroka rozpiętość własności powierzchni	0,2
Kryterium 3	Możliwość uzyskania twardych warstw powierzchniowych o specjalnych własnościach ochronnych (antykorozyjne, trybologiczne)	0,2
Kryterium 4	Uzyskanie warstw powierzchniowych o dobrej przyczepności do materiału podłoża	0,2
Kryterium 5	Możliwość otrzymania w jednym procesie technologicznym powierzchniowych warstw gradientowych o dowolnym składzie chemicznym i strukturze	0,1
Lp.	Atrakcyjność	Waga
Kryterium 1	Ekologiczna czystość procesu obróbki powierzchniowej (brak szkodliwych produktów reakcji chemicznych i konieczności ich utylizacji)	0,2
Kryterium 2	Możliwość wytworzenia warstw powierzchniowych o własnościach niemożliwych do otrzymania innymi metodami	0,3
Kryterium 3	Szerokie możliwości dalszego rozwoju technologii	0,2
Kryterium 4	Możliwość pełnej automatyzacji i robotyzacji procesu obróbki powierzchniowej	0,1
Kryterium 5	Konieczność zastosowania dużej precyzji prowadzenia procesów obróbki powierzchniowej	0,2

Tablica 4. Wyniki analizy wielokryterialnej grup technologii poddanych badaniom materiałoznawczo-heurystycznym

Symbol	Grupa technologii	Potencjal						Atrakcyjność					
		Kryterium 1	Kryterium 2	Kryterium 3	Kryterium 4	Kryterium 5	Średnia ważona	Kryterium 1	Kryterium 2	Kryterium 3	Kryterium 4	Kryterium 5	Średnia ważona
T ₁	Techniki PVD, w tym również Cathodic Arc Deposition	2,7	1,6	1,8	1,2	0,9	8,2	1,8	2,7	1,6	0,9	1	8
T ₂	Techniki CVD, w tym również Plasma Assisted CVD	2,7	1,6	1,8	1,2	0,8	8,1	1,4	2,7	1,6	0,9	1	7,6
T ₃	Techniki laserowe przetapiania/stopowania/wtapienia	2,7	1	1,8	2	0,5	8	1,8	2,7	2	1	2	9,5
T ₄	Natryskiwanie cieplne	1,5	1	1,4	0,6	0,5	5	1,2	1,8	0,6	0,9	1,4	5,9
T ₅	Procesy anodowania	0,6	0,2	1,2	1,2	0,3	3,5	1,2	1,5	0,2	0,4	1	4,3
T ₆	Technologie galwaniczne	0,9	1	1,2	1,4	0,2	4,7	0,4	0,9	0,2	0,9	0,4	2,8
T ₇	Ablacja laserowa-PLD	1,5	1	1	1,4	0,5	5,4	1,6	1,2	1,2	0,6	1,2	5,8
T ₈	Nakładanie powłok malarskich	0,3	0,8	1	1,4	0,1	3,6	0,6	0,6	0,2	0,9	0,8	3,1
T ₉	Implantacja jonów	1,5	1	1	1,2	0,5	5,2	1,4	1,8	1,2	0,6	1	6
T ₁₀	Azotowanie jarzeniowe	0,6	0,4	1,2	1,2	0,3	3,7	0,8	1,8	0,6	0,8	0,8	4,8
T ₁₁	Technologie hybrydowe (multipleksowe)	1,5	1	1,2	1,2	0,5	5,4	1	2,7	1,2	0,5	0,8	6,2



Rysunek 13. Dendrologiczna macierz wartości prezentująca pozycjonowanie typowanych grup materiałów poddanych badaniom zintegrowanego komputerowo prognozowania rozwoju



Rysunek 14. Dendrologiczna macierz wartości prezentująca pozycjonowanie typowanych grup technologii poddanych badaniom zintegrowanego komputerowo prognozowania rozwoju

3.2. Teza i główne cele pracy

Wykonane badania własne oraz szerokie studium literaturowe z tego zakresu wskazują na fakt, że nadanie nowych cech eksploatacyjnych i użytkowych powszechnie stosowanym materiałom, w tym również analizowanym stopom Mg-Al-Zn bardzo często uzyskuje się poprzez obróbkę cieplną, tj. umocnienie wydzieleniowe i/lub obróbkę powierzchniową wskutek nanoszenia lub wytworzenia na powierzchni obrabianych materiałów powłok lub warstw w procesach inżynierii powierzchni predysponowanych do danej grupy materiałów.

Własności mechaniczne oraz odporność na zużycie ścierne i korozyjne odlewniczych stopów magnezu Mg-Al-Zn, można kształtować przez umocnienie roztworowe atomami obcych pierwiastków rozpuszczonych w osnowie oraz poprawnie zastosowanym utwardzaniem wydzieleniowym (przesycanie i starzenie) będące gwarantem wystąpienia w całej objętości wewnątrz strukturalnych przemian fazowych i procesów wydzieleniowych, polegających na wytworzeniu w stopie dyspersyjnych wydzieleni, blokujących przemieszczanie się dyslokacji.

Pierwszy etap przesycania polega na nagraniu stopu i szybkim chłodzenie zatrzymującym nadmiar składnika stopowego w roztworze, dzięki czemu uzyskuje się przesycony roztwór stały. Stop posiadający dużą nadwyżkę energii swobodnej, dąży do jej zmniejszenia co może dokonać się jedynie w drodze wydzielenia nadmiaru składnika przesycającego. Starzenie w temperaturze podwyższonej pozwala na precyzyjne sterowanie procesem wydzielenia za pomocą czasu i temperatury starzenia, dzięki czemu można uzyskać strukturę z drobnymi wydzieleniami, równomiernie rozłożonymi w całej objętości ziarna.

Ponadto zwiększenie twardości oraz odporności głównie korozyjnej, odporności na ścieranie i zmęczenie cieplne możliwe jest do osiągnięcia dzięki wytworzeniu jednorodnej chemicznie, drobnokrystalicznej warstwy wierzchniej bez zmiany składu chemicznego materiału przy użyciu lasera dużej mocy lub wskutek zastosowania prostych jednowarstwowych lub jednoskładnikowych powłok wytworzonych metodami odpowiednio fizycznego i chemicznego osadzania z fazy gazowej PVD lub CVD. Jeszcze korzystniejsze efekty w postaci zwiększenia wspomnianych własności użytkowych i eksploatacyjnych można uzyskać w wyniku wtapienia cząstek twardych faz węglików i tlenków w uprzednio obrobioną cieplnie warstwę wierzchnią materiału, w celu wytworzenia drobnokrystalicznej, quasi- kompozytowej warstwy wierzchniej oraz wskutek występującego w trakcie wtapienia laserowego mechanizmu szybkiej mikro- i/lub nanokrystalizacji RSP (ang. Rapid Solidification Processing). Możliwe jest również wytworzenie na powierzchni uprzednio obrobionego cieplnie materiału, hybrydowych warstw

PVD i CVD o złożonym składzie chemicznym, złożonych z gradientowej warstwy przejściowej oraz wieloskładnikowej warstwy zewnętrznej, uzyskanych dzięki odpowiedniej optymalizacji warunków procesu ich nanoszenia, wpływających na strukturę i własności powłok, tj. warunków napięciowo-prądowych, temperatury nanoszenia oraz ciśnienia roboczego gazów.

Potwierdzenie i charakterystyka wspomnianych mechanizmów i zależności ma nie tylko znaczenie poznawcze, ale również pozwala określić szersze perspektywy metodologiczne i aplikacyjne prezentowanych odlewniczych stopów magnezu nazywanych często metalem przyszłości, co ma szczególne znaczenie w czasie, gdy wyraźnie mówi się o konieczności dostarczania materiałów inżynierskich na żądanie. Powyższe przesłanki pozwoliły na sformułowanie następującej tezy pracy:

Zastosowanie obróbki powierzchniowej, w tym fizycznego i chemicznego osadzania z fazy gazowej PVD i CVD oraz obróbki laserowej przy wykorzystaniu technologii wtapiania w powierzchnię stopów Mg-Al-Zn twardych cząstek ceramicznych powoduje poprawę twardości oraz odporności na zużycie ściernie i korozyjne badanych stopów.

Natomiast głównym celem wykonanych badań jest opracowanie metodologii badawczej oraz technologii obróbki odlewniczych stopów magnezu Mg-Al-Zn z wykorzystaniem nowoczesnych technik inżynierii powierzchni oraz wskazanie różnic w mechanizmach decydujących o kształtowaniu własności tych stopów zarówno w rdzeniu, jak i w warstwie powierzchniowej.

W ramach niniejszej rozprawy przeprowadzono badania i analizy, obejmujące następujące zagadnienia:

- Charakterystykę przemian fazowych i procesów wydzieleniowych zachodzących podczas obróbki cieplnej w badanych odlewniczych stopach Mg-Al-Zn o zróżnicowanym stężeniu składników stopowych, zapewniających uzyskanie pożądanej struktury oraz ich wpływu na strukturę, własności wytrzymałościowe, jak również odporność na korozję tych materiałów;
- Porównanie wpływu obróbki powierzchniowej na strukturę i własności stopów Mg-Al-Zn, wykonanej z wykorzystaniem metod PVD w procesie katodowego odparowania łukiem elektrycznym, CVD w procesie chemicznego osadzania z fazy gazowej ze wspomaganiami plazmowym oraz w procesie laserowego wtapiania twardych cząstek ceramicznych przy użyciu lasera diodowego dużej mocy (HPDL) w powierzchnię obrabianych materiałów w odniesieniu do stanu wyjściowego stopów umocnionych wydzieleniowo;
- Ustalenie korelacji pomiędzy występującymi mechanizmami strukturalnymi, a własnościami mechanicznymi i użytkowymi badanych stopów Mg-Al-Zn;

- Wykonanie analiz komputerowych, przy wykorzystaniu sieci neuronowych umożliwiających wyznaczenie i/lub predykcję struktury i własności mechanicznych stopów Mg-Al-Zn na podstawie temperatury przemian fazowych, optymalizację warunków obróbki cieplnej, wyznaczenie zakresu chropowatości i modelowanie własności mechanicznych powierzchni stopów magnezu obrobionych przy użyciu wtapienia laserowego oraz określenie odporności na ścieranie, twardości i chropowatości wytworzonych powłok PVD i CVD.

4. Materiał i metodyka badań

4.1. Materiał do badań i technologicie jego obróbki

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

Tablica 5. Skład chemiczny analizowanych stopów

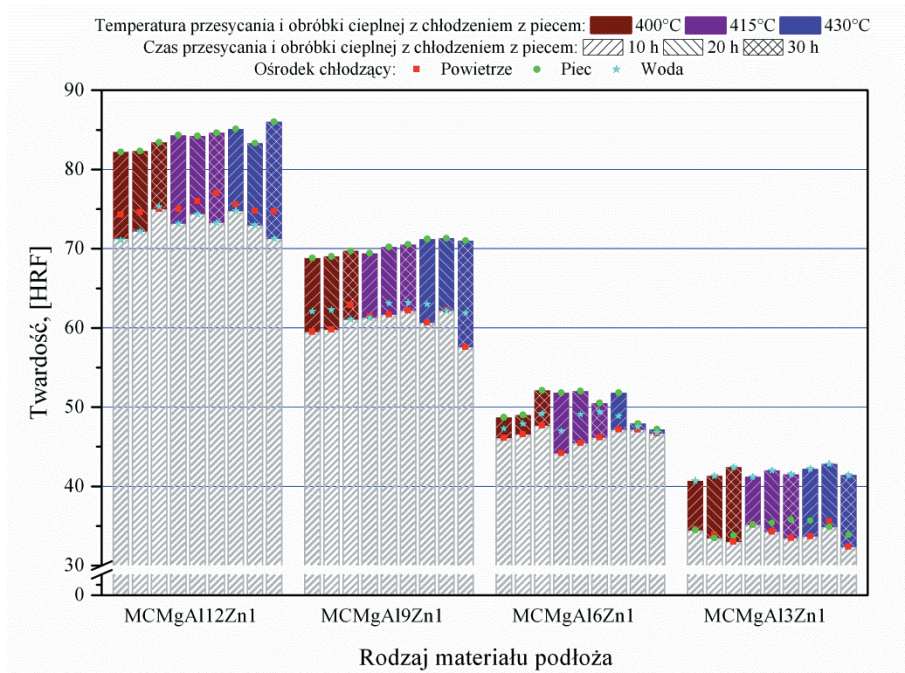
Nazwa stopu	Stężenie masowe pierwiastków stopowych w badanych stopach, %						
	Al	Zn	Mn	Si	Fe	Mg	Reszta
MCMgAl12Zn1 (wg. ISO-AZ121)	12,1	0,62	0,17	0,047	0,013	86,96	0,09
MCMgAl9Zn1 (wg. ISO-AZ91)	9,09	0,77	0,21	0,037	0,011	89,79	0,092
MCMgAl6Zn1 (wg. ISO-AZ61)	5,92	0,49	0,15	0,037	0,007	93,33	0,066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

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

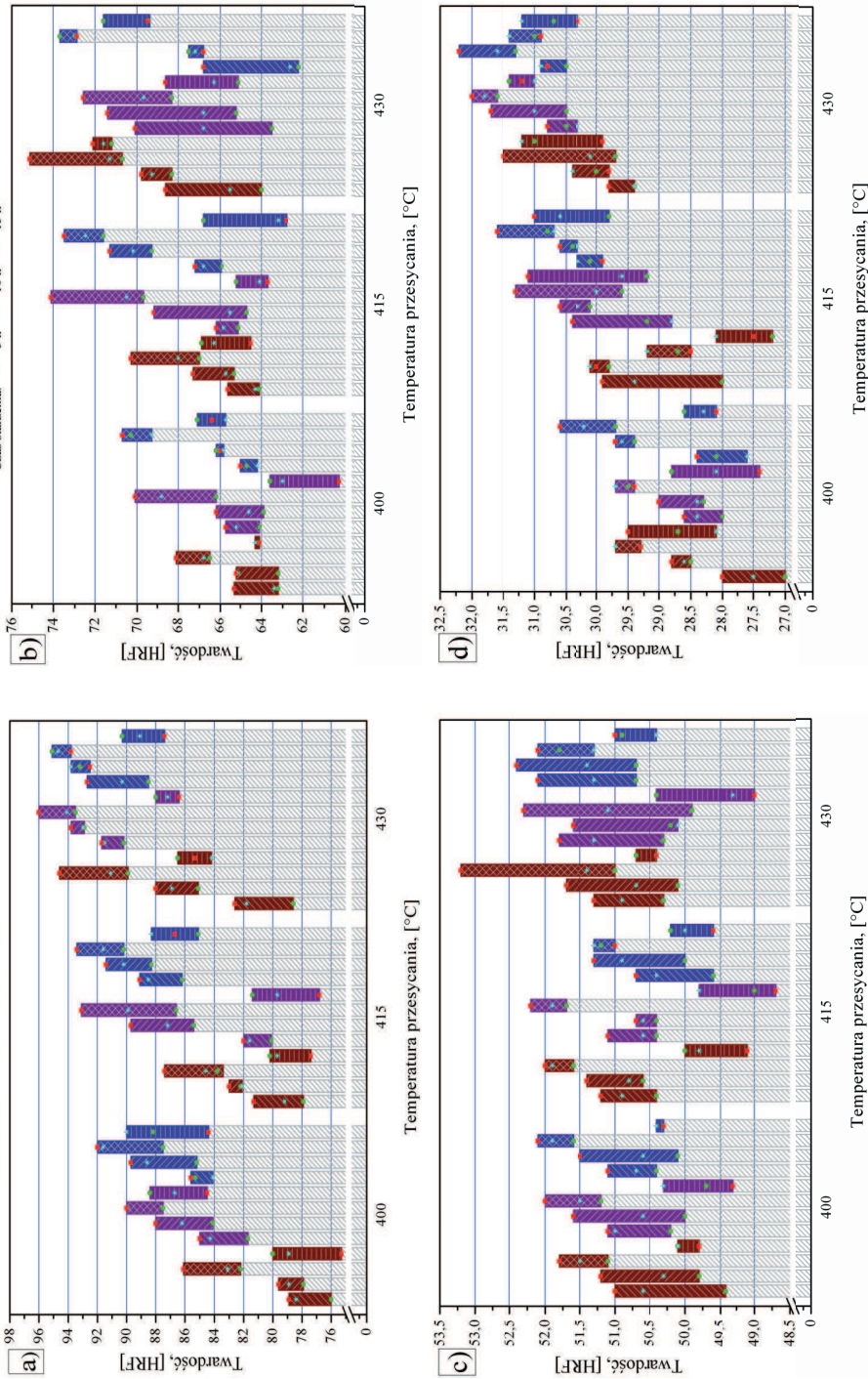
Wykonanie analizy termicznej polegało na ponownym roztopieniu, wygrzaniu i chłodzeniu próbki z odpowiednią założoną szybkością chłodzenia (0,6; 1,2; 2,4°C/s). Próbki o zadanym kształcie nagrzano indukcyjnie do temperatury 700±1°C przy użyciu cewki indukcyjnej zasilanej z generatora indukcyjnego urządzenia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

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

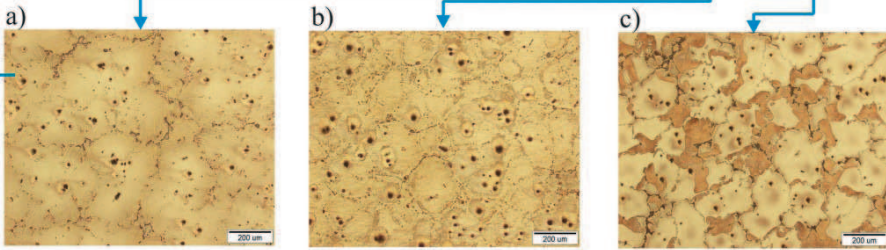
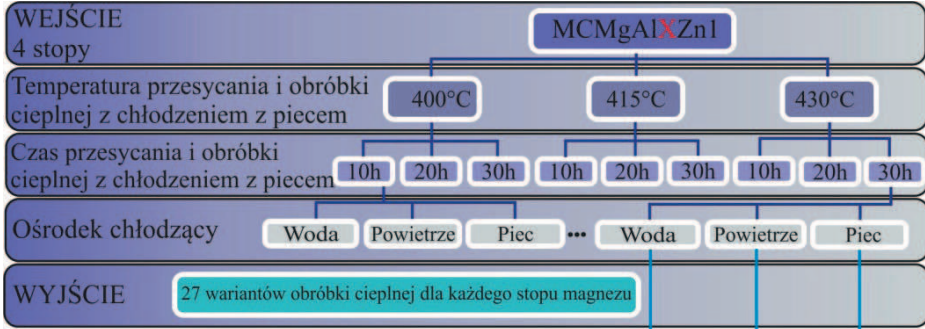
Optymalizację warunków obróbki cieplnej tj. temperatury i czasu wygrzewania w trakcie przesycania i starzenia oraz szybkości chłodzenia po przesycaniu, a także analizę wpływu ośrodka chłodzącego i warunków obróbki cieplnej na strukturę obrabianych stopów, wykonano w oparciu o wyniki prób twardości obejmujące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



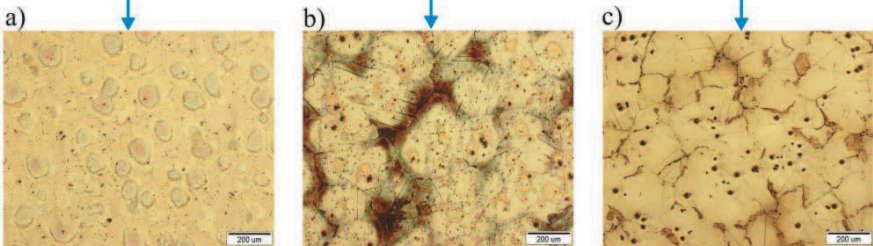
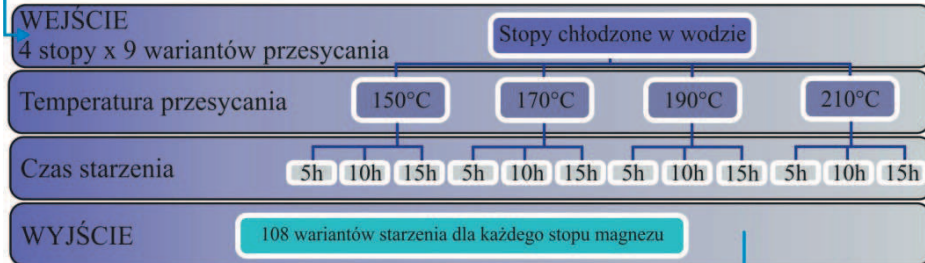
Rysunek 15. Wyniki pomiarów twardości próbek z odlewniczych stopów magnezu Mg-Al-Zn po przesycaniu i po obróbce cieplnej z chłodzeniem z piecem



Rysunek 16. Wyniki pomiarów twardości próbek z odlewniczych stopów magnezu: a) MCMgAl12Zn1, b) MCMgAl19Zn1, c) MCMgAl13Zn1, d) MCMgAl16Zn1 po starzeniu z uprzednim przesycającym z chłodzeniem w wodzie



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



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

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

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

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

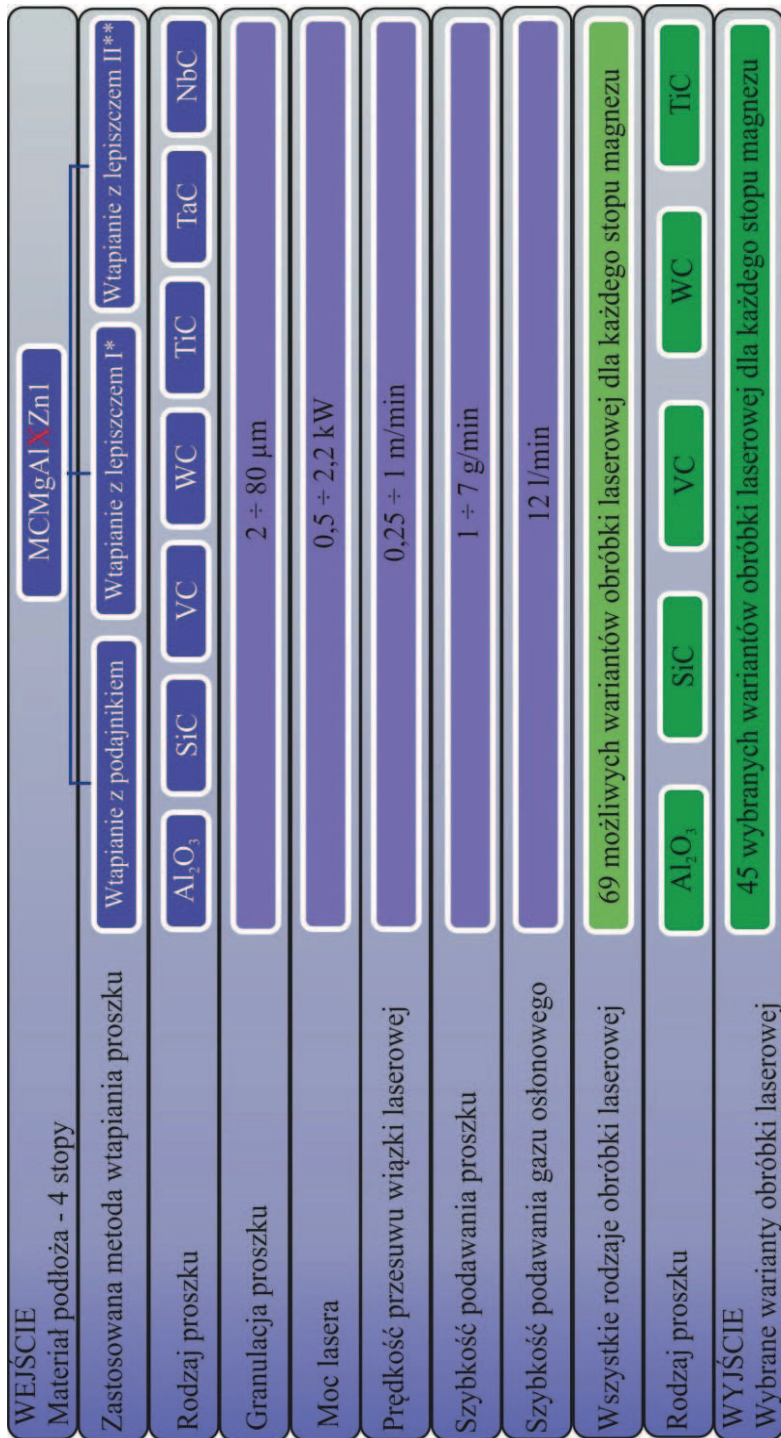
Tablica 6. Własności proszków ceramicznych użytych do wtapiania laserowego

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

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

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

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



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

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

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

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

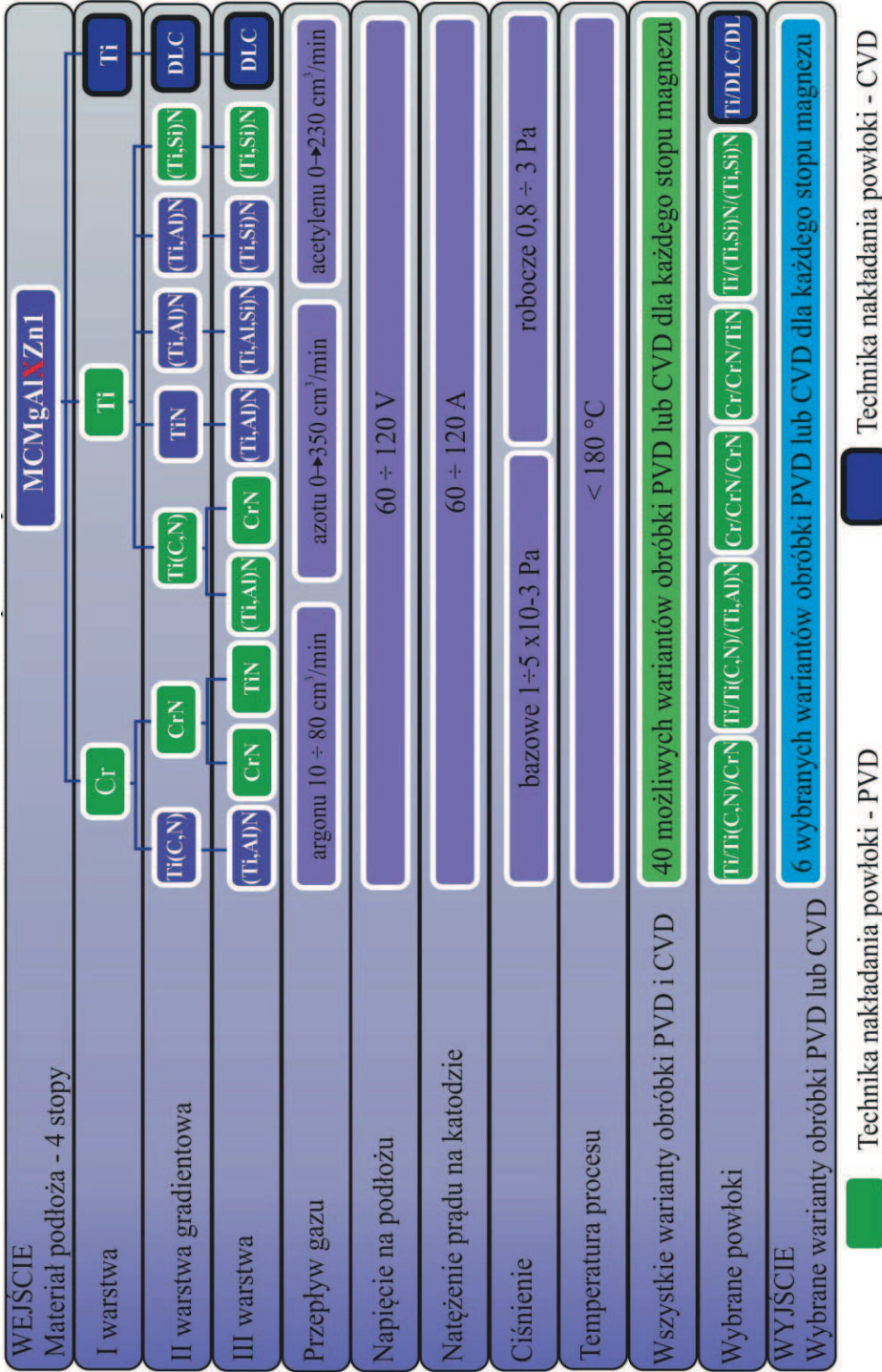
Dalszą obróbkę laserową odlewniczych stopów magnezu (wtapianie) wykonano techniką podawania proszku z szybkością ok. 1,5-7 g/min w sposób ciągły do obszaru jeziora przetopionego metalu poprzez dozowanie granulatu przy użyciu podajnika fluidyzacyjnego lub grawitacyjnego. Podajnik proszku połączony był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

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

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

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

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



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

Tablica 7. Warunki osadzania badanych warstw

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

* podczas nanoszenia warstwy metalicznej,

** podczas nanoszenia warstwy gradientowej,

*** podczas nanoszenia warstwy ceramicznej.

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

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

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

4.2. Metody badawcze i modelowania własności

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

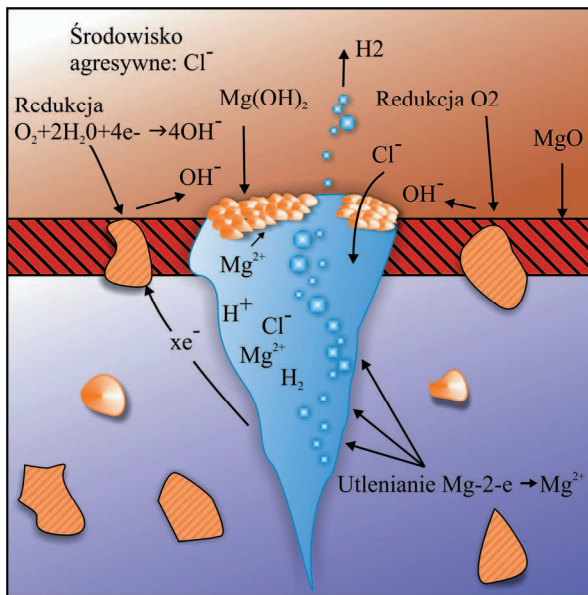
Badania odporności na zużycie ścierne powłok PVD i CVD wykonano metodą ball-on-disk zgodnie z wymogami norm ASTM G 99 i DIN 50324. Próby były prowadzone w warunkach tarcia suchego w konfiguracji poziomej osi obrotu tarczy. Jako przeciwpróbki użyto kulki z węgla wolframu o średnicy 3 mm. Badania wykonano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

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

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

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

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



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

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

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

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

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

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

gdzie:

E_j – błąd dla j-tej własności,

n – liczba danych w zbiorze,

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

X_{oi} – i-ta wartość obliczeniowa.

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

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

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

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

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

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

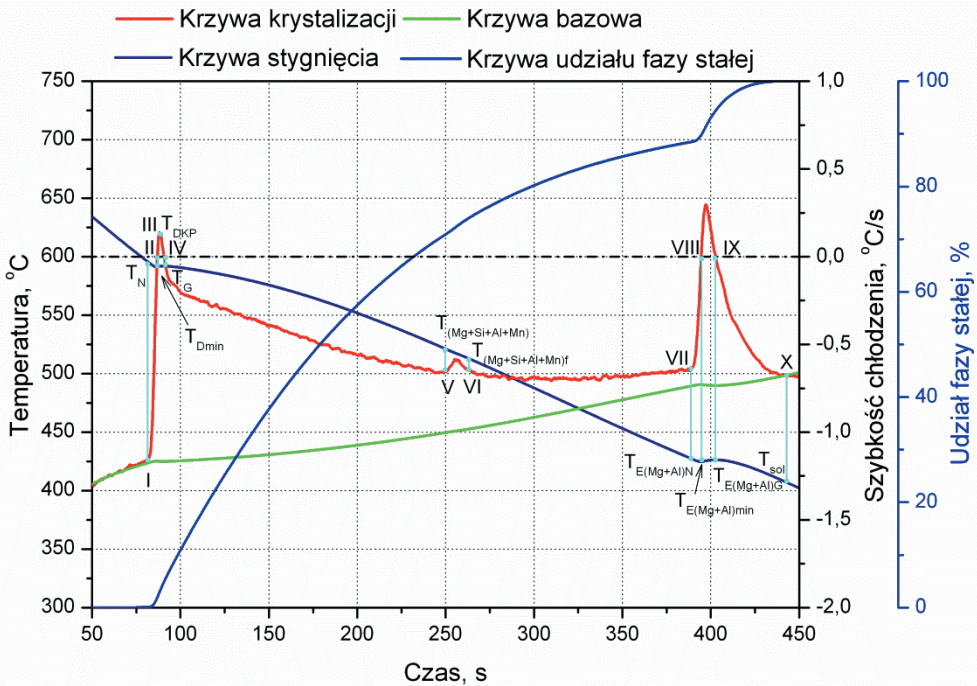
W celu wizualizacji wpływu składu chemicznego podłoża oraz rodzaju zastosowanej powłoki PVD i CVD na własności wytworzonych pokryć, w tym na chropowatość, ścieralność oraz

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

5. Wyniki badań nad mechanizmami strukturalnymi decydującymi o kształtowaniu struktury stopów Mg-Al-Zn

5.1. Wyniki analizy termiczno-derywacyjnej stopów Mg-Al-Zn

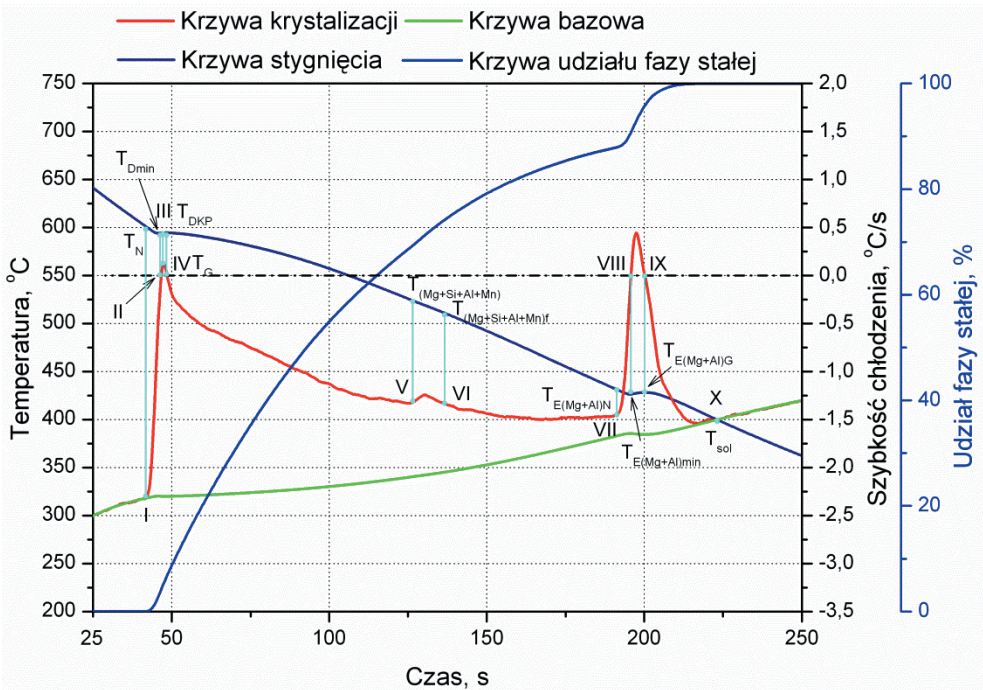
Poprawnie dobrany skład chemiczny stopu oraz zastosowanie odpowiedniego chłodzenia odlewów prowadzi do poprawy własności użytkowych produkowanych elementów. Dlatego bardzo ważna jest wiedza jak zmienia się struktura odlewu wraz ze zmianą szybkości chłodzenia lub zmianą składu chemicznego. Dokładna znajomość wpływu szybkości stygnięcia odlewów w formach piaskowych na strukturę oraz temperaturę przemian fazowych podczas krystalizacji nierównowagowej umożliwia optymalne sterowanie procesem produkcyjnym. Jedną z najczęściej spotykanych analiz umożliwiających zbadanie krzepnących metali jest metoda termiczno-derywacyjna służąca do wyznaczania temperatury przemian fazowych w trakcie ciągłego chłodzenia. Podczas stygnięcia ciekłego stopu do temperatury odpowiadającej linii likwidus następuje zapoczątkowanie krystalizacji, po czym krystalizują fazy metaliczne i eutektyki, do momentu aż stop osiągnie stan stały, czemu odpowiada linia solidus, zgodnie z wykresami równowagi fazowej. W związku z tym, na krzywej stygnięcia występują charakterystyczne punkty (przebiegi) pochodzące od reakcji egzotermicznych lub endotermicznych przemian krystalizujących faz. Na krzywej stygnięcia trudno jest jednoznacznie wyznaczyć temperaturę krystalizacji poszczególnych faz. Jej wyznaczenie umożliwia interpretacja pierwszej pochodnej krzywej stygnięcia w funkcji czasu, czyli tzw. krzywa różniczkowa (ATD) nazywana również krzywą derywacyjną. Krystalizacja fazy lub mieszaniny faz powoduje wydzielanie ciepła krystalizacji co znajduje odzwierciedlenie w postaci efektów cieplnych rejestrowanych na krzywej różniczkowej. Na rysunkach 21-22 przedstawiono przykładowe krzywe analizy termiczno-derywacyjnej stopu $Mg_{19}Al_{9}Zn_{1}$ (krzywa stygnięcia $T=f(t)$, krzywą krystalizacji $T = \left(\frac{dT}{dt}\right) = f'(t)$, krzywą bazową $T = \left(\frac{dT}{dt}\right)_c = f'_c(t)$) oraz udział fazy stałej (wprost proporcjonalny do wartości utajonego ciepła krystalizacji), z których wynika, że na krzywej różniczkowej (krystalizacji) występują charakterystyczne punkty: I, II, III, IV, V, VI, VII, VIII, IX, X, które po rzutowaniu na krzywą stygnięcia, a następnie na oś temperatury określają temperaturę przemian fazowych zachodzących podczas krystalizacji [26, 34-37, 41, 43, 44]. Miejsca zerowania się krzywej różniczkowej: II, IV, VIII, IX, punkt odchylenia



Rysunek 21. Krzywa stygnięcia, krzywa krystalizacji oraz krzywa bazowa stopu $MgAl_9Zn_1$ chłodzonego z szybkością $0,6\text{ }^\circ\text{C/s}$ [26, 34-37, 41, 43, 44]

się krzywej różniczkowej od krzywej bazowej (punkt *I*) oraz punkt zbieżności krzywej różniczkowej z krzywą bazową (punkt *X*) odpowiadają najbardziej charakterystycznym efektom cieplnym zachodzącym podczas krystalizacji stopów Mg-Al-Zn (tablica 8). Analizując przebieg krystalizacji stopów, w oparciu o uzyskane krzywe oraz na podstawie danych literaturowych i wykresów równowagi fazowej, stwierdzono że w temperaturze T_N rozpoczyna się zarodkowanie fazy α .

Efekt ten na krzywej krystalizacji objawia się przegięciem w punkcie *I* oraz chwilowym spadkiem szybkości chłodzenia. Hamowanie szybkości stygnięcia pozostałej cieczy spowodowane jest poprzez ciepło dostarczone przez zarodki fazy α (rys. 21, 22). Proces ten kończy się w punkcie *II*, gdzie temperatura krystalizacji osiąga wartość minimalną – T_{Dmin} , w której rozpoczyna się wzrost kryształów fazy α . W punkcie tym pochodna po raz pierwszy przyjmuje wartość zero. Chłodzony stop, w wyniku wydzielania się ciepła krystalizacji, podgrzewa pozostałą ciecz do temperatury T_{DKP} (punkt *III*). Dalszy wzrost kryształów powoduje podwyższenie temperatury pozostałej cieczy do maksymalnej temperatury krystalizacji fazy α – T_G (punkt *IV*).



Rysunek 22. Krzywa stygnięcia, krzywa krystalizacji oraz krzywa bazowa stopu MC MgAl9Zn1 chłodzonego z szybkością 1,2 °C/s [26, 34-37, 41, 43, 44]

Dalsze ochładzanie stopu powoduje rozpoczęcie krystalizacji faz bogatych w krzem, aluminium i mangan, które wydzielają dodatkowe ciepło, co objawia się na krzywej krystalizacji wyraźnymi efektami cieplnymi określonymi jako $T_{(Mg+Si+Al+Mn)}$ i $T_{(Mg+Si+Al+Mn)f}$ (punkt V i VI). W wyniku dalszego chłodzenia stopu po osiągnięciu temperatury $T_{E(Mg+Al)N}$ następuje zarodkowanie eutektyki $\alpha + \gamma$ (punkt VII).

Chłodzony stop osiąga temperaturę $T_{E(Mg+Al)min}$ (punkt VIII), po czym temperatura ta podwyższa się do maksymalnej temperatury krystalizacji eutektyki $T_{E(Mg+Al)G}$ (punkt IX). Krystalizacja stopu kończy się w punkcie X, gdy osiąga wartość temperatury T_{sol} . Od tego momentu mogą jedynie zachodzić przemiany w stanie stałym. Niestety ze względu na niedostateczne dane dotyczące identyfikacji faz zawierających Mn i Al opisywanych w niniejszej pracy jako wydzielenia Mn-Al lub Mn-Al-Fe niemożliwe było jednoznaczne określenie ich temperatury wydzielenia na krzywej termiczno-derywacyjnej, niemniej jednak temperatura krzepnięcia tych faz, według dostępnych danych literaturowych, jest zbliżona do temperatury krzepnięcia

fazy Laves'a Mg_2Si , dlatego też krystalizacja międzymetalicznych faz zawierających mangan i aluminium jest rozpatrywana łącznie z krystalizacją faz zawierających krzem (punkt *V*, *VI*).

Tablica 8. Oznaczenie temperatury i czasu wyznaczonego na podstawie wykresów analizy termiczno-derywacyjne

Oznaczenie punktu i sposób jego wyznaczania	Temperatura	Czas	Omówienie
I – Punkt przecięcia stycznej poprowadzonej do prostego odcinka krzywej krystalizacji z krzywą bazową	T_N	t_N	Zarodkowanie fazy α (temperatura likwidus)
II – Wartość pierwszej pochodnej równa zero	T_{Dmin}	t_{Dmin}	Wzrost fazy α w momencie osiągnięcia wartości krytycznej
III – Osiągnięcie wartości maksymalnej przez pierwszą pochodną	T_{DKP}	t_{DKP}	Koherencja fazy α
IV – Pierwsza pochodna ponownie osiąga wartość zero	T_G	t_G	Ustalony wzrost fazy α
V – pierwszy punkt przegięcia na krzywej krystalizacji po maksymalnej temperaturze krystalizacji fazy α	$T_{(Mg+Si+Al+Mn)}$	$t_{(Mg+Si+Al+Mn)}$	Krystalizacja fazy α oraz fazy Mg_2Si oraz fazy zawierającej Al i Mn
VI – kolejny punkt przegięcia na krzywej krystalizacji	$T_{(Mg+Si+Al+Mn)f}$	$t_{(Mg+Si+Al+Mn)f}$	Koniec krystalizacji faz Mg_2Si oraz fazy zawierającej Al i Mn
VII – punkt przecięcia stycznej poprowadzonej do prostego odcinka krzywej różniczkowej w miejscu gdzie następuje maksymalna szybkość stygnięcia oraz miejsca gdzie następuje wzrost ukrytego ciepła krystalizacji związanego z rozpoczęciem zarodkowania eutektyki $\alpha+\gamma$	$T_{E(Mg+Al)N}$	$t_{E(Mg+Al)N}$	Zarodkowanie eutektyki $\alpha+\gamma(Mg_{17}Al_{12})$
VIII – Pierwsza pochodna osiąga wartość zero	$T_{E(Mg+Al)min}$	$t_{E(Mg+Al)min}$	Wzrost eutektyki $\alpha+\gamma(Mg_{17}Al_{12})$
IX – Wartość pierwszej pochodnej krzywej stygnięcia osiąga po raz kolejny wartość zero	$T_{E(Mg+Al)G}$	$t_{E(Mg+Al)G}$	Ustalony wzrost eutektyki $\alpha+\gamma(Mg_{17}Al_{12})$
X – Krzywa krystalizacji pokrywa się z krzywą bazową	T_{sol}	t_{sol}	Koniec krzepnięcia stopu (temperatura solidus)

W tabelicy 9 przedstawiono temperaturę krystalizacji poszczególnych faz oraz udział fazy stałej krystalizujących faz w zależności od zastosowanej różnicowanej szybkości chłodzenia.

Krystalizujący metal oddaje ciepło do otoczenia w sposób ciągły. Zatrzymanie lub chwilowy przyrost temperatury świadczą o tym, że wewnątrz metalu wydzielą się dodatkowe ciepło krystalizacji, a krzywa różniczkowa opisuje kinetykę jego wydzielania się. Wyznaczając na wykresie analizy termiczno-derywacyjnej krzywą bazową zwaną również krzywą

Tablica 9. Charakterystyka termiczna stopu MCMgAl9Zn1 chłodzonego z różnymi szybkościami [26, 34-37, 41, 43, 44]

Temperatura, T; udział frakcji stałej, f _s ; krystalizujących faz	Zastosowana szybkość chłodzenia					
	0,6 °C/s		1,2 °C/s		2,4 °C/s	
	Wartość średnia	Błąd pomiarowy %	Wartość średnia	Błąd pomiarowy %	Wartość średnia	Błąd pomiarowy %
T _N , °C	597,97	0,85	600,74	0,79	600,89	0,56
T _{Dmin} , °C	592,29	0,41	593,02	0,19	Nie zarejestrowano	
f _s , %	1,58	17,39	2,96	20,72		
T _{DKP} , °C	592,65	0,41	593,27	0,21		
f _s , %	2,89	17,14	4,16	17,03		
T _G , °C	592,91	0,42	592,79	0,29	592,01	0,03
f _s , %	5,04	21,84	5,63	21,69	6,77	14,85
T _(Mg+Si+Al+Mn) , °C	515,8	2,65	524,28	0,2	524,43	0,27
f _s , %	72,64	6,87	70,43	2,48	69,71	1,45
T _{(Mg+Si+Al+Mn)f} , °C	503,07	2,59	504,96	0,88	502,88	0,92
f _s , %	77,05	5,25	76,72	1,6	76,34	2,76
T _{E(Mg+Al)N} , °C	428,78	0,49	429,5	0,62	433,71	0,23
f _s , %	88,57	0,62	88,12	0,65	87,04	0,38
T _{E(Mg+Al)min} , °C	425,76	0,56	424,76	0,45	Nie zarejestrowano	
f _s , %	89,7	0,67	90,15	0,93		
T _{E(Mg+Al)G} , °C	427,25	0,46	425,83	0,54		
f _s , %	94,37	0,98	94,77	0,79		
T _{sol} , °C	413,01	0,57	412,19	0,83	404,11	1,34

kalorymetryczną w taki sposób, że pole zawarte pomiędzy krzywymi stygnięcia i krystalizacji będzie wyznaczać sumaryczne ciepło krystalizacji, można obserwować kinetykę wydzielania się utajonego ciepła krystalizacji. Założono, że pojemność cieplna – $c_p(t)$, krystalizacji stopu jest funkcją czasu, a więc zależna jest od udziału fazy stałej, pojemności cieplnej w stanie ciekłym c_{pLiq} oraz pojemności cieplnej w stanie stałym c_{pSol} . Pojemność cieplną stopu w czasie t obliczono na podstawie zależności:

$$c_p(t) = c_{pSol} \cdot \int_{t_N}^t f_s(t)dt + c_{pLiq} \cdot \left(1 - \int_{t_N}^t f_s(t)dt\right) \quad (2)$$

gdzie:

f_s – udział fazy stałej,

zakładając, że dla $f_s(t \leq t_N) = 0$ oraz $f_s(t \geq t_N) = 1$.

Pojemność cieplną w stanie ciekłym c_{pLiq} oraz pojemność cieplną w stanie stałym c_{pSol} obliczono na podstawie składów chemicznych analizowanych stopów przedstawionych w tabelicy 5 z wykorzystaniem programu Thermo-Calc Software [171].

Całkowite ciepło ukryte krystalizacji badanych stopów obliczono na podstawie zależności [172-178]:

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

gdzie:

c_p – pojemność cieplna stopu,

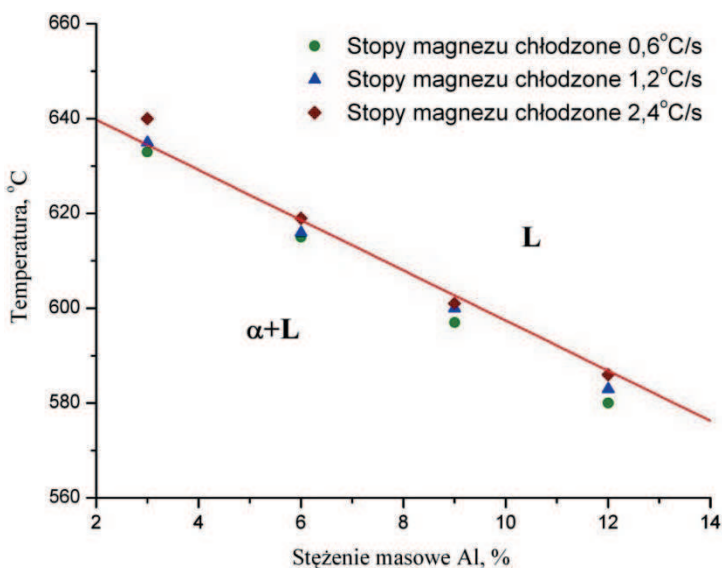
m – masa próbki, kg.

Zakładając, że utajone ciepło krystalizacji jest proporcjonalne do udziału poszczególnych faz w stopie, analiza termiczno-derywacyjna umożliwiła również obliczenie udziałów faz wykrywalnych w stopie (rys. 21-22, tablica 9 – udział frakcji stałej) [26, 34-37, 41, 43, 44]. Zgodnie z oczekiwaniami faza α , stanowiąca osnowę analizowanych stopów Mg-Al-Zn, charakteryzująca się największym udziałem masowym w strukturze stopów, wyróżnia się również największą wartością ukrytego ciepła krystalizacji, niemniej jednak nie zaobserwowano znaczącej różnicy w wartościach dodatkowego ciepła krystalizacji dla zastosowanych różnych szybkości chłodzenia.

W celu analizy wpływu szybkości chłodzenia oraz składu chemicznego (stężenie Al) na strukturę uzyskanych materiałów poddanych przetopieniu i chłodzeniu, w szczególności

na temperaturę zarodkowania fazy α T_N , ustalonego wzrostu fazy α T_G oraz końca krzepnięcia stopu (temperatura solidus) T_{sol} , wyznaczono wartości temperatury charakteryzujące krystalizację badanych stopów magnezu. Wykonane analizy potwierdzają, że zarówno stężenie aluminium (obniża temperaturę zarodkowania fazy α zgodnie z linią likwidus (rys. 23) jak i szybkość chłodzenia (powoduje wzrost temperatury zarodkowania fazy α) odgrywają kluczową rolę w krystalizacji stopów (tablica 10) [26, 34-37, 41, 43, 44].

Niemniej jednak większy wpływ na wyznaczone wartości temperatury badanych stopów Mg-Al-Zn zarejestrowano w przypadku zmiany stężenia głównego pierwiastka (Al) w stopach, tj. maksymalna różnica wartości temperatury w przypadku zarodkowanie fazy α T_N i ustalonego wzrostu fazy α T_G wyniosła $\sim 54^\circ\text{C}$, w odniesieniu do temperatury końca krzepnięcia stopu T_{sol} różnica wzrosła do 75°C . Natomiast zastosowana zmienna szybkość chłodzenia nie spowodowała tak znaczących różnic zmiany temperatury krzepnięcia składników stopów, tj. dla stopu MCMgAl3Zn1 zwiększenie szybkości chłodzenia z $0,6$ do $1,2^\circ\text{C/s}$ powoduje wzrost temperatury zarodkowania fazy α z $633,16$ do $635,39^\circ\text{C}$, a dalsze zwiększenie szybkości chłodzenia do $2,4^\circ\text{C/s}$ podwyższa temperaturę zarodkowania do $640,32^\circ\text{C}$. Ponadto potwierdzono, że zmiana szybkości chłodzenia nie wpływa na zmianę maksymalnej temperatury krystalizacji fazy α . Zbyt mały udział objętościowy pozostałych faz, w szczególności



Rysunek 23. Fragment układu równowagi fazowej Mg-Al

w odniesieniu do stopu MCMgAl3Zn1 o średnim stężeniu aluminium 3%, uniemożliwił przeprowadzenie pełnej identyfikacji wpływu warunków chłodzenia i stężenia aluminium na szybkość zarodkowania wszystkich wykrywalnych wydzieli.

Tablica 10. Porównanie wartości temperatury charakteryzującej krystalizację stopów magnezu

Rodzaj stopu	Szybkość chłodzenia, °C/s	T _N , °C	T _G , °C	T _{sol} , °C
MCMgAl3Zn1	0,6	633,2	630,8	509
	1,2	635,4	630,4	502
	2,4	640,3	629,7	492,3
MCMgAl6Zn1	0,6	615,9	611,9	419,5
	1,2	615,7	610,3	415,4
	2,4	619,8	608,1	401,7
MCMgAl9Zn1	0,6	598	592,9	413
	1,2	600,7	592,8	412,2
	2,4	600,9	592	404,1
MCMgAl12Zn1	0,6	580,8	576	420,9
	1,2	583,5	572,9	416,1
	2,4	586,2	575,1	417

Tablica 11. Porównanie wartości ciepła generowanego podczas krystalizacji stopu

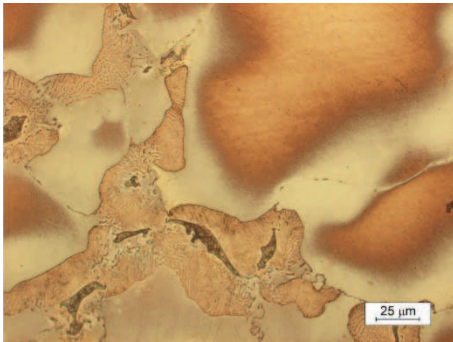
Rodzaj badanego stopu i przyjęta sekwencja krystalizacji poszczególnych faz	Szybkość chłodzenia, °C/s	Q _c , J
MCMgAl3Zn1 L → α(Mg)+Mg ₂ Si+(Al+Mn) +γ(Mg – Mg ₁₇ Al ₁₂)	0,6	1380,27
	1,2	1421,49
	2,4	1457,64
MCMgAl6Zn1 L → α(Mg)+Mg ₂ Si+(Al+Mn) +γ(Mg – Mg ₁₇ Al ₁₂)	0,6	1404,53
	1,2	1529,03
	2,4	1592,57
MCMgAl9Zn1 L → α(Mg)+Mg ₂ Si+(Al+Mn) +γ(Mg – Mg ₁₇ Al ₁₂)	0,6	1562,39
	1,2	1537,68
	2,4	1638,6
MCMgAl12Zn1 L → α(Mg)+Mg ₂ Si+(Al+Mn) +γ(Mg – Mg ₁₇ Al ₁₂)	0,6	1300,27
	1,2	1650,67
	2,4	1573,44

Analogicznie jak w przypadku zarodkowania i wzrostu fazy α również wartość ciepła (Q_c) generowanego podczas krystalizacji w większym stopniu uzależniona jest od stężenia masowego aluminium, zmiennego w zakresie od 3 do 12%, w odniesieniu do wpływu zastosowanych zmiennych szybkości chłodzenia (tablica 11) [26, 34-37, 41, 43, 44]. Obliczenie wszystkich wyżej wymienionych, typowych dla danego stopu, wartości odbywa się w oparciu o charakterystyczne punkty wyznaczane na krzywej różniczkowej. Punkty te odzwierciedlają efekty cieplne zachodzące w stopie podczas krystalizacji i są uzależnione od składu chemicznego stopu, szybkości chłodzenia i temperatury ciekłego metalu, a więc warunków mających wpływ na uzyskaną strukturę końcową stopu. Warunki te również charakteryzują kinetykę krystalizacji stopów. Za pomocą analizy termiczno-derywacyjnej można wyznaczyć, więc warunki charakteryzujące kinetykę krystalizacji badanych stopów Mg-Al-Zn.

5.2. Wpływ obróbki cieplnej na strukturę stopów Mg-Al-Zn

Wyniki badań metalograficznych wskazują, że badane stopy w stanie lanym charakteryzują się mikrostrukturą roztworu stałego α stanowiącego osnowę stopu oraz międzymetalicznej fazy γ – $Mg_{17}Al_{12}$ w formie płytkowej, umiejscowionej głównie na granicach ziarn. Ponadto w pobliżu wydzieleni fazy międzymetalicznej γ stwierdzono obecność eutektyki iglastej ($\alpha + \gamma$) oraz wydzielenia fazy Laves'a Mg_2Si zabarwiające się na szaro, przy zastosowaniu użytych odczynników trawiących, charakteryzujące się kanciastymi konturami o gładkich krawędziach (rys. 24, 25). Przesycanie z chłodzeniem w wodzie i obróbka cieplna z chłodzeniem w powietrzu zastosowane w celu rozpuszczenia wydzielanego składnika w temperaturze niższej od granicznej rozpuszczalności zapewniają uzyskanie zbliżonej do jednorodnej, jednofazowej struktury α stopów $MCMgAl9Zn1$, $MCMgAl6Zn1$, $MCMgAl3Zn1$ z niewielkim udziałem nierozpuszczonej fazy γ ($Mg_{17}Al_{12}$), Mg_2Si , a także występującej często w postaci sferoidalnej lub iglastej fazy z aluminium i manganem, najpewniej $MnAl_4$. Ponadto badania przy użyciu transmisyjnego mikroskopu elektronowego potwierdzają występowanie w strukturze materiałów poddanych przesycaniu z chłodzeniem w wodzie dyslokacji o małej gęstości (rys. 32). Warty podkreślenia jest fakt, że po przesycaniu w strukturze nie stwierdzono występowania wydzieleni eutektycznych (rys. 26). Przesycanie z chłodzeniem w wodzie i obróbka cieplna z chłodzeniem w powietrzu w przypadku stopów $MCMgAl12Zn1$, charakte-

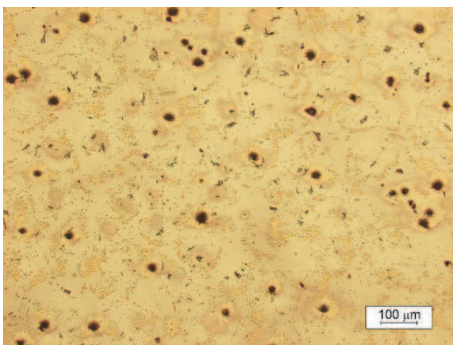
ryzujących się dużym udziałem fazy $Mg_{17}Al_{12}$ w stanie lanym, nie są tak skuteczne jak w przypadku stopów o mniejszych stężeniach aluminium co skutkuje występowaniem po obróbce licznych obszarów nie rozpuszczonej w roztworze stałym fazy γ (rys. 27). Zastosowany trzeci rodzaj obróbki cieplnej z chłodzeniem z piecem, spowodował wykrystalizowanie w stopach $MCMgAl12Zn1$, $MCMgAl9Zn1$, $MCMgAl6Zn1$ licznych wydzieliń wtórnej fazy γ (obszary morfologią przypominające eutektykę), wydzieliń fazy γ ($Mg_{17}Al_{12}$) umiejscowionej na granicach ziarn oraz fazy Mg_2Si (rys. 28, 29). Stop $MCMgAl3Zn1$ po obróbce cieplnej z chłodzeniem z piecem, z uwagi na mały udział występujących w ich strukturze faz, charakteryzuje się nielicznymi wydzieleniami fazy γ nierównomiernie rozłożonymi w strukturze.



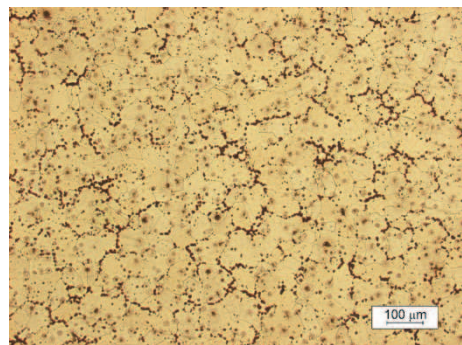
Rysunek 24. Struktura odlewniczego stopu magnezu $MCMgAl6Zn1$ w stanie lanym



Rysunek 25. Mikrostruktura odlewniczego stopu magnezu $MCMgAl9Zn1$ w stanie lanym

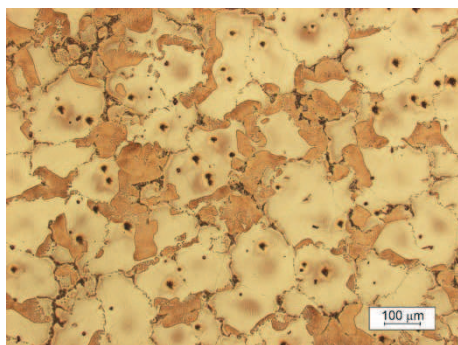


Rysunek 26. Struktura odlewniczego stopu magnezu $MCMgAl6Zn1$ w stanie przesyconym po ochłodzeniu w wodzie

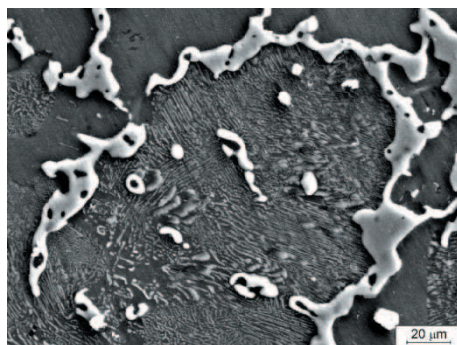


Rysunek 27. Struktura odlewniczego stopu magnezu $MCMgAl12Zn1$ w stanie przesyconym po ochłodzeniu w wodzie

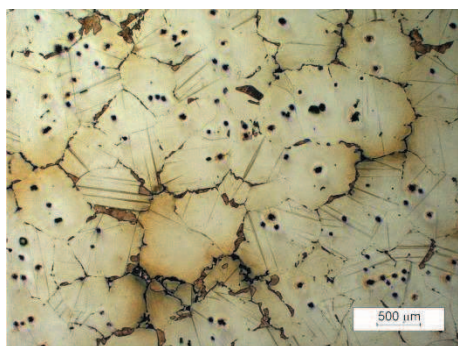
Starzenie z chłodzeniem w powietrzu wykonane po przesycaaniu w wodzie zapewniło wystąpienie mechanizmu umocnienia wydzieleniowego stopów MCMgAl12Zn1, MCMgAl9Zn1, MCMgAl6Zn1 przez wydzielenia fazy γ -Mg₁₇Al₁₂, równomiernie rozłożone w całej objętości ziarna, występujące również w postaci obszarów pseudoeutektycznych (wydzielania się fazy γ z roztworu stałego α podczas starzenia wykazujące morfologię zbliżoną do eutektyki tworzącej się z fazy ciekłej) (rys. 30, 31). Dyspersyjne wydzielenia znajdujące się w roztworze stałym w starzonych stopach mają w większości badanych przypadków uprzywilejowaną orientację krystalograficzną z osnową. Część z nich (rys. 33-35) wykazuje relacje:



Rysunek 28. Struktura odlewniczego stopu magnezu MCMgAl9Zn1 w stanie po obróbce cieplnej z chłodzeniem z piecem



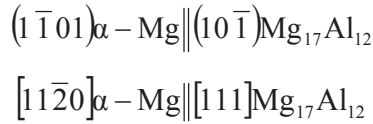
Rysunek 29. Struktura odlewniczego stopu magnezu MCMgAl12Zn1 w stanie po obróbce cieplnej z chłodzeniem z piecem



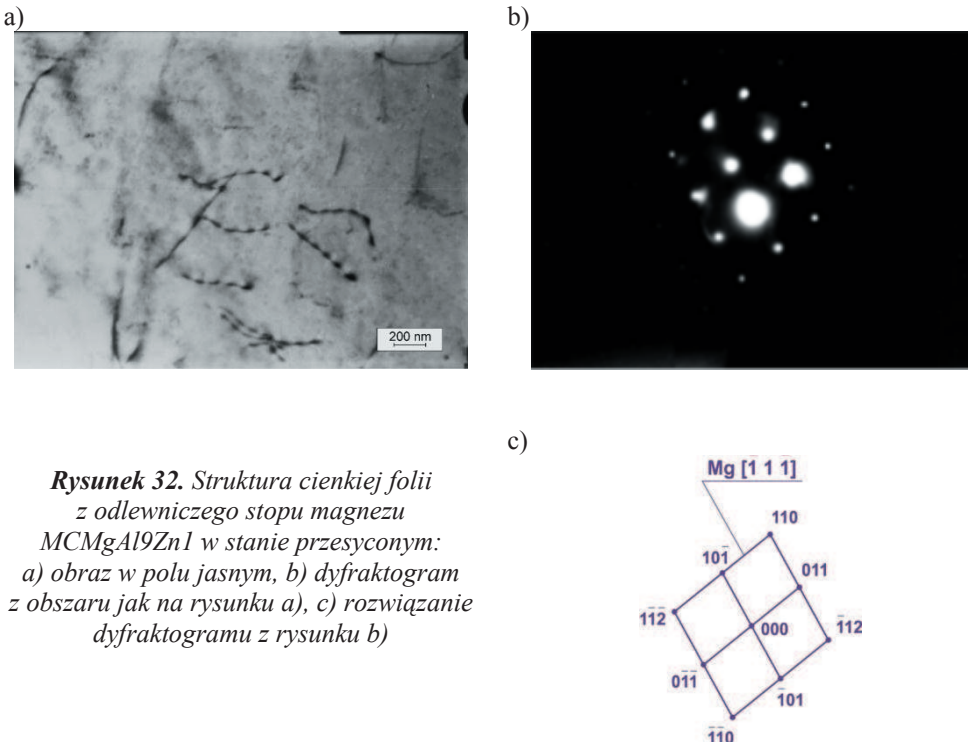
Rysunek 30. Struktura odlewniczego stopu magnezu MCMgAl9Zn1 w stanie po starzeniu



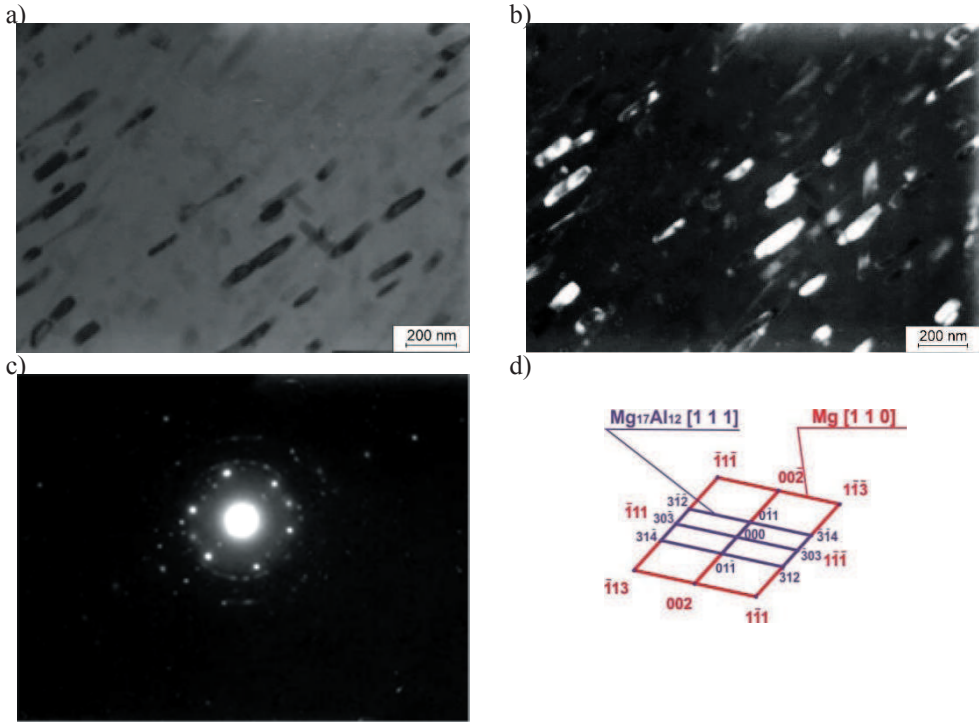
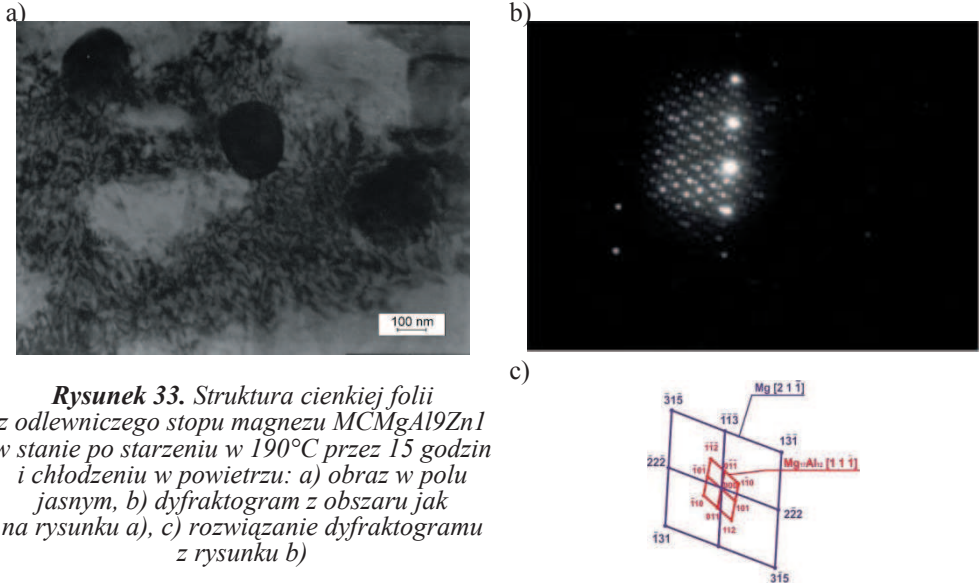
Rysunek 31. Struktura odlewniczego stopu magnezu MCMgAl9Zn1 w stanie po starzeniu

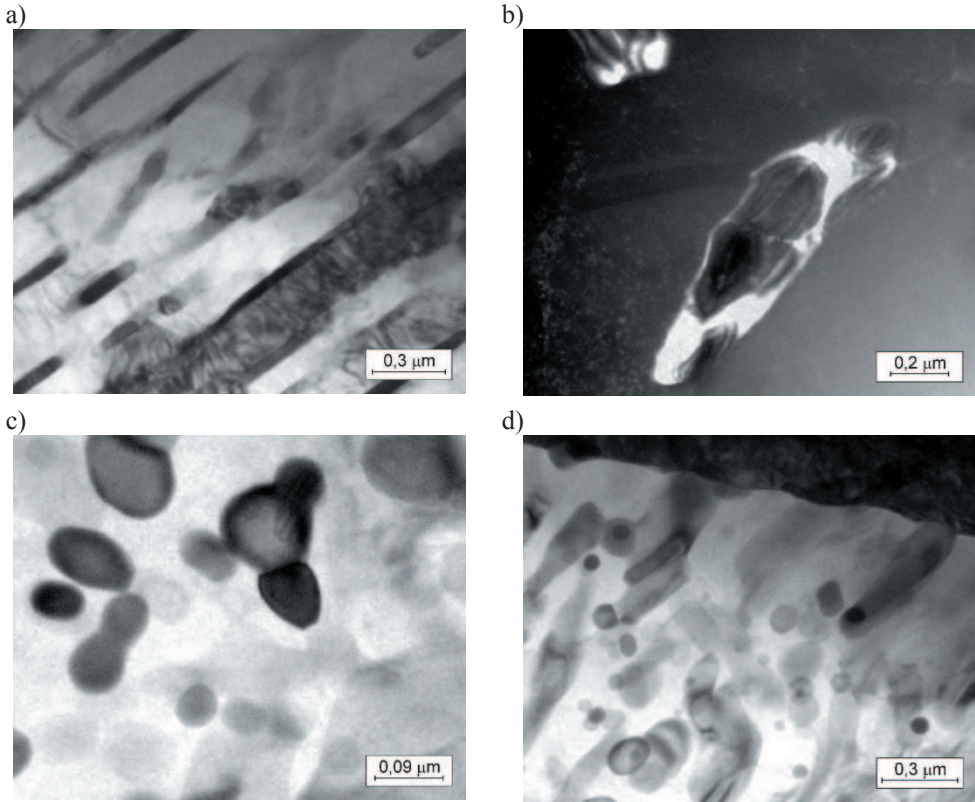


zgodne z podanymi przez S. Guldburga i N. Ryuma [179]. Niektóre wydzielenia w badanych stopach magnezu przesyconych i starzonych wykazują orientację, w której płaszczyzny z rodziny $\{110\}$ $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ są odchylone o ok. 10° od płaszczyzn z rodziny $\{1\bar{1}01\}$ roztworu stałego α -Mg. Wydzielenia fazy γ - $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ mają najczęściej kształt pręcików oraz płytek, a dominującym kierunkiem ich wzrostu są kierunki z rodziny $\langle 110 \rangle$ α -Mg (rys. 33-35). W roztworze stałym stanowiącym osnowę odlewniczych stopów magnezu po starzeniu występują również dyslokacje tworzące skupiska i splecione sieci o gęstości znacznie większej w stosunku do stanu przesyconego (rys. 33). Generowanie tych dyslokacji wiąże się z naprężeniami wytwarzanymi w osnowie przez wydzielające się cząstki fazy γ .



Rysunek 32. Struktura cienkiej folii z odlewniczego stopu magnezu MCMgAl9Zn1 w stanie przesyconym: a) obraz w polu jasnym, b) dyfraktogram z obszaru jak na rysunku a), c) rozwiązanie dyfraktogramu z rysunku b)

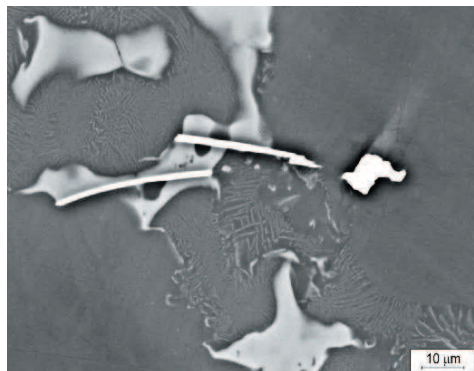




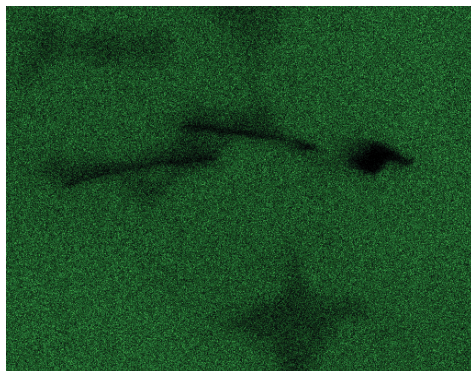
Rysunek 35. Struktury cienkich folii z odlewniczego stopu magnezu $MCMgAl9Zn1$ w stanie po starzeniu w $190^{\circ}C$ przez 15 godzin i chłodzeniu w powietrzu z widocznymi wydzieleniami fazy γ $Mg_{17}Al_{12}$: a) ,b), c), d) obraz w polu jasnym

W wyniku rentgenowskiej mikroanalizy ilościowej i jakościowej wykonanej przy pomocy spektrometru energii rozproszonego promieniowania rentgenowskiego EDS potwierdzono obecność głównych dodatków stopowych Al, Mn, Zn, a także Fe i Si wchodzących w skład wydzieleni tworzących strukturę odlewniczych stopów magnezu (rys. 36, 37, tablica 12). Zarówno w osnowie stopu jak również w obszarze eutektyki oraz faz γ powstałych na granicach ziarn stwierdzono przeważające stężenie magnezu i aluminium, a także relatywnie niewielkie stężenie Zn.

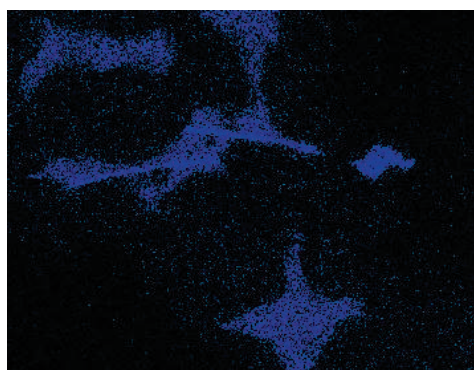
Metodami rentgenowskiej analizy fazowej jakościowej i ilościowej stwierdzono, że w badanych stopach występuje faza γ ($Mg_{17}Al_{12}$) oraz faza α -Mg stanowiąca ich osnowę (rys. 38). Zbyt mały udział objętościowy pozostałych faz nie pozwala na ich jednoznaczną identyfikację na wykonanych dyfraktogramach rentgenowskich.



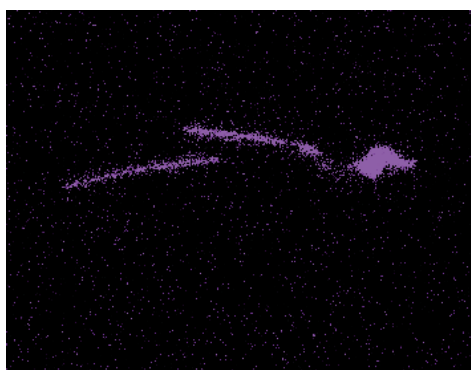
A



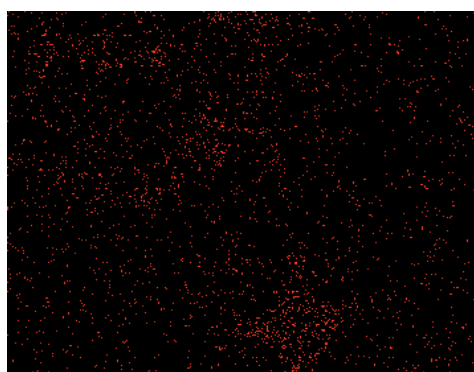
Mg



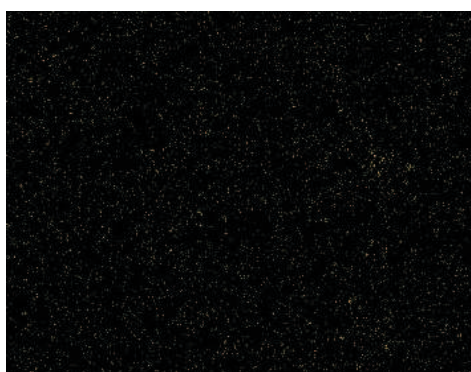
Al



Mn

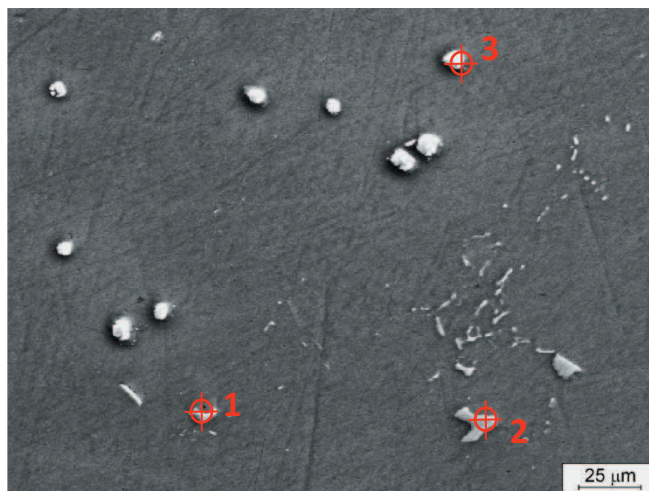


Zn



Si

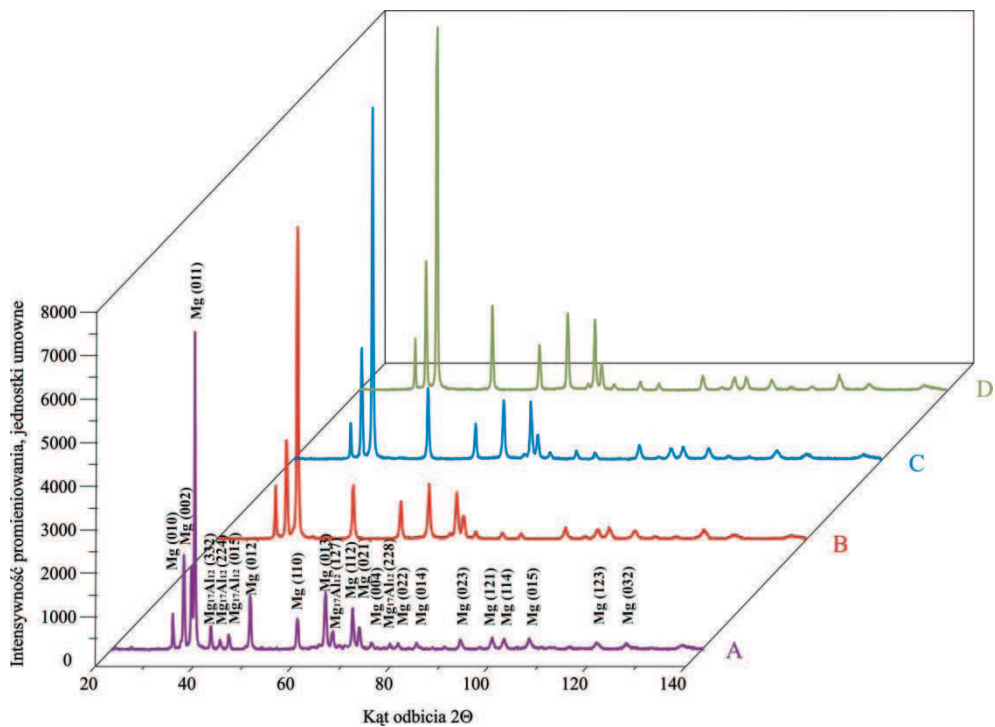
Rysunek. 36. Struktura odlewniczego stopu MCMgAl6Zn1 w stanie lanym: obraz uzyskany z wykorzystaniem elektronów wtórnych (A) oraz mapy rozmieszczenia pierwiastków



Rysunek 37. Struktura odlewniczego stopu magnezu MCMgAl9Zn1 w stanie przesyconym po ochłodzeniu w powietrzu

Tablica 12. Wynik ilościowej analizy składu chemicznego odlewniczego stopu magnezu MCMgAl9Zn1 w stanie przesyconym po ochłodzeniu w powietrzu (miejsca analizy zaznaczono na rysunku 37)

Analizowany pierwiastek	Stężenie pierwiastków w stopie, %	
	masowe	atomowe
punkt 1		
Mg	64,40	67,72
Si	35,29	32,13
Reszta	0,31	0,15
punkt 2		
Mg	62,95	63,3
Al	35,0	35,10
Zn	1,62	0,69
Reszta	0,43	0,91
punkt 3		
Al	39,02	53,75
Mn	45,13	34,28
Fe	15,70	11,02
Reszta	0,17	0,95



Rysunek 38. Dyfraktogram rentgenowski odlewniczych stopów magnezu A-MCMgAl12Zn1, B-MCMgAl9Zn1, C-MCMgAl6Zn1, D-MCMgAl3Zn1 w stanie po starzeniu

6. Wyniki badań mechanizmów strukturalnych decydujących o kształtowaniu struktury warstwy wierzchniej stopów Mg-Al-Zn obrabianych powierzchniowo

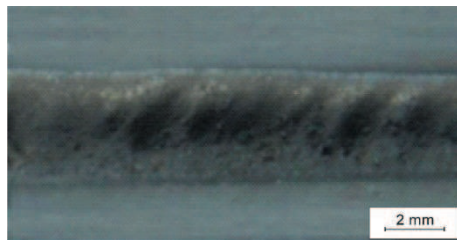
6.1. Wpływ laserowej obróbki powierzchniowej na strukturę warstw wierzchnich stopów Mg-Al-Zn

Na podstawie wykonanych badań metalograficznych przetopień uzyskanych w trakcie wtapiania laserowego cząstek ceramicznych w powierzchnię stopów Mg-Al-Zn potwierdzono wyraźny wpływ warunków procesu wtapiania, a w szczególności mocy wiązki laserowej z zakresu 1,2-2,0 kW, gęstości mocy promieniowania laserowego oraz zastosowanych cząstek użytych proszków o zróżnicowanej ziarnistości, przewodności cieplnej oraz podatności na absorpcję promieniowania laserowego na kształt lica, topografię powierzchni oraz strukturę uzyskanego kompozytu [3, 4, 22-34, 37, 43, 44]. Po wtapianiu proszków TiC oraz WC, powierzchnia lica charakteryzuje się dużą regularnością bez widocznych pęknięć i wypływek na boki ściegu (rys. 39). W przypadku zastosowania węgla VC powierzchnia przetopienia cechuje się płaskim kształtem, jednak z widocznymi nieciągłościami warstwy wierzchniej (rys. 40). Dla zastosowanych cząstek SiC badania metalograficzne potwierdziły, że otrzymana wskutek przetopienia warstwa kompozytowa odznacza się wyraźną wypukłością widoczną ponad powierzchnią materiału podłoża (rys. 41). W przypadku wtapiania cząstek proszku Al_2O_3 można zidentyfikować niewielkie zagłębienia w obszarze środka lica ściegu dla użytej mocy lasera 1,6 i 2,0 kW (rys. 42). Występujące sporadycznie nierówności i wgłębienia zidentyfikowane w obszarze warstwy wierzchniej analizowanych stopów z laserowo wtopionymi cząstkami powstają w następstwie intensywnego nagrzewania obrabianych powierzchni oraz ruchów konwekcyjnych i grawitacyjnych ciekłego jeziora przetopienia.

W zależności od rodzaju podłoża, mocy lasera, szybkości wtapiania, a także zastosowanego proszku, powierzchnia jest nierównomiernie nagrzana, co ma bezpośredni wpływ na ukształtowanie się roztopionego materiału. Część materiału stopu i wprowadzanych cząstek ulega rozpadowi i odparowaniu pod wpływem wysokiej temperatury panującej podczas obróbki laserowej, stąd charakterystyczne wgłębienia w środkowej części przetopienia uzyskanych warstw.



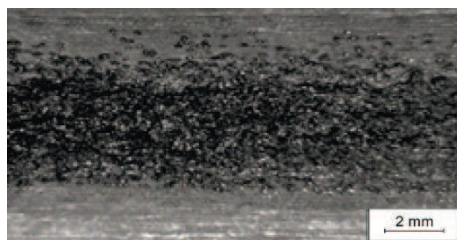
Rysunek 39. Widok lica przetopienia warstwy wierzchniej odlewniczego stopu magnezu MCMgAl9Zn1 proszku WC; moc lasera 2,0 kW, szybkość wtapiania 0,5 m/min



Rysunek 40. Widok lica przetopienia warstwy wierzchniej odlewniczego stopu magnezu MCMgAl3Zn1 proszku VC; moc lasera 1,6 kW, szybkość wtapiania 0,75 m/min

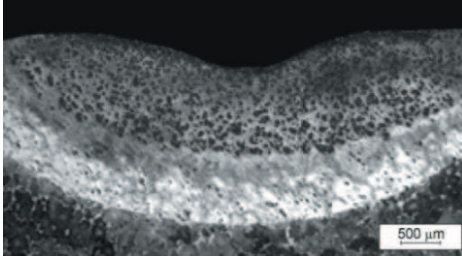


Rysunek 41. Widok lica przetopienia warstwy wierzchniej odlewniczego stopu MCMgAl9Zn1 po wtapianiu proszku SiC, moc lasera 2,2 kW, szybkość wtapiania 0,5 m/min

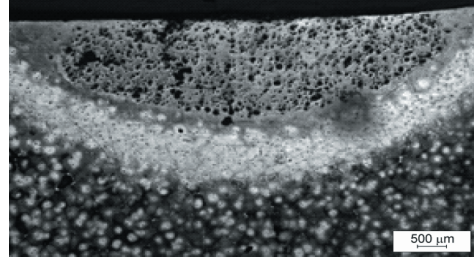


Rysunek 42. Widok lica przetopienia warstwy wierzchniej odlewniczego stopu MCMgAl6Zn1 po wtapianiu proszku Al_2O_3 , moc lasera 1,6 kW, szybkość wtapiania 0,50 m/min

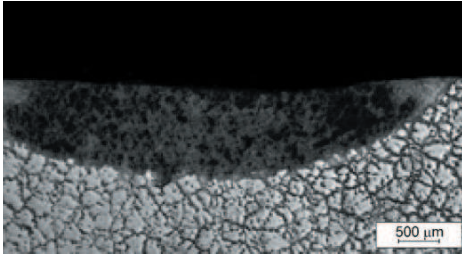
Na podstawie badań metalograficznych wykonanych na mikroskopie świetlnym stwierdzono obecność w przetapianej warstwie wierzchniej badanych odlewniczych stopów magnezu kilku stref, których grubość i występowanie są zależne od warunków obróbki laserowej oraz rodzaju zastosowanego proszku i podłoża (rys. 43-48). Poczynając od góry warstwy wierzchniej występuje strefa bogata w nierozpuszczone cząstki zlokalizowane na powierzchni stopów magnezu, kolejną strefę stanowi obszar przetopienia (SP), którego grubość i kształt ściśle zależą od użytej mocy lasera oraz strefa wpływu ciepła (SWC). Strefy te w zależności od użytej mocy lasera oraz proszku ceramicznego mają różną grubość, a także kształt. W przypadku wtapiania proszków TiC, WC oraz VC dla stopów MCMgAl6Zn1 stwierdzono minimalną strefę wpływu ciepła, która zwiększa się wraz ze wzrostem mocy lasera (rys. 46). W przypadku wtapiania proszków w powierzchnię stopów MCMgAl3Zn1



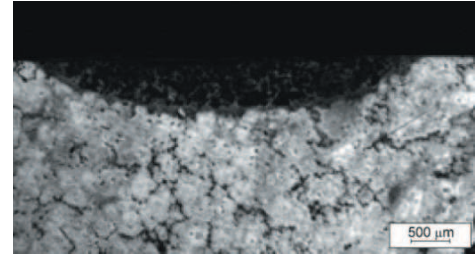
Rysunek 43. Warstwa wierzchnia stopu MCMgAl12Zn1 po wtapieniu proszkiem TiC, moc lasera 1,6 kW, szybkość wtapienia 0,75 m/min



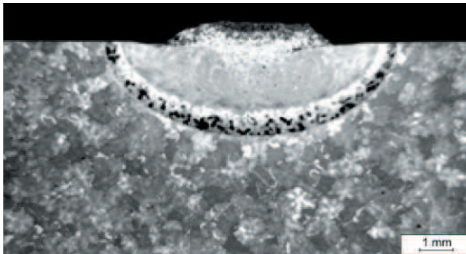
Rysunek 44. Warstwa wierzchnia stopu magnezu MCMgAl9Zn1 po wtapieniu proszku WC, moc lasera 2.0 kW, szybkość wtapienia 0,75 m/min



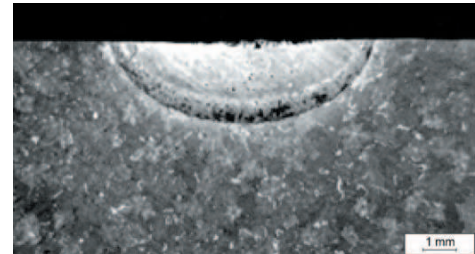
Rysunek 45. Warstwa wierzchnia stopu MCMgAl13Zn1 po wtapieniu proszku WC, moc lasera 2,0 kW, szybkość wtapienia 0,75 m/min



Rysunek 46. Warstwa wierzchnia stopu MCMgAl6Zn1 po wtapieniu proszku WC, moc lasera 1,6 kW, szybkość wtapienia 0,75 m/min

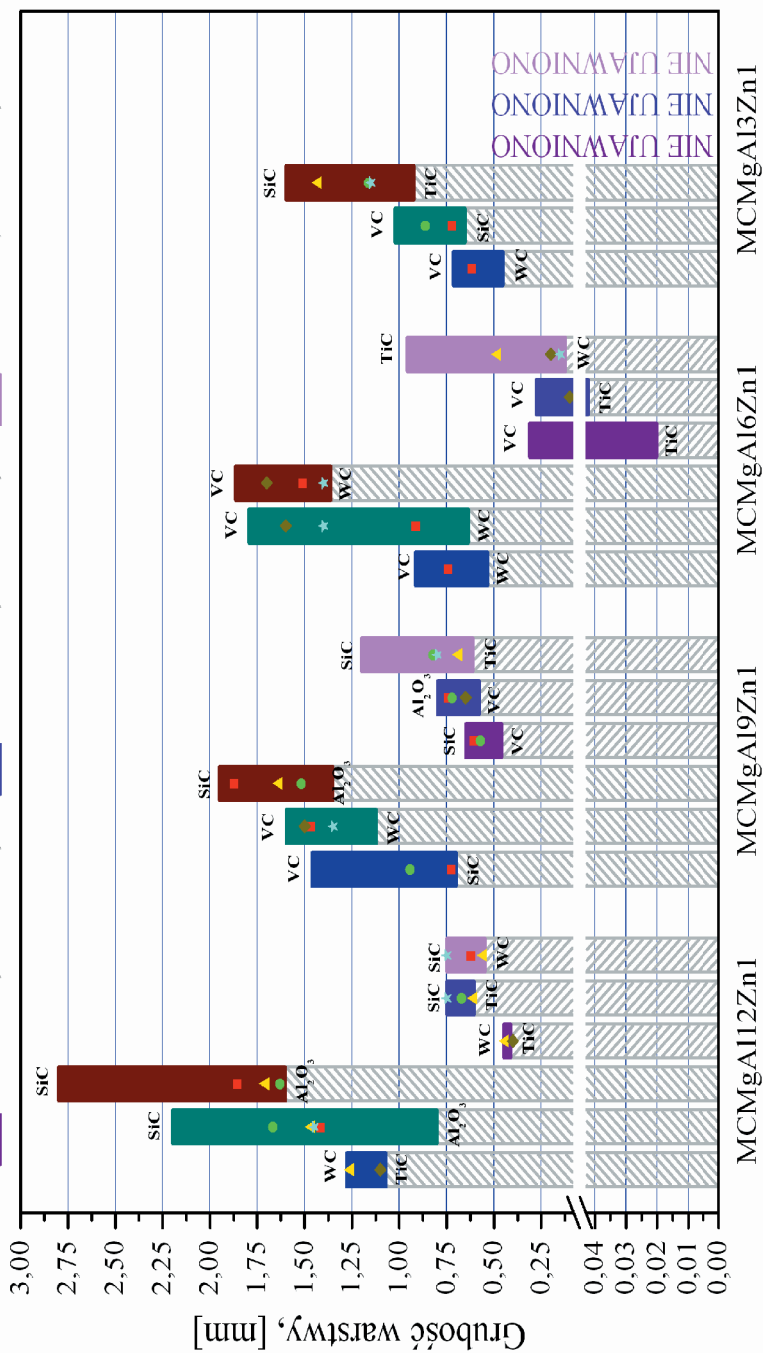


Rysunek 47. Warstwa wierzchnia stopu MCMgAl12Zn1 po wtapieniu proszku SiC, moc lasera 2,0 kW, szybkość wtapienia 0,75 m/min



Rysunek 48. Warstwa wierzchnia stopu MCMgAl12Zn1 po wtapieniu proszku Al₂O₃, moc lasera 1,6 kW, szybkość wtapienia 0,50 m/min

występuje jedynie strefa przetopienia oraz granica pomiędzy strefą przetopienia, a materiałem rodzimym. Strefa wpływu ciepła nie została ujawniona w toku analiz metalograficznych, co może świadczyć o jej niewielkiej grubości (rys. 45).

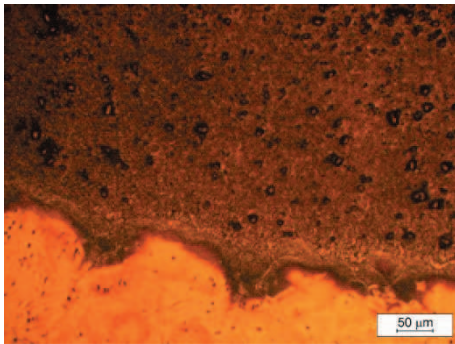


Rodzaj materiału podłoża

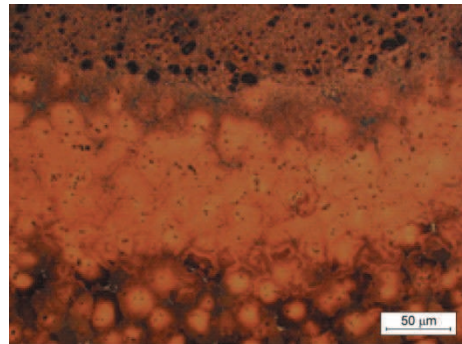
Rysunek 49. Wpływ mocy lasera na grubość strefy przetopionej SP, strefy wpływu ciepła SWC i warstwy wierzchniej odlewniczych stopów magnezu po wtapianiu laserowym

Szczegółowe wyniki pomiaru grubości stref SP i SWC w funkcji zmian mocy lasera, rodzaju materiału wtapianego, a także rodzaju podłoża, wykonane na podstawie komputerowej analizy obrazu przedstawiono na rysunku 49 [3, 4, 22-34, 37, 43, 44]. Wykonane badania jednoznacznie potwierdzają proporcjonalny wpływ mocy lasera na grubość, zarówno strefy przetopienia, jak i strefy wpływu ciepła. Największą grubość warstwy wierzchniej 3,59 mm zmierzono po wtapieniu proszku SiC z mocą lasera 2,0 kW w powierzchnię stopu MCMgAl12Zn1. Dla pozostałych zastosowanych proszków największe uzyskane grubości warstwy wierzchniej dla stopów MCMgAl12Zn1 i MCMgAl9Zn1 mieszczą się w zakresie 2,34-2,47 mm. Najmniejszą grubością warstwy wierzchniej, w przedziale 0,45-0,72 mm charakteryzują się stopy MCMgAl3Zn1 przetopione laserowo z użyciem węglików wolframu, tytanu, wanadu, dla mocy lasera 1,2 kW. W celu pełniejszej charakterystyki analizowanych przetopień wykonano również pomiary szerokości przetopienia. Badania potwierdzają, że wartość szerokości lica ściegu przetopienia dla poprawnie wykonanych przetopień dla wszystkich obrabianych stopów i użytych proszków mieści się w granicach ok. 8 mm.

Na podstawie badań metalograficznych na mikroskopie świetlnym i w elektronowym mikroskopie skaningowym stwierdzono, iż struktura materiału krzepnącego po wtapieniu laserowym jest strefowa o zróżnicowanej morfologii związanej z krystalizacją stopów magnezu (rys. 50-61) [3, 4, 22-34, 37, 43, 44]. Obserwuje się charakterystyczną dla tych obszarów



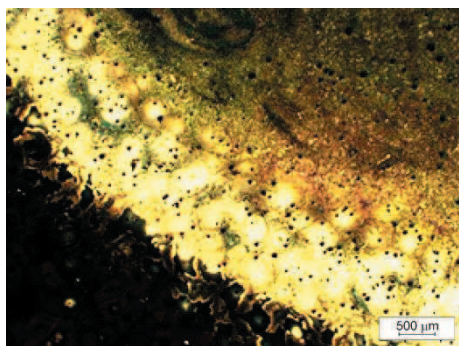
Rysunek 50. Granica przetopienia stopu MCMgAl6Zn1 po wtapieniu proszku TiC, moc lasera 1,6 kW, szybkość wtapienia 0,75 m/min



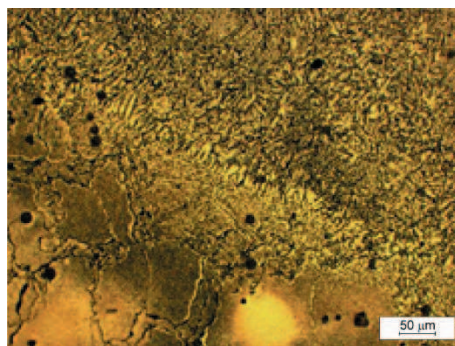
Rysunek 51. Granica pomiędzy strefą przetopienia, strefą wpływu ciepła i materiałem rodzimym stopu MCMgAl12Zn1 po wtapieniu proszku WC, moc lasera 2,0 kW, prędkość wtapienia 0,7 m/min

wielokrotną zmianę kierunku wzrostu kryształów. W obszarze znajdującym się na granicy między fazami stałą i ciekłą, występują niewielkie dendryty, których główne osie zorientowane są zgodnie z kierunkami odprowadzania ciepła (rys. 53, 56, 58). Kolejne etapy wzrostu kryształów są ściśle związane z zachowaniem uprzywilejowanej orientacji – kierunek wzrostu kryształów odpowiada kierunkowi największego gradientu temperatury, przyjmując, iż objętość materiału całej próbki przejmuje ciepło pochodzące z procesu przetapiania/wtapiania.

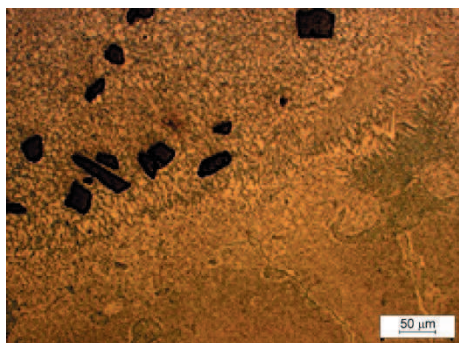
Struktura warstwy przetopionej po laserowej obróbce powierzchniowej, w tym także udział i rozkład cząstek węglików jest uzależniona od mocy lasera. Stwierdzono, że przetapianie i/lub wtapianie laserowe wpływa na rozdrobnienie struktury w warstwie wierzchniej przy całym



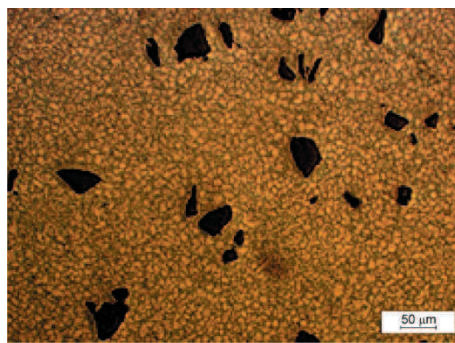
Rysunek 52. Granica przetopienia warstwy wierzchniej stopu MCMgAl9Zn1 po wtapianiu proszku WC, moc lasera 2,0 kW, szybkość wtapiania 0,75 m/min



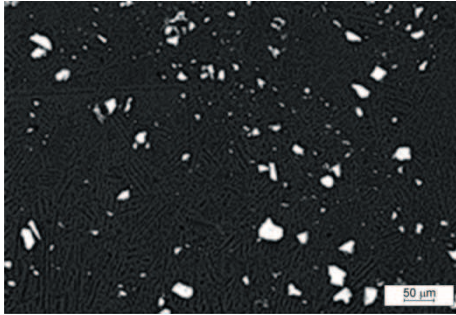
Rysunek 53. Granica strefy przetopionej warstwy wierzchniej stopu MCMgAl9Zn1 po wtapianiu proszku WC, moc lasera 1,6 kW, szybkość wtapiania 0,75 m/min



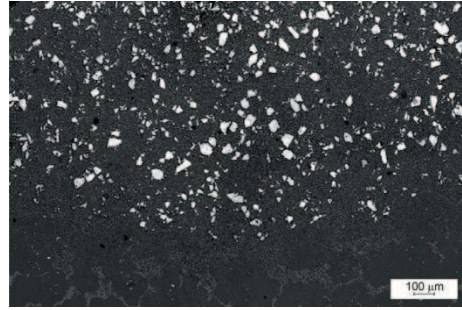
Rysunek 54. Granica strefy przetopionej warstwy wierzchniej stopu MCMgAl12Zn1 po wtapianiu proszku SiC, moc lasera 1,6 kW, szybkość wtapiania 0,75 m/min



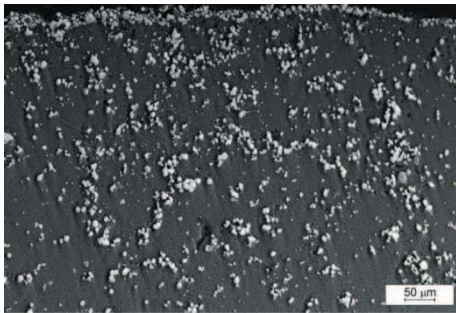
Rysunek 55. Strefa centralna warstwy wierzchniej stopu MCMgAl12Zn1 po wtapianiu proszku SiC, moc lasera 2,0 kW, szybkość wtapiania 0,75 m/min



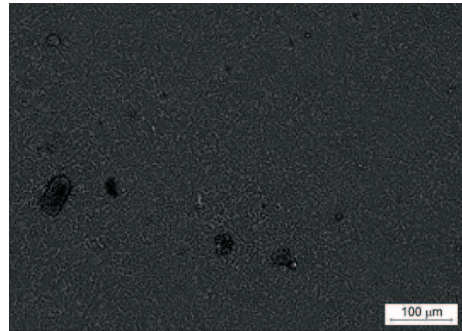
Rysunek 56. Strefa centralna pomiędzy przetopieniem i podłożem stopu MCMgAl3Zn1 po wtapieniu proszku TiC, moc lasera 1,2 kW, szybkość wtapienia 0,75 m/min



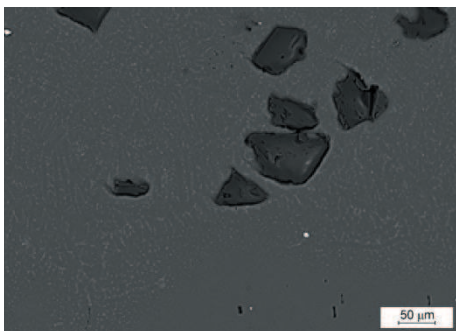
Rysunek 57. Strefa centralna warstwy wierzchniej stopu MCMgAl9Zn1 po wtapieniu proszku TiC, moc lasera 1,6 kW, prędkość wtapienia 0,50 m/min



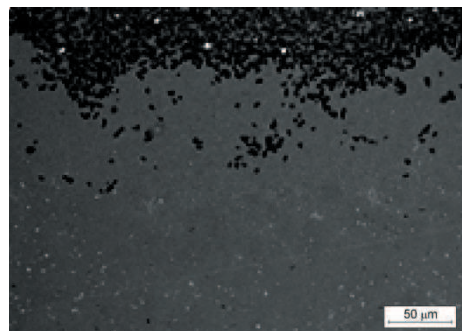
Rysunek 58. Granica przetopienia warstwy wierzchniej stopu MCMgAl6Zn1 po wtapieniu proszku WC, moc lasera 1,6 kW, szybkość wtapienia 0,75 m/min



Rysunek 59. Strefa centralna warstwy wierzchniej odlewniczego stopu magnezu MCMgAl12Zn1 po wtapieniu proszku VC, moc lasera 1,6 kW, szybkość wtapienia 0,75 m/min

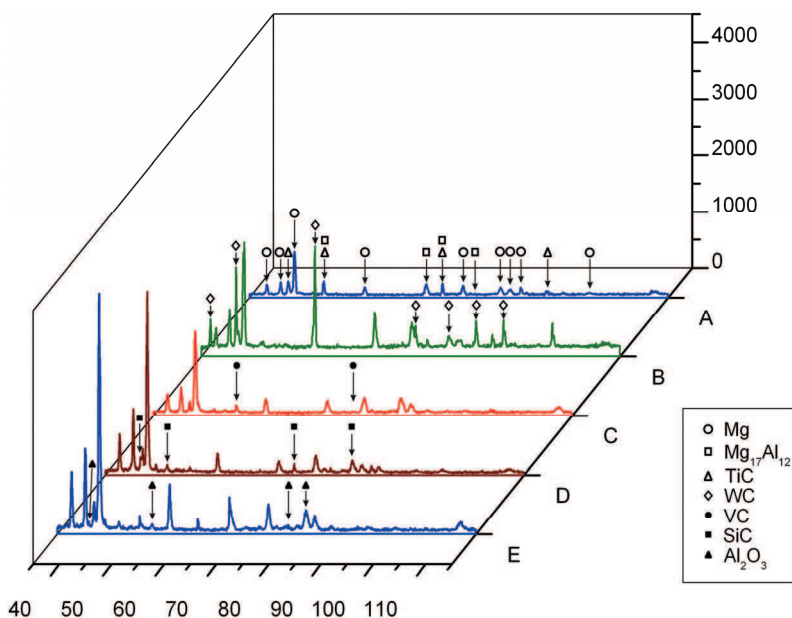


Rysunek 60. Strefa centralna warstwy wierzchniej odlewniczego stopu magnezu MCMgAl6Zn1 po wtapieniu proszku Al₂O₃, moc lasera 2,0 kW, szybkość wtapienia 0,50 m/min



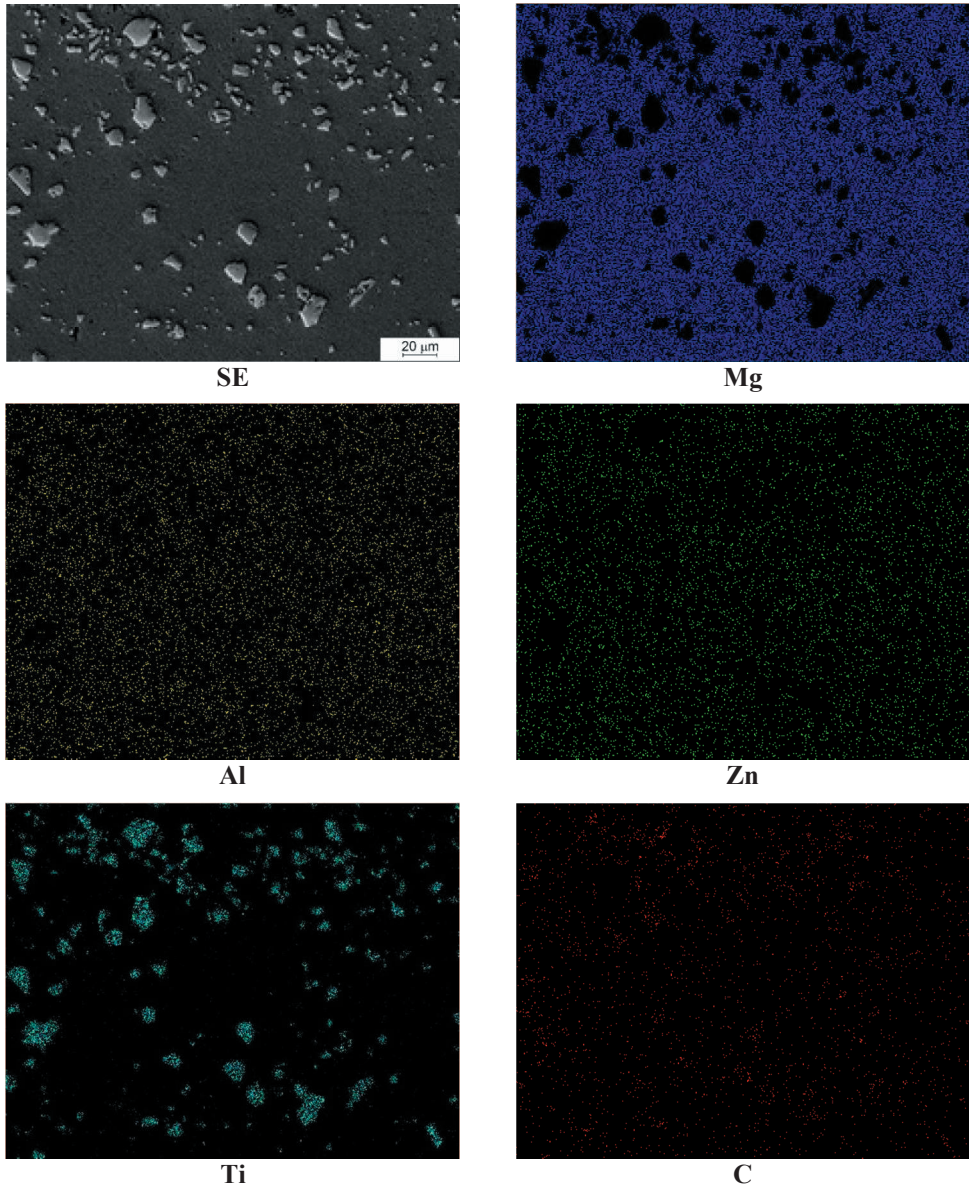
Rysunek 61. Warstwa wierzchnia stopu MCMgAl9Zn1 po wtapieniu proszku SiC, moc lasera 2,0 kW, szybkość wtapienia 0,75 m/min

stosowanym zakresie mocy lasera, tj. od 1,2 do 2,0 kW. W wyniku obserwacji metalograficznych badanych stopów stwierdzono równomierne rozmieszczenie cząstek zastosowanych proszków TiC, WC oraz Al_2O_3 w całej strefie przetopienia. (rys. 50-53, 56-58, 60). W przypadku wtapienia cząstek SiC z mocą lasera 1,2 kW węgliki rozmieszczone są głównie przy powierzchni warstwy. Dla mocy 2,0 i 1,6 kW w próbkach ze stopów MCMgAl12Zn1 oraz MCMgAl9Zn1, dzięki gwałtownemu mieszanii się roztopionego metalu w jeziorce, cząstki SiC rozproszone są w całej strefie przetopienia, jednak z zauważalną przewagą znacznego udziału cząstek w górnej warstwie (rys. 54, 55, 61). Wyjątek od reguły stanowią odlewnicze stopy magnezu z laserowo wtopionymi cząstkami węgliku wanadu, których udział w strefie przetopienia jest nieznaczny (rys. 59). Rozpatrując ogół wszystkich przypadków należy stwierdzić, że w wyniku wtapienia laserowego powstaje struktura wolna od wad z wyraźnym rozdrobnieniem ziarn materiału rodzimego, zawierająca głównie dyspersyjne cząstki



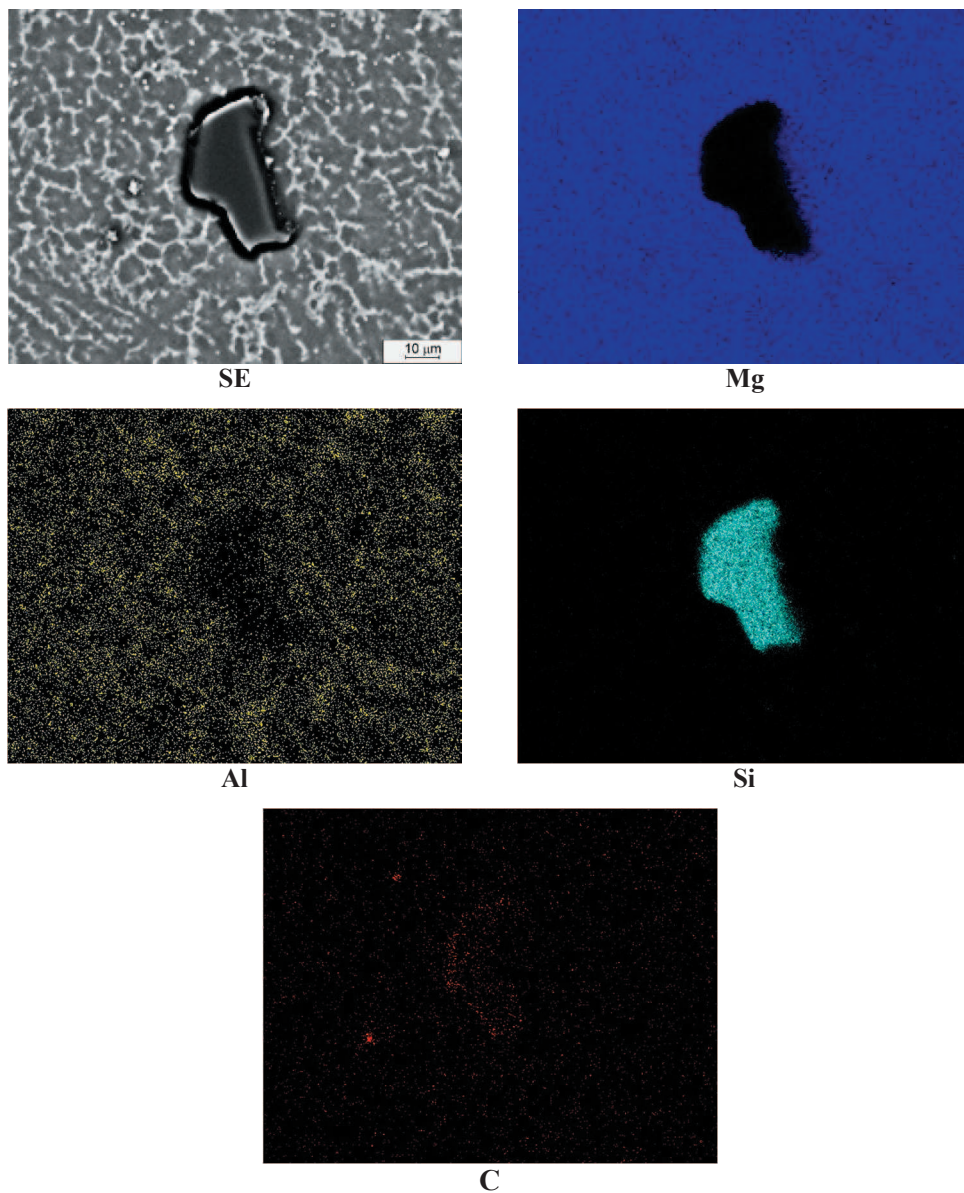
Rysunek 62. Dyfraktogram rentgenowski odlewniczego stopu magnezu MCMgAl12Zn1 w stanie po starzeniu z wtopionymi w powierzchnię cząsteczkami użytych proszków: A – TiC; B – WC; C – VC; D – SiC; E – Al_2O_3 [44]

zastosowanego węgla TiC, WC, VC, SiC lub tlenku Al_2O_3 , zapewniająca w dużej mierze wzrost własności mechanicznych obrabianych powierzchni (rys. 50-61).



Rysunek 63. Strefa centralna odlewniczego stopu MCMgAl6Zn1 po wtapieniu laserowym proszku węgla tytanu, moc lasera: 1,6 kW, szybkość wtapienia: 0,75 m/min: obraz uzyskany z wykorzystaniem elektronów wtórnych (SE) oraz mapy rozmieszczenia pierwiastków

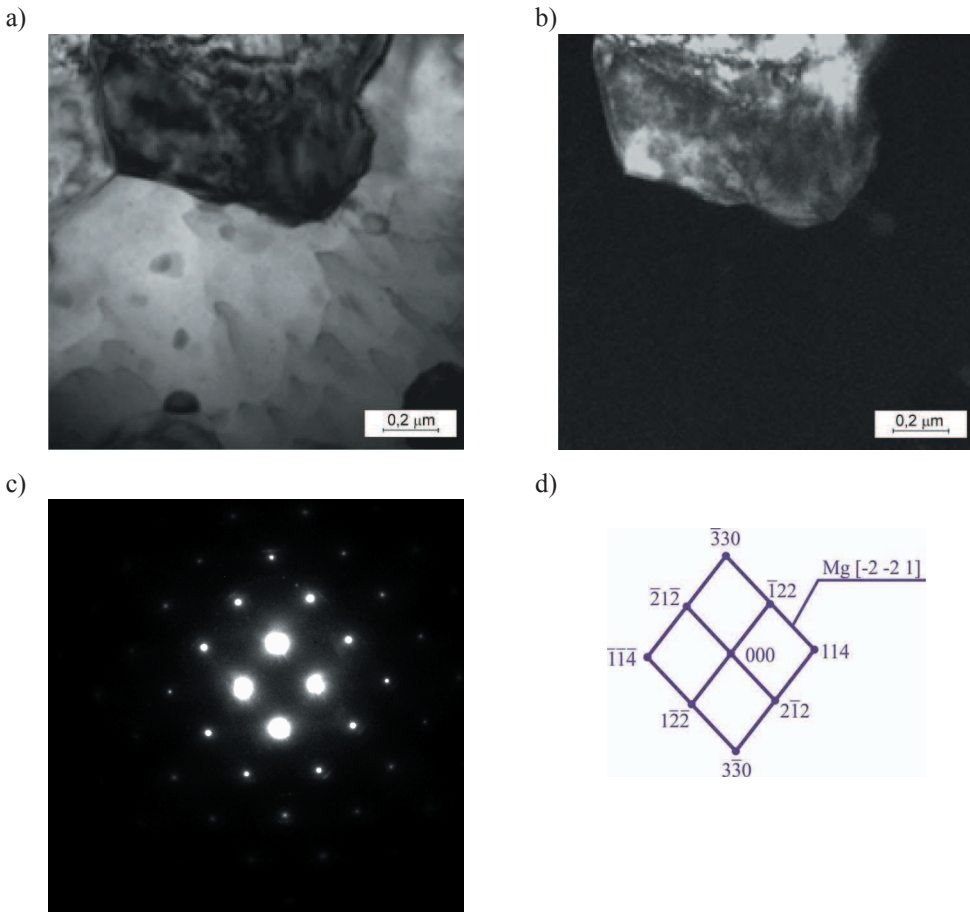
W wyniku wykonanej rentgenowskiej analizy fazowej jakościowej warstw wierzchnich odlewniczych stopów Mg-Al-Zn poddanych wtapianiu laserowemu, stwierdzono występowanie faz



Rysunek 64. Strefa przetopienia w warstwie wierzchniej stopu $Mg_{11}Al_{12}Zn_1$ po laserowym wtapieniu węgla krzemu, moc lasera: 2,0 kW, szybkość wtapienia: 0,75 m/min: obraz uzyskany z wykorzystaniem elektronów wtórnych (SE) oraz mapy rozmieszczenia pierwiastków

z podłoża: α – Mg, fazy γ – $Mg_{17}Al_{12}$, a także refleksów pochodzących od użytych proszków węglików WC, TiC, VC, SiC oraz tlenku Al_2O_3 (rys. 62). Z uwagi na zbyt mały udział pozostałych faz, poniżej progu wykrywalności metodą rentgenowskiej analizy fazowej (<3%), wchodzących w skład struktury materiału podłoża, nie była możliwa ich jednoznaczna identyfikacja na wykonanych rentgenogramach.

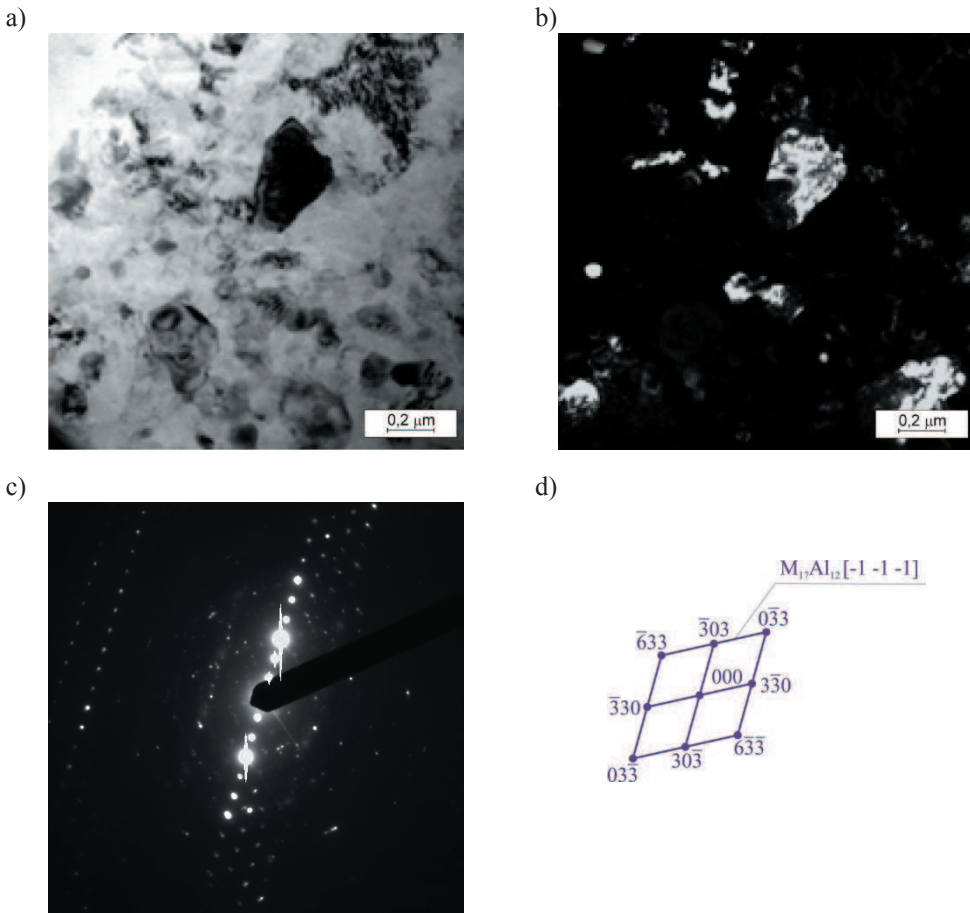
Wyniki rentgenowskiej mikroanalizy jakościowej powierzchniowej (rys. 63, 64) uzyskane na podstawie badań wykonanych na przekroju poprzecznym warstwy wierzchniej obrabianych



Rysunek 65. Struktura cienkiej folii odlewniczego stopu magnezu $MCMgAl6Zn1$ po wtapieniu laserowym cząstek węgla wolframu, moc wiązki lasera 1,6 kW, a) obraz w polu jasnym, b) obraz w polu ciemnym z refleksu $[-330]$ fazy α , c) dyfraktogram jak na rysunku z obszaru a), d) rozwiązanie dyfraktogramu z rysunku c)

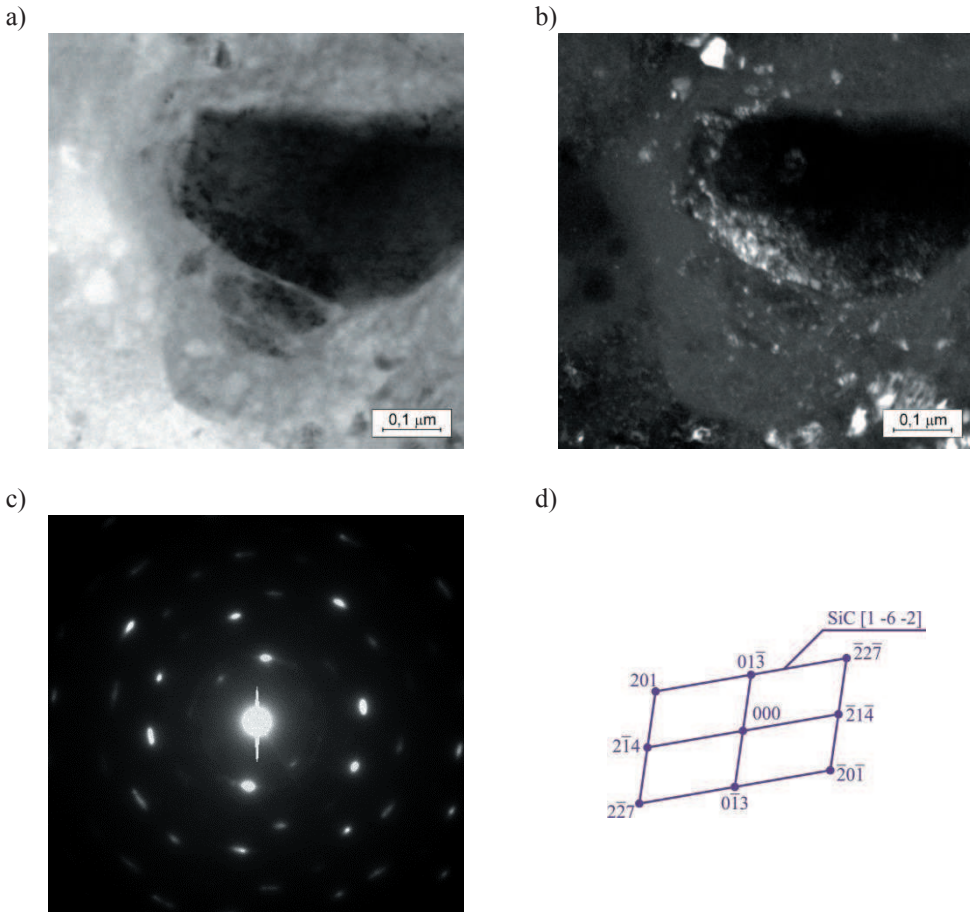
podłoży potwierdzają występowanie zarówno głównych pierwiastków stopowych wchodzących w skład stopów Mg-Al-Zn, tj. magnezu, aluminium, cynku, manganu, krzemu, jak również pierwiastków wprowadzonych do osnowy magnezowej w procesie wtapienia laserowego – tytanu, wolframu, wanadu, krzemu, aluminium oraz tlenu, co z kolei potwierdza również brak rozpuszczalności wtapianych cząstek [26, 34, 44].

Badania cienkich folii w transmisyjnym mikroskopie elektronowym wykonano dla wybranych wariantów wtapienia twardych cząstek użytych proszków w warstwę wierzchnią

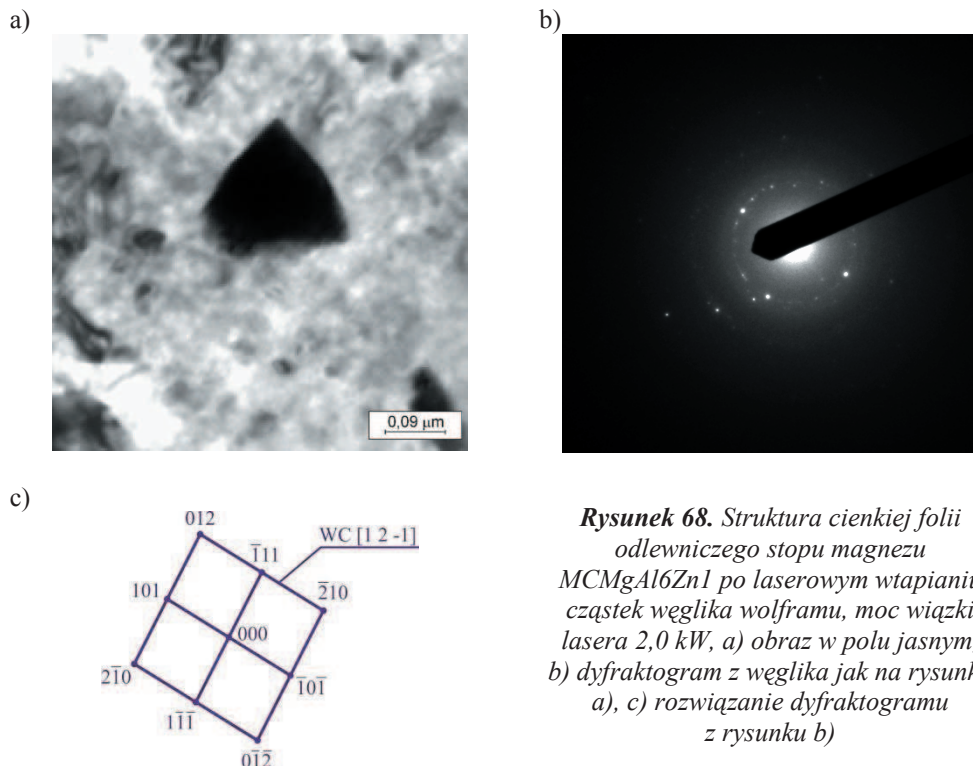


Rysunek 66. Struktura cienkiej folii odlewniczego stopu magnezu $Mg_{17}Al_{12}Zn_1$ po wtapieniu laserowym cząstek węgla wanadu, moc wiązki lasera 2,0 kW, a) obraz w polu jasnym, b) obraz w polu ciemnym z refleksu $[-303]$ z fazy γ , c) dyfraktogram jak na rysunku z obszaru a), d) rozwiązanie dyfraktogramu z rysunku c)

badanych stopów. Na podstawie analiz elektronograficznych stwierdzono, że strukturę odlewniczych stopów magnezu z laserowo wtopionymi cząstkami węglików i tlenku aluminium stanowią bardzo drobne ziarna roztworu stałego α -Mg o sieci heksagonalnej z grupy przestrzennej $P6_3/mmc$ o dużej gęstości dyslokacji z wydzieleniami fazy γ -Mg₁₇Al₁₂ (sieć regularna, grupa przestrzenna 143m) oraz faz twardych cząstek użytych do wtopiania laserowego (rys 65-68) [26, 34, 44].



Rysunek 67. Struktura cienkiej folii odlewniczego stopu magnezu $MCMgAl9Zn1$ po wtopianiu laserowym cząstek węgliku krzemu, moc wiązki lasera 1,6 kW, a) obraz w polu jasnym, b) obraz w polu ciemnym z refleksu $[0-13]$ c) dyfraktogram jak na rysunku z obszaru a), d) rozwiązanie dyfraktogramu z rysunku c)



Rysunek 68. Struktura cienkiej folii odlewniczego stopu magnezu MCMgAl6Zn1 po laserowym wtapieniu cząstek węglika wolframu, moc wiązki lasera 2,0 kW, a) obraz w polu jasnym, b) dyfraktogram z węglika jak na rysunku a), c) rozwiązanie dyfraktogramu z rysunku b)

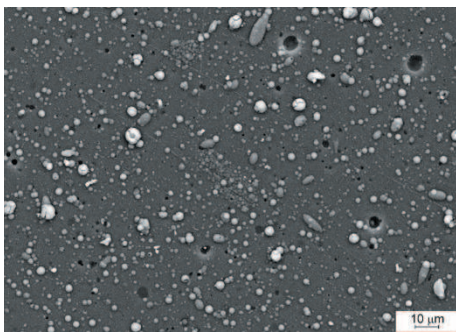
6.2. Struktura warstw powierzchniowych nanoszonych metodami fizycznego i chemicznego osadzania z fazy gazowej CVD i PVD na stopach Mg-Al-Zn

W celu określenia struktury oraz występujących zależności pomiędzy zastosowanym typem podłoża oraz rodzajem nanoszonych powłok hybrydowych, warunkami technologicznymi, czyli systemu miękkie podłoże – gradientowa warstwa przejściowa, o płynnej zmianie jednego lub kilku jej składników od podłoża do zewnętrznej jej powierzchni – oraz powłoka zewnętrzna, w procesie katodowego odparowania łukiem elektrycznym oraz w procesie chemicznego osadzania z fazy gazowej ze wspomaganie plazmowym, wykonano badania metalograficzne.

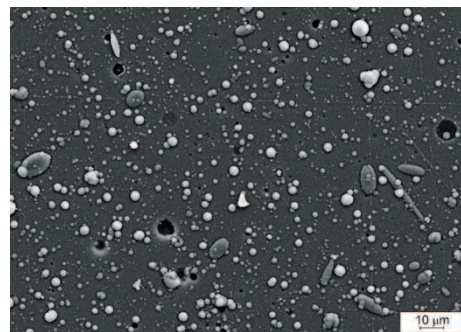
Powłoki wytworzone techniką CAE-PVD cechujące się wyraźną niejednorodnością związaną z występowaniem w strukturze licznych mikrocząstek w kształcie kropeł, co w efekcie końcowym może również wpłynąć na własności mechaniczne i fizykochemiczne badanych warstw wierzchnich (rys. 69-74). Największą niejednorodnością powierzchni w porównaniu do

powierzchni pozostałych badanych powłok charakteryzują się powłoki o zastosowanym systemie typu Ti/Ti(C,N)/(Ti,Al)N oraz Ti/Ti(C,N)/CrN, w których zidentyfikowano liczne wydzielenia zastygniętych kropeł odparowanego metalu (rys. 69, 70). Występowanie tych defektów morfologicznych związane jest z istotą procesu katodowego odparowania łukiem elektrycznym. W zależności od warunków procesu, w tym również energii kinetycznej jaka jest nadawana kroplom rozbijającym się o metaliczne podłoże i rodzaju zastosowanych źródeł par metali, obserwowane cząstki są wyraźnie zróżnicowane pod względem zarówno kształtu jak i wielkości. Potwierdzono, że zakrzepnięte krople równie często przybierają kształt sferoidalny jak i nieregularny lub tworzą aglomeraty będące połączeniem kilku kropeł (rys. 69-74). Ponadto zaobserwowano również na powierzchni nakładanych powłok występowanie charakterystycznych zagłębień, które tworzą się w wyniku wypadania zakrzepłych kropli po zakończeniu procesu PVD. Na podstawie obserwacji metalograficznych ustalono, że zagłębienia świadczące o wypadaniu makrocząstek nie sięgają do podłoża magnezowego. W przypadku powłoki DLC otrzymanej w procesie PACVD na powierzchni, można również zidentyfikować drobne krople, często w postaci sferoidalnej (rys. 73). Morfologia powierzchni uzyskanej powłoki DLC odbiega znacząco od morfologii powierzchni uzyskiwanych w klasycznych wysokotemperaturowych procesach CVD, których charakterystyczną cechą jest występowanie np. sieci mikroszczelin, powierzchni falistych lub powierzchni o kulistych kształtach.

W wyniku badań fraktograficznych przełomów badanych próbek ze stopów magnezu z naniesionymi na ich powierzchnię analizowanymi powłokami, wykonanych w skaningowym

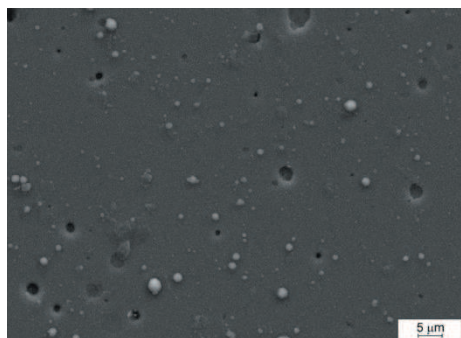


Rysunek 69. Topografia powierzchni powłoki Ti/Ti(C,N)/(Ti,Al)N naniesionej na odlewniczy stop magnezu MCMgAl9Zn1

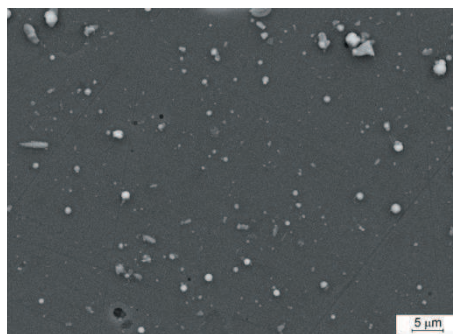


Rysunek 70. Topografia powierzchni powłoki Ti/Ti(C,N)/CrN naniesionej na odlewniczy stop magnezu MCMgAl6Zn1

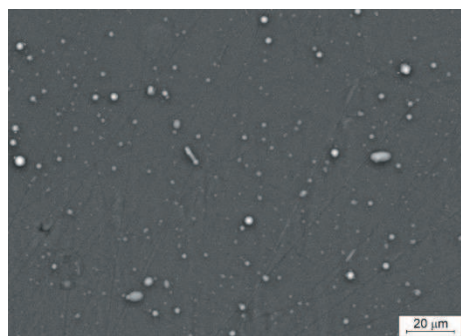
mikroskopie elektronowym, zidentyfikowano ostrą strefę przejścia pomiędzy podłożem a powłoką. Uzyskane powłoki wykazują zwartą strukturę, bez widocznych rozwarstwień i defektów, są równomiernie nałożone i szczelnie przylegają do siebie i do podłoża (rys. 75-80). Obserwacje przelomów potwierdzają, że powłoki typu Ti/Ti(C,N)/(Ti,Al)N oraz Ti/Ti(C,N)/CrN wykazują budowę warstwową, z wyraźnie zaznaczoną strefą przejścia pomiędzy powłoką gradientową i powłoką przeciwzuzyciową, uzyskaną w wyniku stosowania oddzielnych źródeł par metali (rys. 75, 76). W przypadku powłok Cr/CrN/CrN, Ti/(Ti,Si)N/(Ti,Si)N, w których wykorzystano identyczny zestaw pierwiastków chemicznych zarówno powłoki gradientowej jak i przeciwzuzyciowej nie zidentyfikowano na przekroju poprzecznym widocznych różnic (rys. 78, 79). Ustalono również, że wielowarstwowe powłoki węglowe typu Ti/DLC/DLC



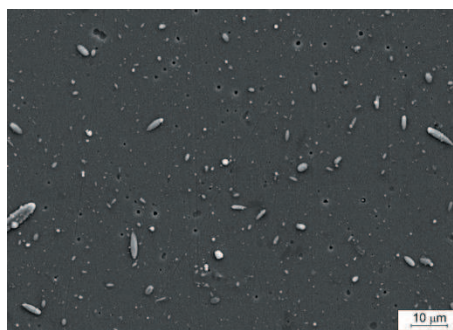
Rysunek 71. Topografia powierzchni powłoki Cr/CrN/TiN naniesionej na odlewniczy stop magnezu MCMgAl12Zn1



Rysunek 72. Topografia powierzchni powłoki Ti/(Ti,Si)N/(Ti,Si)N naniesionej na odlewniczy stop magnezu MCMgAl6Zn1

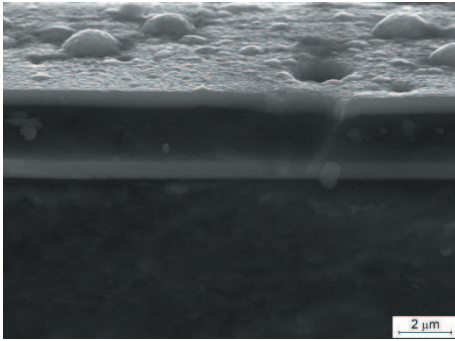


Rysunek 73. Topografia powierzchni powłoki Ti/DLC/DLC naniesionej na odlewniczy stop magnezu MCMgAl3Zn1

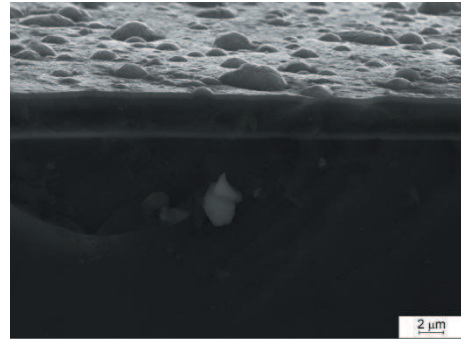


Rysunek 74. Topografia powierzchni powłoki Cr/CrN/CrN naniesionej na odlewniczy stop magnezu MCMgAl9Zn1

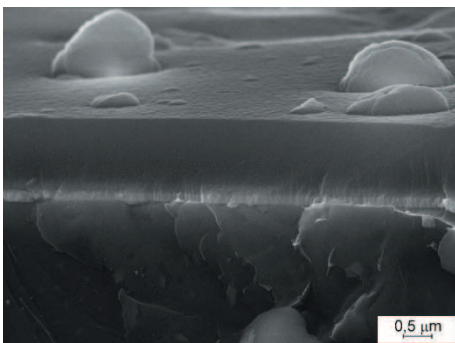
otrzymane metodą CVD, w których gradient w powłoce środkowej zapewniało zmienne stężenie krzemu, również nie wykazują wyraźnej strefy przejścia pomiędzy poszczególnymi powłokami. Ponadto w obszarze występowania cienkiej powłoki adhezyjnej, mającej na celu poprawę przyczepności powłoki DLC do podłoża możliwa była identyfikacja charakterystycznej jasnej, ciągłej warstwy tytanu, co zostało potwierdzone również przy użyciu analizy spektrometru EDS (rys. 77). W przypadku warstwy azotku tytanu nałożonej w systemie Cr/CrN/TiN potwierdzono jej zbliżony do kolumnowego charakter wzrostu krystalitów charakterystyczny dla powłok na bazie azotku tytanu konstituowanych w procesie katodowego odparowania łukiem elektrycznym (rys. 80).



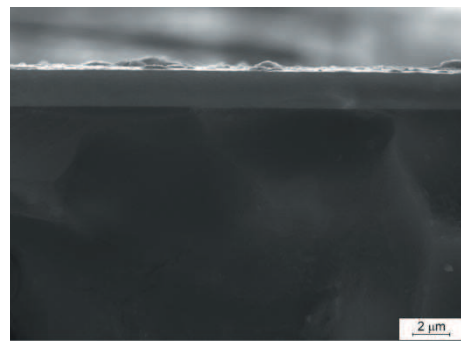
Rysunek 75. Przelom powłoki Ti/Ti(C,N)/CrN naniesionej na odlewniczy stop magnezu MCMgAl9Zn1



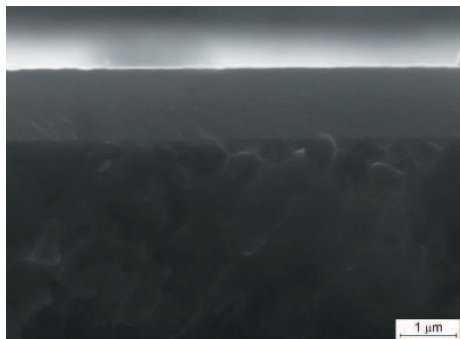
Rysunek 76. Przelom powłoki Ti/Ti(C,N)/(Ti,Al)N naniesionej na odlewniczy stop magnezu MCMgAl9Zn1



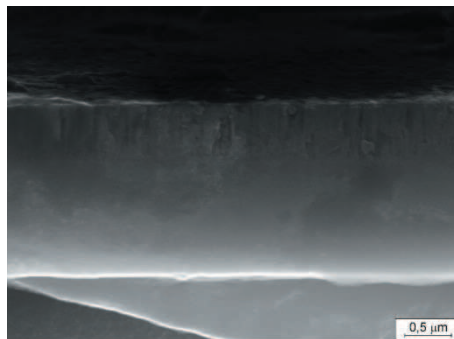
Rysunek 77. Przelom powłoki Ti/DLC/DLC naniesionej na odlewniczy stop magnezu MCMgAl6Zn1



Rysunek 78. Przelom powłoki Cr/CrN/CrN naniesionej na odlewniczy stop magnezu MCMgAl6Zn1

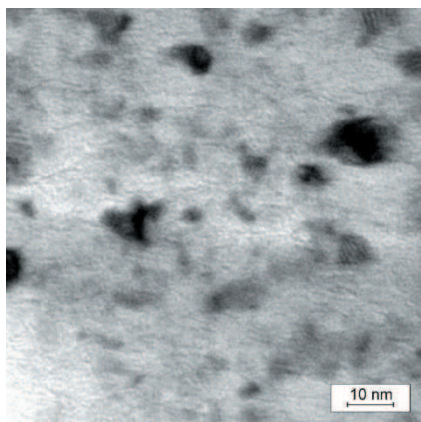


Rysunek 79. Przelom powłoki Ti/(Ti,Si)N/(Ti,Si)N naniesionej na odlewniczy stop magnezu MCMgAl9Zn1

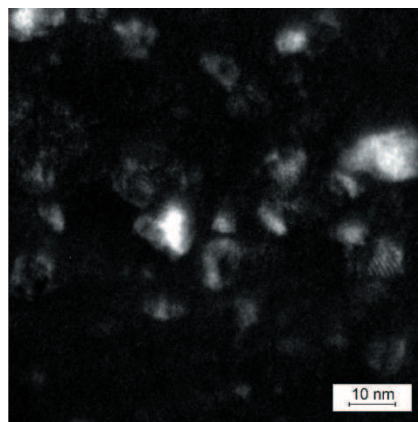


Rysunek 80. Przelom powłoki Cr/CrN/TiN naniesionej na odlewniczy stop magnezu MCMgAl9Zn1

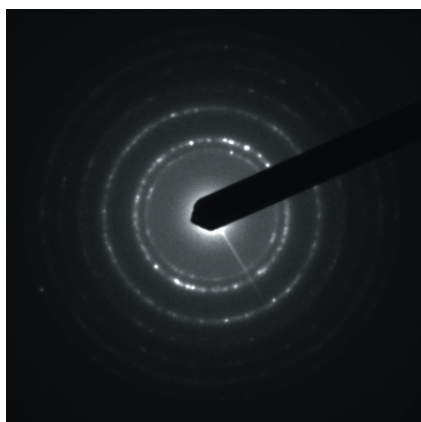
a)



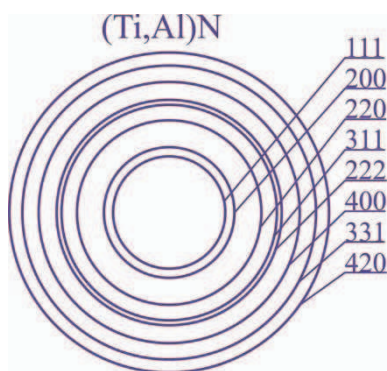
b)



c)

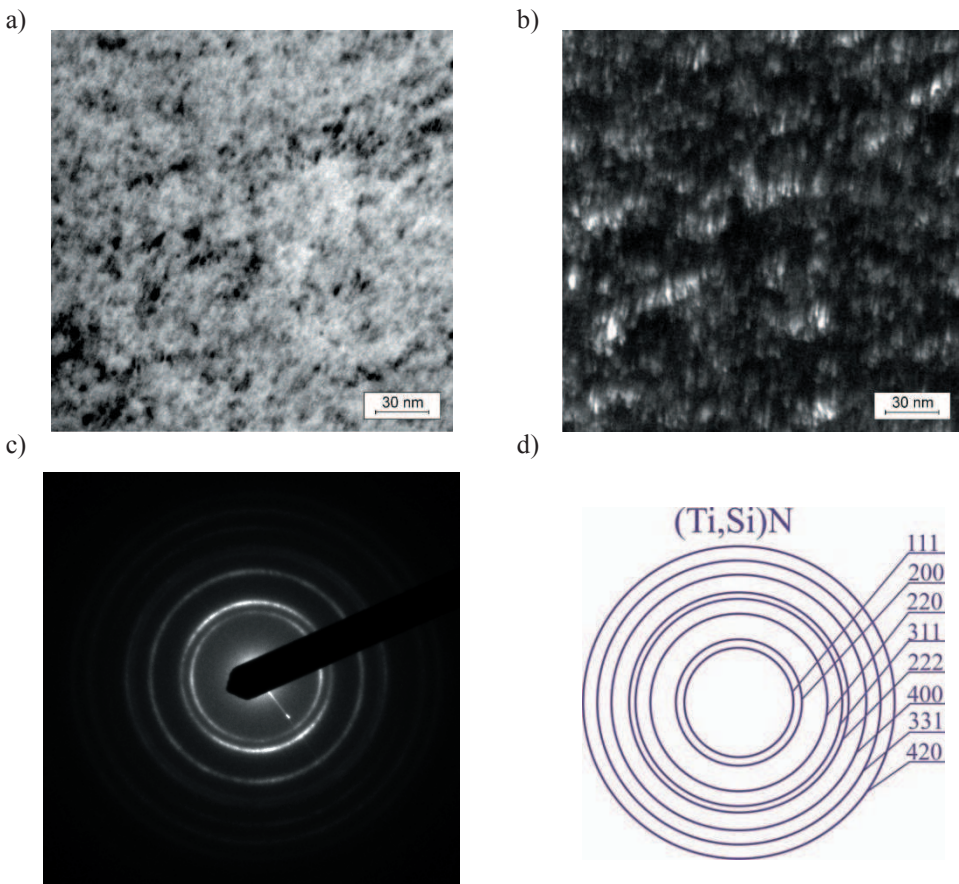


d)



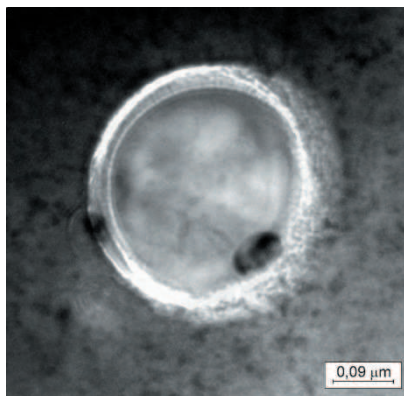
Rysunek 81. Struktura cienkiej folii z powłoki Ti/Ti(C,N)/(Ti,Al)N nałożonej na podłoże z odlewniczego stopu magnezu MCMgAl6Zn1: a) obraz w polu jasnym, b) obraz w polu ciemnym c) dyfraktogram z obszaru jak na rysunku a) i b), d) rozwiązanie dyfraktogramu z rysunku c)

Wyniki badań dyfrakcyjnych uzyskanych przy użyciu wysokorozdzielczego transmisyjnego mikroskopu elektronowego potwierdzają, że zgodnie z założeniami możliwe było zidentyfikowanie wśród występujących faz TiN o regularnej strukturze sieciowej należącej do grupy przestrzennej Fm3m (225) o periodach identyczności równych $a=b=c=0,424173$ nm oraz fazy CrN również o strukturze regularnej należącej do grupy Fm3m (225) o periodach identyczności równych $a=b=c=0,414$ nm, występujących odpowiednio w warstwach wierzchnich powłok Ti/Ti(C,N)/(Ti,Al)N, Ti/(Ti,Si)N/(Ti,Si)N, Cr/CrN/TiN, Ti/Ti(C,N)/CrN, Cr/CrN/CrN (rys. 81-86).

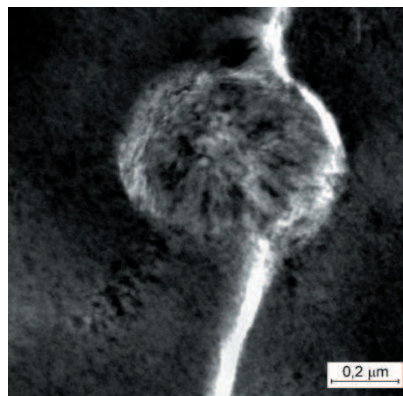


Rysunek 82. Struktura cienkiej folii z powłoki Ti/(Ti,Si)N/(Ti,Si)N nałożonej na podłoże z odlewniczego stopu magnezu MCMgAl9Zn1: a) obraz w polu jasnym, b) obraz w polu ciemnym c) dyfraktogram z obszaru jak na rysunku a) i b), d) rozwiązanie dyfraktogramu z rysunku c)

Z uwagi na izomorficzność niemożliwe było dyfrakcyjne rozróżnienie faz TiN, TiAlN i TiSiN, w przypadku których atomy tytanu były zastępowane przez atomy aluminium lub krzemu odpowiednio (Ti,Al)N oraz (Ti,Si)N. We wszystkich przypadkach analizowanych powłok udowodniono ich krystaliczny charakter w badanych obszarach. W strukturze powłoki typu Ti/(Ti,Si)N/(Ti,Si)N możliwe było również zidentyfikowanie, opisanych powyżej makrocząstek zakrzepniętego tytanu (rys. 83, 84).

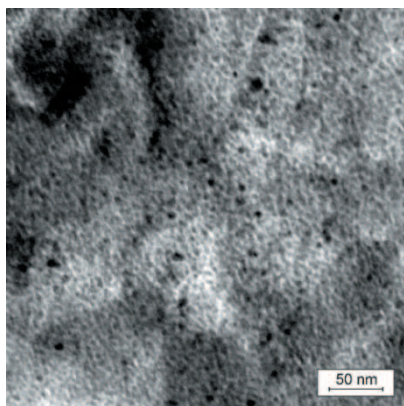


Rysunek 83. Struktura zakrzepniętej kropli tytanu z powłoki Ti/(Ti,Si)N/(Ti,Si)N nałożonej na podłoże z odlewniczego stopu magnezu MCMgAl9Zn1, pole jasne, TEM

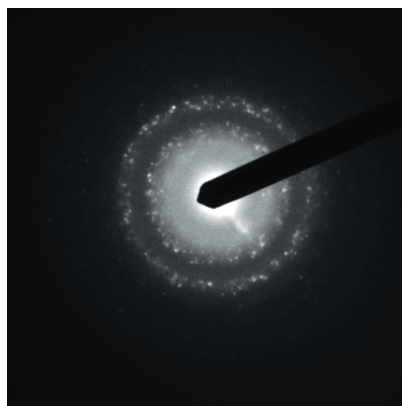


Rysunek 84. Struktura zakrzepniętej kropli tytanu z powłoki Ti/(Ti,Si)N/(Ti,Si)N nałożonej na podłoże z odlewniczego stopu magnezu MCMgAl9Zn1, pole jasne, TEM

a)

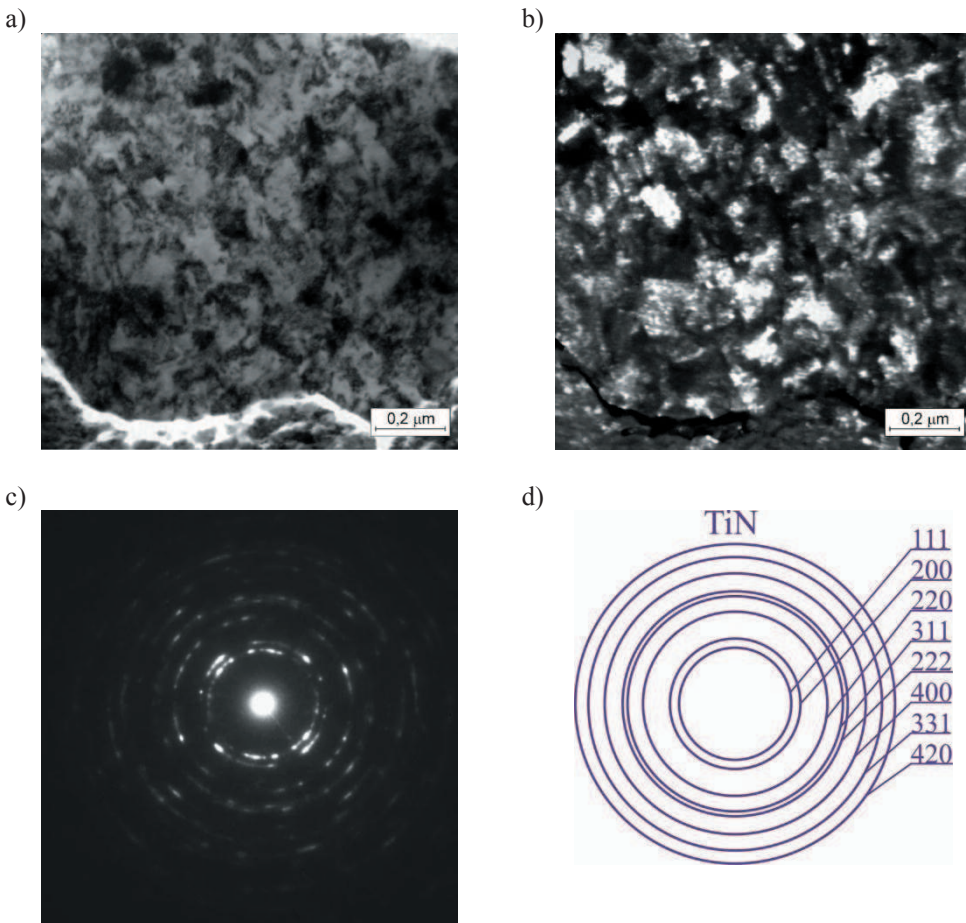


b)



Rysunek 85. Struktura cienkiej folii z powłoki Ti/Ti(C,N)/CrN nałożonej na podłoże z odlewniczego stopu magnezu MCMgAl6Zn1: a) obraz w polu jasnym, b) dyfraktogram z obszaru jak na rysunku a)

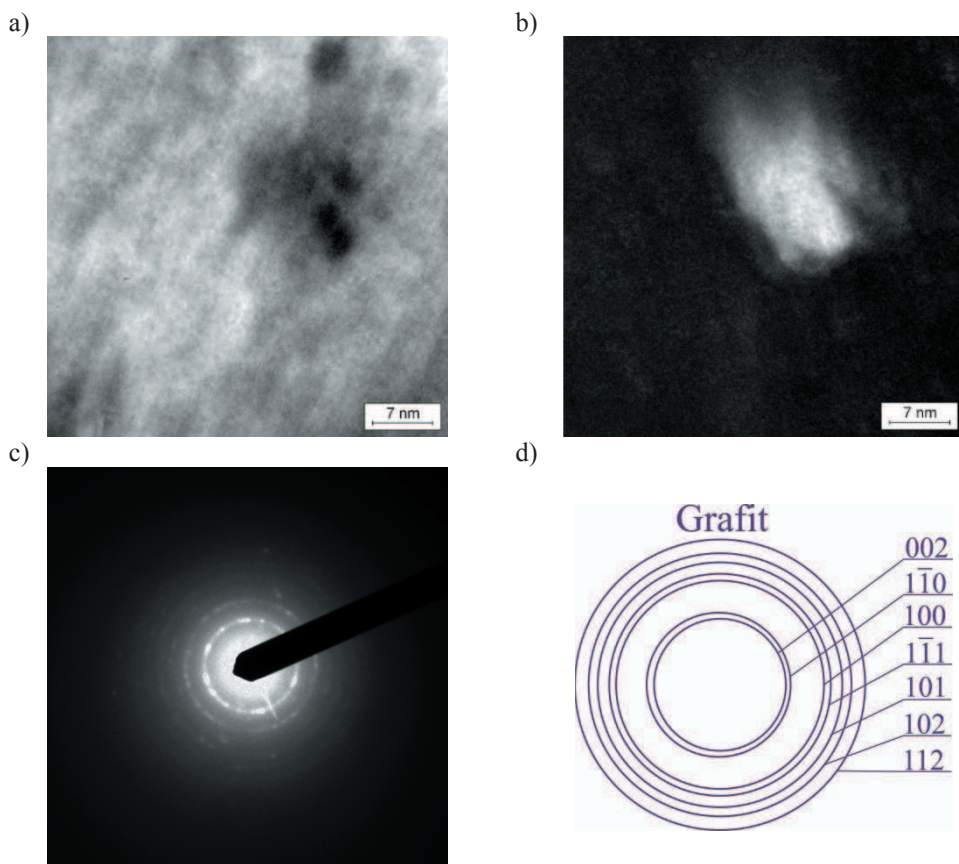
Wielkość i kształt ziarn nakładanych powłok określono w oparciu o strukturę otrzymaną przy wykorzystaniu techniki pola ciemnego oraz na podstawie uzyskanych dyfrakcji elektronowych, które świadczyły o drobnokrystalicznej strukturze analizowanych powłok. W wybranych przypadkach możliwe było również zidentyfikowanie obszarów o wielkości ziarn ≤ 10 nm, na co ewidentnie wskazuje charakter dyfrakcji (rys. 89) [107]. Ponadto ustalono, że powłoki charakteryzują się zwartą budową o dużej jednorodności i wielkości ziarn mieszczących się w przedziale od 10 do 20 nm (rys. 81, 82, 85). Jedyne odstępstwo



Rysunek 86. Struktura cienkiej folii z powłoki Cr/CrN/TiN nałożonej na podłoże z odlewniczego stopu magnezu MCMgAl19Zn1: 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)

stanowi faza TiN w powłoce Cr/CrN/TiN, której wielkość ziarn zmierzono na poziomie ~200 nm (rys. 86).

W przypadku badań powłok DLC wykonanych w transmisyjnym mikroskopie elektronowym na obrazie dyfrakcyjnym (rysunek 87 c) widoczne są wyraźne pierścienie, których promienie odpowiadają odległościom międzyplaszczynowym w graficie. Taki wynik potwierdza, że analizowana powłoka może być sklasyfikowana, jako częściowo zgrafityzowany materiał węglowy (ang. partially graphitised carbon). Ponadto badania TEM potwierdziły, że badana powłoka węglowa zawiera niewielkie domeny grafitowe (obszary, w których warstwy grafitowe ułożone są względem siebie w przybliżeniu równoległe, w odległości równej lub zbliżonej 0,335 nm). Domeny te ułożone są przypadkowo, we wszystkich kierunkach,

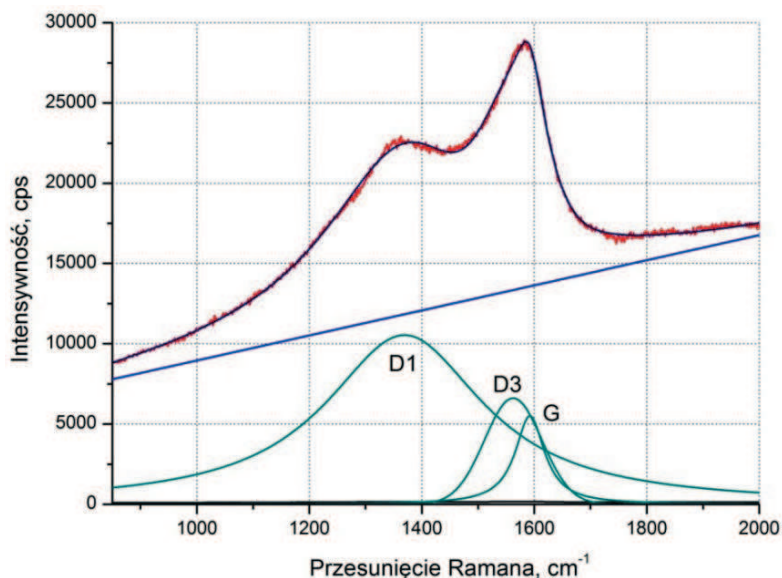


Rysunek 87. Struktura cienkiej folii z powłoki Ti/DLC/DLC nałożonej na podłoże z odlewniczego stopu magnezu MCMgAl6Zn1: a) obraz w polu jasnym, b) obraz w polu ciemnym c) dyfraktogram z obszaru jak na rysunku a) i b), d) rozwiązanie dyfraktogramu z rysunku c)

co uniemożliwia jednoznaczne określenie występowania wyróżnionej orientacji krystalograficznej. Wykonane badania z wykorzystaniem techniki pola ciemnego potwierdziły, że wielkość zidentyfikowanych domen grafitowych kształtuje się w granicach do ok. 10 nm (rys. 87 b).

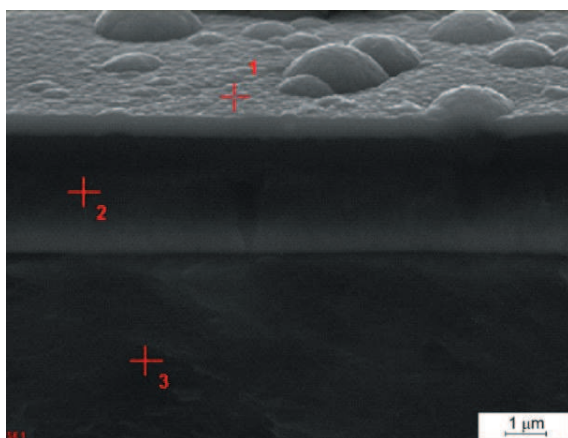
Ponadto w celu pełnej identyfikacji struktury powłoki typu Ti/DLC/DLC wytworzonej metodą PACVD wykonano badania z wykorzystaniem spektrometru ramanowskiego, które potwierdzają, że analizowane powłoki zbudowane są ze słabo uporządkowanego materiału węglowego, składającego się z węgla amorficznego, w obszarze którego "rozrzucone" są niewielkie krystality grafitu (obszary, w których warstwy grafitowe ułożone są względem siebie w przybliżeniu równolegle, w odległości równej lub zbliżonej 0,335 nm). Otrzymane widmo ramanowskie (rys. 88) przedstawiono jako sumę dwóch krzywych Lorentza i jednej krzywej Gaussa, występujących dla wartości przesunięcia ramanowskiego równego ok. 1370 cm^{-1} (pasmo D1), 1560 cm^{-1} (pasmo D3) i 1560 cm^{-1} (pasmo G). Stosunek wysokości D1/G jest miarą uporządkowania struktury analizowanego materiału węglowego. Natomiast D3 potwierdza występowanie frakcji amorficznej.

W wyniku wykonanej rentgenowskiej mikroanalizy ilościowej i jakościowej wykonanej za pomocą spektrometru energii rozproszonego promieniowania rentgenowskiego EDS potwierdzono obecność głównych dodatków stopowych Mg, Al, Zn, Ti, Cr, C, N, Si wchodzących



Rysunek 88. Widmo Ramana powłoki węglowej DLC otrzymanej metodą PACVD

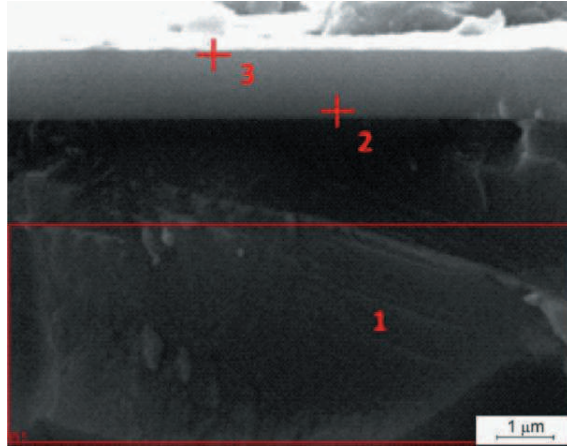
w skład zarówno podłoża jak i naniesionych powłok (rys. 89-91, tablica 13), a także uzyskano informacje o masowym i atomowym stężeniu poszczególnych pierwiastków w badanych punktowo mikroobszarach osnowy i uzyskanych powłok. Z uwagi na fakt, że analiza EDS w przypadku pomiarów stężenia pierwiastków tzw. lekkich, ze względu na silną absorbcję jest



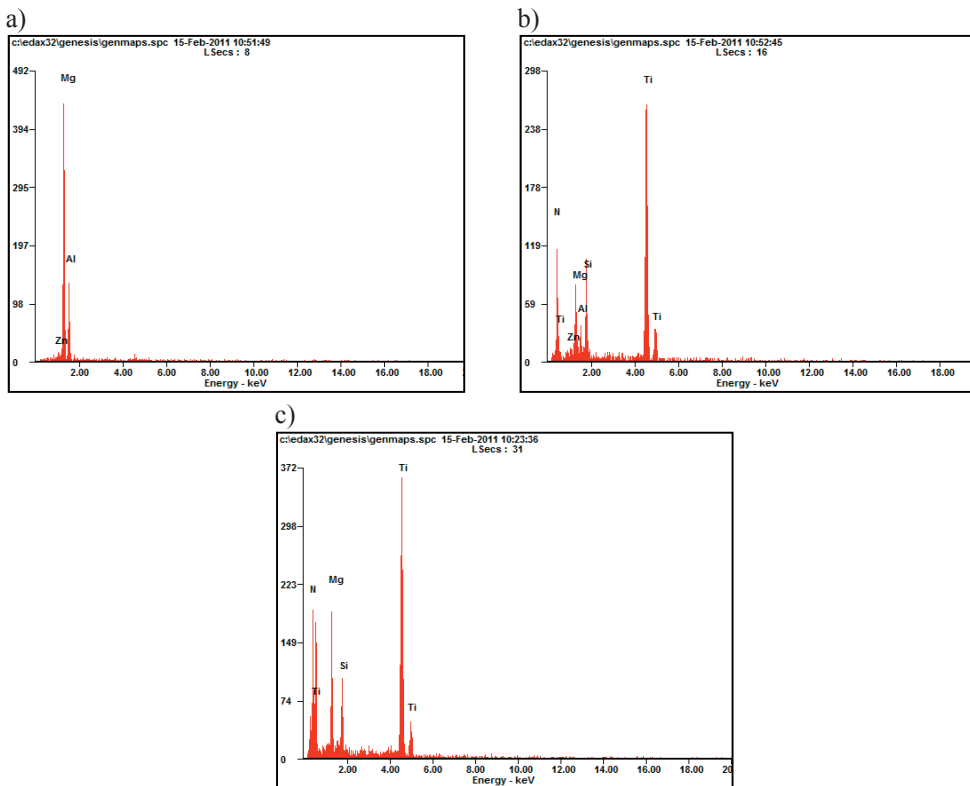
Rysunek 89. Przelom powłoki Ti/Ti(C,N)/CrN naniesionej na odlewniczy stop magnezu MCMgAl6Zn1

Tablica 13. Wyniki ilościowej analizy składu chemicznego powłoki Ti/Ti(C,N)/CrN naniesionej na odlewniczy stop magnezu: a) analiza 1, b) analiza 2, c) analiza 3 z rysunku 89

Analizowany pierwiastek	Stężenie pierwiastków, %	
	masowe	atomowe
punkt 1		
N	08,35	25,12
Ti	08,92	07,84
Cr	82,73	67,04
punkt 2		
C	15,95	39,13
N	13,63	15,35
Mg	02,24	02,62
Ti	64,22	41,55
Cr	03,96	01,35
punkt 3		
Zn	02,45	03,51
Mg	90,28	89,62
Al	07,27	06,87



Rysunek 90. Powierzchnia przełomu powłoki $Ti/(Ti,Si)N/(Ti,Si)N$ naniesionej na odlewniczy stop magnezu $MCMgAl9Zn1$



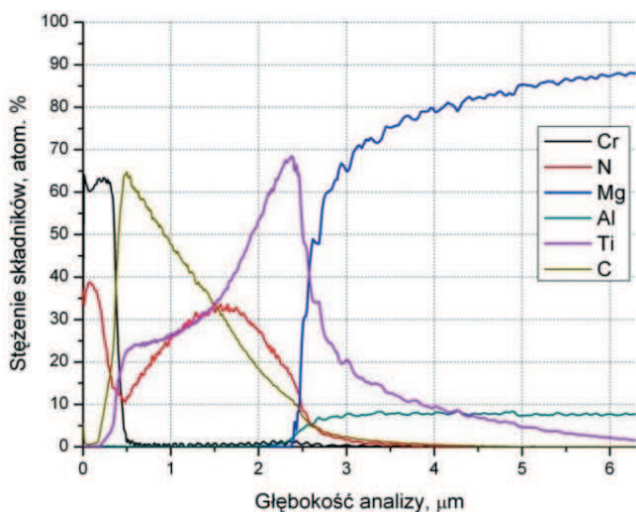
Rysunek 91. Wykresy natężenia w funkcji rozproszonego promieniowania rentgenowskiego stopu z obszaru podłoża $MCMgAl12Zn1$ i powłoki $Ti/(Ti,Si)N/(Ti,Si)N$:
a) analiza w punkcie 1, b) analiza w punkcie 2, c) analiza w punkcie 3 z rysunku 90

obarczona stosunkowo dużym błędem pomiarowym, opisane wartości należy traktować jedynie jako wartości szacunkowe. Niemniej jednak błąd pomiarowy w przypadku stężenia masowego mieszczącego się w przedziale 5 do 20% wynosi ok. 4%, a powyżej 20% stężenia masowego pierwiastka błąd ten wynosi 2% (rys. 89, tablica 13).

Badania składu chemicznego wykonane metodą wyładowania optycznego spektroskopii emisyjnej GDOES potwierdzają występowanie w wytwarzanych powłokach pierwiastków chemicznych wchodzących w skład analizowanych warstw na głębokość zależną od grubości powłoki od 1,4 do 3,4 μm (rys. 92, 93).

Charakter zmian w strefie połączenia 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 polepszenie przyczepności nanoszonych powłok do podłoża. Ponadto przy użyciu spektrometru optycznego wyładowania jarzeniowego potwierdzono występowanie strefy o zmniejszającym się liniowo stężeniu pierwiastków wchodzących w skład badanych powłok, co wskazuje na ich gradientowość (rys. 92, 93).

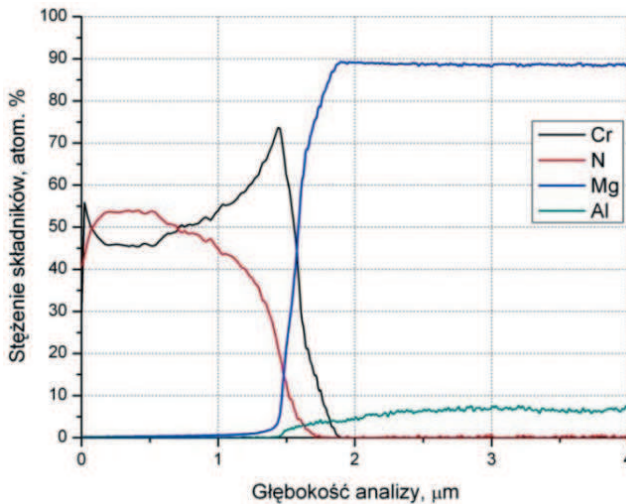
Zastosowana metoda rentgenowskiej jakościowej analizy składu fazowego wykonana w geometrii Bragga-Brentano potwierdziła występowanie odpowiednich faz z powłoki i podłoża, tj.: TiN, CrN, α -Mg, γ -Mg₁₇Al₁₂ oraz faz izomorficznych, będących wtórnym



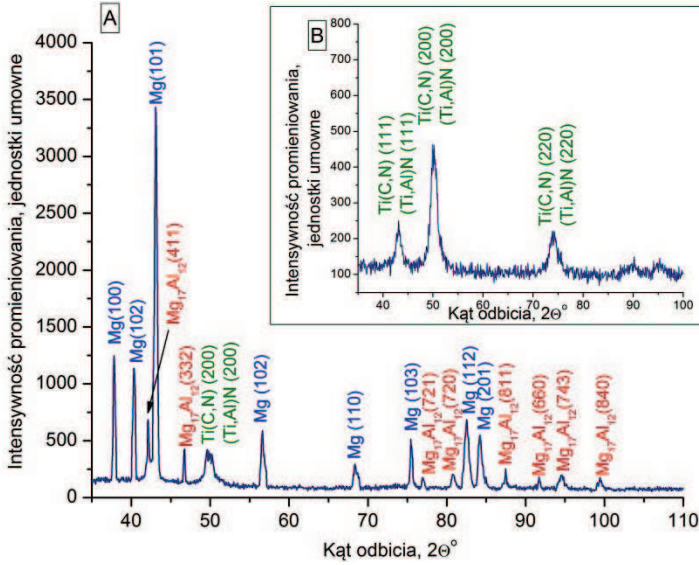
Rysunek 92. Zmiany stężenia składników powłoki Ti/Ti(C,N)/CrN naniesionej na podłożę z odlewniczego stopu magnezu MCMgAl9Zn1

roztworem stałym na bazie fazy TiN: (Ti,Al)N, (Ti,Si)N, Ti(C,N), (rys. 94, 95). Niektóre z zidentyfikowanych refleksów są przesunięte względem wartości kąta odbicia podanych w tablicach JCPDS oraz ich intensywność odbiega od wartości podanych w tych tablicach, co może wskazywać na zmienne stężenie pierwiastków chemicznych wchodzących w skład identyfikowanych faz oraz na występowanie naprężeń wewnętrznych w badanych powłokach charakterystycznych dla procesu PVD. Ze względu na nakładanie się refleksów materiału podłoża i powłoki, ich intensywność, relatywnie niewielką grubość poszczególnych powłok do 3,5 μm , jak również zbliżone wartości kąta 2Θ dla powłok typu Ti(C,N) i (Ti,Al)N utrudniona była identyfikacja poszczególnych faz. Obecność refleksów od podłoża stwierdzono na wszystkich dyfraktogramach z powłoki, co spowodowane jest grubością uzyskanych powłok, mniejszą od głębokości wnikania promieni rentgenowskich w głąb materiału.

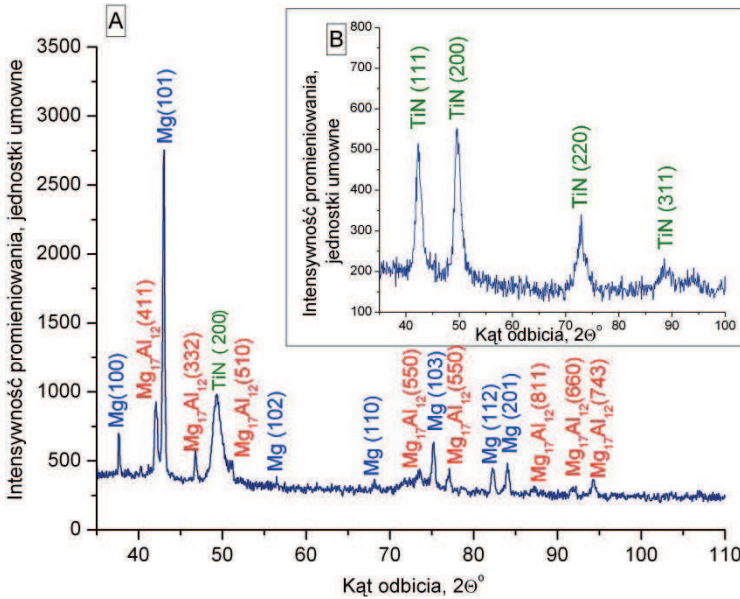
W celu uzyskania dokładniejszych informacji z warstwy wierzchniej analizowanych powłok w dalszych badaniach zastosowano technikę dyfrakcji pod stałym kątem padania pierwotnej wiązki rentgenowskiej, która umożliwia otrzymanie linii dyfrakcyjnych od cienkich warstw w wyniku zwiększenia objętości materiału badanego. Przy różnych kątach padania wiązki pierwotnej, dobranej doświadczalnie, indywidualnie do każdego rodzaju powłoki, zarejestrowano refleksy wyłącznie od cienkich warstw powierzchniowych (rys. 94, 95).



Rysunek 93. Zmiany stężenia składników powłoki Cr/CrN/CrN naniesionej na podłożu z odlewniczego stopu magnezu MCMgAl9Zn1



Rysunek 94. (A) Dyfraktogram rentgenowski powłoki Ti/Ti(C,N)/(Ti,Al)N naniesionej na odlewniczy stop magnezu MCMgAl12Zn1 uzyskany metodą Bragg-Brentano oraz (B) dyfraktogram rentgenowski powłoki wykonanej w geometrii stałego kąta padania $\alpha=3^\circ$

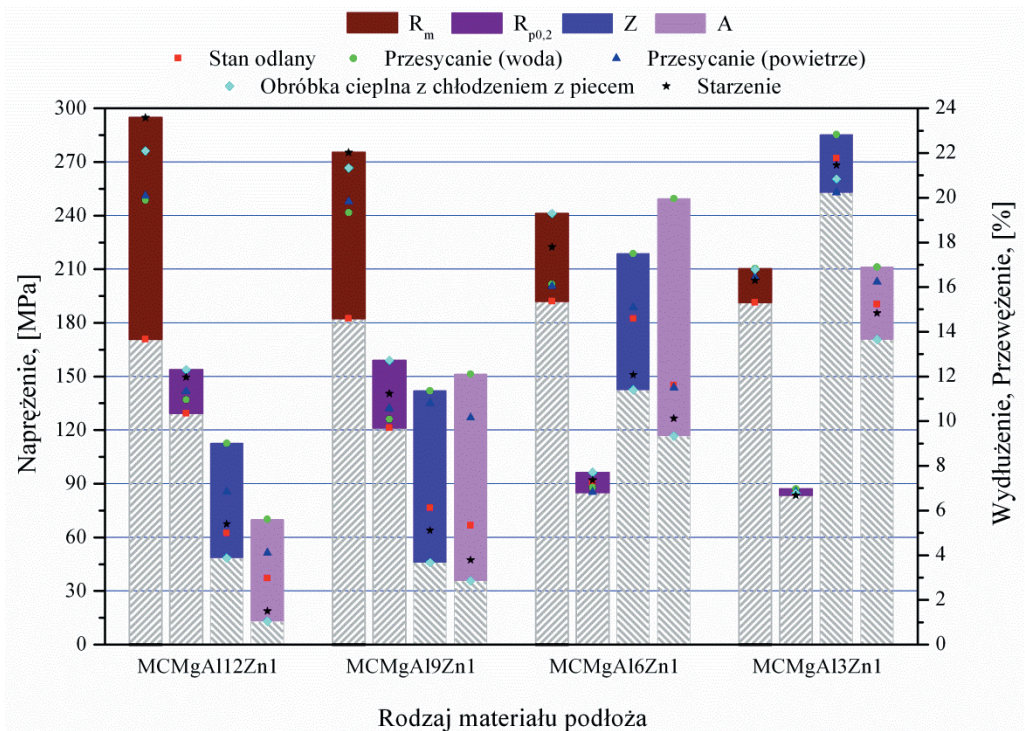


Rysunek 95. (A) Dyfraktogram rentgenowski powłoki Cr/CrN/TiN naniesionej na odlewniczy stop magnezu MCMgAl12Zn1 uzyskany metodą Bragg-Brentano oraz (B) dyfraktogram rentgenowski powłoki wykonanej w geometrii stałego kąta padania $\alpha=3^\circ$

7. Wyniki badań własności mechanicznych i użytkowych stopów Mg-Al-Zn obrobionych cieplnie i powierzchniowo

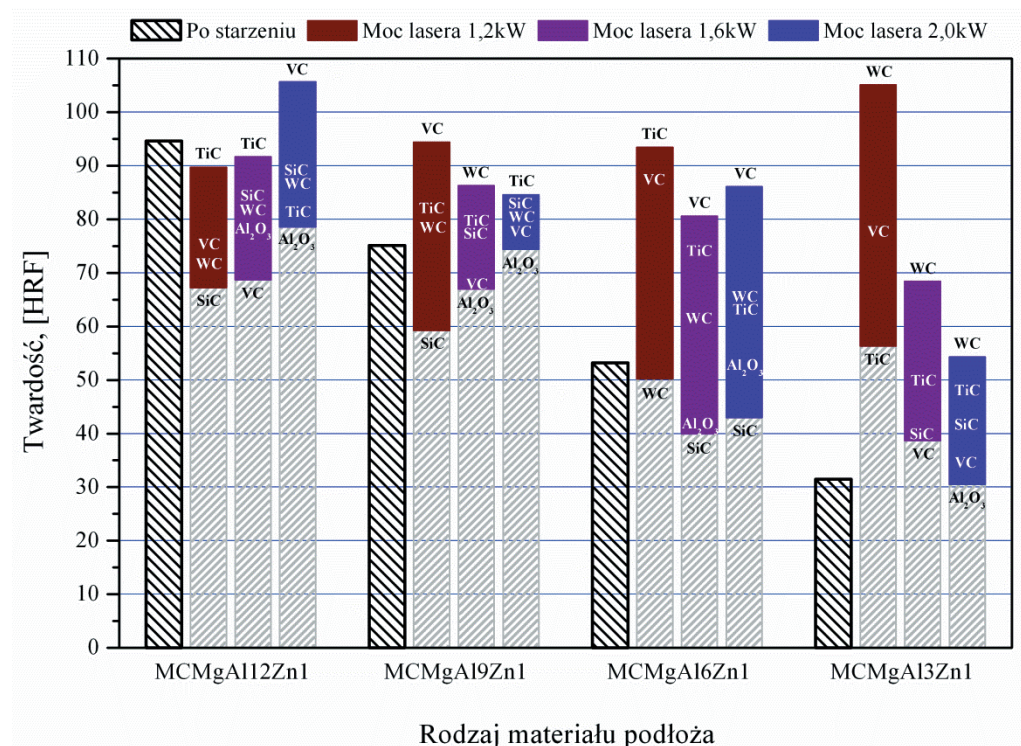
7.1. Wyniki badań własności mechanicznych stopów Mg-Al-Zn

W celu scharakteryzowania własności badanych stopów w zakresie zarówno odkształceń sprężystych jak i plastycznych aż do zniszczenia próbki w stanie lanym i po obróbce cieplnej, wykonano statyczną próbę rozciągania. Wpływ stężenia aluminium oraz rodzaju obróbki cieplnej na wytrzymałość na rozciąganie przedstawiono na rysunku 96. Na podstawie wykonanych badań stwierdzono, że największą wytrzymałością na rozciąganie w stanie lanym charakteryzują się stopy MCMgAl6Zn1 i MCMgAl3Zn1, odpowiednio 192,1 i 191,3 MPa. Wykazano także, że podwyższenie stężenia Al z 6 do 12% obniża wytrzymałość na rozciąganie w stanie lanym średnio o 10%.



Rysunek 96. Wyniki badań wytrzymałości na rozciąganie próbek z odlewniczych stopów magnezu Mg-Al-Zn po zastosowanej obróbce cieplnej

Największy przyrost granicy plastyczności oraz wytrzymałości na rozciąganie (~60%) w odniesieniu do granicy plastyczności i wytrzymałości stopów bez obróbki cieplnej zarejestrowano dla stopu – MCMgAl12Zn1 poddanego starzeniu. Stwierdzono również znaczny 50% wzrost wytrzymałości na rozciąganie dla próbek MCMgAl9Zn1 po starzeniu w porównaniu do wytrzymałości tych stopów w stanie lanym. Najmniejszy przyrost wytrzymałości na rozciąganie po starzeniu odpowiednio 30,3 i 12,4 MPa, uzyskano dla stopów MCMgAl6Zn1 i MCMgAl3Zn1. Różnice wartości wytrzymałości na rozciąganie dla wszystkich badanych stopów poddanych przesycaaniu z chłodzeniem w wodzie i w powietrzu wyniosły maksymalnie 6 MPa. Na podstawie badań wytrzymałości na rozciąganie potwierdzono, że wzrost stężenia aluminium z 3 do 12% zmniejsza pięciokrotnie wydłużenie badanych stopów (rys. 96). Stopy po obróbce cieplnej z chłodzeniem z piecem oraz starzone charakteryzują się nieznacznym spadkiem wydłużenia w stosunku do stanu lanego.



Rysunek 97. Wyniki pomiarów twardości próbek z odlewniczych stopów magnezu Mg-Al-Zn po starzeniu i wtapieniu laserowym

Badania twardości metodą statyczną pozwoliły określić wpływ stężenia aluminium (umocnienia roztworowego) oraz zastosowanego rodzaju obróbki cieplnej i powierzchniowej, na twardość magnezowego rdzenia oraz wytworzonej warstwy wierzchniej (rys. 97). Największą twardość 75,4 HRF w stanie lanym wykazują odlewy ze stopu MCMgAl12Zn1. Jest ona ponad dwukrotnie wyższa w porównaniu do twardości 30,6 HRF uzyskanej dla stopu MCMgAl3Zn1. Zastosowane starzenie dla stopów MCMgAl12Zn1, MCMgAl9Zn1 i MCMgAl6Zn1 podwyższyło ich twardość, odpowiednio do 94,6; 75,1 i 53,2 HRF. Dla przypadków po przesycaniu w wodzie i w powietrzu twardość nieznacznie spada w stosunku do stanu wyjściowego. Dla odlewów ze stopu MCMgAl3Zn1 największą twardość 40,7 HRF wykazują próbki po przesycaniu z chłodzeniem w wodzie (rys. 97). Przyczyna takiego stanu związana jest z ograniczeniem umocnienia roztworowego i z tzw. efektem mięknięcia spowodowanym wydzieleniem się po starzeniu fazy $Mg_{17}Al_{12}$, co w konsekwencji powoduje zubożenie osnowy stopu MCMgAl3Zn1 w atomy aluminium, odpowiedzialne za dodatkowe umocnienie roztworowe.

Wpływ warunków wtapiania laserowego, tj.: mocy lasera, szybkości wtapiania, rodzaju użytego proszku ceramicznego oraz zastosowanego podłoża na twardość i przyrost twardości warstwy wierzchniej próbek z odlewniczych stopów magnezu zbadano z wykorzystaniem metody Rockwella. Zmierzona twardość otrzymanych powierzchni mieści się w zakresie od 32,4 do 105,1 HRF (rys. 97). W wyniku wykonanych badań stwierdzono, iż największy przyrost twardości nastąpił w przypadku odlewniczych stopów magnezu MCMgAl3Zn1 i MCMgAl6Zn1 wzbogaconych laserowo zastosowanymi cząstkami ceramicznymi [22-34, 37, 43,44].

Na podstawie wykonanych badań mikrotwardości warstw kompozytowych uzyskanych metodą laserowego wtapiania twardych cząstek w warstwę wierzchnią odlewniczych stopów magnezu potwierdzono wyraźny przyrost twardości, niemniej jednak tylko dla wybranych kombinacji zastosowanego podłoża oraz warunków technologicznych procesu, najczęściej w przypadku warstw z udziałem węgla krzemu, który na przekroju przetopienia, zlokalizowany jest w dużej mierze przy powierzchni lica przetopienia (rys. 98) Wzrost mikrotwardości bardzo często łączony jest również z mechanizmami strukturalnymi umocnienia dyspersyjnego, jak również rozdrobnienia ziarna uzyskanego w skutek szybkiej krystalizacji roztopionego materiału, co również potwierdzają dane literaturowe [181-190].

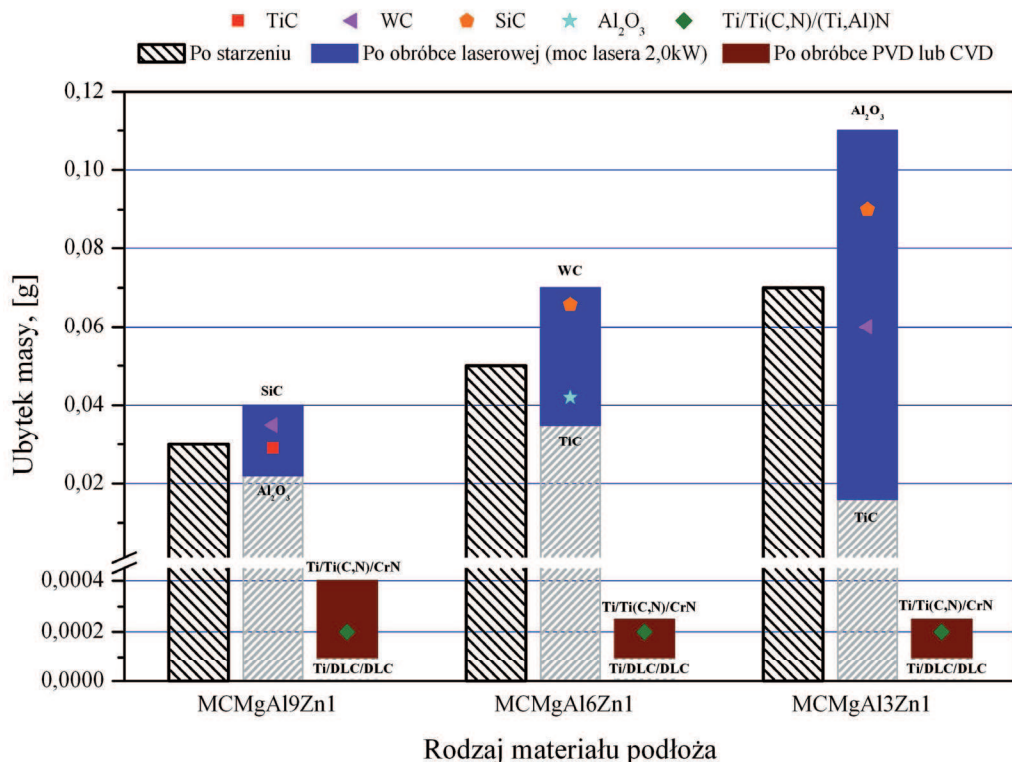
Powłoki uzyskane w łukowym procesie PVD oraz ze wspomaganiami plazmowym PA CVD na podłożu ze stopów magnezu wykazują znacząco podwyższoną mikrotwardość (rys. 98).

Wzrost mikrotwardości w rozpatrywanych przypadkach należy wiązać, ze zmianą składu chemicznego i fazowego powłok, warunkami i rodzajem zastosowanej metody PVD lub CVD oraz materiałem podłoża i kombinacją wytworzonych warstw. W przypadku powłok wytworzonych w katodowym procesie PVD w atmosferze azotu N_2 typu: Cr/CrN/CrN; Cr/CrN/TiN; Ti/(Ti,Si)N/(Ti,Si)N stwierdzono wyraźny, przekraczający 100% wzrost mikrotwardości w porównaniu do mikrotwardości materiału podłoża (po umocnieniu wydzieleniowym). Wyniki pomiaru mikrotwardości konstituowanych powłok w tym przypadku nie przekraczały wartości 2000 HV. Natomiast dla powłok azotkowych i węgliko-azotkowych uzyskanych w atmosferze zawierającej CH_4 i N_2 typu: Ti/Ti(C,N)/CrN, Ti/Ti(C,N)/(Ti,Al)N stwierdzono najwyższy wzrost mikrotwardości powierzchni do wyższej od 2000 HV. Dla przypadku powłoki DLC wytwarzanej w procesie chemicznego osadzania z fazy gazowej zmierzona mikrotwardość wyniosła około 2000 HV.

W celu porównania odporności na ścieranie w warunkach symulujących warunki pracy odlewniczych stopów magnezu w stanie lanym, po obróbce cieplnej i powierzchniowej, wykonano badania ścierania w układzie metal-metal przy zadanym obciążeniu 10 N (rys. 99). Odporność na ścieranie badanych stopów magnezu w stanie obrobionym cieplnie oraz po różnych operacjach obróbki powierzchniowej, przedstawiono poprzez średni ubytek masy. Wyniki wykonanej próby ścieralności potwierdzają, że zarówno obróbka cieplna jak i zmieniające się stężenie aluminium w stopach Mg-Al-Zn w zakresie od 3 do 12%, znacząco wpływają na ich podwyższenie odporności na ścieranie. Najmniejszym średnim ubytkiem masy w stanie lanym, jak i po obróbce cieplnej, charakteryzują się stopy MCMgAl12Zn1. Natomiast najniższą odporność na ścieranie zarówno w stanie lanym jak i po obróbce cieplnej wykazują stopy MCMgAl3Zn1.

Odporność na ścieranie kompozytowych warstw wytworzonych poprzez wtapienie laserowe w wybranych wariantach jest wyższa niż stopów nie poddanych obróbce powierzchniowej (rys. 99). Wszystkie zmiany własności obrabianych laserowo stopów magnezu są ściśle związane ze zmianami struktury, składu chemicznego i fazowego w warstwie wierzchniej. Największym wzrostem odporności na zużycie ścierne, a tym samym najmniejszym ubytkiem masy cechują się stopy MCMgAl13Zn1 i MCMgAl6Zn1 z laserowo wtopionymi cząstkami węglików TiC w porównaniu do próbek po zwykłej obróbce cieplnej (rys. 99).

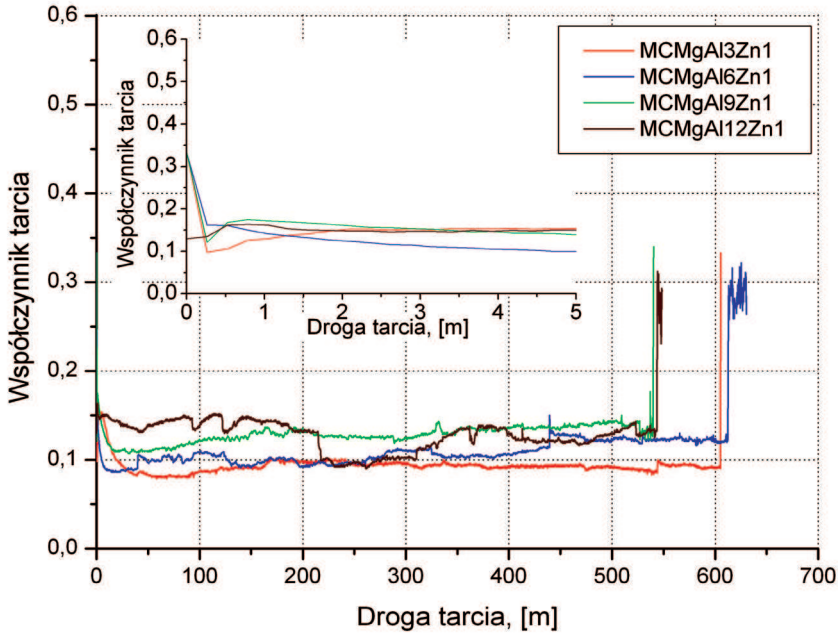
Stopy magnezu Mg-Al-Zn z naniesionymi na ich powierzchnię powłokami typu: Ti/Ti(C,N)/CrN, Ti/Ti(C,N)/(Ti,Al)N, Ti/DLC/DLC wykazują podwyższoną odporność na



Rysunek 99. Wyniki pomiarów średniego ubytku masy próbek z odlewniczych stopów magnezu Mg-Al-Zn w zależności od zastosowanej obróbki cieplnej i powierzchniowej

ścieranie w porównaniu do materiału niepokrytego (rys. 99). Badania wykonano tylko dla powłok, których droga tarcia mieściła się w zakresie od ~50 do ~600 m. Dla powłok diamentopodobnych po wykonanych badaniach ścierania stwierdzono najmniejszy ubytek masy.

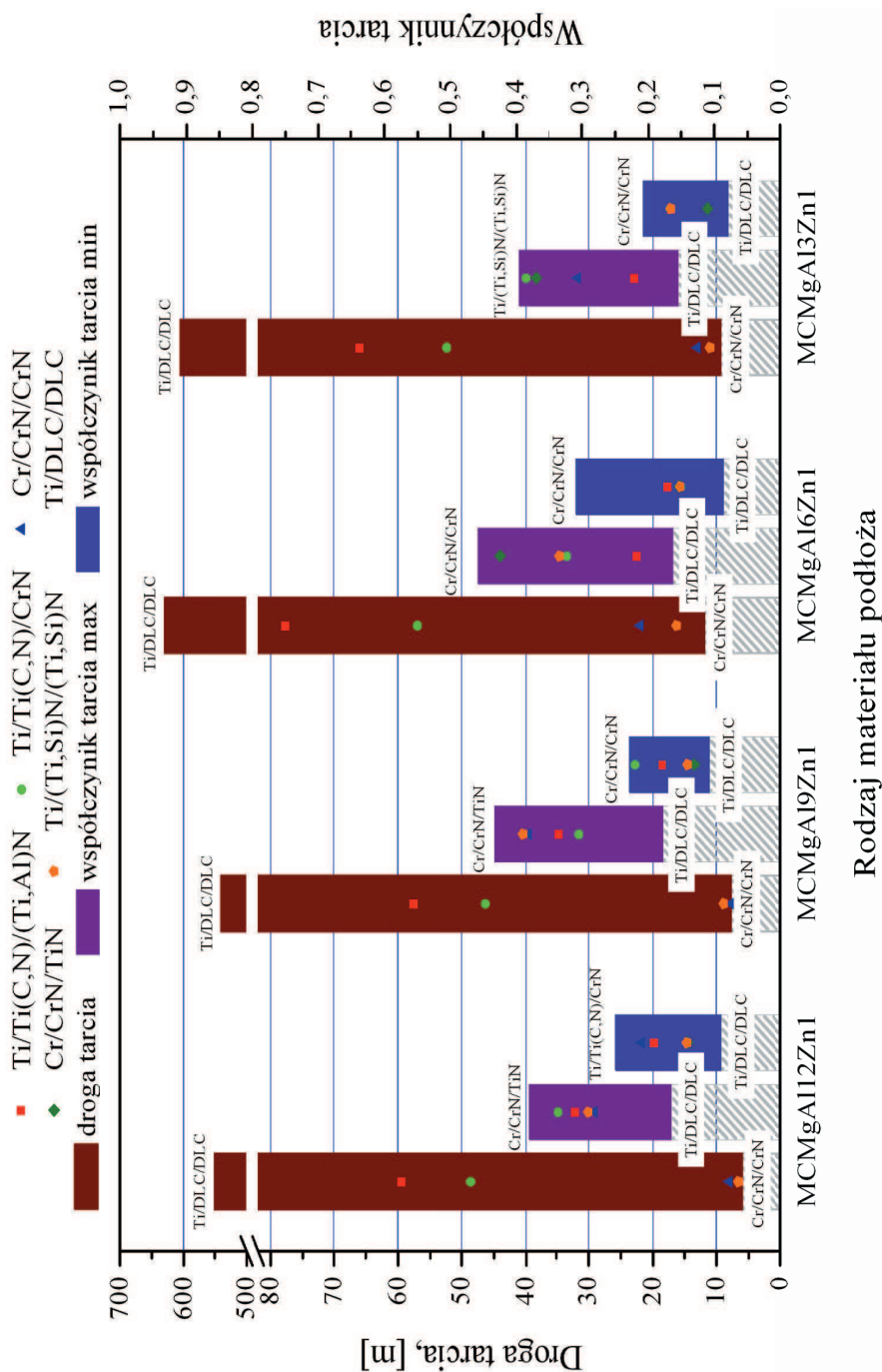
Twardość nakładanych powłok w dużym stopniu koreluje z ich odpornością na ścieranie (rys. 101). Niemniej jednak nie zawsze dla pary tarczej istotnym i decydującym czynnikiem jest podwyższenie twardości powierzchni, czego dobrym przykładem są samosmarujące się powłoki DLC, zmniejszające siłę tarcia (współczynnik tarcia) i tym samym chroniące powierzchnie przed zużyciem. Zgodnie z zastosowanym obciążeniem 5 N, średni współczynnik tarcia powłok DLC uzyskany przy prędkości ślizgowej 0,05 m/s kształtował się w przedziale 0,08-0,15 (rys. 104), odpowiednio niższym o rząd wielkości w porównaniu do współczynnika tarcia pozostałych badanych powłok. Taki stan jest charakterystyczny dla powłok typu DLC złożonych z grafitu, który w procesie ścierania działa podobnie jak smar, osadzając się na przeciwpróbcie.



Rysunek 100. Zależność współczynnika tarcia powłoki od drogi tarcia przeciwpróbki uzyskana na podstawie badania odporności na ścieranie metodą ball-on-disk dla powłok Ti/DLC/DLC osadzonych na podłożu z odlewniczych stopów magnezu

Ponadto wysoka prędkość przesuwu i związana z tym akumulacja ciepła powoduje łatwiejsze tworzenie się warstwy samosmarującej, co dodatkowo skutkuje niższym współczynnikiem tarcia [118-120, 191, 192]. Wyniki drogi tarcia dla powłok DLC kształtowały się na poziomie przewyższającym nawet 70-krotnie wyniki drogi tarcia np. dla powłoki Cr/CrN/CrN, których twardość była porównywalna z twardością powłok diamentopodobnych (rys. 101). Uzyskane wartości drogi tarcia dla wszystkich badanych powłok mieściły się w szerokim zakresie od 6 do 630 m (rys. 101).

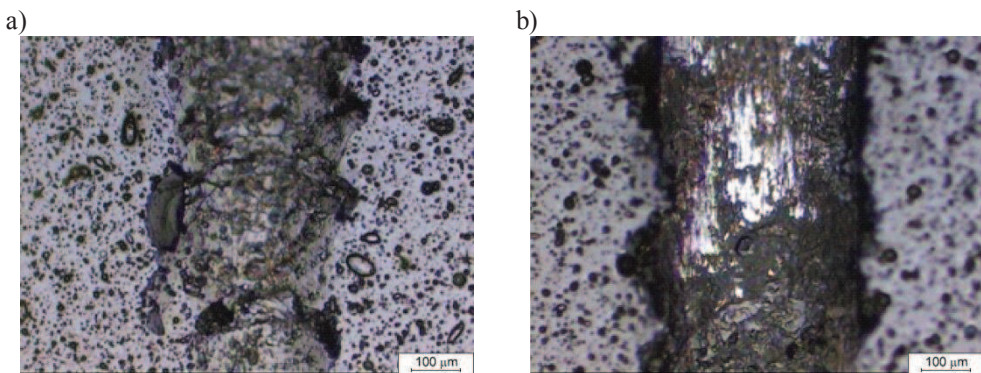
W trakcie badania odporności trybologicznej wytworzonych powłok rejestrowano wykresy zależności współczynnika tarcia i/lub przemieszczenia przeciwpróbki w osi pionowej w zależności od liczby obrotów tarczy lub przebytej drogi tarcia przez przeciwpróbkę do momentu przetarcia badanej powłoki. Dla wszystkich zarejestrowanych krzywych współczynnika tarcia w zależności od liczby obrotów lub drogi tarcia wyznaczono podobną charakterystykę, którą można podzielić na dwie części (rys. 100). W pierwszej części stwierdzono gwałtowny wzrost współczynnika tarcia wraz ze wzrostem drogi tarcia. Przyjęto, iż jest to stan nieustalony tarcia. Druga część wykresu ma charakter zbliżony do stanu ustalonego. Gwałtowne zmiany współczynnika tarcia rejestrowane w trakcie badania spowodowane są przez wykruszenia na powierzchni próbki i przeciwpróbki.



Rysunek 101. Zestawienie drogi tarcia do momentu przetarcia powłoki oraz minimalnego i maksymalnego współczynnika tarcia w próbie odporności na ścieranie (ball-on-disk) badanych powłok PVD i CVD naniesionych na odlewnicze stopy magnezu

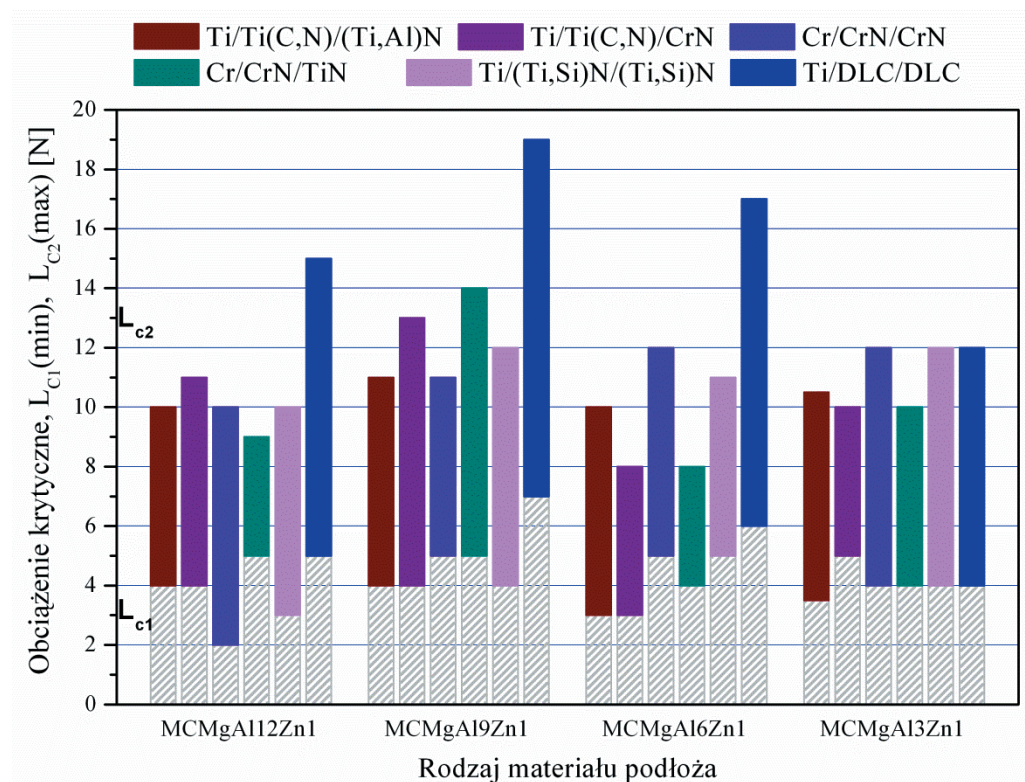
7.2. Wyniki badań własności użytkowych stopów Mg-Al-Zn

Powłoka musi charakteryzować się odpowiednimi własnościami mechanicznymi i użytkowymi oraz wymaganą przyczepnością powłoki do materiału podłoża, aby mogła należycie spełniać swoje zadanie. Najmniejszą siłę, przy której następuje uszkodzenie powłoki, zwaną obciążeniem krytycznym L_C będącą miarą przyczepności powłoki do podłoża, zmierzono metodą zarysowania (ang. scratch-test). Współczynnik L_{C1} i L_{C2} określono na podstawie zmienności wartości emisji akustycznej zarejestrowanej w czasie pomiaru, powstającej na styku węgelnik-badana próbka oraz na podstawie pomiaru siły tarcia diamentowego węgelnika i obserwacji metalograficznych na mikroskopie świetlnym sprzężonym z urządzeniem pomiarowym (rys. 102). Obciążenie krytyczne L_{C1} rejestrowane jest na wykresie zależności siły tarcia i emisji akustycznej od obciążenia, jako pierwszy, niewielki skok sygnału emisji akustycznej. Natomiast obciążenie krytyczne L_{C2} odnosi się do punktu w którym następuje delaminacja powłoki, pojawiają się pęknięcia, wykruszenia, rozwarstwienia na zewnątrz i wewnątrz drogi zarysowania wraz z odkryciem materiału podłoża, czemu towarzyszy narastający sygnał dźwiękowy. Najwyższe wartości krytycznego obciążenia L_{C1} i L_{C2} wynoszą odpowiednio 7 i 19 N, a tym samym najlepszą przyczepność powłoki do podłoża uzyskano dla powłoki Ti/DLC/DLC wytworzonej w procesie CVD na podłożu MCMgAl9Zn1. Pozostałe zmierzone wartości obciążenia krytycznego, świadczące o przyczepności powłoki do podłoża nie przekraczają 14 N (rys. 103).

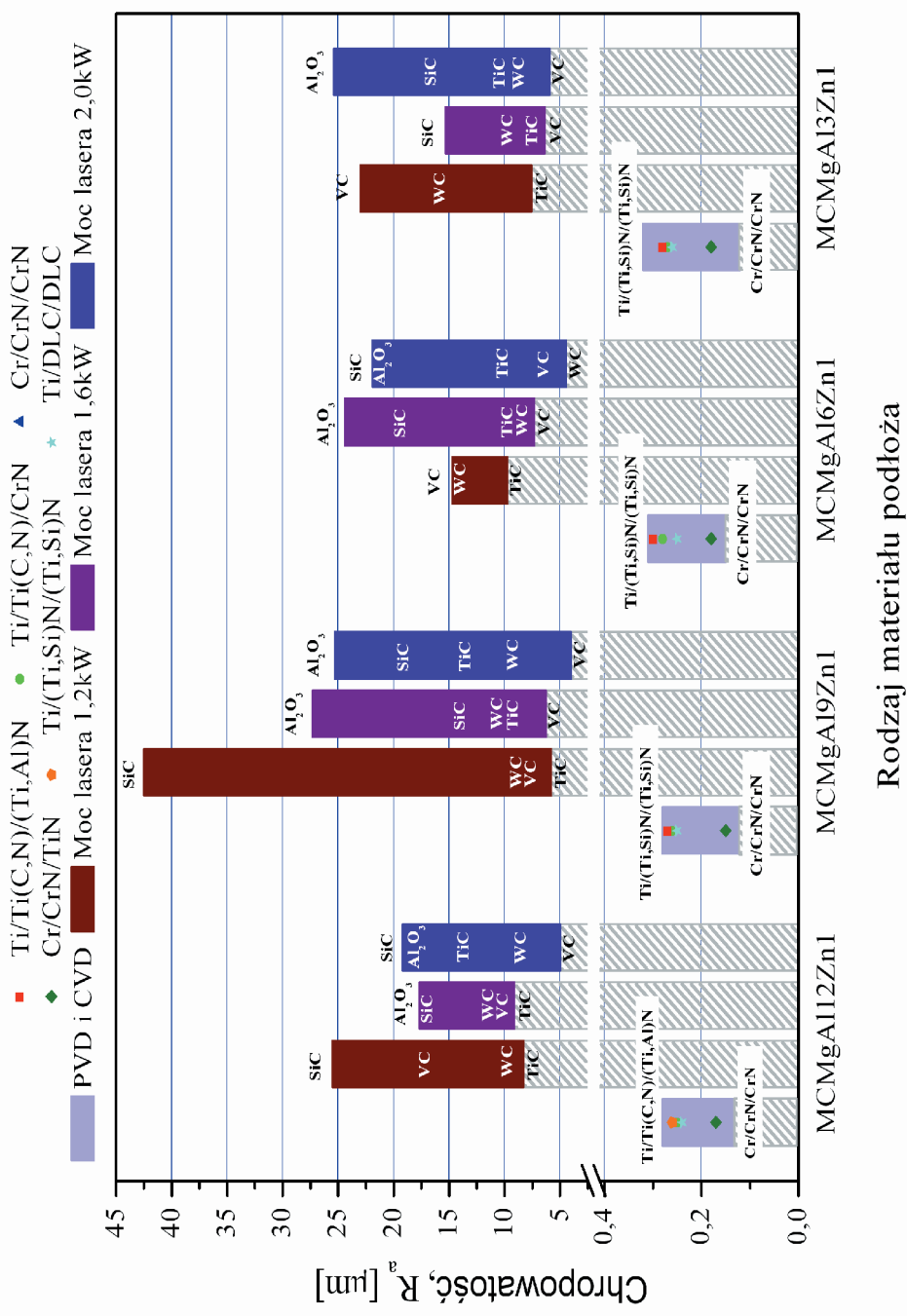


Rysunek 102. Ślad zarysowania powierzchni powłoki Ti/Ti(C,N)/CrN na podłożu z odlewniczego stopu magnezu MCMgAl9Zn1 węgelnikiem diamentowym w metodzie „scratch test” przy obciążeniu krytycznym: (a) L_{C1} , (b) L_{C2}

Uzyskane wyniki chropowatości lic ściegów po laserowym wtapianiu węglików tytanu, wolframu, wanadu, krzemu oraz tlenku aluminium w powierzchnię odlewniczych stopów magnezu (rys. 104) potwierdzają, że niezależnie od zastosowanego proszku ceramicznego, chropowatość warstw wierzchnich wytworzonych w zakresie 1,2-2,0 kW zwiększa się w porównaniu do chropowatości nieobrobionej powierzchni i przyjmuje wartości w przedziale $R_a=6,4-42,5 \mu\text{m}$ [22-34, 37, 43,44]. Potwierdzono również, że przy zachowaniu stałej szybkości i przy niezmiennym natężeniu podawania proszku, wraz ze wzrostem mocy lasera zmniejsza się chropowatość przetopień. Wzrost nieregularności powierzchni po laserowej obróbce powierzchniowej związany jest z fluktuacją materiału wtapianego, zmianami napięcia powierzchniowego na granicy cząstka ceramiczna-ciekły metal, zbyt dużą porcją podawanego proszku, a co za tym idzie nadmiernym pochłanianiem energii promieniowania laserowego przez materiał wtapiany.



Rysunek 103. Zestawienie obciążenia krytycznego L_{C1} i L_{C2} analizowanych powłok naniesionych na badane odlewnicze stopy magnezu



Rysunek 104. Wyniki pomiarów chropowatości powierzchni odlewanych stopów magnezu po obróbce powierzchniowej różnymi metodami

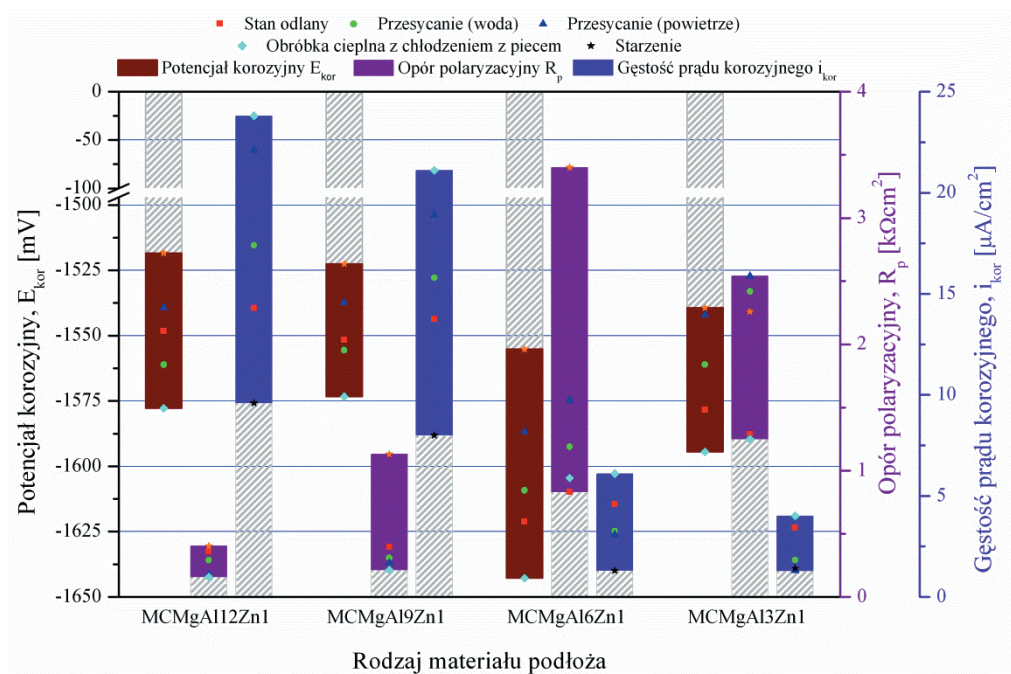
Porównując chropowatość uzyskaną dla warstw wytworzonych w wyniku wtapiania laserowego jak i osadzania z fazy gazowej należy stwierdzić, że chropowatość powłok PVD i CVD naniesionych na badane materiały jest zdecydowanie niższa od chropowatości warstw uzyskanych techniką laserowego wtapiania. Tak niską wartość chropowatości należy wiązać z topografią powierzchni powłok, która bezpośrednio wynika z metody nanoszenia powłok. Badania chropowatości R_a powierzchni odlewniczych stopów magnezu z nałożonymi powłokami PVD i CVD wskazują na brak znaczącego wpływu rodzaju zastosowanego stopu o różnym stężeniu składników stopowych, w szczególności aluminium na wartość chropowatości analizowanych powierzchni, o czym może świadczyć fakt, że różnice w wartościach chropowatości powłoki tego samego typu naniesionej na różne podłoża ze stopów magnezu wynoszą najwyżej $0,05 \mu\text{m}$ (rys. 104). Najniższe wartości chropowatości powierzchni w zakresie $0,12$ do $0,18 \mu\text{m}$ zmierzono dla powłok z gradientową warstwą azotku chromu (Cr/CrN/CrN i Cr/CrN/TiN), charakteryzujących się najmniejszym udziałem zastygniętych kropelek ciekłego metalu oraz charakterystycznych zagłębień, które tworzą się w wyniku wypadania zakrzepłych kropli po zakończeniu nanoszenia powłok metodą PVD. Ogólny zakres chropowatości powierzchni wytworzonych w wyniku fizycznego i chemicznego osadzania z fazy gazowej mieści się w przedziale $0,12$ do $0,32 \mu\text{m}$ (rys. 104).

W celu ustalenia wpływu stężenia aluminium, a także obróbki cieplnej i powierzchniowej na odporność korozyjną badanych stopów Mg-Al-Zn wykonano badania korozyjne z wykorzystaniem elektrochemicznej metody potencjodynamicznej w 3% (obróbka cieplna, wtapianie laserowe) i 1 molowym wodnym roztworze NaCl (PVD, CVD). W ich wyniku ustalono zużycie korozyjne powierzchni badanych materiałów w zależności od stężenia masowego aluminium, a także stanu przed obróbką cieplną, w stanie przesyconym i umocnionym wydzieleniowo oraz po obróbce powierzchniowej metodami PVD, CVD i wtapiania laserowego. Na podstawie wykonanych badań potencjodynamicznych otrzymano krzywe polaryzacji i pętle anodowe dla stopów w stanie lanym oraz po obróbce cieplnej i powierzchniowej. Krzywe te wskazują, że badane materiały ulegają korozji wżerowej, na którą są szczególnie podatne stopy magnezu. Na podstawie zarejestrowanych krzywych polaryzacji anodowej wyznaczono charakterystyczne wielkości opisujące odporność na korozję wżerową, tj.: potencjał korozyjny E_{kor} (mV), opór polaryzacyjny R_p (Ωcm^2), gęstość prądu korozyjnego i_{kor} ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$). Przebieg krzywych polaryzacji anodowej, a także wartość gęstości prądu korozyjnego, świadczą o szybkości roztwarzania badanych powierzchni.

Analizy krzywych polaryzacji anodowej, potencjału, oporu korozyjnego oraz gęstości prądu korozyjnego potwierdzają, że najlepszą, porównywalną względem siebie odpornością korozyjną w stanie lanym oraz po obróbce cieplnej charakteryzują się stopy MCMgAl3Zn1 i MCMgAl6Zn1 . Natomiast wyraźne pogorszenie odporności korozyjnej, kiedy opór polaryzacji maleje, przy jednoczesnym wzroście gęstości prądu, co jest związane z postępowaniem uszkodzenia zarówno w głąb jak i na powierzchni materiału, stwierdzono w przypadku stopów MCMgAl12Zn1 , MCMgAl9Zn1 . Jako przyczynę takiego stanu często podaje się zmienne stężenie aluminium w stopie, od którego uzależniona jest wartość gęstości prądu katody reprezentująca poziom katodowej depolaryzacji wodorowej na powierzchni stopów magnezu [193-196]. Roztworzenie powierzchni w trakcie oddziaływania czynnika korozyjnego rozpoczyna się wzdłuż krawędzi fazy γ , która może służyć jako galwaniczna katoda przyspieszająca korozję fazy α , koncentrując się na osnowie stopu rozwija się pomiędzy ziarnami.

Analiza wyników otrzymanych dla stopów z 12, 9 i 6% stężeniem aluminium potwierdziła analogie wzrostu odporności korozyjnej materiałów po umocnieniu wydzieleniowym w stosunku do stopów w stanie lanym, jak również poddanych przesycaaniu. Taki stan strukturalny, charakteryzujący się większą systematyką rozmieszczenia wydzieleni oraz rozdrobnieniem fazy umacniającej, przyczynia się do znacznego zmniejszenia liczby miejsc, w których mogą się tworzyć ogniska korozyjne. Najgorszymi wartościami opisującymi zjawisko korozji wżerowej we wszystkich analizowanych przypadkach po zastosowanej obróbce cieplnej, charakteryzują się próbki po obróbce cieplnej z chłodzeniem z piecem, w strukturze których następuje nierównomierne wydzielanie się składnika będącego w nadmiarze w stopie w postaci eutektyki i faz międzymetalicznych $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ (stan zbliżony do równowagowego), co powoduje wzrost liczby miejsc, w których następuje przerwanie warstewki pasywnej, a tym samym szybszy przebieg korozji (rys. 105).

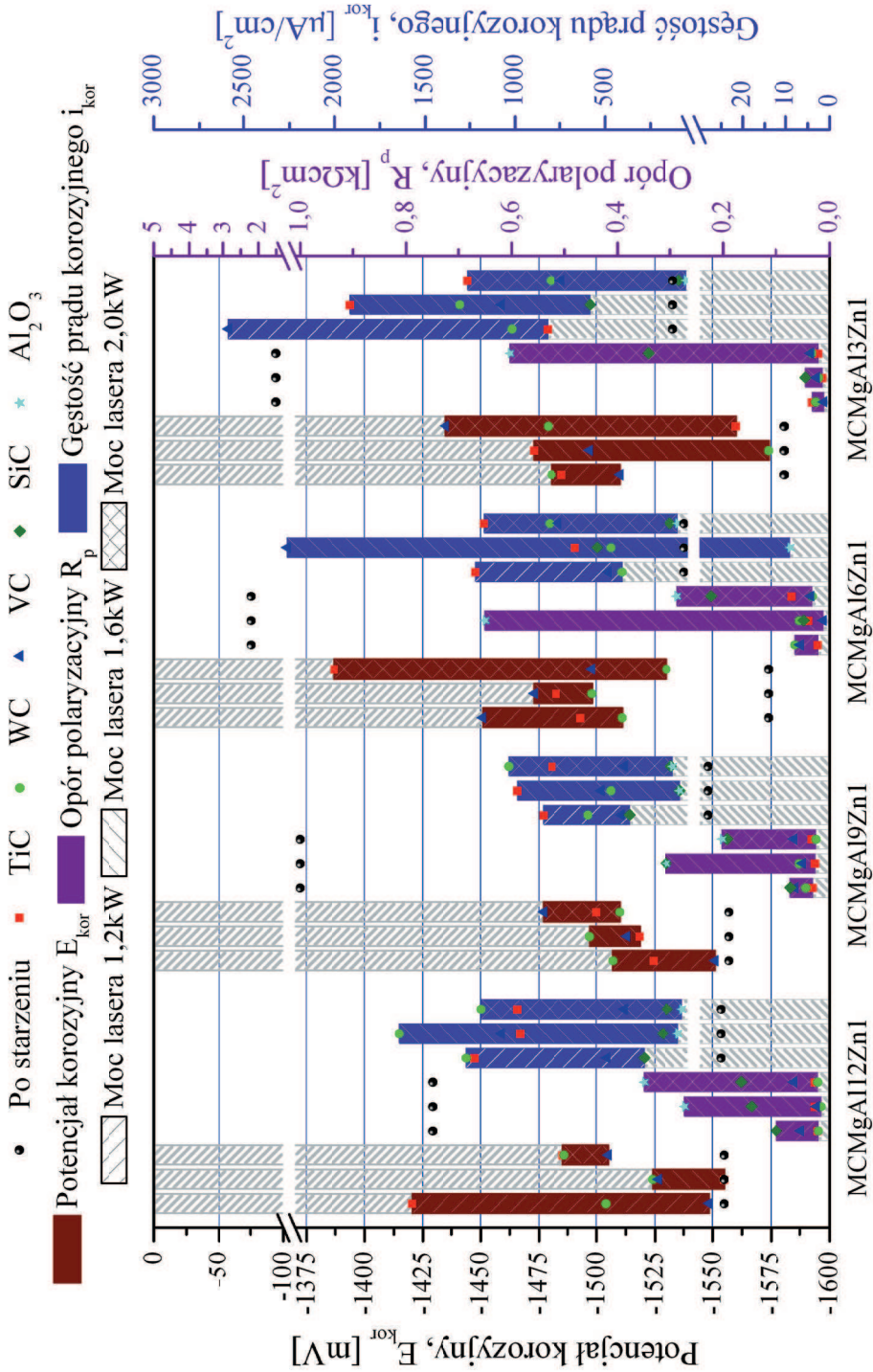
Charakter uszkodzeń korozyjnych dla stopów magnezu po obróbce laserowej określono dla warstw kompozytowych wytworzonych, przy zadanych warunkach wtapienia proszków TiC, WC, VC, SiC oraz Al_2O_3 w powierzchnie badanych stopów [39]. Morfologia lica otrzymanego quasi-kompozytu wskazuje na możliwość inicjacji procesów korozyjnych poprzez mikropory występujące na powierzchni przetopienia, stanowiące aktywne ogniwa galwaniczne, w dużym stopniu odpowiedzialne za lokalne zmniejszenie szczelności warstw wierzchnich, co z kolei może przekładać się na obniżenie odporności na korozję wżerową badanych stopów. Przebieg krzywych polaryzacji anodowej, a także wartość gęstości prądu korozyjnego i oporu polaryzacji,



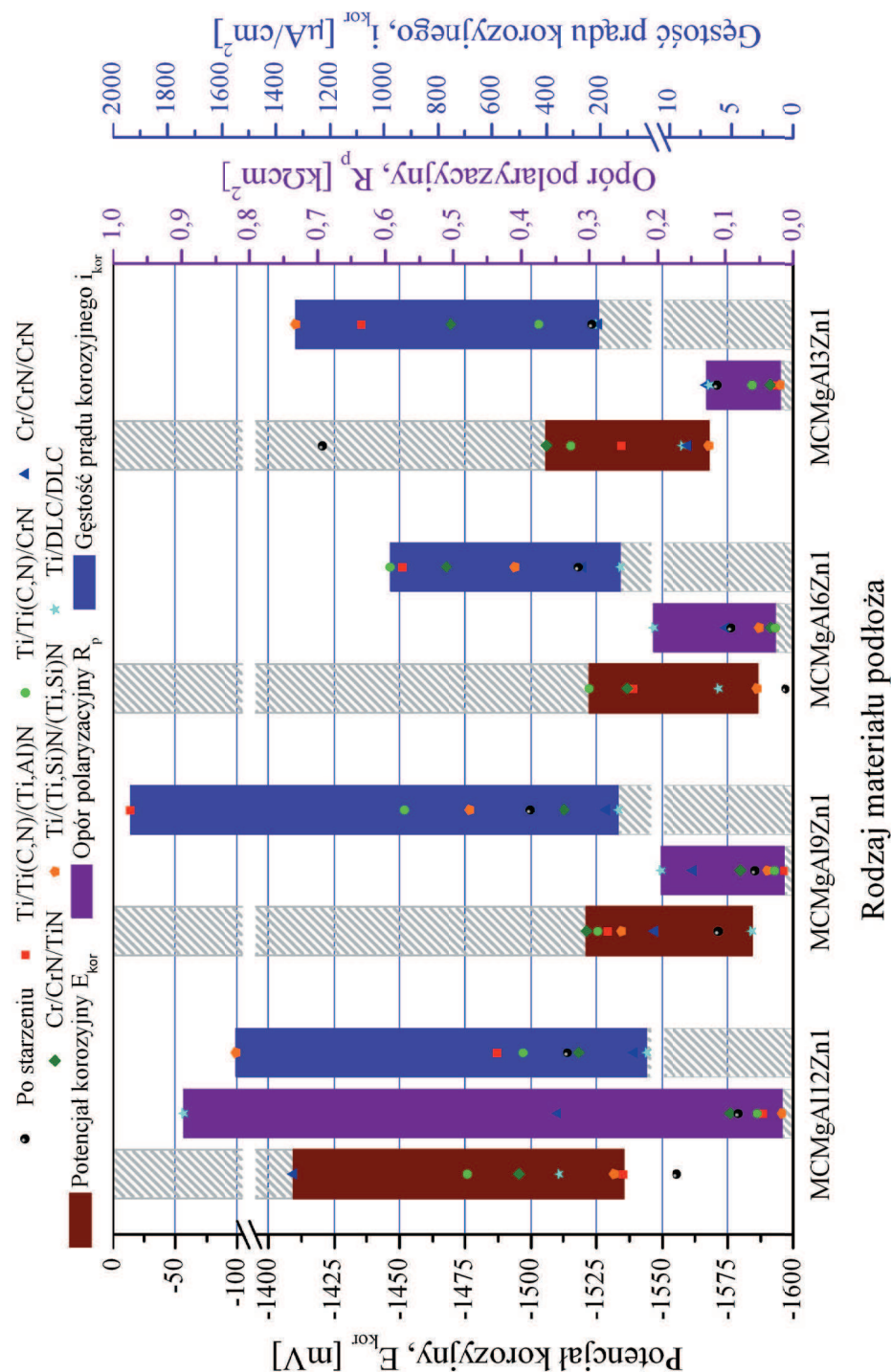
Rysunek 105. Wyniki pomiarów zmiany gęstości prądu korozyjnego i_{kor} ; oporu polaryzacyjnego R_p ; potencjału korozyjnego E_{kor} powierzchni odlewniczych stopów magnezu po obróbce cieplnej

świadczą o szybkości rozpuszczania badanych powierzchni. Wyznaczone wartości gęstości prądów korozyjnych i_{kor} oraz oporów polaryzacyjnych R_p (rys. 106) wskazują na niekorzystny wpływ wtapianych cząstek na odporność korozyjną odlewniczych stopów magnezu. Uzyskanie dla próbek z odlewniczych stopów magnezu z laserowo wtopionymi cząstkami TiC, WC, SiC, VC oraz Al_2O_3 wyższych wartości prądów korozyjnych w stosunku do wartości wyznaczonych dla materiału podłoża, wskazuje na słabszą odporność korozyjną próbek z laserowo wtopionymi cząstkami. Rozwiązanie tego problemu upatruje się w zabezpieczeniu otrzymanych w procesie wtapienia laserowego warstw kompozytowych np. poprzez nałożenie na ich powierzchnię cienkiej warstwy polimeru (malowanie) znacznie podwyższającej odporność korozyjną elementów otrzymanych w procesie laserowego przetapienia.

Natomiast niewielkie przesunięcie krzywych polaryzacji anodowych, wyznaczonych dla wszystkich warstw wierzchnich otrzymanych po laserowym wtapieniu, w kierunku dodatnim w stosunku do przebiegu krzywych uzyskanych dla odlewniczych stopów magnezu bez wykonanej obróbki laserowej, wskazuje na nieznaczne zwiększenie odporności korozyjnej



Rysunek 106. Wyniki pomiarów zmiany gęstości prądu korozyjnego i_{kor} ; oporu polaryzacyjnego R_p ; potencjału korozyjnego E_{kor} powierzchni odlewniczych stopów magnezu po starzeniu i wtapieniu laserowym



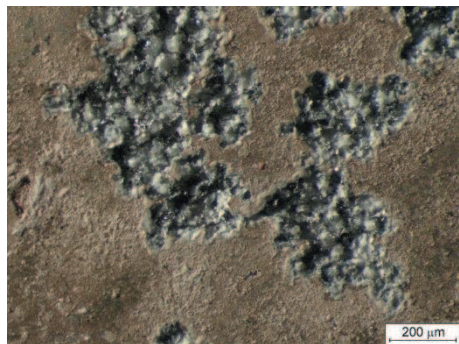
Rysunek 107. Wyniki pomiarów zmiany gęstości prądu korozyjnego i_{kor} , oporu polaryzacyjnego R_p , potencjału korozyjnego E_{kor} powierzchni odlewanych stopów magnezu po starzeniu i procesie PVD i CVD

próbek po obróbce laserowej. Podwyższenie przebiegu krzywych polaryzacyjnych, pochodzących od warstw wierzchnich odlewniczych stopów magnezu z laserowo wtopionymi cząstkami, w obszarze anodowym wskazuje natomiast na obecność korozji o charakterze wżerowym. Porównując wszystkie otrzymane wyniki badań odporności na korozję wżerową stopów Mg-Al-Zn w powierzchnię, których wtopiono twarde cząsteczki użytych proszków ceramicznych należy potwierdzić, że najlepszą odpornością korozyjną charakteryzują się warstwy kompozytowe wzmocnione węglikiem krzemu lub tlenkiem aluminium [39].

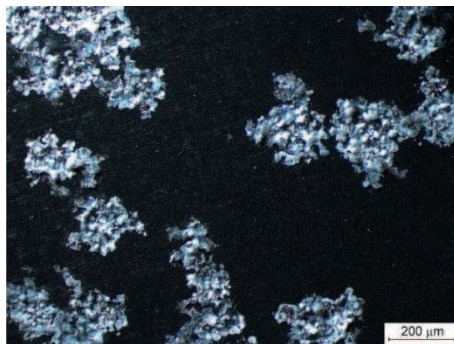
Odporność na korozję wżerową naniesionych cienkich powłok PVD i CVD na podłożu magnezowe oceniano na podstawie rejestracji krzywych polaryzacji anodowej metodą potencjodynamiczną w wodnym roztworze NaCl. Na podstawie zarejestrowanych wyników badań korozji elektrochemicznej podłoża i analizowanych powłok typu Ti/Ti(C,N)/CrN, Ti/Ti(C,N)/(Ti,Al)N, Cr/CrN/CrN, Cr/CrN/TiN, Ti/(Ti,Si)N/(Ti,Si)N oraz Ti/DLC/DLC stwierdzono, że najlepszymi własnościami elektrochemicznymi w trakcie badań korozyjnych w środowisku chlorku sodu charakteryzowały się powłoki typu Ti/DLC/DLC i Cr/CrN/CrN, dla których zarejestrowano najniższe wartości gęstości prądu korozyjnego oraz powłoki typu Cr/CrN/TiN wytworzone na podłożu MCMgAl12Zn1 i MCMgAl19Zn1 (rys. 107). Wyższa odporność korozyjna wspomnianych powłok w odniesieniu do odporności korozyjnej materiału podłoża, wynika między innymi z faktu, udowodnionej w badaniach metalograficznych, dużej jednorodności warstwy wierzchniej otrzymanych powłok.

Identyfikacji uszkodzeń powłok powstałych w wyniku badań korozyjnych dokonano na podstawie obserwacji w skaningowym mikroskopie elektronowym, w konfokalnym mikroskopie skaningowym oraz w mikroskopie świetlnym stereoskopowym. Korozja wżerowa definiowana jest z reguły jako rodzaj korozji lokalnej, ponieważ powstające ubytki często są niewidoczne na etapie powstawania, a mierzony ubytek masy w porównaniu z korozją ogólną jest niewielki, jednakże w dłuższym czasie prowadzi również do perforacji powierzchni, a tym samym do zniszczenia elementu.

Zarodkowanie i rozwój wżerów zachodzą w najsłabszych miejscach warstwy pasywnej (w miejscach potencjalnych ognisk korozyjnych) tworzącej się na powierzchni materiałów metalowych, tj. w miejscach uszkodzeń mechanicznych, w pobliżu wydzielen, faz umacniających, porów, zakrzepniętych kropel materiału osadzanego (PVD), zagłębien pozostających po wypadniętych kropkach, na granicach ziarn. Na podstawie badań metalograficznych zidentyfikowano w strukturze badanych powłok i podłoża z odlewniczych stopów magnezu po teście



***Rysunek 108.** Struktura powierzchni powłoki Cr/CrN/TiN na odlewniczym stopie magnezu MCMgAl9Zn1 po teście korozyjnym*



***Rysunek 109.** Struktura powierzchni powłoki Cr/CrN/CrN na odlewniczym stopie magnezu MCMgAl9Zn1 po teście korozyjnym*

korozyjnym wżery otwarte, charakterystyczne dla trudno pasywujących się materiałów o różnych kształtach – od półkulistych do walcowych, zależnie od rodzaju podłoża, zastosowanej powłoki, środowiska korozyjnego oraz warunków polaryzacji, w najmniejszej liczbie widoczne dla przypadku badanych stopów po obróbce cieplnej przez starzenie oraz dla powłok osadzanych z fazy gazowej Cr/CrN/CrN i Ti/DLC/DLC (rys. 108, 109). Na dnie wżerów można zidentyfikować produkty korozji powstające w następstwie rozpuszczenia się badanego materiału, ponieważ powierzchnia wżeru jest anodą a otoczenie wżeru jest katodą.

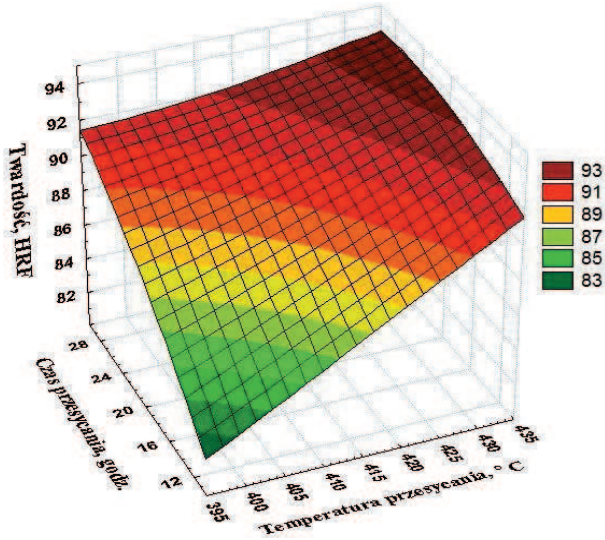
8. Przykłady wyników modelowania własności badanych stopów Mg-Al-Zn z wykorzystaniem narzędzi sztucznej inteligencji

W przypadku numerycznego modelowania optymalnych warunków obróbki cieplnej badanych odlewniczych stopów Mg-Al-Zn oraz wpływu poszczególnych warunków obróbki powierzchniowej i składu chemicznego podłoża na własności analizowanych materiałów zastosowane sieci neuronowe pozwoliły na opracowanie modelu zależności pomiędzy [9-54]:

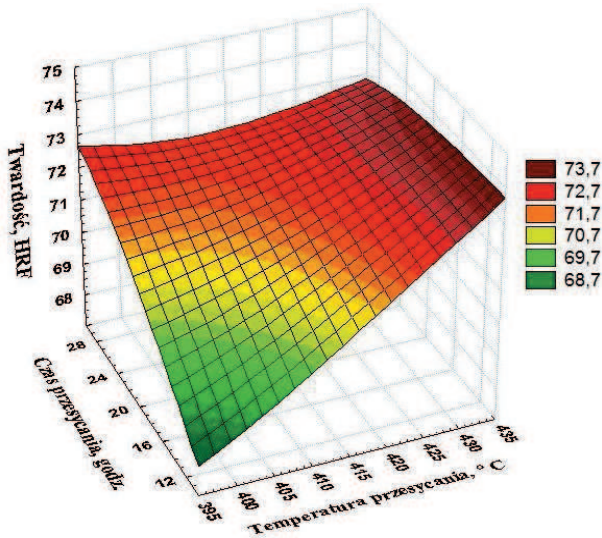
- stężeniem aluminium, temperaturą i czasem przesycania, ośrodkiem chłodzącym i twardością podłoża,
- stężeniem aluminium, temperaturą i czasem przesycania, temperaturą i czasem starzenia i twardością podłoża,
- stężeniem aluminium, szybkością wtapiania, mocą lasera oraz rodzajem wtapianych cząstek i chropowatością i twardością warstwy,
- stężeniem aluminium, rodzajem zastosowanej powłoki PVD lub CVD i chropowatością, ścieralnością oraz mikrotwardością uzyskanych powłok.

8.1. Aplikacje komputerowej nauki o materiałach w odniesieniu do obróbki cieplnej stopów Mg-Al-Zn

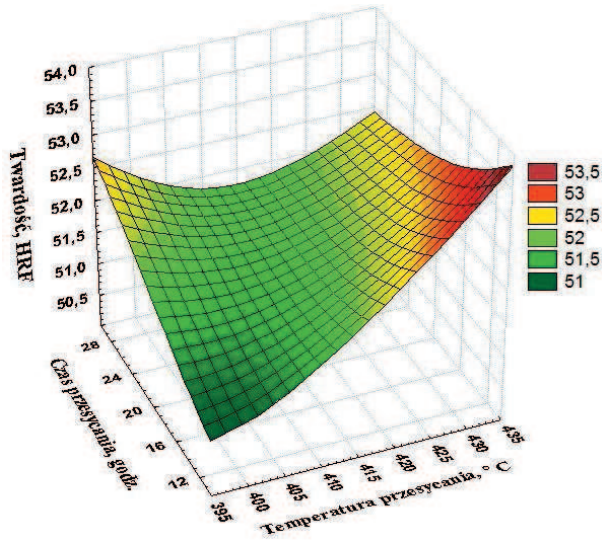
Otrzymane wyniki analiz komputerowych wykonanych w celu wyznaczenia optymalnych warunków obróbki cieplnej stopów Mg-Al-Zn dowodzą, że najkorzystniejszym jej rodzajem zarówno pod względem optymalnych warunków pracy oraz zużytej energii i czasu, potrzebnych na przeprowadzenie przesycania i starzenia, jak i zarówno pod względem uzyskania najkorzystniejszych własności mechanicznych, jest przesycanie w temperaturze 430°C przez 10 godzin i starzenie w temperaturze 190°C przez 15 godzin (rys. 110-117) co również potwierdzono badaniami eksperymentalnymi.



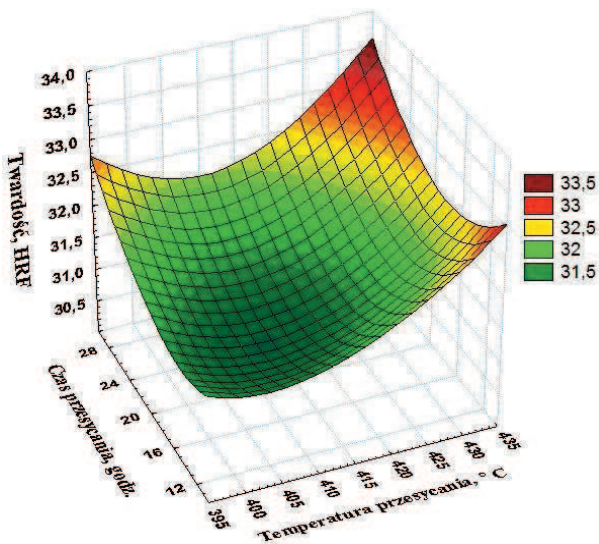
Rysunek 110. Wpływ temperatury i czasu przesycańia na twardość odlewniczego stopu magnezu MCMgAl₁₂Zn₁ przy założonej temperaturze i czasie starzenia 190°C i 15 godzin – wyniki uzyskano przy pomocy symulacji komputerowej z wykorzystaniem sieci neuronowych



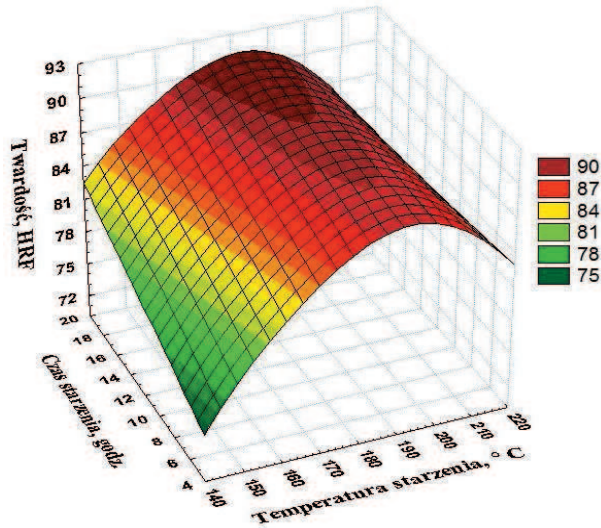
Rysunek 111. Wpływ temperatury i czasu przesycańia na twardość odlewniczego stopu magnezu MCMgAl₉Zn₁ przy założonej temperaturze i czasie starzenia 190°C i 15 godzin – wyniki uzyskano przy pomocy symulacji komputerowej z wykorzystaniem sieci neuronowych



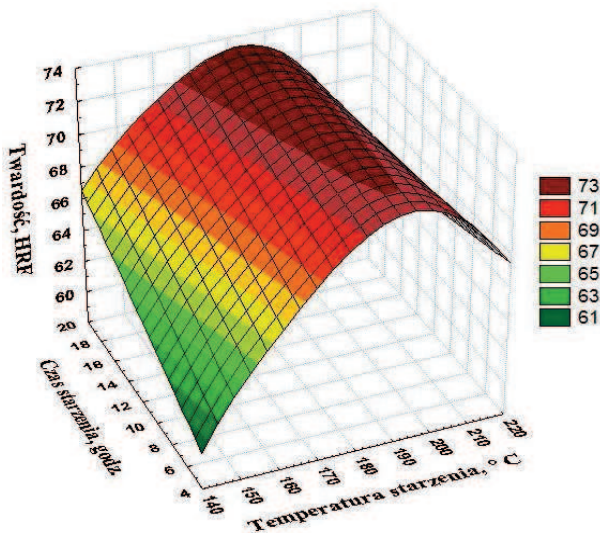
Rysunek 112. Wpływ temperatury i czasu przesycaania na twardość odlewniczego stopu magnezu MCMgAl₆Zn1 przy założonej temperaturze i czasie starzenia 190°C i 15 godzin – wyniki uzyskano przy pomocy symulacji komputerowej z wykorzystaniem sieci neuronowych



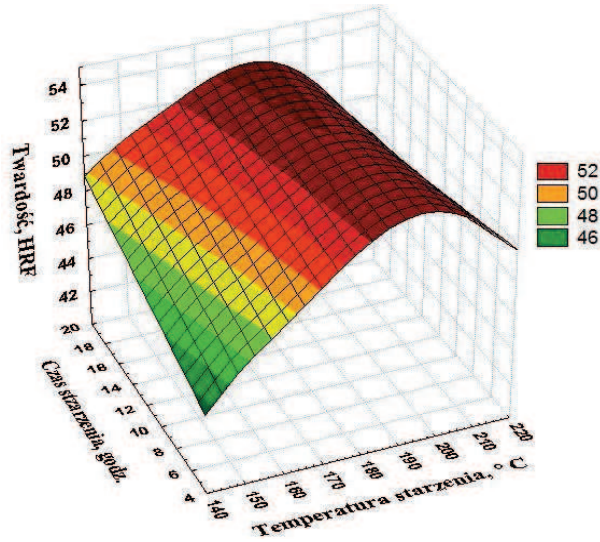
Rysunek 113. Wpływ temperatury i czasu przesycaania na twardość odlewniczego stopu magnezu MCMgAl₃Zn1 przy założonej temperaturze i czasie starzenia 190°C i 15 godzin – wyniki uzyskano przy pomocy symulacji komputerowej z wykorzystaniem sieci neuronowych



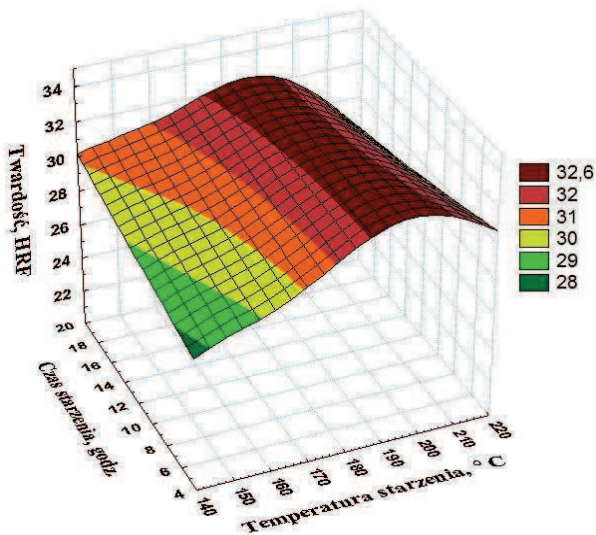
Rysunek 114. Wpływ temperatury i czasu starzenia na twardość odlewniczego stopu magnezu MCMgAl₁₂Zn₁ przy założonej temperaturze i czasie przesycania 430°C i 10 godzin – wyniki uzyskano przy pomocy symulacji komputerowej z wykorzystaniem sieci neuronowych



Rysunek 115. Wpływ temperatury i czasu starzenia na twardość odlewniczego stopu magnezu MCMgAl₉Zn₁ przy założonej temperaturze i czasie przesycania 430°C i 10 godzin – wyniki uzyskano przy pomocy symulacji komputerowej z wykorzystaniem sieci neuronowych



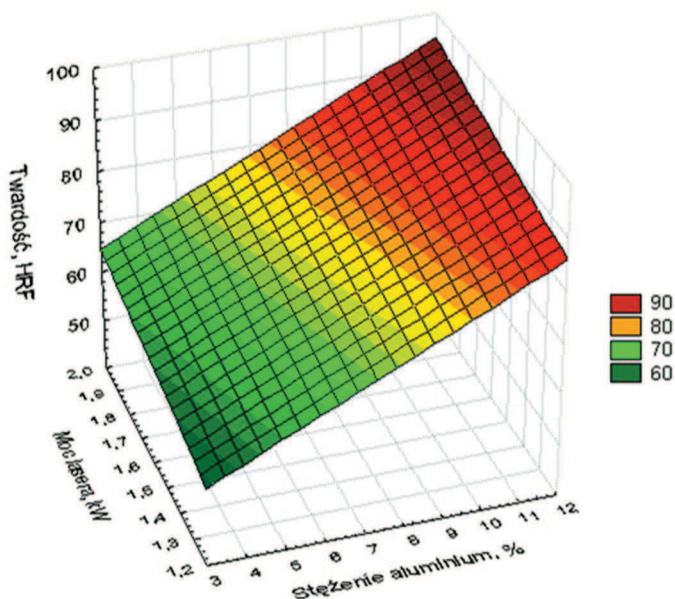
Rysunek 116. Wpływ temperatury i czasu starzenia na twardość odlewniczego stopu magnezu MCMgAl6Zn1 przy założonej temperaturze i czasie przesycania 430°C i 10 godzin – wyniki uzyskano przy pomocy symulacji komputerowej z wykorzystaniem sieci neuronowych



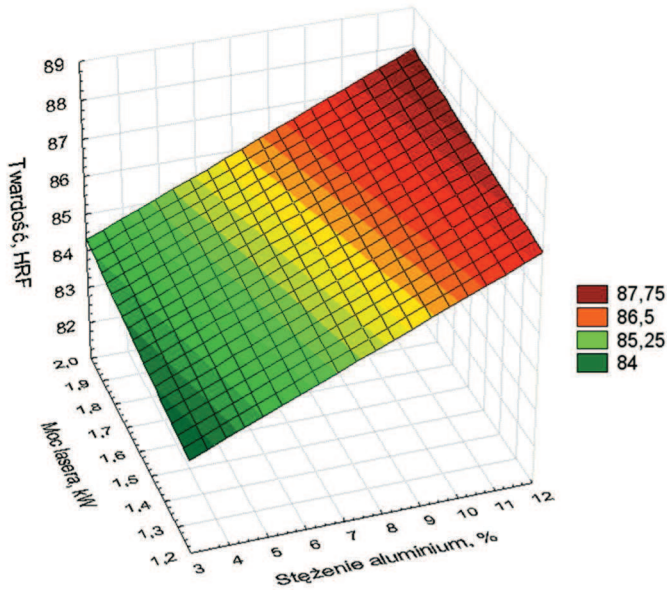
Rysunek 117. Wpływ temperatury i czasu starzenia na twardość odlewniczego stopu magnezu MCMgAl3Zn1 przy założonej temperaturze i czasie przesycania 430°C i 10 godzin – wyniki uzyskano przy pomocy symulacji komputerowej z wykorzystaniem sieci neuronowych

8.2. Aplikacje komputerowej nauki o materiałach w odniesieniu do obróbki powierzchniowej stopów Mg-Al-Zn

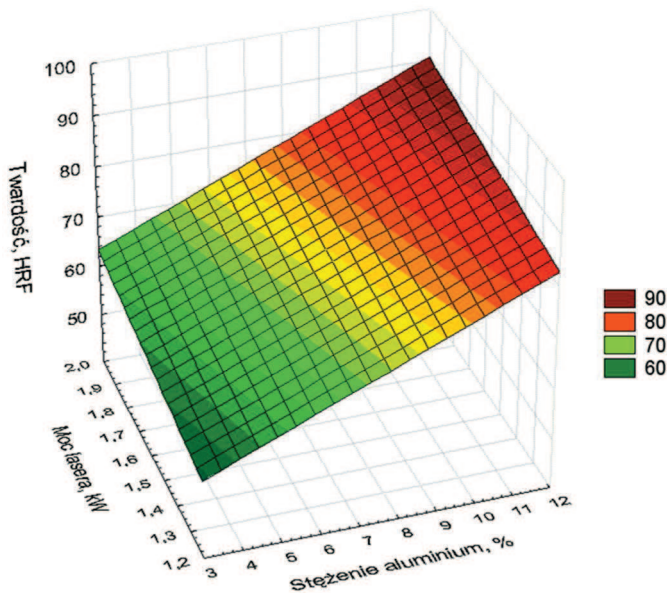
Otrzymane wyniki analiz wykonanych przy użyciu sztucznych sieci neuronowych jednoznacznie wskazują, że najlepsze wyniki zarówno dla twardości jak i dla chropowatości uzyskano dla stopów z 12% stężeniem aluminium, w powierzchnię których wtopiono wybrane proszki węglików i tlenku aluminium z użytą mocą lasera 2,0 kW i prędkością 0,75 m/min. W przypadku modelowania twardości były to proszki węgla tytanu i wolframu, natomiast odnośnie do chropowatości proszki węgla wanadu i wolframu. Wyniki obliczeń uzyskane z odpowiedzi sieci neuronowych korelują z danymi pozyskanymi w badaniach eksperymentalnych.



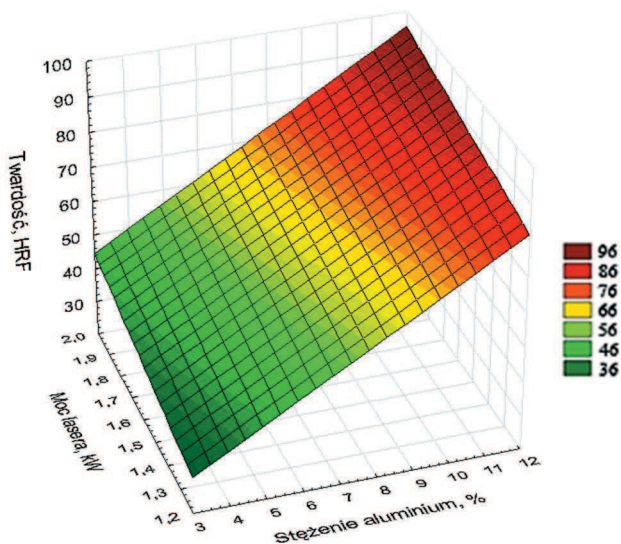
Rysunek 118. Wpływ stężenia aluminium i mocy lasera na twardość odlewniczych stopów magnezu po wtopianiu laserowym proszkiem TiC z prędkością 0,75 m/min – wyniki uzyskano przy pomocy symulacji komputerowej z wykorzystaniem sieci neuronowych



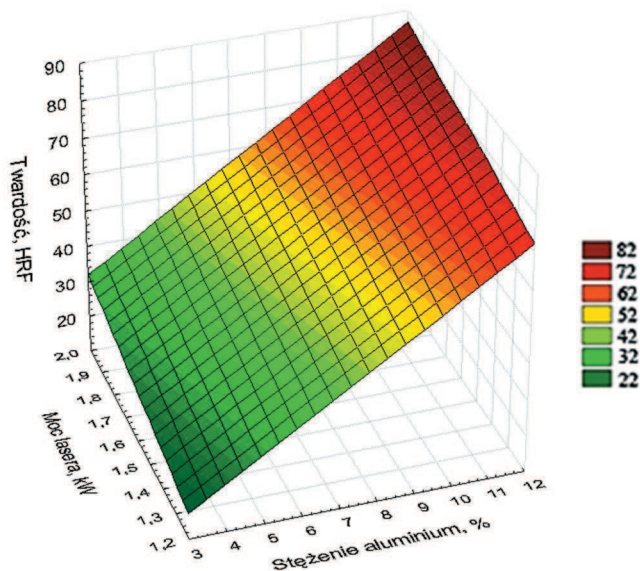
Rysunek 119. Wpływ stężenia aluminium i mocy lasera na twardość odlewniczych stopów magnezu po wtapieniu laserowym proszkiem VC z prędkością 0,75 m/min-wyniki uzyskano przy pomocy symulacji komputerowej z wykorzystaniem sieci neuronowych



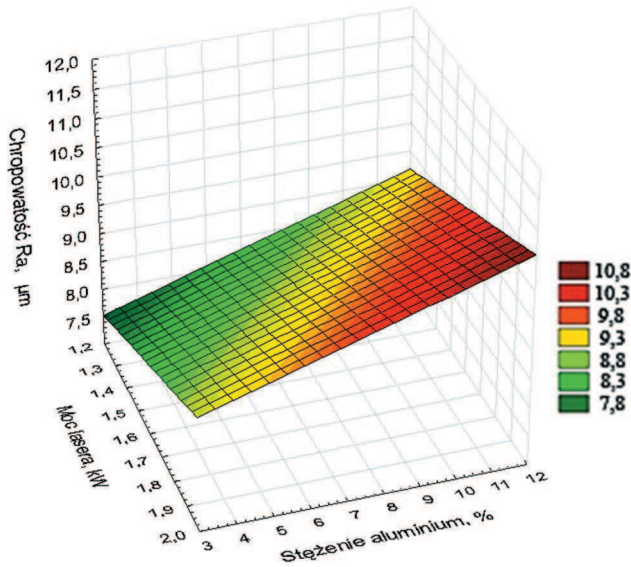
Rysunek 120. Wpływ stężenia aluminium i mocy lasera na twardość odlewniczych stopów magnezu po wtapieniu laserowym proszkiem WC z prędkością 0,75 m/min-wyniki uzyskano przy pomocy symulacji komputerowej z wykorzystaniem sieci neuronowych



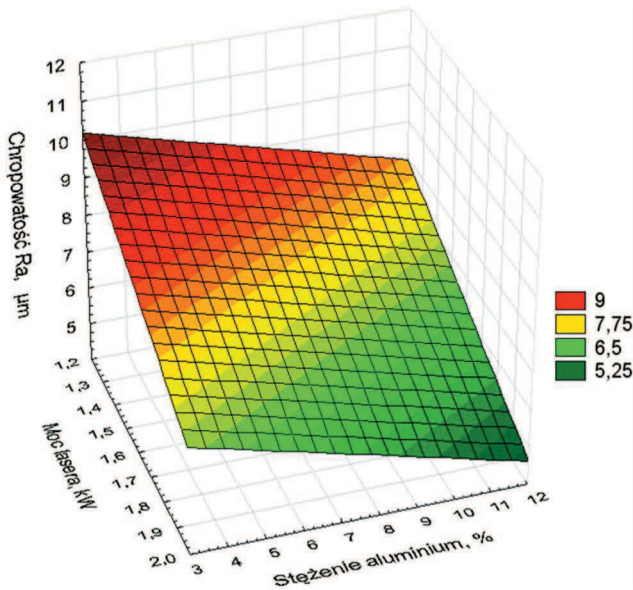
Rysunek 121. Wpływ stężenia aluminium i mocy lasera na twardość odlewniczych stopów magnezu po wtapieniu laserowym proszkiem SiC z prędkością 0,75 m/min-wyniki uzyskano przy pomocy symulacji komputerowej z wykorzystaniem sieci neuronowych



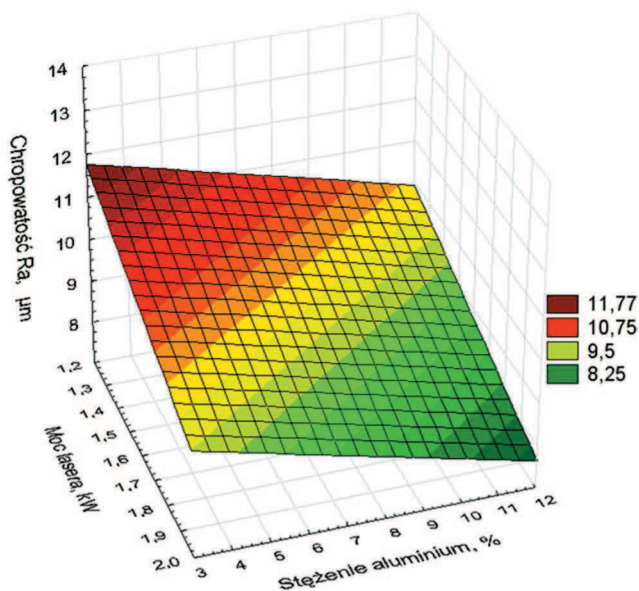
Rysunek. 122. Wpływ stężenia aluminium i mocy lasera na twardość odlewniczych stopów magnezu po wtapieniu laserowym proszkiem Al_2O_3 z prędkością 0,50 m/min-wyniki uzyskano przy pomocy symulacji komputerowej z wykorzystaniem sieci neuronowych



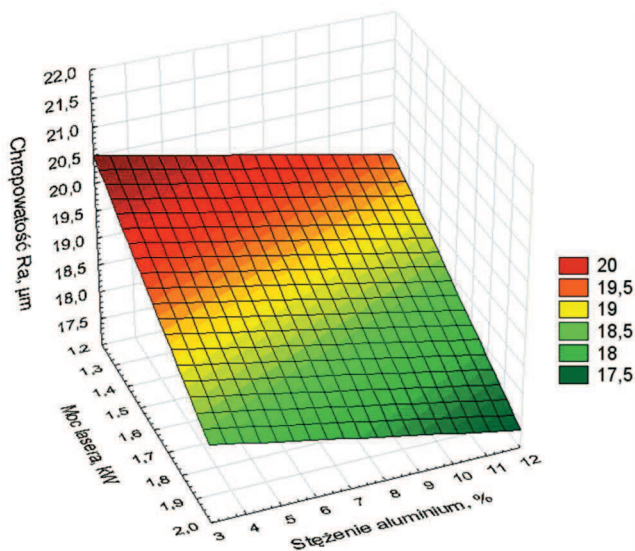
Rysunek 123. Wpływ stężenia aluminium i mocy lasera na chropowość odlewniczych stopów magnezu po wtapieniu laserowym proszkiem TiC z prędkością 0,75 m/min-wyniki uzyskano przy pomocy symulacji komputerowej z wykorzystaniem sieci neuronowych



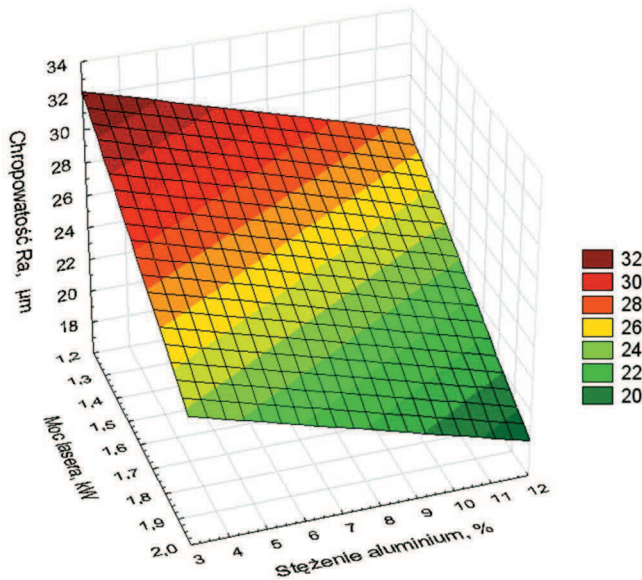
Rysunek 124. Wpływ stężenia aluminium i mocy lasera na chropowość odlewniczych stopów magnezu po wtapieniu laserowym proszkiem VC z prędkością 0,75 m/min-wyniki uzyskano przy pomocy symulacji komputerowej z wykorzystaniem sieci neuronowych



Rysunek 125. Wpływ stężenia aluminium i mocy lasera na chropowość odlewniczych stopów magnezu po wtapieniu laserowym proszkiem WC z prędkością 0,75 m/min-wyniki uzyskano przy pomocy symulacji komputerowej z wykorzystaniem sieci neuronowych

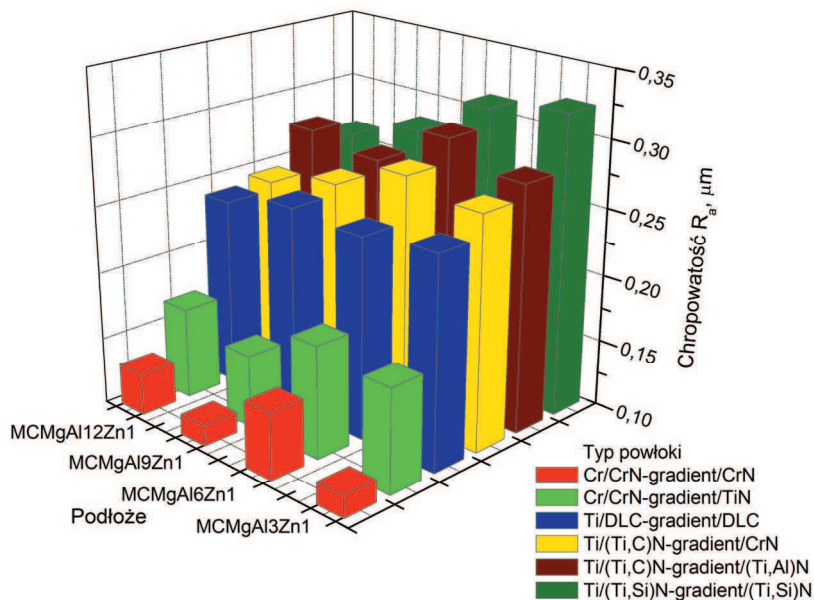


Rysunek 126. Wpływ stężenia aluminium i mocy lasera na chropowość odlewniczych stopów magnezu po wtapieniu laserowym proszkiem SiC z prędkością 0,75 m/min-wyniki uzyskano przy pomocy symulacji komputerowej z wykorzystaniem sieci neuronowych

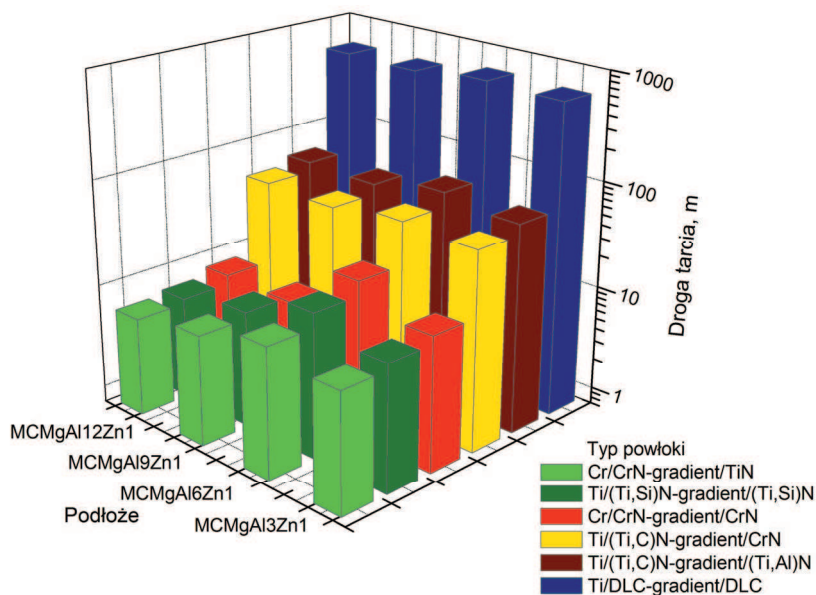


Rysunek 127. Wpływ stężenia aluminium i mocy lasera na chropowatość odlewniczych stopów magnezu po wtapieniu laserowym proszkiem Al_2O_3 z prędkością 0,50 m/min-wyniki uzyskano przy pomocy symulacji komputerowej z wykorzystaniem sieci neuronowych

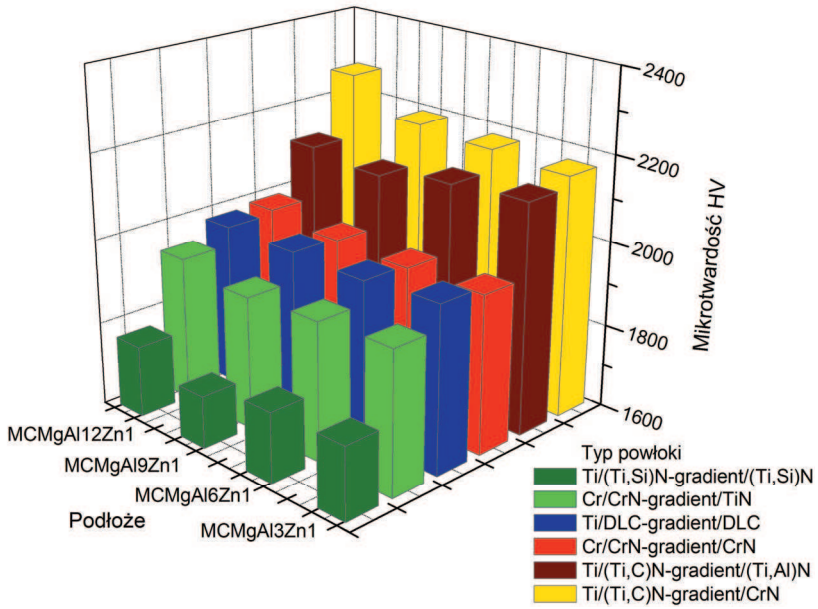
Celem pełniejszej wizualizacji wpływu składu chemicznego podłoża z odlewniczych stopów magnezu oraz rodzaju nałożonej powłoki na własności nanoszonych powłok zatasowano wykresy kolumnowe (rys. 128-130). Wykorzystanie tego typu schematów pozwala w pełni przedstawić wpływ rodzaju zastosowanej powłoki oraz stężenia masowego aluminium na chropowatość, ścieralność oraz mikrotwardość wytworzonych powłok, ponieważ nie można jednoznacznie określić wartości pomiędzy poszczególnymi powłokami ze względu na przypisany im nominalny typ zmiennej. Uzyskane analizy wrażliwości potwierdzają, że najistotniejszą zmienną jest typ zastosowanej powłoki. Wykonane badania (zarówno dla danych modelowych, jak i eksperymentalnych) wskazały, że najniższą wartością chropowatości cechują się powłoki Cr/CrN/CrN, którą można wiązać z kształtem ich powierzchni, zawierającą niewiele mikrocząstek w kształcie zakrzepniętych kropeł (rys. 128). Ponadto opracowane symulacje komputerowe wskazują, że najwyższą odpornością na ścieranie charakteryzowaną przez wartość długości drogi tarcia jaką przebędzie przeciwpółka do momentu przetarcia powłoki odznaczają się niskotarciowe powłoki typu Ti/DLC/DLC (rys. 129) oraz uwzględniając weryfikację doświadczalną potwierdzono, że najwyższą mikrotwardością cechuje się powłoki typu Ti/(Ti,C)N/CrN (rys. 130).



Rysunek 128. Wykres wpływu zastosowanej powłoki oraz zmiennego stężenia aluminium na chropowatość powierzchni R_a -wyniki uzyskano przy pomocy symulacji komputerowej z wykorzystaniem sieci neuronowych



Rysunek 129. Wykres wpływu zastosowanej powłoki oraz zmiennego stężenia aluminium na odporność na ścieranie wytworzonych powłok, opisaną drogą tarcia-wyniki uzyskano przy pomocy symulacji komputerowej z wykorzystaniem sieci neuronowych



Rysunek. 130. Wykres wpływu zastosowanej powłoki oraz zmiennego stężenia aluminium na mikrotwardość wytworzonych powłok-wyniki uzyskano przy pomocy symulacji komputerowej z wykorzystaniem sieci neuronowych

9. Podsumowanie i wnioski

W odpowiedzi na nowe wymagania stawiane przez dzisiejszego użytkownika i zgodnie z obecnymi tendencjami do eliminowania technologii zanieczyszczających środowisko naturalne poszukuje się rozwiązań uniwersalnych, łączących tani, lekki materiał podłoża o możliwie najlepszych własnościach z odpowiednio dobraną technologią obróbki jego powierzchni. Ponieważ koszty regeneracji liczone jako suma kosztów materiałów, robocizny, energii i kosztów ogólnych, stanowią kilka do kilkudziesięciu procent wartości elementu nowego można wnioskować, że osiągnięte efekty ekonomiczne po uwzględnieniu zysku z zastosowania warstwy lub powłoki o lepszych własnościach użytkowych w porównaniu do własności materiału niepokrytego mogą być bardziej opłacalne. Właściwa interpretacja wzajemnych zależności pomiędzy własnościami i strukturą warstwy wierzchniej i podłoża oraz otaczającym środowiskiem pozwala w szerszej perspektywie dokonać analizy i precyzyjnej identyfikacji mechanizmów niszczenia, jakie występują zarówno na powierzchni jak i w rdzeniu materiału. Kluczowym zagadnieniem wydaje się być również zapewnienie jednoczesnego rozwoju zarówno technologii wytwarzania i obróbki konstrukcyjnych materiałów lekkich, w tym w szczególności stopów magnezu oraz technologii kształtowania i zabezpieczania ich powierzchni, co w konsekwencji pozwoli na zachowanie równowagi pomiędzy nowoczesnym materiałem podłoża i powłoką nowej generacji.

Ogólnie dostępne obszerne studia literaturowe dotyczące magnezu i jego stopów, cytowane w niniejszej rozprawie [1-74, 78, 83, 91, 92, 96-100, 136, 179-190, 193-196], jak również organizowane corocznie konferencje i sympozja poświęcone tematyce wytwarzania i obróbki materiałów lekkich, wskazują że stopy magnezu znajdują coraz większą rzeszę zwolenników zarówno wśród producentów jak i użytkowników. Taki trend potwierdzają również dane United States Geological Survey (USGS) Minerals Resources, według której światowa roczna produkcja pierwotnego magnezu, którego podstawowym źródłem są rudy dolomitowe, według stanu na 31 grudnia 2010 roku, wyniosła 757 tys. ton (metric tons), wzrastając w ciągu 5 lat o ponad 12%, gdy natomiast jeszcze w roku 2002 wynosiła tylko 448 tys. ton (metric tons). Podobnie, jak w przypadku stali, światowym liderem są Chiny z roczną produkcją magnezu pierwotnego 654 tys. ton (metric tons) na koniec roku 2010 i z blisko 85% udziałem w światowej produkcji. Jak podaje w połowie listopada 2011 roku China Non-Ferrous Metals Industry Association, w pierwszych 3 kwartałach 2011 roku nastąpił dalszy 3% wzrost produkcji

magnezu pierwotnego do ponad 503,7 tys. ton (metric tons) w okresie od 1 stycznia do 30 września 2011 roku.

Stopy magnezu, które z powodzeniem od dawna stosowane są w różnych gałęziach przemysłu cechujące się połączeniem niskiej gęstości i dużej wytrzymałości. Powyższe cechy w dużej mierze przyczyniły się do zastosowania stopów magnezu na szybko poruszające się części, w miejscach gdzie pojawiają się gwałtowne zmiany prędkości i w produktach gdzie wymagane jest obniżenie masy finalnej produktu. Największe zapotrzebowanie na stopy magnezu wykazywał i wykazuje również obecnie przemysł samochodowy. W seryjnie produkowanych samochodach masa elementów ze stopów magnezu mieści się w zakresie od 7 do 21 kg. Dążenie współczesnych projektantów do tworzenia konstrukcji pojazdów jak najlżejszych, a co za tym idzie o możliwie małym zużyciu paliwa, przyczyniło się do wykorzystania stopów magnezu, jako tworzywa konstrukcyjnego na koła samochodowe, tłoki silników, obudowy skrzyni biegów i sprzęgła, szkielety okien dachowych, ramy i konstrukcje drzwi, pedały, kanały ssące, kolektory, obudowy wału napędowego, mechanizmy różnicowe, wsporniki, radiatory i inne. Odlewane elementy wytwarzane ze stopów magnezu znajdują powszechne zastosowanie również w elektronice (m.in. obudowy laptopów, PDA, telefonów komórkowych, GPS, kamer termowizyjnych, modemów przemysłowych pokrywy ekranów LCD, obramowania cyfrowych ramek foto), w przemyśle lotniczym, elektrotechnice oraz na elementy budowlane, a także w przemyśle zbrojeniowym, optycznym, sportowym i innych.

Pomimo licznych niezaprzeczalnych zalet, jakimi charakteryzują się stopy magnezu posiadają one również słabe strony, tj.: niską twardość i odporność na ścieranie i korozję w odniesieniu do alternatywnych materiałów inżynierskich, co w efekcie końcowym znacznie zawęży zakres ich zastosowań [55-62]. W ostatnich latach postęp jaki się dokonał w zakresie wytwarzania i inżynierii powierzchni materiałów lekkich pozwala skutecznie polepszyć własności zarówno rdzenia jak i warstwy wierzchniej stopów magnezu [3-54, 57, 61-67, 92, 96-98, 191, 197-205].

Obecnie światowe tendencje rozwoju technologii kształtowania warstw wierzchnich materiałów lekkich koncentrują się w głównej mierze na poznawaniu i pogłębieniu wiedzy zakresu otrzymywania i nakładania powłok z wykorzystaniem wiązki laserowej oraz technik fizycznego i chemicznego osadzania z fazy gazowej [4]. Zauważalne są również trendy wykorzystujące techniki multipleksowe łączące charakterystyczne cechy kilku metod. Cechy obróbki laserowej takie jak bezkontaktowość, selektywność oraz możliwość pełnej automatyzacji, pozwalają na precyzyjną obróbkę wybranych fragmentów podłoża, przy dokładnie regulowanej

głębokości i szerokości oddziaływania wiązki laserowej. Podobnie nanoszenie powłok w procesach PVD i CVD jest jednym z bardziej efektywnych sposobów nanoszenia powłok zapewniających oprócz wymaganych własności użytkowych, możliwość kształtowania walorów estetycznych przy niezaprzeczalnym aspekcie ekologicznym – technologii bezodpadowej, spełniającej wymagania czystej produkcji.

Niemniej jednak pomimo faktu, iż oddziaływanie promieniowania laserowego z materiałem oraz znajomość zjawisk zachodzących w trakcie nanoszenia powłok metodami PVD i CVD są od wielu lat intensywnie badanymi i rozwijanymi zagadnieniami to opracowywanie nowoczesnych, specjalistycznych technologii z tego zakresu umożliwiających wprowadzenie na rynek nowej generacji materiałów wymaga wciąż wiele wysiłku i obszernych badań laboratoryjnych. Taki stan rzeczy związany jest głównie z bogactwem zjawisk fizycznych i chemicznych towarzyszących wspomnianej obróbce powierzchniowej. Podjęcie tego problemu w Polsce związane jest z nieustannym dążeniem do rozwijania i aplikacji nowoczesnych metod wytwarzania materiałów konstrukcyjnych, w szczególności kształtowania warstw powierzchniowych w wielu przypadkach odpowiedzialnych za własności końcowe rozpatrywanego elementu.

Wyniki badań własnych oraz studiów literaturowych potwierdzają, że struktura badanych stopów, a także uzyskane własności mechaniczne, odporność na ścieranie i odporność na działanie czynnika korozyjnego są zróżnicowane w zależności od stężenia składników stopowych, a w szczególności aluminium zmieniającego się w zakresie od 3 do 12%, a także od zastosowanej obróbki cieplnej i powierzchniowej materiału (rys. 25-130 i tabl. 12-13). Wykonana obróbka cieplna, złożona z przesykania z chłodzeniem w wodzie, a także ze starzenia z chłodzeniem w powietrzu, powoduje umocnienie stopów $\text{MCMgAl}_{12}\text{Zn}_1$, $\text{MCMgAl}_9\text{Zn}_1$, $\text{MCMgAl}_6\text{Zn}_1$ magnezu zgodnie z mechanizmem umocnienia wydzieleniowego wywołanym poprzez hamowanie poślizgów dyslokacji wskutek oddziaływania pól naprężeń równomiernie zlokalizowanych wydzieleni fazy γ - $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$, co zgodnie z oczekiwaniami [9-16, 56, 58-62] powoduje dodatkowy wzrost własności wytrzymałościowych, odporności na zużycie ściernie, a także odporności na działania czynnika korozyjnego. Dyspersyjne wydzielenia znajdujące się w roztworze stałym w starzonych stopach magnezu mają w większości badanych przypadków uprzywilejowaną orientację krystalograficzną z osnową. Część z nich (rys. 33, 34) wykazuje relacje:

$$(1\bar{1}01)_\alpha - \text{Mg} \parallel (10\bar{1})\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$$

$$[11\bar{2}0]_\alpha - \text{Mg} \parallel [111]\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$$

zgodne z podanymi przez S. Guldburga i N. Ryuma [179] dla występujących między innymi w strukturze eutektycznej stopów Mg zawierających 33% Al. Wydzielenia fazy γ -Mg₁₇Al₁₂ mają najczęściej kształt pręcików oraz płytek, a dominującym kierunkiem ich wzrostu są kierunki z rodziny $\langle 110 \rangle$ α -Mg (rys. 33, 34).

Dodatkową poprawę własności mechanicznych i użytkowych można także uzyskać w wyniku umocnienia roztworu stałego cząstkami faz dyspersyjnych o kontrolowanej wielkości wprowadzonych w warstwę wierzchnią analizowanych stopów w procesie wtapienia laserowego oraz poprzez rozdrobnienie ziarna obszaru przypowierzchniowego obrabianego materiału [3, 4, 20-25, 30, 32, 33, 61, 65, 78, 200-202]. Uzyskanie efektu znacznego rozdrobnienia ziarna, w wyniku mikrokryształizacji możliwe jest dzięki szybkiemu odprowadzaniu ciepła z jeziora przetopienia przez podłoże magnezowe o dużej pojemności cieplnej i bardzo dobrym przewodnictwie cieplnym, co z kolei skutkuje wzrostem powierzchni granic ziarn stanowiących trwałą przeszkodę dla spiętrzających się na nich dyslokacji i umocnieniem materiału.

Struktura materiału krzepnącego po wtapieniu laserowym charakteryzuje się budową strefową o zróżnicowanej morfologii związanej z krystalizacją stopów magnezu (rys. 39-61). Obserwuje się charakterystyczną dla tych obszarów wielokrotną zmianę kierunku wzrostu kryształów. W obszarze znajdującym się na granicy między fazami stałą i ciekłą, występują niewielkie dendryty, których główne osie zorientowane są zgodnie z kierunkami odprowadzania ciepła (rys. 53, 57, 58). Wyniku obserwacji metalograficznych potwierdzono, że struktura wytworzonych warstw kompozytowych jest wolna od wad z wyraźnym rozdrobnieniem ziarn materiału rodzimego zawierająca głównie równomiernie rozmieszczone dyspersyjne cząstki zastosowanego węgliku TiC, WC, SiC lub tlenku Al₂O₃, co również potwierdzono badaniami rentgenograficznymi i elektronograficznymi. Wyjątek od reguły stanowią stopy z laserowo wtopionymi cząstkami węgliku wanadu, których udział w strefie przetopienia jest nieznacznym (rys. 43-48, 50-61). Podczas wtapienia laserowego następuje silna cyrkulacja ciekłego metalu, a po przejściu wiązki laserowej gwałtowne krzepnięcie. Grubość warstwy wierzchniej kształtowanej laserowo odgrywa ważną rolę w określaniu własności, okresu użytkowania i końcowego zastosowania otrzymanego materiału [206].

W warstwie wierzchniej badanych odlewniczych stopów magnezu występują trzy strefy: strefa bogata w nierozpuszczone cząstki wtopione w warstwę wierzchnią na powierzchni stopów magnezu, strefa przetopienia (SP) i strefa wpływu ciepła (SWC). Zarówno strefa SP jak i SWC

w zależności od stężenia aluminium w osnowie magnezowej, użytej mocy lasera oraz proszku ceramicznego mają różną grubość, a także kształt (rys. 49). Udowodniono, że wraz ze wzrostem użytej mocy lasera zwiększa się obszar występowania zarówno strefy przetopienia, jak i strefy wpływu ciepła, (rys. 43-61), a także zmienia się kształt lica ściegu co potwierdzają także studia literaturowe [206-208]. Największą grubością warstwy wierzchniej 3,59 mm charakteryzują się stopy MCMgAl12Zn1 obrabiane z mocą lasera 2,0 kW, w powierzchnię których wtopiono węgiel krzemu.

Moc lasera w zakresie 1,2-2,0 kW zapewnia możliwość uzyskania płaskich, regularnych ściegów przetopienia, o dużej gładkości powierzchni (rys. 39-48). Nieliczne nierówności i wgłębienia warstwy wierzchniej stopów Mg-Al-Zn z laserowo wtopionymi cząstkami węglików powstają w następstwie intensywnego nagrzewania powierzchni. W zależności od rodzaju podłoża, mocy lasera, szybkości wtapiania, a także zastosowanego proszku, powierzchnia, na której powstaje duży gradient napięcia powierzchniowego, jest nierównomiernie nagrzana, co ma bezpośredni wpływ na ukształtowanie się roztopionego materiału w jeziorce przetopienia. Część stopu oraz podawanych w obszar przetopienia cząstek ceramicznych odparowuje pod wpływem wysokiej temperatury panującej podczas obróbki laserowej, stąd charakterystyczne wgłębienia na powierzchni lica przetopienia. Stwierdzono również, że niezależnie od zastosowanego proszku ceramicznego, w zakresie mocy wiązki lasera od 1,2 do 2,0 kW chropowatość uzyskanych kompozytowych warstw wierzchnich zwiększa się w porównaniu do chropowatości nieobrobionej powierzchni odlewniczych stopów magnezu.

Zwiększenie trwałości eksploatacyjnej i użytkowej wykonanych elementów ze stopów Mg-Al-Zn możliwe jest również przy wykorzystaniu technik uszlachetniania ich warstwy wierzchniej w procesie osadzania z fazy gazowej, co również udowodniono w ramach obszernych badań własnych, wbrew panującej opinii, że pokrywanie stopów magnezu powłokami PVD i CVD jest niecelowe, z uwagi na ich relatywnie niewielką twardość [46-54]. Uzyskane powłoki w wybranych wariantach umocnione roztworowo, wytworzone w wyniku syntezy faz nierównowagowych (metastabilnych) o następującej konfiguracji Ti/Ti(C,N)-gradient/CrN; Ti/Ti(C,N)-gradient/(Ti,Al)N; Ti/(Ti,Si)N-gradient/(Ti,Si)N oraz powłoki Cr/CrN-gradient/CrN; Cr/CrN-gradient/TiN i Ti/DLC-gradient/DLC charakteryzują się wyraźną niejednorodnością powierzchni związaną z występowaniem w strukturze licznych mikrocząstek w kształcie kropeł wybitych z tarczy w trakcie procesu osadzania powłok, a także zagłębieniami powstałymi na skutek wypadania niektórych kropeł w trakcie krzepnięcia. Powyższy efekt

związany jest niewątpliwie z różnicami we współczynnikach przewodnictwa ciepła oraz różnicą naprężeń między utworzoną powłoką, a zastygniętymi kroplami metalu powstającymi w trakcie chłodzenia powierzchni podłoża, po zakończeniu procesu nanoszenia powłoki [105-107].

W wyniku badań fraktograficznych wykonanych w elektronowym mikroskopie skaningowym, analizowanych powłok PVD i CVD stwierdzono, że naniesione powłoki charakteryzują się jedno-, dwu-, lub wielowarstwową strukturą w zależności od zastosowanego systemu warstw, a poszczególne warstwy są równomiernie nałożone i szczelnie przylegają do podłoża i o siebie (rys. 75-80). Struktura naniesionych warstw uzależniona jest w szczególności od rodzaju i warunków procesu, a także od typu konstytuowanej powłoki. W oparciu o strukturę otrzymaną przy wykorzystaniu mikroskopu transmisyjnego prześwietleniowego i techniki pola ciemnego ustalono, że powłoki charakteryzują się zwartą budową o dużej jednorodności ziarn, a także małym rozrzucie pod względem ich wielkości mieszczącym się w przedziale od 10 do 20 nm (rys. 81-87). Jedyne odstępstwo stanowi faza TiN w powłoce Cr/CrN/TiN, której wielkość ziarn zmierzono na poziomie ~ 200 nm. W przypadku powłok DLC potwierdzono, że badana powłoka węglowa zawiera niewielkie domeny grafitowe i może być sklasyfikowana, jako częściowo zgrafityzowany materiał węglowy.

Niewielkie dyfuzyjne przemieszczanie się pierwiastków w strefie połączenia będące wynikiem implantacji jonów o dużej energii padających na spolaryzowane ujemnie podłoże oraz profilowa zmiana stężenia pierwiastków chemicznych tworzących powłoki wskazują, iż uzyskane powłoki charakteryzują się strukturą gradientową, co w przypadku powłok PVD spowodowane jest zmiennym przepływem gazów reaktywnych oraz zmianą natężenia prądu na łukowym źródle par metali w procesie katodowego odparowania łukiem elektrycznym (rys. 92, 93), co również potwierdzono w pracach [209, 210].

Projektowanie systemu podłoże-powłoka opiera się na takim doborze materiału powłokowego, aby ograniczać lub całkowicie eliminować dominujące mechanizmy zużycia, które w przypadku stopów magnezu szczególnie widoczne są w zakresie słabej odporności korozyjnej i trybologicznej. Dlatego tak ważne jest przemyślane i celowe użycie odpowiedniej technologii kształtowania warstwy wierzchniej stopów Mg-Al-Zn, predysponowanej dla danego typu zastosowania, która w efektywny sposób zwiększy trwałość elementów. Kluczowym zagadnieniem wydaje się być również korelacja pomiędzy zapotrzebowaniem, czyli precyzyjnie określoną praktyczną potrzebą, materiałem podłoża i jego własnościami, a zastosowaną techniką nakładania warstw.

Wyniki pomiarów własności mechanicznych i użytkowych próbek poddanych obróbce cieplnej i powierzchniowej potwierdzają, że zarówno zróżnicowane stężenie aluminium w osnowie stopów jak i zastosowana obróbka, wpływają na zmianę twardości, odporności na ścieranie i odporności korozyjnej badanych odlewniczych stopów magnezu. Przyczyna takiego stanu upatrywana jest w mechanizmach umocnienia badanych materiałów, umożliwiającą generowanie w materiałach krystalicznych przeszkód dla swobodnie przemieszczających się w ich strukturze dyslokacji. Poszczególne rodzaje umocnienia identyfikowane są w zakresie odpowiedniej obróbki cieplnej lub powierzchniowej analizowanych stopów, wśród których wyróżnia się umocnienie: roztworowe przez atomy aluminium, pierwiastka przesycającego oraz wydzieleniowe zachodzące w stopach po obróbce cieplnej charakteryzujące się wydzieleniem w osnowie stopów twardych faz o dużej dyspersji (γ -Mg₁₇Al₁₂), umocnienie przez rozdrobnienie ziarna i cząstkami faz dyspersyjnych, występujące w zakresie technologii laserowego wtapienia oraz w przypadku stopów pokrywanych powłokami PVD i CVD, umocnienie roztworowe nanoszonych warstw.

Wszystkie zmiany własności obrabianych powierzchniowo stopów magnezu są ściśle związane ze zmianami ich struktury, składu chemicznego i fazowego w obszarach przypowierzchniowych [3-54, 57, 61-67, 92, 96-98, 191, 197-208]. Uzyskane wyniki badań mechanicznych i użytkowych po obróbce laserowej wykazały istotne różnice w zależności od użytego, szerokiego zakresu jej warunków, zastosowanych proszków i podłoży potwierdzając, że największy przyrost twardości, mikrotwardości i odporności na ścieranie nastąpił w przypadku stopów MCMgAl3Zn1 i MCMgAl6Zn1 wzbogaconych laserowo cząstkami ceramicznymi. Ponadto wykonane analizy i przedstawione w rozprawie wyniki badań powłok wytworzonych w procesie PVD i CVD na powierzchni odlewniczych stopów magnezu, wykazują wyraźny, przekraczający 100% przyrost mikrotwardości w porównaniu do mikrotwardości materiału podłoża. Wzrost mikrotwardości powierzchni stopów magnezu w wyniku osadzania powłoki z fazy gazowej często koreluje ze wzrostem odporności na ścieranie badanych podłoży, w szczególności powłok Ti/Ti(C,N)/CrN i Ti/Ti(C,N)/(Ti,Al)N. Niemniej jednak dążenie do podwyższenia twardości powierzchni w celu zwiększenia odporności na ścieranie badanych elementów nie zawsze jest uzasadnione, czego dobrym przykładem są również badane w pracy powłoki diamentopodobne typu DLC, nazywane często powłokami samosmarującymi. Dobre własności trybologiczne powłok DLC związane są głównie z poślizgiem, zachodzącym w warstwie przejściowej, powstającej w strefie kontaktu tarcowego, jako

konsekwencja procesów grafityzacji i utleniania, co również potwierdzają źródła literaturowe [118-120, 191, 192]. Zgodnie z zastosowanym obciążeniem 5 N, wyniki drogi tarcia dla powłok DLC kształtowały się na poziomie przewyższającym nawet 70-krotnie wyniki drogi tarcia np. dla powłoki Cr/CrN/CrN, których twardość była porównywalna z twardością powłok diamentopodobnych.

Wszystkie przedstawione zależności wskazują, że odporność korozyjna stopów magnezu zarówno po obróbce cieplnej jak i powierzchniowej jest tym większa, im niższe są wartości gęstości prądu korozji. Wynika to ze wzrostu wartości oporu polaryzacji badanego materiału, a więc z mniejszego roztwarzania anodowego powierzchni. Ponieważ badania korozyjne określające odporność stopów Mg-Al-Zn na korozję wżerową dla poszczególnych wariantów obróbki cieplnej i powierzchniowej wykonywano w różnych warunkach wyniki należy rozpatrywać osobno dla każdego rodzaju powierzchni. Jednakże ogólny zauważalny trend wynikający z wykonanych badań potwierdza, że odlewnicze stopy magnezu, w powierzchnię których wtopiono twarde cząstki drobnoziarnistych proszków charakteryzują się mniejszą odpornością na korozję wżerową w odniesieniu do stopów po zwykłej obróbce cieplnej. Zastosowanie pokryć PVD i CVD na powierzchni odlewniczych stopów magnezu może zapewnić wyższą odporność korozyjną elementów w odniesieniu do odporności korozyjnej elementów po zwykłej obróbce cieplnej, w wybranych wariantach obróbki, tj.: po naniesieniu powłoki Ti/DLC/DLC i Cr/CrN/CrN, dla wszystkich badanych podłoży oraz powłoki typu Cr/CrN/TiN na podłożu MCMgAl12Zn1 i MCMgAl19Zn1.

W celu określenia relacji pomiędzy założonymi warunkami obróbki, podłożem i uzyskanymi wynikami pomiarów, posłużono się zaprojektowanymi modelami obliczeniowymi z wykorzystaniem sztucznych sieci neuronowych, które są efektywnym narzędziem wspomagającym proces oceny własności mechanicznych i użytkowych obiektów badań. Zmiany własności, uwzględnione w modelu obliczeniowym potwierdziły zgodności modelu po symulacji z wynikami eksperymentu, dostarczając tym samym dodatkowego materiału do oceny przyczyn strukturalnych i mechanizmów ich rozwoju. Szczególnego podkreślenia wymaga aspekt praktyczny, jaki stwarzają opracowane modele, mogące z powodzeniem zastępować wymienione próby technologiczne w zakresie warunków technologicznych i składów chemicznych objętych modelowaniem.

Badania struktury, własności mechanicznych i użytkowych odlewniczych stopów magnezu po obróbce cieplnej przesycania i starzenia oraz po obróbce powierzchniowej z wykorzystaniem

metod PVD, CVD oraz technik laserowych, opisywane w niniejszej rozprawie, jak również opublikowane w trakcie realizacji projektów badawczych dotyczących omawianych zagadnień [3, 4, 20-25, 30-33, 35-37, 46-54], wskazują na użyteczność opracowanych technologii w odniesieniu do nowych możliwości aplikacyjnych np. w przemyśle motoryzacyjnym i lotniczym w produkcji elementów konstrukcyjnych i wyposażenia środków transportu, a także do regeneracji już wcześniej eksploatowanych elementów z odlewniczych stopów magnezu.

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

1. Udowodniono postawioną tezę rozprawy habilitacyjnej wykazując, że zastosowanie obróbki powierzchniowej, w tym fizycznego i chemicznego osadzania z fazy gazowej CVD i PVD oraz obróbki laserowej przy wykorzystaniu technologii wtapienia w powierzchnię stopów Mg-Al-Zn twardych ceramicznych cząstek powoduje poprawę twardości oraz odporność na zużycie ścierne i korozyjne wytypowanych do badań stopów obrobionych cieplnie.
2. Wyniki pomiarów własności mechanicznych i użytkowych próbek poddanych obróbce cieplnej i powierzchniowej potwierdzają, że wykonana obróbka cieplna, złożona z przesyłania z chłodzeniem w wodzie, a także ze starzenia z chłodzeniem w powietrzu, powoduje umocnienie MCMgAl₁₂Zn₁, MCMgAl₉Zn₁, MCMgAl₆Zn₁ odlewniczych stopów magnezu zgodnie z mechanizmem umocnienia wydzieleniowego wywołanym poprzez hamowanie poślizgów dyslokacji wskutek oddziaływania pól naprężeń równomiernie zlokalizowanych wydzieleni fazy γ -Mg₁₇Al₁₂. Połączenie odpowiednio dobranej obróbki cieplnej z możliwościami kształtowania struktury i składu fazowego metalicznej osnowy stopów magnezu z wykorzystaniem technologii wtapienia laserowego, zapewnia dodatkowo podwyższenie własności mechanicznych i użytkowych powierzchni wskutek znacznego rozdrobnienia ziarna oraz wytworzenia warstwy mikrokompozytu o równomiernie rozłożonych cząstkach faz dyspersyjnych. Wzrost własności mechanicznych i użytkowych badanych stopów możliwy jest również poprzez wytworzenie na ich powierzchni powłok z fazy gazowej, częściowo umocnionych roztworowo, nanoszonych w systemie miękkie podłoże – gradientowa warstwa przejściowa, o płynnej zmianie jednego lub kilku jej składników od podłoża do zewnętrznej jej powierzchni – oraz powłoka zewnętrzna, w wyniku katodowego odparowania łukiem elektrycznym oraz w procesie chemicznego osadzania z fazy gazowej ze wspomaganiami plazmowym.

3. Opracowane wykresy wpływu temperatury oraz czasu przesycania i starzenia, a także stężenia aluminium, mocy lasera, zastosowanego proszku oraz rodzaju zastosowanej powłoki PVD lub CVD na twardość, chropowatość i odporność na ścieranie analizowanych odlewniczych stopów magnezu po obróbce cieplnej i powierzchniowej z wykorzystaniem sieci neuronowych pozwoliły na opracowanie modelu zależności pomiędzy: stężeniem aluminium, temperaturą i czasem przesycania, ośrodkiem chłodzącym, a twardością; stężeniem aluminium, temperaturą i czasem przesycania, temperaturą i czasem starzenia, a twardością; stężeniem aluminium, szybkością wtapiania, mocą lasera oraz rodzajem wtapianych cząstek i chropowatością i twardością uzyskanej warstwy oraz stężeniem aluminium, rodzajem zastosowanej powłoki PVD lub CVD i chropowatością, ścieralnością oraz mikrotwardością uzyskanych powłok. Wyniki otrzymane w odpowiedzi sieci, umożliwiły pełną integrację wiedzy materiałoznawczej i narzędzi informatycznych, potwierdzając zgodność modelu po symulacji z wynikami wykonanych eksperymentów, co również potwierdza słuszność przedstawionych analiz komputerowych eliminujących konieczność wykonywania kosztownych i czasochłonnych badań doświadczalnych.

Literatura

1. <http://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/commodity/magnesium/mcs-2012-mgmet.pdf>
2. A.D. Dobrzańska-Danikiewicz, Metodologia komputerowo zintegrowanego prognozowania rozwoju inżynierii powierzchni materiałów, Open Access Library, Volume 1 (7) (2012) 1-289.
3. A.D. Dobrzańska-Danikiewicz, T. Tański, S. Malara, J. Domagała-Dubiel, Assessment of strategic development perspectives of laser treatment of casting magnesium alloys, Archives of Materials Science Engineering 45/1 (2010) 5-39.
4. A.D. Dobrzańska-Danikiewicz, T. Tański, J. Domagała-Dubiel, Unique properties, development perspectives and expected applications of laser treated casting magnesium alloys, Archives of Civil and Mechanical Engineering (w druku, artykuł zaakceptowany).
5. Z. Shi, G. Song, A. Atrens, The corrosion performance of anodised magnesium alloys, Corrosion Science 48/11 (2006) 3531-3546.
6. M. Campo, M. Carboneras, M.D. López, B. Torres, P. Rodrigo, E. Otero, J. Rams, Corrosion resistance of thermally sprayed Al and Al/SiC coatings on Mg, Surface and Coatings Technology 203/20-21 (2009) 3224-3230.
7. M. C Turhan, R. P. Lynch, H. Jha, P. Schmuki, S. Virtanen, Anodic growth of self-ordered magnesium oxy-fluoride nanoporous/tubular layers on Mg alloy (WE43), Electrochemistry Communications 12/6 (2010) 796-799.
8. X. Fan, Y. Liu, Z. Xu, Y. Wang, B. Zou, L. Gu, Ch. Wang, X. Chen, Z.S Khan; D.W Yang; X.Q Cao, Preparation and Characterization of 8YSZ Thermal Barrier Coatings on Rare Earth-Magnesium Alloy, Journal of Thermal Spray Technology 20/4 (2011) 948-957.
9. L.A. Dobrzański, T. Tański, J. Domagała, L. Čížek, Mechanical properties of magnesium casting alloys, Journal of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering 24/2 (2007) 99-102.
10. L.A. Dobrzański, T. Tański, L. Čížek, Microstructure of MCMgAl12Zn1 magnesium alloy, Archives of Foundry Engineering 7/1 (2007) 179-182.
11. L.A. Dobrzański, T. Tański, Influence of the chemical composition and precipitation processes on the structure and properties of the magnesium cast alloys, Proceedings of the 24th International Manufacturing Conference IMC24, Irland, 2007, Vol. 1, 499-505.
12. L.A. Dobrzański, T. Tański, L. Čížek, Characteristics of MCMgAl9Zn1 MCMgAl6Zn1 magnesium alloys structure, Journal of Materials Engineering 157-158 (2007) 381-386.
13. 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.
14. L.A. Dobrzański, T. Tański, J. Domagała, Microstructure analysis of MCMgAl16Zn1 MCMgAl8Zn1 MCMgAl4Zn1 magnesium cast alloy, Archives of Foundry Engineering 7/ 4 (2007) 33-38.
15. L. Čížek, R. Kocich, M. Greger, T. Tański, M. Prazmowski, Study of microstructure selected magnesium alloys, Materials Engineering 14 (2007) 21-24.
16. L. Čížek, M. Greger, L.A. Dobrzański, R. Kocich, T. Tański, M. Prazmowski, Fracture analysis of selected magnesium alloys after different testing methods, Journal of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering 24/2 (2007) 131-134.
17. L.A. Dobrzański, A. Słiwa, T. Tański, Numerical simulation model for the determination of hardness for casting the magnesium alloys MCMgAl6Zn1, Archives of Materials Science 29/3 (2008) 118-124.
18. L.A. Dobrzański, T. Tański, J. Trzaska, L. Čížek, Modelling of hardness prediction of magnesium alloys using artificial neural networks applications, Journal of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering 26/2 (2008) 9-12.
19. L. Čížek, L. Pawlica, R. Kocich, M. Janošec, T. Tański, M. Prazmowski, Structure and properties of Mg-Zr and Mg-Si alloys, Journal of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering 27/2 (2008) 127-130.

20. L. Čížek, I. Juříčka, T. Tański, Structure, mechanical properties and fatigue of magnesium alloy AZ91, *Hutnické listy* 7 (2008) 105-108.
21. L.A. Dobrzański, T. Tański, L. Čížek, J. Madejski, Selection of heat treatment condition of the Mg-Al-Zn alloys, *Journal of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering* 32/2 (2009) 203-210.
22. L.A. Dobrzański, J. Domagała, T. Tański, A. Klimpel, D. Janicki, Laser surface treatment of magnesium alloy with WC powder, *Archives of Materials Science and Engineering* 30/2 (2008) 113-116.
23. L.A. Dobrzański, J. Domagała, T. Tański, A. Klimpel, D. Janicki, Laser surface treatment of magnesium alloy with WC and TiC powders using HPDL, *Journal of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering* 28/2 (2008) 179-186.
24. L.A. Dobrzański, J. Domagała, T. Tański, A. Klimpel, D. Janicki, Modyfikacja warstwy wierzchniej odlewniczych stopów magnezu przy użyciu lasera diodowego dużej mocy (HPDL), *Inżynieria Materiałowa* 6 (2008) 580-584.
25. L.A. Dobrzański, J. Domagała, T. Tański, A. Klimpel, D. Janicki, Characteristic of Mg-Al-Zn alloys after laser treatment, *Archives of Materials Science and Engineering* 34/2 (2008) 69-74.
26. L.A. Dobrzański, T. Tański, J. Domagała, M. Król, S. Malara, A. Klimpel, Structure and properties of the Mg alloys in as-cast state and after heat and laser treatment, *Journal of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering* 31/2 (2008) 123-147.
27. L.A. Dobrzański, T. Tański, J. Domagała, M. Bonek, A. Klimpel, Microstructure analysis of the modified casting magnesium alloys after heat and laser treatment, *Journal of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering* 32/1 (2009) 7-12.
28. L.A. Dobrzański, T. Tański, Influence of aluminium content on behaviour of magnesium cast alloys in bentonite sand mould, *Solid State Phenomena* 147-149 (2009) 764-769.
29. L. A. Dobrzański, S. Malara, T. Tański, A. Klimpel, D. Janicki, Laser surface treatment of magnesium alloys with silicon carbide powder, *Archives of Materials Science and Engineering* 35/1 (2009) 54-60.
30. L.A. Dobrzański, J. Domagała, S. Malara, T. Tański, W. Kwaśny, Structure changes and mechanical properties of laser alloyed magnesium cast alloys, *Archives of Materials Science and Engineering* 35/2 (2009) 77-82.
31. L.A. Dobrzański, S. Malara, J. Domagała, T. Tański, K. Gołombek, Influence of the laser modification of surface on properties and structure of magnesium alloys, *Archives of Materials Science and Engineering* 35/2 (2009) 95-100.
32. J. Domagała, *Struktura i własności laserowo przetapianych i wtapianych warstw na stopach odlewniczych Mg-Al-Zn*, Praca doktorska niepublikowana, Biblioteka Główna Politechniki Śląskiej, Gliwice, 2009.
33. S. Malara, *Struktura i własności powierzchni odlewniczych stopów Mg-Al-Zn z wtapianymi laserowo cząstkami ceramicznymi*, Praca doktorska niepublikowana, Biblioteka Główna Politechniki Śląskiej, Gliwice, 2010.
34. L.A. Dobrzański, T. Tański, J. Domagała, S. Malara, M. Król, Effect of high power diode laser surface melting and cooling rate on microstructure and properties of magnesium alloys, *Journal of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering* 37/2 (2009) 238-257.
35. L.A. Dobrzański, M. Król, T. Tański, Effect of cooling rate and aluminum contents on the Mg-Al-Zn alloys structure and mechanical properties, *Journal of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering* 43/2 (2010) 613-633.
36. M. Król, *Wpływ stężenia Al oraz szybkości chłodzenia na strukturę i własności odlewniczych stopów Mg-Al-Zn*, Praca doktorska niepublikowana, Biblioteka Główna Politechniki Śląskiej, Gliwice, 2010.
37. L.A. Dobrzański, T. Tański, J. Domagała, S. Malara, A. Klimpel, Laser surface treatment of Mg-Al-Zn alloys, *Journal for Theory and Application in Mechanical Engineering* 53/1 (2011) 5-10.
38. T. Tański, L.A. Dobrzański, R. Maniara, Microstructures of Mg-Al-Zn and Al-Si-Cu cast alloys, *Journal of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering* 38/1 (2010) 64-71.

39. L.A. Dobrzański, T. Tański, S. Malara, Effect of the heat and surface laser treatment on the corrosion degradation of the Mg-Al alloys, *Materials Engineering - Materiálové inžinierstvo* 18 (2011) 85-92.
40. T. Tański, L.A. Dobrzański, K. Labisz, Investigations of microstructure and dislocations of cast magnesium alloys, *Journal of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering* 42/1-2 (2010) 94-101.
41. L.A. Dobrzański, M. Król, T. Tański, Influence of cooling rate on crystallization, structure and mechanical properties of MCMgAl6Zn1 alloy, *Archives of Foundry Engineering* 10/3 (2010) 105-110.
42. L.A. Dobrzański, M. Król, T. Tański, Application a neural networks in crystallization process of Mg-Al-Zn alloys, *Archives of Computational Materials Science and Surface Engineering* 2/3 (2010) 149-156.
43. L.A. Dobrzański, T. Tański, S. Malara, M. Król, Structure and properties investigation of an magnesium alloys processed by heat treatment and laser surface treatment, *Materials Science Forum* 674 (2011) 11-18.
44. L.A. Dobrzański, T. Tański, S. Malara, M. Król, J. Domagała-Dubiel, Contemporary forming methods of the structure and properties of cast magnesium alloys, in: *Magnesium Alloys – Design, Processing and Properties* (F. Czerwinski ed.), InTech, 2011, 321-350.
45. T. Tański, K. Labisz, L.A. Dobrzański, Effect of Al additions and heat treatment on corrosion properties of Mg-Al based alloys, *Journal of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering* 44/1 (2011) 64-72.
46. T. Tański, K. Lukaszewicz, Struktura i właściwości mechaniczne hybrydowych powłok naniesionych techniką PVD na podłoże ze stopów magnezu i aluminium, *Inżynieria Materiałowa* 4/182 (2011) 772-775.
47. T. Tański, K. Labisz, Electron microscope investigation of PVD coated aluminium alloy surface layer, *Solid State Phenomena* 186 (2012) 192-197.
48. T. Tański, K. Labisz, A. Kriz, TEM investigations of (Ti,Si)N layer coated on magnesium alloy using PVD technique, *Solid State Phenomena* (in print).
49. T. Tański, K. Labisz, K. Lukaszewicz, Structure and properties of diamond-like carbon coatings deposited on non-ferrous alloys substrate, *Solid State Phenomena* (in print).
50. T. Tański, K. Lukaszewicz, Structure and properties of PVD coatings deposited on the aluminium alloys, *Journal Surface Engineering* (in print).
51. T. Tański, Structural, mechanical and corrosion resistance properties of gradient/monolithic coatings deposited by PVD and PACVD methods onto the magnesium alloys, *Thin Solid Films* 2012 (in print).
52. T. Tański, Characteristics of hard coatings on AZ61 magnesium alloys, *Journal of Mechanical Engineering* (in print).
53. T. Tański, Surface layers on the Mg-Al-Zn alloys coated using the CVD and PVD physical and chemical evaporation methods, *Journal of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering* (in print).
54. T. Tański, Investigation of the structure and properties of PVD and PACVD-coated magnesium die cast alloys, in: *Magnesium Alloys*, (Waldemar A. Monteiro ed.), InTech, 2012 (in print).
55. D. Ghosh, R. Carnahan, R. Decker, C. Van Schilt, P. Frederick, N. Bradley, *Magnesium alloys and their applications*, Deutsche Gesellschaft für Metallkunde, April, 1992.
56. M. Avedesian, H. Baker (Eds.), *ASM Specialty Handbook: Magnesium and Magnesium Alloys*, ASM International, The Materials Information Society, USA, 1999.
57. M. Saternus, Magnez – technologia, produkcja, perspektywy, Rudy i Metale Nieżelazne 53/6 (2008) 337-349.
58. A. Fajkiel, P. Dudek, G. Sęk-Sas, *Odlewnictwo XXI w. Kierunki rozwoju metalurgii i odlewnictwa stopów metali lekkich*, Wydawnictwo Instytutu Odlewnictwa, Kraków, 2002.
59. K.U. Kainem, *Magnesium – Alloys and Technology*, Willey-VH, Weinheim, Germany, 2003.
60. Z. Górny, J. Sobczak, *Nowoczesne tworzywa odlewnicze na bazie metali nieżelaznych*, Wydawnictwo Instytutu Odlewnictwa, Kraków, 2005.

61. E.F. Horst, B.L. Mordike, *Magnesium Technology. Metallurgy, Design Data, Application*, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, 2006.
62. P. Dudek, A. Fajkiel, T. Reguła, K. Saja, Wybrane zagadnienia technologii przygotowania ciekłego stopu magnezu AZ91, *Prace Instytutu Odlewnictwa XLIX/1* (2009) 27-42.
63. K.N. Braszczyńska-Malik, Precipitates of γ -Mg₁₇Al₁₂ phase in AZ91 alloy, *Contemporary forming methods of the structure and properties of cast magnesium alloys*, in: *Magnesium Alloys – Design, Processing and Properties* (F. Czerwinski ed.), InTech, 2011, 95-112.
64. M. Marya, L.G. Hector, R. Verma, W. Tong, Microstructural effects of AZ31 magnesium alloy on its tensile deformation and failure behaviors, *Materials Science and Engineering A* 418 (2006) 341-356.
65. J. Hirmke, M.X. Zhang, D.H. S. John, Surface alloying of AZ91E alloy by Al-Zn packed powder diffusion coating, *Surface and Coatings Technology* 206/2-3 (2011) 425-433.
66. Y. Guangyin, L. Manping, D. Wenjiang, A. Inoue, Microstructure and mechanical properties of Mg-Zn-Si based alloys, *Materials Science and Engineering A* 357 (2003) 314-320.
67. C. Jaschic, H. Haferkamp, M. Niemeier, *New Magnesium Wrought Alloys*, in: *Magnesium Alloys and their Applications* (K.U. Kainem ed.), Willey-VH, Weinheim, Germany, 2000, 41-45.
68. J.S. Knut, *Magnesium motorcycle wheels for racing applications*, in: *Magnesium Alloys and their Applications* (K.U. Kainem ed.), Willey-VH, Weinheim, Germany, 2000, 391-395.
69. C.D. Yima, K.S. Shinb, Changes in microstructure and hardness of rheocast AZ91HP magnesium alloy with stirring conditions, *Materials Science and Engineering A* 395 (2005) 226-232.
70. P. Venkateswarana, S.G. Sundara Ramana, S.D. Pathaka, Y. Miyashitab, Y. Mutoh, Fatigue crack growth behaviour of a die-cast magnesium alloy AZ91D, *Materials Letters* 58 (2004) 2525-2529.
71. T. Murai, S. Matsuoka, S. Miyamoto, Y. Oki, Effects of extrusion conditions on microstructure and mechanical properties of AZ31B magnesium alloy extrusions, *Journal of Materials Processing Technology* 141 (2003) 207-212.
72. L.A. Dobrzański, *Materiały inżynierskie i projektowanie materiałowe. Podstawy nauki o materiałach i metaloznawstwo*, WNT, wydanie II zmienione i uzupełnione, Warszawa, 2006.
73. L.A. Dobrzański, *Metaloznawstwo opisowe stopów metali nieżelaznych*, Wydawnictwo Politechniki Śląskiej, Gliwice, 2008.
74. Z. Zhang, X. Zeng, W. Ding, The influence of heat treatment on damping response of AZ91D magnesium alloy, *Materials Science and Engineering A* 392 (2005) 150-155.
75. D. Szewieczek, *Obróbka cieplna materiałów metalowych*, Wydawnictwo Politechniki Śląskiej, Gliwice, 1998.
76. F. Biczuk, *Konstrukcyjne stopy odlewnicze*, Wydawnictwo Politechniki Śląskiej, Gliwice, 2003.
77. E. Kennedy, G. Byrne, D.N. Collins, A review of the use of high power diode lasers in surface hardening, *Journal of Materials Processing Technology* 155-156 (2004) 1855-1860.
78. G. Padmanaban, V. Balasubramanian, Effects of laser beam welding parameters on mechanical properties and microstructure of AZ31B magnesium alloy, *Transactions of Nonferrous Metals Society of China* 21/ 9 (2011) 1917-1924.
79. J. Rams, A. Pardo, A. Urena, R. Arrabal, F. Viejo, A.J. López, Surface treatment of aluminum matrix composites using a high power diode laser, *Surface and Coatings Technology* 202/4-7 (2007) 1199-1203.
80. J. Kusiński, *Lasery i ich zastosowanie w inżynierii materiałowej*, Wydawnictwo Naukowe „Akapit”, Kraków 2002.
81. A. Klimpel, Zastosowanie lasera diodowego dużej mocy do spawania i napawania, *Przegląd Spawalnictwa* 6 (2001) 1-6.
82. A. Klimpel, Lasery włóknowe–nowa generacja laserów spawalniczych, *Przegląd Spawalnictwa* 4 (2006) 4-7.
83. A. Klimpel, *Technologie laserowe w spawalnictwie*, Wydawnictwo Politechniki Śląskiej, Gliwice, 2011.
84. E.R. Fabian, P. Boross, B. Verö, P. Fülöp, Metallographic aspects of surface-treated steels by using laser technology, *Materials Science Forum* 414-415 (2003) 110-115.

85. L.A. Dobrzański, A.D. Dobrzańska-Danikiewicz, Obróbka powierzchni materiałów inżynierskich, Open Access Library, Volume 5 (2011) 1-480.
86. J.-D. Kim, Y. Pen, Plunging method for Nd:YAG laser cladding with wire feeding, *Optics and Lasers in Engineering* 33 (2000) 299-309.
87. A. Klimpel, High Power Diode Laser Application for welding and surfacing, JOM-10 International-Jubilee Conference, The Joining of Materials, Helsingor – Denmark, 2001.
88. K. Shimoda, Wstęp do fizyki laserów, PWN, Warszawa, 1993.
89. A. Klimpel, D. Janicki, T. Kik, Napawanie wąskich ściegów napoin laserem diodowym dużej mocy, *Biuletyn Instytutu Spawalnictwa w Gliwicach* 4 (2003).
90. J. Kusiński, Przetopieniowa obróbka laserowa, *Hutnik – Wiadomości Hutnicze* 4 (2002) 166-175.
91. J.E. Gray, B. Luan, Protective coatings on magnesium and its alloys-a critical review, *Journal of Alloys and Compounds* 336 (2002) 88-113.
92. H. Altun, S. Sen, The effect of DC magnetron sputtering AlN coatings on the corrosion behavior of magnesium alloys, *Surface and Coatings Technology* 197 (2005) 193-200.
93. G. Wu, W. Dai, H. Zheng, A. Wang, Improving wear resistance and corrosion resistance of AZ31 magnesium alloy by DLC/AlN/Al coating, *Surface and Coatings Technology* 205 (2010) 2067-2073.
94. L.A. Dobrzański, K. Lukaszkoicz, A. Kriz, Properties of multi-layer Ti/CrN and Ti/TiAlN coatings deposited with the PVD technique onto the brass substrate, *Journal of Materials Processing Technology* 143 (2003) 832-837.
95. K. Lukaszkoicz, J. Sondor, 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.
96. Y.J. Shi, S.Y. Long, S.C. Yang, F.S. Pan, Deposition of nano-scaled CrTiAlN multilayer coatings with different negative bias voltage on Mg alloy by unbalanced magnetron sputtering, *Vacuum* 84 (2010) 962-968.
97. H. Zhao, X.H. Wang, Q.L. Liu, L.J. Chen, Z. Liu, Structure and wear resistance of TiN and TiAlN coatings on AZ91 alloy deposited by multi-arc ion plating, *Transactions of Nonferrous Metals Society of China* 20 (2010) 679-682.
98. Z.M. Liu, W. Gao, Electroless nickel plating on AZ91 Mg alloy substrate, *Surface and Coatings Technology* 200 (2006) 5087-5093.
99. M.X. Zhang, P.M. Kelly, Surface alloying of AZ91D alloy by diffusion coating, *Journal of Materials Research* 17 (2002) 2477-2479.
100. F. Hollstein, R. Wiedemann, J. Scholz, Characteristics of PVD-coatings on AZ31hp magnesium alloys, *Surface and Coatings Technology* 162/2-3 (2003) 261-268.
101. B. Warcholinski, A. Gilewicz, Mechanical properties of multilayer TiAlN/CrN coatings deposited by cathodic arc evaporation, *Surface Engineering* 27/7 (2011) 491-497.
102. N.H. Shah, R. Jayaganthan, D. Kaur, Effect of sputtering pressure and temperature on DC magnetron sputtered CrN films, *Surface Engineering* 26/8 (2010) 629-637.
103. C.W. Wu, K. Zhang, G.N. Chen, Characterising of internal stresses in duplex coating by FEM, *Surface Engineering* 23/4 (2007) 291-294.
104. B.S. Yilbas, A.F. Arif, C. Karatas, Laser treatment of silicon at nitrogen ambient: thermal stress analysis, *Surface Engineering* 27/6 (2011) 436-444.
105. L.A. Dobrzański, M. Staszuk, PVD and CVD gradient coatings on sintered carbides and sialon tool ceramics, *Journal of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering* 43/2 (2010) 552-576.
106. D. Pakuła, L.A. Dobrzański, A. Kriz, M. Staszuk, Investigation of PVD coatings deposited on the Si₃N₄ and sialon tool ceramics, *Archives of Materials Science and Engineering* 46/1 (2010) 53-60.
107. 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* 55/1 (2010) 187-193.
108. L.A. Dobrzański, M. Staszuk, J. Konieczny, W. Kwaśny, M. Pawlyta, Structure of TiBN coatings deposited onto cemented carbides and sialon tool ceramics *Archives of Materials Science and Engineering* 38/1 (2009) 48-54.

109. L. Cunha, L. Rebouta, F. Vaz, M. Staszuk, S. Malara, J. Barbosa, P. Carvalho, J.P. Riviere, Effect of thermal treatments on the structure of MoN_xO_y thin films, *Vacuum* 82/12 (2008) 1428-1432.
110. D. Pakuła, L.A. Dobrzański, Investigation of the structure and properties of PVD and CVD coatings deposited on the Si_3N_4 nitride ceramics, *Journal of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering* 24/2 (2007) 79-82.
111. J. Mikuła, L.A. Dobrzański, PVD and CVD coating systems on oxide tool ceramics, *Journal of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering* 24/2 (2007) 75-78.
112. M. Soković, J. Mikuła, L.A. Dobrzański, J. Kopač, L. Kosec, P. Panjan, J. Madejski, A. Piech, Cutting properties of the $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{SiC}_{(w)}$ based tool ceramic reinforced with the PVD and CVD wear resistant coatings, *Journal of Materials Processing Technology* 164-165 (2005) 924-929.
113. S.A. Rakha, Z. Xintai, D. Zhu, Y. Guojun, Effects of N_2 addition on nanocrystalline diamond films by HFCVD in Ar/CH_4 gas mixture, *Current Applied Physics* 10 (2010) 171-175.
114. E. Uhlmann, J. Koenig, CVD diamond coatings on geometrically complex cutting tools, *CIRP Annals - Manufacturing Technology* 58 (2009) 65-68.
115. J. Smolik, J. Walkowicz, T. Szubrycht, Ellipsometric characteristics of diamond-like a-C:H films obtained by the r.f. PACVD method, *Surface and Coatings Technology* 174-175 (2003) 345-350.
116. R. Bogdanowicz, M. Gnyba, P. Wroczyński, Optoelektroniczne narzędzia do badania in-situ przebiegu procesu syntezy cienkich warstw diamentopodobnych, *Elektronika* 11 (2008) 80-83.
117. P. Wroczyński, M. Gnyba, A. Herman, R. Bogdanowicz, Synteza warstw diamentowych do zastosowań optoelektronicznych, *Elektronika* 9 (2007) 42-46.
118. J. Grabarczyk, W. Kaczorowski, D. Bociąga, P. Niedzielski, Badania trybologiczne twardych powłok węglowych na podłożach z węglików spiekanych, *Inżynieria Materiałowa* 5 (2006) 998-1001.
119. W. Kaczorowski, P. Niedzielski, S. Mitura, Warstwy węglowe wytwarzane w plazmie MW/RF, *Inżynieria Materiałowa* 5 (2006) 1044-1046.
120. J. Kwiatkowska, B. Rajchel, Ż. Świątkowska, T. Nowak, Pierwsze Diamenty CVD w IFJ PAN „Charakterystyka powłok diamentowych przy pomocy mikrospektroskopii ramanowskiej”, Instytut Fizyki Jądrowej Raport Nr 2011/AP Kraków, 2008.
121. L.A. Dobrzański, Podstawy kształtowania struktury i własności materiałów metalowych. Wydawnictwo Politechniki Śląskiej, Gliwice, 2007.
122. T. Burakowski, T. Wierzychół, Inżynieria powierzchni metali, WNT, Warszawa 1995.
123. M. Kupczyk, Inżynieria powierzchni. Powłoki przeciwzrzuyciowe na ostrza skrawające, Wydawnictwo Politechniki Poznańskiej, Poznań, 2004.
124. W.M. Posadowski, Nowoczesne techniki rozpylania magnetronowego, *Elektronika* 4 (2006) 40-43.
125. P. Kula, Inżynieria warstwy wierzchniej. Monografia, Wydawnictwo Politechniki Łódzkiej, Łódź, 2000.
126. M. Pancelejko, Badania zużycia warstw TiCN wytworzonych metodą katodowego odparowania łukowego na podłożach ze stali szybko tnącej SW7M, *Inżynieria Materiałowa* 5 (2006) 1166-1169.
127. J. Bujak, J. Walkowicz, J. Kusiński, Influence of the nitrogen pressure on the structure and properties of (Ti,Al)N coatings deposited by cathodic vacuum arc PVD process, *Surface and Coatings Technology* 180-181 (2004) 150-157.
128. H. Altun, H. Sinici, Corrosion behaviour of magnesium alloys coated with TiN by cathodic arc deposition in NaCl and Na_2SO_4 solutions, *Materials Characterization* 59 (2008) 266-270.
129. M. Betiuk, M. Szudrowicz, Trawienie i wspomaganie jonowe w procesie PA PVD – Arc – źródło jonów AIDA, *Inżynieria Materiałowa* 5 (2005) 277-280.
130. Y.-Y. Chang, W. Da-Yung, Characterization of nanocrystalline AlTiN coatings synthesized by a cathodic-arc deposition process, *Surface and Coatings Technology* 201 (2007) 6699-6701.
131. M. Wysiecki, Nowoczesne materiały narzędziowe, WNT, Warszawa, 1997.
132. A.D. Dobrzańska-Danikiewicz, E. Hajduczek, M. Polok-Rubiniec, M. Przybył, K. Adamaszek, Evaluation of selected steel thermochemical treatment technology using foresight methods, *Journal of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering* 46/2 (2011) 115-146.
133. A. Dobrzańska-Danikiewicz, E-foresight of materials surface engineering, *Archives of Materials Science Engineering* 44/1 (2010) 43-50.

134. A.D. Dobrzańska-Danikiewicz, Foresight methods for technology validation, roadmapping and development in the surface engineering area, *Archives of Materials Science Engineering* 44/2 (2010) 69-86.
135. A.D. Dobrzańska-Danikiewicz, A. Drygała, Strategic development perspectives of laser processing on polycrystalline silicon surface, *Archives of Materials Science Engineering* 50/1 (2011) 5-20.
136. A.D. Dobrzańska-Danikiewicz, T. Tański, S. Malara, J. Domagała-Dubiel, Technology foresight results concerning laser surface treatment of casting magnesium alloys, in: *Magnesium Alloys*, W.A. Monteiro (ed.), InTech, Brazil, 2012 (in press).
137. A.D. Dobrzańska-Danikiewicz, E. Jonda, 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.
138. A.D. Dobrzańska-Danikiewicz, K. Łukaszewicz, Strategiczne kierunki rozwojowe technologii nakładania powłok PVD na stop miedzi z cynkiem, *Inżynieria Materiałowa* 4 (2011) 558-561.
139. J. Żmudzki, Materiałowe uwarunkowania wydolności czynnościowej osiadających protez zębowych, *Open Access Library* 4 (10) (2012) (w druku).
140. A.J. Nowak, Struktura i własności nowo opracowanego materiału kompozytowego na wewnątrz-ustrojową protezę przelyku, Praca doktorska, Politechnika Śląska, Wydział Mechaniczny Technologiczny, Gliwice, 2012.
141. L.A. Dobrzański, M. Pawlyta, A. Hudecki, Conceptual study on a new generation of the high-innovative advanced porous and composite nanostructural functional materials with nanofibres, *Journal of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering* 49/2 (2011) 550-565.
142. B. Surowska, Wybrane zagadnienia z korozji i ochrony przed korozją, Wydawnictwo Politechniki Lubelskiej, Lublin, 2002.
143. K. Darowicki (red.), Procesy korozyjne, Wydawnictwo Politechniki Gdańskiej, Gdańsk, 2007.
144. K. Albe, W. Moller, Modelling of boron nitride: Atomic scale simulations on thin film growth, *Computational Materials Science* 10 (1998) 111-115.
145. D. Aleksendić, C. Duboka, Fade performance prediction of automotive friction materials by means of artificial neural networks, *Wear* 262 (2007) 778-790.
146. J. Arabas, Wykłady z algorytmów ewolucyjnych, WNT, Warszawa 2001.
147. R. Atraszkiewicz, P. Kula, M. Górecki, Symulacja komputerowa wyznaczania profilu twardości w warstwie wierzchniej po nawęglaniu próżniowym i chłodzeniu w gazach, *Inżynieria Materiałowa* 5 (2006) 858-861.
148. J. Awrejcewicz, Matematyczne modelowanie systemów, WNT, Warszawa 2007.
149. N.S. Bailey, W. Tan, Y.C. Shin, Predictive modeling and experimental results for residual stresses in laser hardening of AISI 4140 steel by a high power diode laser, *Surface and Coatings Technology* 203 (2009) 2003-2012.
150. M. Barletta, A. Gisario, An application of neural network solutions to laser assisted paint stripping process of hybrid epoxy-polyester coatings on aluminum substrates, *Surface and Coatings Technology* 200 (2006) 6678-6689.
151. M.D. Jean, C. Liu, J.T. Wang, Design and development of artificial neural networks for depositing powders in coating treatment, *Applied Surface Science* 245 (2005) 290-303.
152. S. Kadlec, Computer simulation of magnetron sputtering – Experience from the industry, *Surface and Coatings Technology* 202 (2007) 895-903.
153. K. Holmberg, H. Ronkainen, A. Laukkanen, K. Wallin, Friction and wear of coated surfaces - scales, modelling and simulation of tribomechanisms, *Surface and Coatings Technology* 202 (2007) 1034-1049.
154. M.D. Jean, B.T. Lin, J.H. Chou, Design of a fuzzy logic approach for optimization reinforced zirconia depositions using plasma sprayings, *Surface and Coatings Technology* 201 (2006) 3129-3138.
155. A. Gumuła, T. Dębiński, D. Jędrzejczyk, M. Głowacki, Metody sztucznej inteligencji, teoria rozpoznawania obrazów i obliczenia równoległe w inżynierii, *Hutnik – Wiadomości Hutnicze* 4 (2009) 297-302.
156. H. Kloss, R. Wasche, Analytical approach for wear prediction of metallic and ceramic materials in tribological applications, *Wear* 266 (2009) 476-481.

157. Y. Kaneko, Y. Hiwatari, K. Ohara, T. Murakami, Computer simulation of thin film growth with defect formation, *Surface and Coatings Technology* 169-170 (2003) 215-218.
158. E. Kasprzycka, Symulacja komputerowa procesu chromowania próżniowego stali niskowęglowej, *Inżynieria Materiałowa* 5 (2005) 515-517.
159. B. Kim, S.Y. Kim, Use of neural network method to characterize pressure controlled charge density of silicon nitride films deposited by PECVD, *Applied Surface Science* 254 (2008) 4546-4551.
160. B. Kim, J.Y. Park, K.K. Lee, J.G. Han, Temperature effect on deposition rate of silicon nitride films, *Applied Surface Science* 252 (2006) 4138-4145.
161. M. Korzyński, J. Sęp, Komputerowe wspomaganie badań tribologicznych, *Zagadnienia Eksploatacji Maszyn* 3 (2007) 57-72.
162. J. Michalski, J. Dobrodziej, J. Tacikowski, J. Wojutyński, A. Mazurkiewicz, J. Ratajski, P. Wach, Symulacja charakterystyk trójskładnikowych atmosfer procesowych w systemie sterowania procesami azotowania gazowego, *Inżynieria Materiałowa* 6 (2008) 848-853.
163. S. Osowski, Sieci neuronowe w ujęciu algorytmicznym, WNT, Warszawa, 1996.
164. A.M. Rashidi, A.R. Eivani, A. Amadeh, Application of artificial neural networks to predict the grain size of nano-crystalline nickel coatings, *Computational Materials Science* 45 (2009) 499-504.
165. Ł. Rauch, Ł. Madej, J. Gawąd, J. Kusiak, M. Pietrzyk, Digital Materials – nowe kierunki rozwoju symulacji numerycznej procesów przetwórstwa metali, *Hutnik – Wiadomości Hutnicze* 4 (2007) 208-216.
166. M. Tercelj, R. Turk, G. Kugler, I. Perus, Neural network analysis of the influence of chemical composition on surface cracking during hot rolling of AISI D2 tool steel, *Computational Materials Science* 42 (2008) 625-637.
167. T. Wieczorek, Neuronowe modelowanie procesów technologicznych, Wydawnictwo Politechniki Śląskiej, Gliwice, 2008.
168. T. Wieczorek, K. Pyka, Neural modeling of the arc-electric steelmaking process, *Proceedings of the 9th International Conference „Research in Electrotechnology and Applied Informatics”*, Katowice 2005, 105-108.
169. Z. Zhang, N.M. Barkoula, J. Karger-Kocsis, K. Friedrich, Artificial neural network predictions on erosive wear of polymers, *Wear* 255 (2003) 708-713.
170. A. Zhecheva, S. Malinov, W. Sha, Simulation of microhardness profiles of titanium alloys after surface nitriding using artificial neural network, *Surface and Coatings Technology* 200 (2005) 2332-2342.
171. Centre for Research in Computational Thermochemistry, École Polytechnique de Montréal, Canada, 2012, www.crct.polymtl.ca
172. S. Jura, Z. Jura, Teoria metody ATD w badaniach stopów Al, *Krzepnięcie Metali i Stopów* 28 (1996) 57-87.
173. S. Jura, Metoda ATD i jej zastosowanie w praktyce, Gliwice, 1983.
174. S. Jura, Istota metody ATD. Nowoczesne metody oceny jakości stopów, PAN – Katowice, Instytut Odlewnictwa Politechniki Śląskiej, 1985.
175. S. Jura, *Odlewnictwo, topienie stopów odlewniczych i diagnostyka*, Wydawnictwo Politechniki Śląskiej, Gliwice, 1993.
176. J. Gawroński, Krystalizacja stopów. Metoda analizy termicznej i derywacyjnej (ATD), *Archiwum Odlewnictwa* 4/16 (2004) 14-41.
177. W. Kasprzak, J.H. Sokolowski, W. Sahoo, L.A. Dobrzański, Thermal and structural characteristics of the AZ50 magnesium alloy, *Journal of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering* 29/2 (2008) 179-182.
178. M. Sikora, J. Piątkowski, Zastosowanie analizy termicznej ATD i skaningowej DSC w badaniach topnienia i krzepnięcia stopów Al-Si, *Rudy Metale* 52/6 (2007).
179. S. Guldberg, N. Ryum, Microstructure and crystallographic orientation relationship in directionally solidified Mg-Mg₁₇Al₁₂-eutectic, *Materials Science and Engineering A* 289 (2000) 143-150.
180. G. Zlateva, Z. Martinova, Microstructure of metals and alloys: An atlas of transmission electron microscopy images, CRC Press, 2008, 192.

181. G. Abbas, L. Li, U. Ghazanfar, Z. Liu, Effect of high power diode laser surface melting on wear resistance of magnesium alloys, *Wear* 260 (2006) 175-180.
182. G. Abbas, L. Li, Z. Liu, Effect of high power diode laser surface melting on corrosion resistance of magnesium alloys, *Proceedings of the 34th MATADOR International Conference*, Manchester, UK, 2004, 225-234.
183. G. Abbas, Z. Liu, P. Skeldon, Corrosion behaviour of laser-melted magnesium alloys, *Applied Surface Science* 247 (2005) 347-353.
184. D. Dube, M. Fiset, A. Couture, I. Nakatsugawa, Characterization and performance of laser melted AZ91D and AM60B, *Materials Science and Engineering A* 299 (2001) 38-45.
185. S.F. Hassan, M. Gupta, Development of ductile magnesium composite materials using titanium as reinforcement, *Journal of Alloys and Compounds* 345 (2002) 246-251.
186. S.F. Hassan, M. Gupta, Effect of submicron size Al₂O₃ particulates on microstructural and tensile properties of elemental Mg, *Journal of Alloys and Compounds* 457 (2008) 244-250.
187. Y. Jun, G.P. Sunb, S.S. Jia, Characterization and wear resistance of laser surface melting AZ91D alloy, *Journal of Alloys and Compounds* 455 (2008) 142-147.
188. W. Kalita, P. Kołodziejczak, L. Kwiatkowski, M. Grobelny, Ocena jakości doczołowych złączy ze stopów magnezu spawanych wiązką lasera CO₂, *Przegląd Mechaniczny* 6 (2006) 13-19.
189. W. Kalita, P. Kołodziejczak, J. Hoffman, T. Mościcki, Z. Szymański, Spawanie stopu magnezu AM20 laserem CO₂, *Przegląd Mechaniczny* 7-8 (2003) 48-51.
190. J.D. Majumdar, R. Galun, B.L. Mordike, I. Manna, Effect of laser surface melting on corrosion and wear resistance of a commercial magnesium alloy, *Materials Science Engineering A* 361 (2003) 119-129.
191. Y.S. Zou, Y.F. Wu, H. Yang, K. Cang, G.H. Song, Z.X. Li, K. Zhou, The microstructure, mechanical and friction properties of protective diamond like carbon films on magnesium alloy, *Applied Surface Science* 258 (2011) 1624-1629.
192. A. Matuszewska, R. Michalczewski, M. Grądkowski, M. Szczerek, Dobór baz olejowych do węzłów tarcia z elementami pokrytymi powłoką WC/C, *Zagadnienia Eksploatacji Maszyn* 2/150 (2007) 31-40.
193. H. Altun, S. Sen, Studies on the influence of chloride ion concentration and pH on the corrosion and electrochemical behaviour of AZ63 magnesium alloy, *Materials and Design* 25 (2004) 637-643.
194. G. Ballerini, U. Bardi, R. Bignucolo, G. Ceraolo, About some corrosion mechanisms of AZ91D magnesium alloy, *Corrosion Science* 47 (2005) 2173-2184.
195. E.M. Gutman, A. Eliezer, Ya. Unigovski, E. Abramov, Mechanoelectrochemical behavior and creep corrosion of magnesium alloys, *Materials Science and Engineering A* 302 (2001) 63-67.
196. Y.F. Jiang, X.W. Guo, Y.H. Wei, C.Q. Zhai, W.J. Ding, Corrosion protection of polypyrrole electrodeposited on AZ91 magnesium alloys in alkaline solutions, *Synthetic Metals* 139 (2003) 335-339.
197. H. Altun, S. Sen, The effect of PVD coatings on the corrosion behavior of AZ91 magnesium alloy, *Materials and Design* 27 (2006) 1174-1179.
198. H. Altun, S. Sen, The effect of PVD coatings on the wear behavior of magnesium alloys, *Materials Characterization* 58 (2007) 917-921.
199. J. Chen, J. Wang, E. Han, J. Dong, W. Ke, States and transport of hydrogen in the corrosion process of an AZ91 magnesium alloy in aqueous solution, *Corrosion Science* 50 (2008) 1292-1305.
200. Y. Gao, C. Wang, H. Pang, H. Liu, M. Yao, The resistance to wear and corrosion of laser-cladding Al₂O₃ ceramic coating on Mg alloy, *Applied Surface Science* 253 (2007) 5306-5311.
201. S.Y. Liu, J.D. Hu, Y. Yang, Z.X. Guo, H.Y. Wang, Microstructure analysis of magnesium alloy melted by laser irradiation, *Applied Surface Science* 252 (2005) 1723-1731.
202. A.K. Mondal, S. Kumar, C. Blawert, N.B. Dahotre, Effect of laser surface treatment on corrosion and wear resistance of ACM720 Mg alloy, *Surface And Coating Technology* 202 (2008) 3187-3198.
203. A. Pardo, M.C. Merino, A.E. Coy, F. Viejo, R. Arrabal Jr., S. Feliju, Influence of microstructure an decomposition on the corrosion behavior of Mg/Al alloys in chloride media, *Electrochemical Acta* 53 (2008) 7890-7902.

204. A. Pardo, S. Merino, M.C. Merino, I. Barroso, M. Mohedano, R. Arrabal, F. Viejo, Corrosion behavior of silicon-carbide-particle reinforced AZ92 magnesium alloy, *Corrosion Science* 51 (2009) 841-849.
205. V. Pokhmurskii, I. Sydorak, M. Student, N. Czerwińska, B. Wielage, H. Pokhmurska, Charakterystyka korozyjna powłok natryskiwanych cieplnie na stop magnezu AZ31, *Inżynieria Powierzchni* 1 (2008) 22-26.
206. J.D. Majumdar, B. Ramesh Chandra, R. Galun, B.L. Mordike, L. Manna, Laser composite surfacing of a magnesium alloy with silicon carbide, *Composites Science Technology* 63 (2003) 771-778.
207. J.D. Majumdar, B. Ramesh Chandra, B.L. Mordike, R. Galun, L. Manna, Laser surface engineering of a magnesium alloy with Al+Al₂O₃, *Surface and Coating Technology* 179 (2004) 297-305.
208. C.E.M. Meskers, Y. Xiao, R. Boom, U. Boin, M.A. Reuter, Evaluation of the recycling of coated magnesium using energy analysis, *Minerals Engineering* 20 (2007) 913-925.
209. L.A. Dobrzański, Projektowanie i wytwarzanie funkcjonalnych materiałów gradientowych narzędziowych – zależność własności od technologii i grubości warstw wierzchnich z gradientem składu chemicznego lub fazowego wytwarzanych na narzędziach do różnych zastosowań, Projektowanie i wytwarzanie funkcjonalnych materiałów gradientowych, Polska Akademia Nauk, Kraków 2007.
210. A. Michalski, Fizykochemiczne podstawy otrzymywania powłok z fazy gazowej, Oficyna Wydawnicza Politechniki Warszawskiej, Warszawa, 2000.



ISSN 2083-5191

ISBN 987-83-63553-01-2

EAN 9878363553012