



**WYTWARZANIE i KOMPARATYWNA ANALIZA
CECH POWŁOK ZE STOPÓW AISi
DO ZASTOSOWAŃ W UKŁADACH
FILTROWENTYLACYJNYCH**

Rozprawa doktorska
mgr inż. Andrii Zinchuk

przygotowana pod kierunkiem
dr hab. inż. Barbary Kucharskiej

w Katedrze Inżynierii Materiałowej
Wydziału Inżynierii Produkcji i Technologii Materiałów

Najserdeczniejsze podziękowanie za pomoc
w realizacji niniejszej pracy, życzliwość
i wsparcie na początku mojej drogi naukowej

Pani Barbarze Kucharskiej

Dziękuje również za wsparcie
Najbliższym

Autor

SPIS TRESCI

WPROWADZENIE	6
CZEŚĆ LITERATUROWA	7
1 Aktualna problematyka emisji gazowych do atmosfery	8
1.1 Cele i plany inicjatyw europejskich dotyczące redukcji emisji	8
1.2 Problematyka redukcji emisji w przemyśle motoryzacyjnym i filtrowentylacyjnym.....	9
2 Układy filtrowentylacyjne - konstrukcja i zasada działania	10
3 Układy wydechowe – konstrukcja i zasada działania.....	14
4 Materiały stosowane w systemach filtrowentylacyjnych oraz wydechowych	16
5 Recykling i emisje w produkcji powłok	18
6 Powłoki ochronne – definicja, technologia i własności	21
7 Technologie wytwarzania powłok aluminiowych na stali	23
7.1 Wytwarzanie powłok metodą zanurzeniową (ogniową).....	26
7.2 Wytwarzanie powłok metodą PVD (magnetronowe rozpylania).....	27
7.3 Zalety i wady wytwarzania powłok metodami zanurzeniową i PVD	29
8 Struktura i właściwości powłok aluminiowych.....	31
8.1 Struktura i właściwości powłok zanurzeniowych	33
8.2 Struktura i właściwości powłok PVD (magnetronowego rozpylania)	35
9 Wpływ parametrów technologicznych na formowanie się zanurzeniowych powłok Al-Si.....	38
9.1 Rola przygotowania powierzchni pod podłoża	38
9.2 Rola czasu zanurzania.....	40
9.3 Rola stężenia krzemu w kąpeli.....	40
CZEŚĆ BADAWCZA	44
10 Cel i zakres pracy	45
11 Materiał i metody badań	47
11.1 Podłoża pod powłoki	47
11.1.1 Przygotowanie powierzchni podłoża pod powłoki zanurzeniowe	47
11.1.2 Przygotowanie powierzchni podłoża pod powłoki PVD	49
11.2 Realizacja procesu wytworzenia powłok zanurzeniowych (ogniowych)..	51
11.3 Realizacja procesu PVD	53
11.4 Badania stanu powierzchni powłok.....	56

11.5	Badania budowy i struktury powłok.....	58
11.5.1	Badania grubości i składu chemicznego powłok.....	58
11.5.2	Badania budowy fazowej	58
11.5.3	Badania tekstury powłok i podłoży.....	60
11.6	Badania właściwości powłok	61
11.6.1	Badania naprężeń własnych w podłożach powłok	61
11.6.2	Pomiary twardości powłok.....	62
11.6.3	Badanie odporności na ścieranie	63
11.6.4	Badanie adhezji powłok	65
11.6.5	Badania odporności powłok na szoki termiczne	66
11.6.6	Test odporności na udary mechaniczne (piaskowanie).....	67
	WYNIKI BADAŃ.....	69
12	Cechy powierzchni powłok.....	70
12.1	Stan powierzchni i chropowatość powłok zanurzeniowych	70
12.2	Stan powierzchni i chropowatość powłok PVD.....	72
13	Budowa i grubość powłok.....	77
13.1	Grubość powłok zanurzeniowych	77
13.2	Grubość powłok PVD.....	80
14	Skład chemiczny powłok	82
14.1	Skład chemiczny powłok zanurzeniowych.....	82
14.2	Skład chemiczny powłok PVD	89
15	Mikrostruktura powłok.....	95
16	Rodzaje faz w powłokach	100
16.1	Fazy w powłokach zanurzeniowych.....	102
16.2	Fazy w powłokach PVD	108
17	Tekstura powłok i podłoży	111
17.1	Tekstura podłoży	112
17.2	Tekstura w powłokach zanurzeniowych i PVD	113
18	Rozmiary krystalitów w powłokach.....	116
19	Właściwości powłok	121
19.1	Naprężenia własne w podłożach powłok.....	121
19.2	Twardość powłok	127
19.2.1	Twardość powłok zanurzeniowych.....	127
19.2.2	Twardość w powłok PVD	129

19.3	Odporność powłok na ścieranie	131
19.3.1	Odporność powłok na ścieranie w badaniach kulotesterem.....	131
19.3.2	Odporność powłok na ścieranie w badaniach tribotesterem	138
19.4	Badania adhezji powłok metodą rysy (scratch test)	145
19.5	Odporność powłok na szoki termiczne.....	150
19.6	Test odporności na udary mechaniczne (piaskowanie)	167
20	Analiza wyników badań i podsumowanie	175
20.1	Określenie recyklingu i rentowności stosowania powłok aluminiowych w porównaniu do powłok cynkowych.....	175
20.2	Dobór parametrów wytwarzania powłok metodą zanurzeniową i PVD .	178
20.3	Wpływ procesu wytwarzania powłok na morfologię powierzchni powłok zanurzeniowych i PVD	179
20.4	Wpływ procesu wytwarzania powłok na grubość i budowę powłok zanurzeniowych i PVD	180
20.5	Wpływ procesu wytwarzania powłok na skład chemiczny oraz mikrostruktury powłok zanurzeniowych i PVD.....	181
20.6	Wpływ procesu wytwarzania powłok na właściwości powłok zanurzeniowych i PVD	184
	Stwierdzenia i wnioski.....	193
	Propozycje dalszych kierunków badań	195
	Spis ilustracji	196
	Spis tabel.....	204
	LITERATURA	205
	Streszczenie.....	217
	Summary	218

WPROWADZENIE

Tematyka niniejszej rozprawy dotyczy powłok na elementy układów filtrowentylacyjnych i wydechowych.

Kluczową funkcją układu filtrowentylacyjnego i wydechowego jest eliminacja zanieczyszczeń powietrza i spalin powstałych na skutek procesów przemysłowych, technologicznych i motoryzacyjnych. Zanieczyszczeniami są różnego rodzaju cząstki stałe, pyły, kondensaty kwaśne, a nawet iskry. Obecnie układy filtrowentylacyjne, w zależności od warunków środowiskowych, wykonuje się zazwyczaj ze stali ocynkowanej lub czystego aluminium, a układy wydechowe ze stali ferrytycznej z dużą zawartością chromu oraz z naniesioną na niej powłoką na bazie Al. Powłoki te nakładane są na stal technologią zanurzeniową. W chwili obecnej największe zainteresowanie ze strony różnych branż przemysłu (m. in. motoryzacyjnego, energetycznego) i stosujących układy wydechowe i wentylacyjne, skierowane jest na powłoki bardzo twarde, przeciwzużyciowe oraz na powłoki o wysokiej odporności na korozję wysokotemperaturową, przy jednoczesnym obciążaniu urządzeń z masy.

Wybór przedmiotu badań w niniejszej rozprawie uwzględnia potrzeby społeczne. Mając na względzie brak złóż boksytu w Polsce i produkcję wyrobów aluminiowych lub aluminiowanych opartą wyłącznie na imporcie i recyklingu, istotnym jest zmniejszyć ilościowe zapotrzebowanie na aluminium, między innymi poprzez wytwarzanie powłok PVD. Dodatkowo, wykorzystanie korzystnych właściwości powłok PVD, dużej twardości m. in. pozwoliłoby na ich stosowanie jako bardziej ekologicznej i ekonomicznie uzasadnionej alternatywy dla powłok zanurzeniowych.

Koncepcja badawcza rozprawy wychodzi na przeciw zapotrzebowaniu ze strony przemysłu filtrowentylacyjnego i oparta jest na studiach literaturowych w zakresie powłok ochronnych. Polega ona na analizie porównawczej właściwości powłok ze stopów AlSi wykonanych dwoma technologiami: zanurzeniową – dotychczas stosowaną w produkcji powłok aluminiowych na stali oraz PVD – jako bardziej nowoczesną i intensywnie rozwijaną.

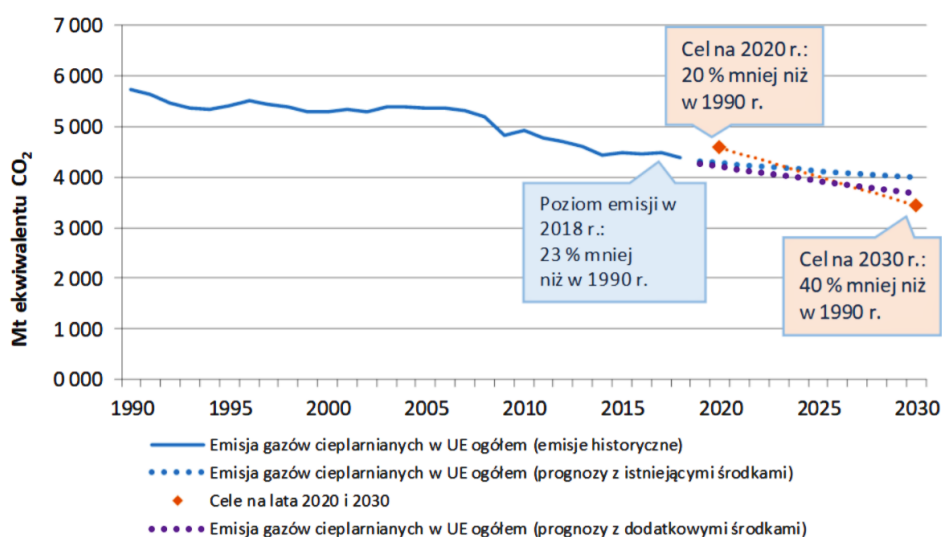
Pomiary i testy powłok zostały przeprowadzone metodami laboratoryjnymi stosowanymi w inżynierii materiałowej. Badano mikrostrukturę powłok oraz ich właściwości z uwzględnianiem parametrów technologicznych ich wytwarzania. Metody badania powłok dokonano pod względem potrzeb branży samochodowej i filtrowentylacyjnej.

CZEŚĆ LITERATUROWA

1 Aktualna problematyka emisji gazowych do atmosfery

1.1 Cele i plany inicjatyw europejskich dotyczące redukcji emisji

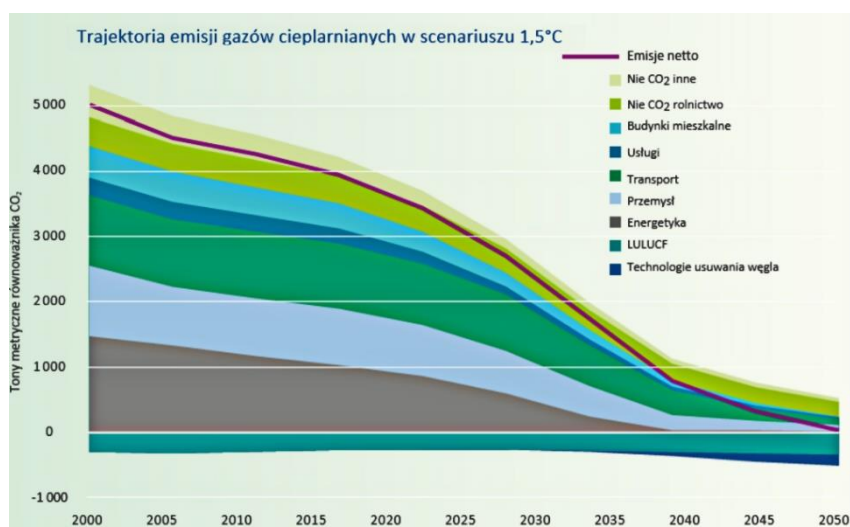
Raport [1] Międzyrządowego Zespołu ds. Zmian Klimatu (IPCC) określił, że aby zatrzymać katastrofę klimatyczną związaną z efektem globalnego ocieplenia należy powstrzymać wzrost globalnej temperatury ponad 1,5 °C (Rys. 2). Celem podjęcia działań zmierzających do spowolnienia efektu ocieplenia w 2015r w ramach Paryskiego Porozumienia Klimatycznego ustalono ograniczenia krajowych emisji gazów cieplarnianych w Unii Europejskiej aż do 20% w stosunku do pomiarów z 1990r (Rys. 1) [2-3].



Rys. 1. Emisja gazów cieplarnianych w UE: ogółem, w tym emisje z lotnictwa międzynarodowego (emisje historyczne w latach 1990–2018, emisje prognozowane z istniejącymi i dodatkowymi środkami na lata 2019–2030) oraz cele w zakresie ograniczenia emisji [3]

Następnie, w 2019r w ramach inicjatywy „Europejski Zielony Ład” zatwierdzono plan neutralności klimatycznej, polegający na redukcji emisji gazów cieplarnianych aż do 50-55%, w stosunku do roku 1990. Realizację tego celu przewiduje się osiągnąć do roku 2050 poprzez dokonanie radykalnych transformacji szczególnie w dziale transportu, przemysłu i energetyki (Rys. 8) [2-3].

Stosowanie do inicjatyw UE (rozporządzenie 2018/842), kraje europejskie muszą przestrzegać rocznych limitów emisji gazów zgodnie z opracowanym planami [4].



Rys. 2. Trajektoria emisji gazów cieplarnianych dla UE w scenariuszu 1,5°C [3,5]

Aktualny plan dotyczący redukcji emisji na rok 2021 obejmie [6-11]:

- w transporcie drogowym - średnia emisja w nowych samochodach osobowych i dostawczych nie będzie mogła przekroczyć 95gCO₂/km;
- w budownictwie - wsparcie modernizacji budynków, emisje nie mogą przekroczyć 100 mln ton CO₂);
- w przemyśle - ograniczenia emisji fluorowanych gazów przemysłowych (HFC, PFC, SF₆);
- ogólnie - stosowanie energii odnawialnej w ogrzewaniu i chłodzeniu (odchodzenie od transportu opartego na paliwach kopalnych).

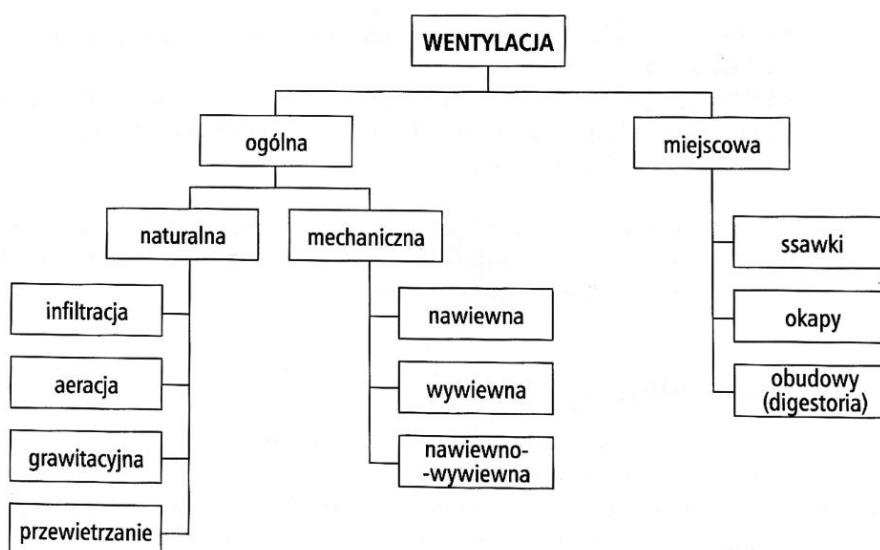
1.2 Problematyka redukcji emisji w przemyśle motoryzacyjnym i filtrowentylacyjnym

Osiągnięcie założonych celów ograniczenia emisji gazów cieplarnianych i zanieczyszczeń w obszarze przemysłu filtrowentylacyjnego i motoryzacyjnego nie ogranicza się tylko do poprawy efektywności oczyszczania emisji, ale również obejmuje inne działania. I tak, w przemyśle motoryzacyjnym jest to zmniejszenie masy pojazdów. W branży filtrowentylacyjnej, podobnie jak i motoryzacyjnej, jest to stosowanie materiałów o mniejszej masie właściwej, o większej trwałości, mniejszym zużyciu energii podczas produkcji oraz łatwym i tanim recyklingu. Zmniejszenia masy pojazdów oraz zwiększenia trwałości części czy urządzeń można na dzień dzisiejszy osiągnąć poprzez stosowanie powłok ochronnych, najlepiej z materiałów łatwo poddających się recyklingowi.

2 Układy filtrowentylacyjne - konstrukcja i zasada działania

System wentylacyjny jest podstawowym wyposażeniem zamkniętej infrastruktury przemysłowej - bez wentylacji w hali produkcyjnej praca ludzi byłaby niemożliwa [12]. Wentylacja powinna być zawsze stosowana tam, gdzie proces produkcji powoduje emisję wszelkiego rodzaju zanieczyszczeń powietrza, która jest szkodliwa i niebezpieczna dla życia i zdrowia człowieka [12]. Ciepło, zanieczyszczenia gazowe i pyłowe wytwarzane podczas przemysłowych procesów produkcyjnych mogą powodować szkody w środowisku pracy i zdrowiu pracowników. Do końca 2016 roku w Polsce odnotowano 2119 przypadków chorób zawodowych, tj. 14,3 przypadków na 100 tys. pracujących [13].

W zależności od potrzeb stosuje się różne rodzaje wentylacji, które przedstawiono schematem na rysunku 3.



Rys. 3. Podział rodzajów wentylacji [12]

Wentylacja ogólna

W pomieszczeniu, gdzie powstają dwa strumienie zanieczyszczeń najprostsza wentylacja naturalna nie jest wystarczająca i należy stosować wentylację mechaniczną. Zastosowanie wentylatora jako urządzenia do pobudzania ruchu powietrza, pozwala wytworzyć odpowiednio dużą różnicę ciśnienia w sieci przewodów i umożliwia uniezależnienie działania wentylacji od warunków meteorologicznych. Dzięki owemu działaniu powietrze może być poddane uzdatnieniu (odpyleniu, ogrzaniu, chłodzeniu,

nawilżaniu, osuszeniu) aż do uzyskania pożądanych, podobnych w całej hali technologicznej parametrów mikroklimatu [12,14].

Wentylacja miejscowa

Zadaniem odciągu miejscowego jest usuwanie powietrza zanieczyszczonego w miejscu powstawania emisyjnego strumienia zanieczyszczeń i niedopuszczaniu w ten sposób do rozprzestrzeniania się go po całym pomieszczeniu [12,14]. W następnej kolejności powietrze to przemieszcza się do urządzeń oczyszczających (filtrowentylacyjnych).

W skład urządzeń do miejscowego wychwytywania i odciągu zanieczyszczeń wchodzi [14]:

- obudowy całkowite (hermetyzacja procesu) i częściowe,
- urządzenia do pochłaniania zanieczyszczeń (okapy),
- urządzenia do wzbudzania przepływu powietrza (wentylator),
- sieci przewodów ssawnych i tłocznych (łuki, kanały, odgałęzienie, węzły),
- urządzenia oczyszczające powietrze przed wyrzuceniem go do atmosfery (filtry),
- wylotu odprowadzającego powietrze do atmosfery [15,16].

Okapy - nad wannami i piecami przemysłowymi (Rys. 4). Przechwytyją powietrze zawierające dym, pył, opary i zapachy, wówczas, gdy temperatura zanieczyszczonego powietrza jest wyższa od temperatury powietrza w pomieszczeniu [14,17-22].

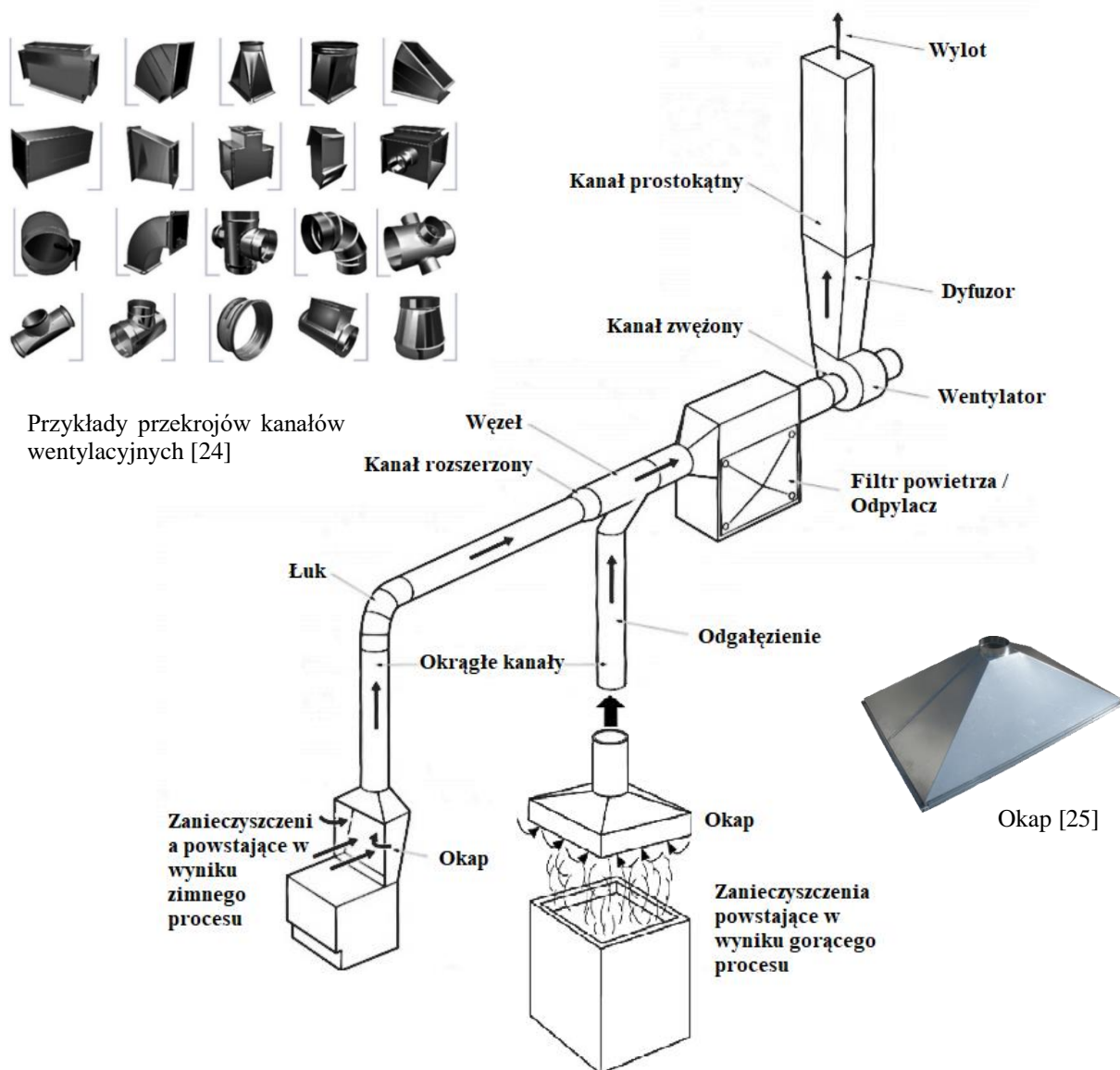
Kanały wentylacyjne - system wyciągu z hali. Ze względu na przemieszczenia się w nich cząstek zanieczyszczeń powinny wykazywać zwiększoną trwałość. Posiadają przekroje [23]:

- Prostokątne – stosowane w obiektach o charakterze przemysłowym, produkcyjnym. Wyróżniają się bardzo dużą przepustowością powietrza,
- Okrągłe – stosowane w budownictwie, gdzie należy zastosować dużą ilość izolacji,
- Owalne – jako kompromis pomiędzy prostokątnymi i okrągłymi kanałami. Mają większą przepustowość niż okrągłe kanały wentylacyjne (Rys. 4).

Filtry zabezpieczają kanały przed zatkaniem cząstkami kurzu i pyłu. Ze względu na wielkość wychwytywanych cząstek pyłu filtry powietrza dzielą się na 3 klasy: od 10 μm , od 1 μm oraz od 0,1 μm .

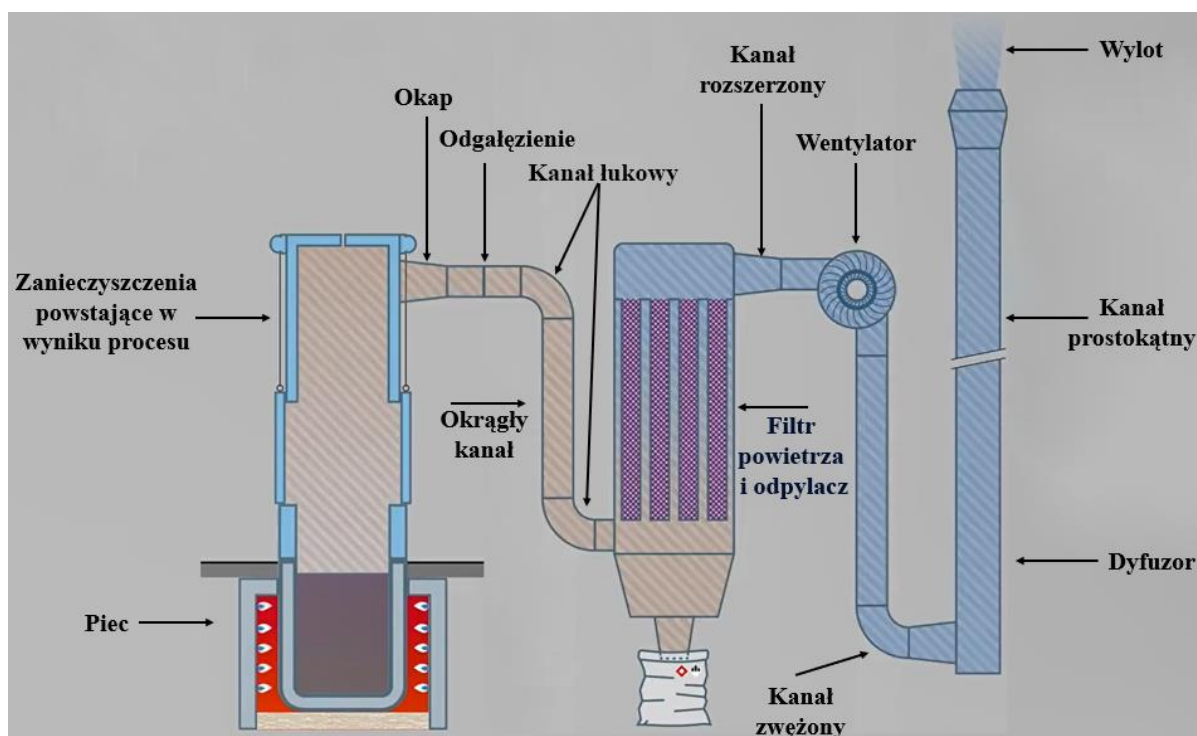
Wentylatory zapewniają przemieszczanie się powietrza przez system i jego wywiew na zewnątrz. Parametry, według których dobierany jest wentylator do każdego układu to: wydajność, ciśnienie całkowite, wymiary i poziom hałasu.

Komin wylotowy (dyfuzor), przez który odprowadza się oczyszczone powietrze, stanowi ostatni element w systemach wentylacyjnych.



Rys. 4. Schemat urządzenia odciągu miejscowego w przemyśle (opracowanie własne na podstawie kompilacji zdjęć)

Urządzenia filtrowentylacyjne stosowane są prawie w każdym procesie produkcyjnym w różnych branżach przemysłowych. Dotyczy to również procesów zanurzeniowego wytwarzanie powłok, zwanych również ogniowymi. Na rysunku 5 przedstawiono schemat takiego systemu urządzeń w linii cynkowania [26].



Rys. 5. Schemat odciągu powietrza wywiewanego z linii cynkowania [26]

Źródła powstawania zanieczyszczeń powietrza i sposobu ich usuwania podczas cynkowania przedstawiają się następująco:

- **Linia galwaniczna w biegu:** Powstają małe ilości pyłu i dymu nad kąpielą cynkową. W sposób ciągły wykonuje się oczyszczanie emisji przez filtry [26];
- **Proces zanurzenia wyrobu:** W czasie zanurzenia wyrobu (podłoża) do kąpeli cynkowej, powstaje dym i pył małych cząstek cynku [26]. Powietrze nieoczyszczone nad kąpielą cynkową zawiera do ok. 1g cząstek/m³. Przy pełnej wydajności systemu oczyszczania powietrza zostaje ono oczyszczone do ok. 1mg cząstek/m³. Powietrze wywiewane jest zasysane przez filtry o dużym strumieniu objętości, ok. 50000 m³/h [26];
- **Wyciąganie produktu z ciekłego cynku:** istnieje ryzyko osadzania się na wyrobach cynkowych tlenków z powierzchni kąpeli. Usuwanie tlenków z powierzchni kąpeli umożliwia boczny wywiew powietrza (otwieranie ścianek bocznych nad wanną) [26].

3 Układy wydechowe – konstrukcja i zasada działania

Każdy samochód i urządzenie wyposażone w silnik spalinowy posiada **układ wydechowy** w celu usuwania spalin z silnika, które mają wysoką temperaturę i są toksyczne. Zadaniem układu wydechowego jest chłodzenie spalin i usuwanie z cylindrów, tym samym zapewnienie bezpieczeństwa kierowcy oraz zmniejszenie poziomu zanieczyszczenia środowiska [27, 28]. Inną funkcją tego systemu jest redukcja hałasu silnika. Układ wydechowy składa się z szeregu elementów, z których każdy pełni określoną funkcję (Rys. 6) [29].



Rys. 6. Schemat budowy samochodowego układu wydechowego [30]

W klasycznej wersji układ wydechowy silników benzynowych działa następująco:

- **Zawory wydechowe** silnika otwierają się, a spaliny wraz z resztkami niespalonego paliwa są odprowadzane z cylindrów. Temperatura spalin wynosi ok. 800-1000 °C;
- Gazy z każdego cylindra pod ciśnieniem kilkunastu atmosfer trafiają do **kolektora wydechowego**, gdzie łączą się w jeden strumień;
- Spaliny z **kolektora wydechowego**, za pomocą **przedniej rury** przechodzą przez pierwszą **sondę lambda**, która rejestruje ilość tlenu w spalinach. Na podstawie tych danych elektroniczna jednostka sterująca dostosowuje dostarczanie paliwa i stosunek powietrza do paliwa w taki sposób, aby skład spalin był jak najbardziej optymalny;

- Gazy przechodzą do **katalizatora**, gdzie w wyniku w reakcji chemicznej z utleniającym (platyną, palladem) i redukującym (rodem) metalem tlenki węgla, azotu i węglowodory (CO, HC, NO₂) przechodzą w dwutlenek węgla, wodę i azot (CO₂, H₂O i N₂). Na tym etapie temperatura robocza gazów jest >300 °C;
- Na wyjściu z **katalizatora** gazy przechodzą przez drugą **sondę lambda**, której zadaniem jest ocena sprawności **katalizatora**;
- Oczyszczone spaliny trafiają do **tłumika**, gdzie następują zmiany strumieni spalin (zwięźenie, rozszerzanie, przekierowanie), co obniża poziom hałasu;
- Spaliny z **tłumika końcowego** są odprowadzane do atmosfery, a temperatura spalin na wylocie wynosi ok. 200-350 °C [28-37].

Układ wydechowy jest częścią konstrukcji samochodu, która nie jest objęta gwarancją producenta. Wynika to z faktu, że zależy od środowiskowych warunków jego eksploatacji, a tym samym składu zalegającego w nim korozyjnego kondensatu i uszkodzeń mechanicznych ze względu na montowanie układu pod pojazdem [35-37].

Całkowita długość takiego układu wydechowego pojazdu wynosi ok. 3 m, a kształt tego układu zależy od typu silnika i modelu samochodu Układy 3 samochodach osobowych średniej klasy pracują bezawaryjnie przez ok. 4 lata [37].

4 Materiały stosowane w systemach filtrowentylacyjnych oraz wydechowych

Dla trwałości eksploatacyjnej systemów filtrowentylacyjnych istotne są warunki pracy odciągu miejscowego i układu wydechowego, a więc: okapów, łuków, kanałów, odgałęzień, węzłów, tłumików i rur. Elementy te pracują w wysokich temperaturach w środowiskach korozyjnych, toksycznych i zapyłonych, a wraz z rozwojem przemysłu motoryzacyjnego i filtrowentylacyjnego, wymagania względem warunków ich pracy ciągle zwiększają się.

W układach wydechowych stosowano i nadal stosuje się stale odporne na korozję i wysoką temperaturę, wynika to z faktu, że układy te pracują w warunkach bardzo agresywnych. W przypadku odciągu miejscowego, najczęściej stosowana jest stal nierdzewiejąca, stal ocynkowana lub aluminium.

Obecnie na rynku motoryzacji używa się tłumików samochodowych wykonanych ze stali ferrytycznej z małą zawartością chromu, z dodatkowo naniesioną na stal powłoką aluminiową. Elementy filtrowentylacji, tj. okapy, łuki, kanały, odgałęzienie, węzły, obecnie wykonuje się ze stali ocynkowanej lub czystego aluminium. W branży filtrowentylacyjnej i motoryzacji zrezygnowano bowiem z odpornej na korozję stali austenitycznej i ferrytycznej wysokochromowej, na rzecz wykorzystania stali ferrytycznej z mniejszą zawartością chromu, odpornej na korozję, pokrytej z obu stron powłoką ochroną. Preferencje te uwarunkowane są zmianami ekonomicznymi oraz ekologicznymi [38].

W przemyśle motoryzacyjnym powłoki ochronne, szczególnie galwaniczne, są już szeroko stosowane. Obecnie intensyfikowane są prace nad poszukiwaniem warstw ochronnych dla przemysłu filtrowentylacyjnego.

Przemysł motoryzacyjny

Najbardziej odpowiedzialne części samochodowe wytwarza się z materiałów metalicznych pokrytych powłokami w celu ochrony przed korozją [39,40]. Aktualne badanie rynku zrealizowane w znanych firmach branżowych, samochodowych (m.in. Asmet, Ulter-sport, Tenneco), pod kątem materiałów stosowanych w produkcji wykazało, że układy wydechowe (tłumiki samochodowe) w firmach, zabezpieczone są za pomocą powłoki na bazie Al - ze stopów Al-Si. Analiza pokazała, że najczęściej do wytwarzania powłok stosowana była technologia zanurzeniowa (na gorąco) i galwaniczna. Natomiast podłoże z reguły stanowi stal odporna na korozję 1.4512 (Al-Si 409, X2CrTi12) [41-44].

Powłoki Al-Si wykonane metodą zanurzeniową spełnią swoją funkcję ochronną, ale ulegają uszkodzeniom podczas tłoczenia wyrobów z blach nią pokrytych i spawania. Poszukuje się zatem sposobów poprawy trwałości powłok, obniżenia kosztów jej produkcji oraz masy. Jednym z rozwiązań może być nanoszenie powłok ochronnych Al-Si technologią PVD (magnetonowe rozpylanie) [45], które na dzień dzisiejszy w przemyśle motoryzacyjnym nie są jeszcze stosowane.

Przemysł filtrowentylacyjny

Przemysł filtrowentylacyjny w Polsce w zakresie stosowanych materiałów jest w fazie stagnacji. Części do przemysłu filtrowentylacyjnego wykonane są z aluminium i stali odpornej na korozję, a te mniej odpowiedzialne ze stali niestopowej pokrytej powłoką cynkową oraz PCV (części spełniają kryteria i specyfikację techniczną zgodnie z normą ISO 14001 i BHP (DzU 2002 nr 19, poz. 192)) [46,47].

W firmach obecnych w kraju (m.in. Alnor Systemy Wentylacji Sp. z o.o., Berliner Luft Technik Sp. z o.o., Ciecholewski-Wentylacje sp. z o.o. itp.) zrealizowano badania rynkowe, które obejmowały m.in. materiały stosowań w produkcji układów filtrowentylacyjnych. Analiza pokazała, że najczęściej stosowana jest stal niestopowa DX51DZ275 pokryta powłoką cynkową wykonaną technologią ocynkowania ogniowego [48-50]. Natomiast, w niektórych państwach w Europie w systemach filtrowentylacyjnych stosuje się również powłoki na bazie stopu Al-Si (wykonane metodą zanurzeniową). Pomimo rozwoju przemysłu filtrowentylacyjnego w skali europejskiej, w krajowym przemyśle filtrowentylacyjnym nie są stosowane powłoki Al-Si, ani wykonane technologią zanurzeniową ani technologią PVD [51-53].

Do najważniejszych czynników doboru powłoki w przemyśle motoryzacyjnym i filtrowentylacyjnym należy odporność na:

- uszkodzenia mechaniczne (udary cząstek stałych w ciągach kanałów),
- czynniki chemiczne (stały kontakt z oparami i spalinami/dymem),
- korozję (kontakt z wilgotną atmosferą i kondensatem),
- wysoką temperaturę (gorące opary i spaliny w początkowych częściach systemu),

oraz

- mały ciężar własny - wg pracy *Drabiik D.* [45], zmniejszenia masy samochodu o 90 kg, zmniejsza jego zużycie paliwa o ok. 0,3 l na 100 km, tym samym powoduje zmniejszenie ilości emitowanych spalin. Z kolei większość instalacji filtrowentylacyjnych montowana jest na wysokości [45].

5 Recykling i emisje w produkcji powłok

Najbardziej rozpowszechnionymi materiałami na metaliczne powłoki ochronne są cynk i aluminium. Według danych ZGH Bolesław, jako jedyne producenta cynku w Polsce, aktualnie recykling cynku kształtuje się na poziomie ok. 35% [54]. W przypadku cynku, na wyprodukowanie surowca wtórnego potrzebne jest aż ponad 40% energii wymaganej do produkcji cynku pierwotnego [55-56].

Ostatnim producentem aluminium w Polsce była Huta Aluminium Konin. Przestała ona produkować pierwotne aluminium ze wsadu importowanego w 2009 roku. Obecnie przedsiębiorstwo zajmuje się jedynie recyklingiem aluminium. Według danych Fundacji RECAL, poziom światowego recyklingu aluminium na rok 2018 wynosił ok. 80,5%, jednakże oszacowano, że pomocą modernizacji systemów waloryzacji popiołów można zwiększyć poziom recyklingu aluminium aż do ok. 90% [57-58]. Najważniejszą zaletą recyklingu aluminium jest to, że do wyprodukowania pełnowartościowego surowca wtórnego potrzebne jest jedynie 5% wymaganej energii. Ten stosunek procentowy porównywany jest do produkcji aluminium pierwotnego i oznacza zmniejszenie emisji spalin do atmosfery.

Obecnie, w nowoczesnych piecach stosowanych w ogniowym cynkowaniu i aluminiowaniu kąpiel metaliczna ogrzewana jest wyłącznie za pomocą systemów indukcyjnych. Zgodnie z dokumentem referencyjnym BREF [59], proces nanoszenia powłok cynkowych generuje podobny poziom emisji oparów do atmosfery jak podczas nakładania powłok aluminiowych (Tabela 1).

Tabela 1. Gaz odpadowy z ogrzewania kąpeli cynkowej i aluminiowej

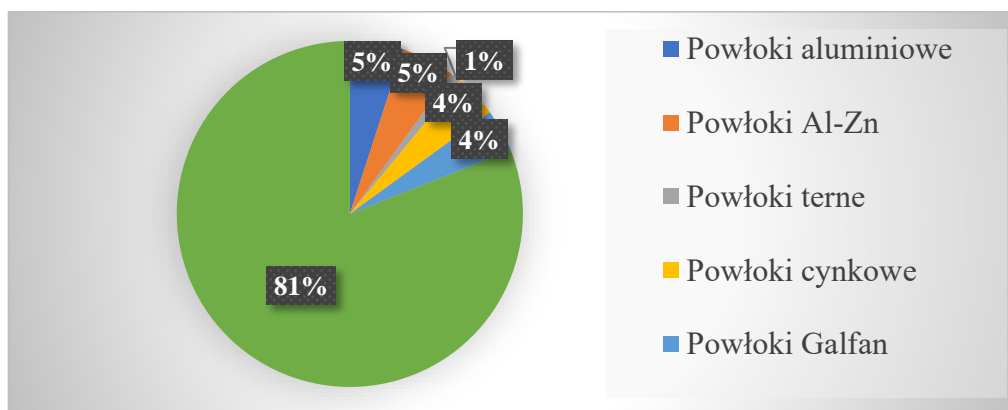
Metal powłokowy/Poziom strat	
Cynk (gęstość 7,14 [g/cm ³])	25 – 48 [kg/t]
Aluminium (gęstość 2,7 [g/cm ³])*	9,5 – 18 [kg/t]
Gaz z kąpeli cynkowej i aluminiowej	
Gaz	Emisja jednostkowa
CO ¹	5 – 10 [g/t]
NO _x ²	20 – 40 [g/t]
SO ₂ ²	0,2 – 0,5 [g/t]
Węglowodory ¹	0,1 – 0,2 [g/t]
Sadza, pył, kurz	0,1 – 0,2 [g/t]
Cząsteczki cynku lub aluminium	0 – 4,5 [kg/t]

1 - Nie ma zastosowania w przypadku ogrzewania elektrycznego;

2 - Przy stosowaniu oleju opałowego z zawartością siarki 0,3%: 110 g NO_x/t i 36 g SO₂/t [ERM95];

* - Poziom zużycia Al obliczony na podstawie gęstości materiału 2,7g/cm³.

W skali europejskiej większość stosowanych powłok stanowią powłoki cynkowe. Powłoki aluminiowe stosowane są w zdecydowanie mniejszym zakresie (Rys. 7). Mając jednak na względzie wysoki poziom recyklingu Al nie można wykluczyć, że w Polsce wytwarzanie aluminiowych powłok metodą ogniową w produkcji jednostkowej będzie stosowane.



Rys. 7. Udział w produkcji różnych powłok nanoszonych ogniowo w UE [59,60]

Niezależnie od korzyści wynikających z recyklingu materiałów na powłoki należy podkreślić, że metoda ogniowa wymaga dużego wsadu materiałowego (wypełnienia wanny metalem), a co za tym idzie ryzykiem dużych strat materiałowych i jego zanieczyszczeniem w dłuższym cyklu produkcyjnym [61].

Dla tzw. galanterii metalowej, drobnych części samochodowych, elementów mocujących, śrub itp. do tej pory z powodzeniem stosowana jest metoda galwanizacji (elektrolityczna). Jej powodzenie wynika głównie z możliwości wytwarzania cienkich warstw na skomplikowanych w kształcie detalach oraz ich „wykończenia” poprzez chromianowanie. Ten ostatni zabieg, a także stosowanie kontrowersyjnego cyjanku, jak to ma miejsce w kąpielach do galwanizacji metali oraz bardzo duża i toksyczna emisja szkodliwych oparów podczas elektrolizy jest obecnie obwarowana rygorami, co powoduje duże zainteresowanie bardziej ekologicznymi technologiami. Ponadto, wytwarzanie powłok np. aluminiowych tą metodą jest trudne do zrealizowania, podobnie jak powłok wieloskładnikowych.

PVD to technologia, która w przeciwieństwie do galwanicznych i ogniowych metod obróbki powierzchni jest nie tylko funkcjonalna i ekonomiczna, ale również przyjazna dla środowiska. Jest czysta i sucha, nie zawiera materiałów niebezpiecznych i nie generuje odpadów chemicznych emisji, ani zanieczyszczenia wody. Metoda PVD jest zgodna ze

wszystkimi standardami i przepisami dotyczącymi ochrony środowiska i nie wymaga pozwoleń środowiskowych [62-63].

Stosowanie PVD w przemyśle bywa coraz bardziej popularne, zastępując mniej przyjazne dla środowiska metody galwaniczne. W metodzie PVD, grubość powłok może zmieniać się od kilku warstw atomowych do około 10 μm . Powłoki te mogą mieć wieloskładnikowy skład chemiczny oraz można je optymalizować pod kątem różnych właściwości. Należą do nich: właściwości elektryczne, mechaniczne, optyczne i dekoracyjne. Dodatkowo podłoże nie musi być metaliczne ani przewodzić prądu elektrycznego, dzięki czemu można pokrywać niemetaliczne izolatory, przedmioty plastikowe i ceramiczne [62-66].

Zgodnie z raportem Unii Europejskiej „NANO4COLOR”, powłoki PVD stosowane są w 2-10% ogółu, w zależności od branży przemysłu, w którym znajdują zastosowanie. Najpopularniejszymi docelowymi zastosowaniami są: półprzewodniki, nośniki CD/DVD, narzędzia, komponenty mechaniczne, komponenty samochodowe, ogniwa słoneczne, elementy optyczne, produkty biomedyczne, pokrycia dekoracyjne i do produkcji urządzeń kuchennych, broni palnej, ostrzy do golenia oraz odgrywają również istotną rolę w produkcji urządzeń magnetycznych, półprzewodnikowych i optoelektronicznych. Dodatkowo technologia PVD jest również szeroko stosowana w przemyśle optycznym i szklarskim np.: szkła architektonicznych [64,67-69].

Technologia PVD jest już dobrze poznana. Pewne ograniczenia jej stosowania stanowią koszty inwestycyjne uruchomienia technologii oraz wytworzenia powłok na dużych detalach o złożonych kształtach.

6 Powłoki ochronne – definicja, technologia i własności

Powłoki stanowią warstwę materiału (metal, stop, materiału ceramicznego, materiału polimerowego itp.), naniesionego trwale na powierzchnię podłoża, w celu uzyskania wymaganych własności fizycznych, antykorozyjnych lub dekoracyjnych [70-73] (Rys. 13).

Ogólnie powłoki można podzielić na dwie grupy w zależności od wzajemnego oddziaływania na powierzchnie - w zależności od metody wytworzenia powłoki a tym samym sposobu wygenerowania ich adhezji z podłożem [72-73]. Do jednej grupy należą powłoki ze zmianą składu chemicznego powierzchni (obróbka chemiczno-termiczna). Do drugiej grupy przynależą powłoki, które zostały naniesione na powierzchnie materiału (natrysk, osadzanie, napawanie, naniesienie emalii i farb itp.).

Inne podziały powłok [73-74]:

- według kategorii materiałów powłokowych

- **proste** (I i II generacja), z jednego metalu np.: Al, Cu, lub fazy, np. TiN, TiC),
- **złożone** (III generacja), z więcej niż jednego materiału, np. AlSi). Powłoki złożone można podzielić na: wieloskładnikowe, wielowarstwowe, wielofazowe, gradientowe, kompozytowe,

- według sposobu nałożenia powłok [73-74]

- **jednowarstwowe i wielowarstwowe**,

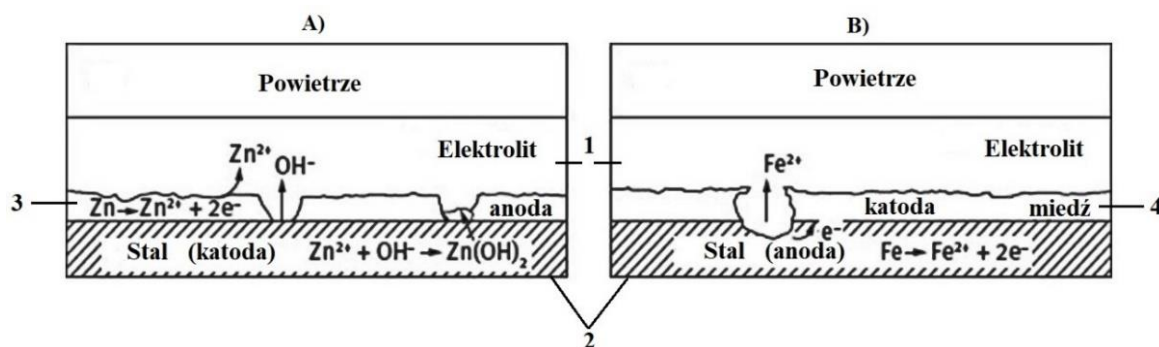
- według mechanizmu ochrony

- **powłoki katodowe** (Rys. 8A), z metali, które mają potencjał elektrodowy w określonym środowisku wyższy niż potencjał chronionego podłoża (w przypadku stali jest to Cu, Sn, Ni, Ag, Au, itp.).¹ Powłoki katodowe chronią metal, izolując go od środowiska, a głównym kryterium ich skuteczności ochrony jest ich ciągłość. W przypadku naruszenia powłoki katodowej (pojawienie się pęknięć, zadrapań i innych uszkodzeń), jej działanie ochronne nie tylko zanika, ale korozja metalu podstawowego jest dodatkowo wzmocniona przez utworzenie pary galwanicznej z powłoką katodową [74-75,77-81].
- **powłoki anodowe** (Rys. 8B), z metali, których potencjał elektrochemiczny jest niższy w określonym środowisku niż potencjał chronionego podłoża². Powłoki anodowe

¹ Według normy EN ISO 8044:1999, ochrona katodowa to ochrona elektrochemiczna uzyskana poprzez obniżenie potencjału korozyjnego do poziomu przy którym szybkość korozji metalu ulega znacznemu zmniejszeniu [76].

² Według normy EN ISO 8044:1999 ochrona anodowa to ochrona elektrochemiczna, uzyskana przez zwiększenie potencjału korozyjnego do wartości odpowiadającej stanowi pasywnemu [80].

chronią metal elektrochemicznie, stając się anodą i rozpuszczając się w przypadku uszkodzenia powłoki (chroniony metal staje się katodą). Powłoki anodowe w przypadku uszkodzeń mechanicznych nie tracą swojego działania ochronnego. Przykładem powłoki anodowej dla stali ferrytycznej jest Al [74-75,77-81].



Rys. 8. Mechanizm ochrony podłoża przez powłokę: A) anodową (z cynku), B) katodową (z miedzi); 1 - środowisko korozyjne, 2 - podłoże (stal), 3,4 - powłoki [78]

Właściwości powłok klasyfikuje się jako:

- **geometryczne**

- grubość powłoki – $\leq 1 \mu\text{m}$ – powłoki ultra-cienkie; $1 \div 10 \mu\text{m}$ - bardzo cienkie; $10 \div 300 \mu\text{m}$ - mikro-cienkie; $300 \div 1000 \mu\text{m}$ - cienkie; $1 \div 3 \text{ mm}$ - średnie; $3 \div 8 \text{ mm}$ - grube i $\geq 8 \text{ mm}$ - bardzo grube [73],
- struktura geometryczna – powłoki gładkie i chropowate.

- **geometryczno-fizykochemiczne**

- energia powierzchniowa, emisyjność, kinetyka zachodzenia reakcji chemicznej i przewodność cieplna.

- **fizyczne i użytkowe:**

- właściwości magnetyczne i elektryczne,
- przyczepność (adhezja),
- twardość,
- plastyczność,
- rodzaj występujących naprężeń.

Większość właściwości powłok jest ściśle związana ze sposobem ich wytworzenia i zastosowanymi parametrami, procesu ich wytwarzania, a tym samym ich budowie strukturalnej. Powłoki mogą posiadać strukturę krystaliczną i bezpostaciową (szkło metalowe).

7 Technologie wytwarzania powłok aluminiowych na stali

Corocznie na całym świecie około 30% produkowanych stopów żelaza przeznaczane jest na wymianę elementów zniszczonych przez korozję. W zakresie ochrony przed nią powłokami najpowszechniejsze jest cynkowanie. Mając na względzie stopniowe wyczerpywanie się światowych zasobów cynku, konieczność obniżenia masy samochodu (zmniejszanie emisji spalin) oraz ogólny wzrost zapotrzebowania na wyroby hutnicze z większą odpornością na korozję i odpornością na ścieranie konieczne jest wprowadzanie nowych rozwiązań w zakresie ochrony stali przed korozją atmosferyczną [53,82-86].

Według danych UE obecnie w ogólnej produkcji powłok metodą zanurzeniową powłoki cynkowe stanowią ok. 81%, a zaledwie 5% powłoki aluminiowe. Względy ekologiczne i ekonomiczne (stopień recyklingu Al do ok. 90%) zdecydowały, że zwiększy się stosowanie powłok aluminiowych [59]. Powłoki aluminiowe posiadają lepszą odporność na korozję niż powłoki cynkowe 3-8-krotnie (w atmosferach przemysłowych, morskich i związków siarki, roztworów niektórych kwasów, solanki, ropy naftowej i jej rafinacji, a także gazów spalinowych) oraz zapewniają żaroodporność [87]. Każdego roku rośnie ogólne zapotrzebowanie na powłoki aluminiowe z uwagi na te właściwości.

Jeśli chodzi o stosowanie powłok aluminiowych w przemyśle filtrowentylacyjnym i motoryzacyjnym w Europie są to głównie powłoki wykonane technologią zanurzeniową (ogniowo). W przemyśle europejskim aluminiowanie zanurzeniowe stosuje tylko kilka dużych firm, głównie w ciągłych liniach produkcyjnych.

Powłoki aluminiowe wykonane technologią PVD (magnetrone rozpylanie) ze względu na koszty technologiczne są obecnie zdecydowanie rzadziej stosowane i tylko w niektórych branżach przemysłu ich stosowanie szacuje się od 2% do 10%. Powłoki PVD stosuje się do tej pory w przemyśle motoryzacyjnym, ale wyłącznie w celach dekoracyjnych - estetycznych tzw. galanterii metalowej. W tym celu stosuje się od dawna metodę PVD naporowania próżniowego (ewaporacja), np. w produkcji lusterek, bombek choinkowych. W Polsce bardzo grube powłoki aluminiowe są produkowane w wersji jednostkowej wybuchowo oraz poprzez platerowanie walcowaniem, ale tylko na blachach z Al [88-90].

W tabeli 2 przedstawiono te spośród metod wytwarzania warstw wierzchnich w tym powłok, które są stosowane w produkcji przemysłowej lub mają taki potencjał. Dla każdej metody podano warunki temperaturowe jakie musi spełniać podłoże oraz sposób jego przygotowanie. Ponadto podano podstawowe właściwości powłok wytworzonych tymi metodami oraz przewidywalny potencjał aplikacyjny.

Duże możliwości stosowania opatruje się w metodzie PVD magnetronowego rozpylania, która jest technologicznie stosunkowo młoda i nie należy do tanich, ale jest ekologiczną i mało odpadową, oraz daje duże możliwości kompozycji powłok. W kolejnych rozdziałach zostaną szerzej opisane technologie zanurzeniowa oraz PVD magnetronowego rozpylania.

Tabela 2. Klasyfikacja warstw powierzchniowych i procesów ich wytwarzania [73]

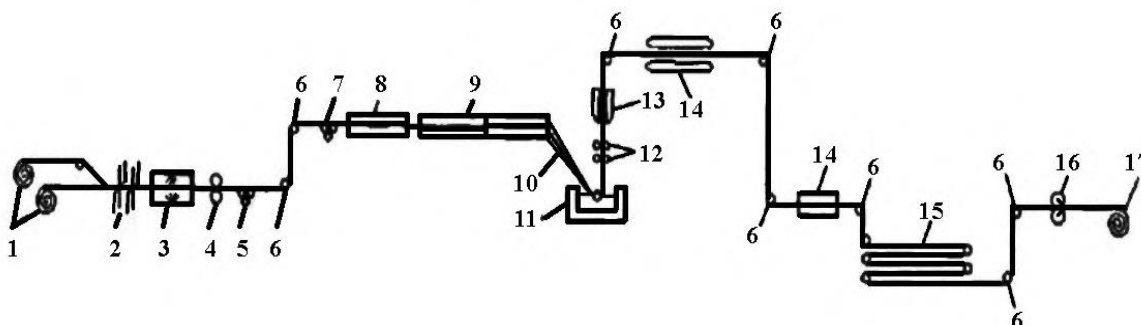
Proces	Podstawowe polepszone własności	Dodatkowe korzystne własności	Zachowanie wymiarów	Przygotowanie powierzchni	Koszt	Możliwość zastosowania	Zniekształcenie	Limit grubości, [μm]	Temperatura podłoża, °C
Galwanizacja	odporność korozyjna i na ścieranie	smarność, przewodność cieplna i elektryczna	◐	szczotkowanie, odtłuszczenie	◐	◑	●	≈100	≈20
Powlekanie zanurzeniowe/Aluminiowanie	odporność korozyjna	Al daje odporność na korozję	●	platerowanie (Al)/ obróbka skrawaniem	◐	◑	◐	do 100/1000	690/1000 (Al) 450 (Zn) 850 (zol- żel)
Natryskiwanie na gorąco	odporność na zużycie	izolacja cieplna, odporność erozyjna	○	przedmuchiwanie	⊗	◑	●	500	200
Metalizacja natryskowa na zimno	odporność na zużycie	odporność korozyjna	○	przedmuchiwanie	⊗	◑	◐	●	-
CVD	odporność na zużycie i na korozję	-	○	specjalne	○	○	⊗	2000	>1200
PACVD	odporność na zużycie i na korozję	-	●	specjalne	○	○	●	10	>500
PVD, PAPVD	odporność na zużycie i na korozję	odporność erozyjna, własności magnetyczne i elektryczne	●	specjalne	○	◐	●	10±25	>500
Platerowanie wybuchowe	odporność korozyjna	-	●	szczotkowanie	●	⊗	●	●	20
Powlekanie chemiczne konwersyjne	odporność korozyjna i na zużycie	smarność	●	obróbka skrawaniem	●	○	●	700	80
Platerowanie przez walcowanie	odporność korozyjna i na utlenianie	-	●	specjalne	⊗	◑	●	○	>1000

* Oznaczenia: ○ - bardzo dobry, tak, wysoki; ◐ - średni, umiarkowany, niekiedy; ● - nie, niski, żaden, nie ma; ◑ - dobry; ◒ - ograniczony; ⊗ - różny.

7.1 Wytwarzanie powłok metodą zanurzeniową (ogniową)

Aluminiowanie blach stalowych poprzez zanurzanie ich w ciekłym aluminium rozpoczęto się w Stanach Zjednoczonych już na początku lat 50 ubiegłego wieku. Metodę ogniową można pokrywać półwyroby metaliczne (blachy, rury, taśmy, kształtowniki) albo wyroby finalne (zbiorniki, tłoczone lub spawane elementy konstrukcji), które mogą być poddane działaniu temperatury przekraczającej nieco temperaturę ciekłego aluminium, czyli powyżej 660,6°C. W ciągłej linii technologicznej aluminiuje się blachy i bednarki.

Większość przemysłowego aluminiowania blachy stalowej odbywa się w tzw. technologii Sendzimira (ciągłego aluminiowania na gorąco), przedstawionej schematem na (Rys. 9) [40,91].



Rys. 9. Schemat rozmieszczenia urządzeń w ciągłej linii technologicznej aluminiowania blach:

- 1 - rozwijarki; 2 - nożyce do cięcia; 3 - zgrzewarka; 4,16 - nożyce okrawające; 5,7 – podpory rolkowe; 6 - rolki prowadzące; 8 - piec z atmosferą utleniającą; 9 - piec z atmosferą redukującą; 10 – rynna pochylna; 11 - kąpiel aluminium; 12 – rolki; 13 – chłodzenie pierwotne powietrzem; 14 – chłodzenie wtórne powietrzem; 15 - chromianowanie blachy; 17 – nawijarka [91]

W znajdującym się w linii technologicznej piecu utleniającym (piec poziomy) z powierzchni blachy usuwane są zanieczyszczenia i smary (temperatura sięgająca 600°C). W piecu z atmosferą redukującą (w pierwszej strefie pieca) następuje redukcja warstewki tlenkowej (w ok. 735-840°C) i chłodzenia blachy do temperatury 620-630°C (w drugiej strefie pieca). W dalszej kolejności blacha wchodzi do kąpeli aluminium. Stop w kąpeli jest podgrzewany metodą indukcyjną. Do wanny dodawany jest topnik w celu zapewnienia błyszczącej powierzchni powłoki. Po wyjściu z kąpeli blachy usuwany jest nadmiar aluminium. Po tym następuje chłodzenie, chromianowanie i nawijanie. Urządzenie przetwarza blachy o szerokości 560-1270 i grubości 0,4-20 mm [40,91].

Badania nad aluminiowaniem zanurzeniowym w praktyce pokazały, że w celu uzyskania powłoki aluminiowej wysokiej jakości, należy dobrze przygotować powierzchnie blachy stalowej (podłoże). Dobra adhezja powłoki z podłożem tak jak i właściwości samej powłoki, silnie wpływa na jej trwałość w dalszych procesach technologicznych takich jak walcowanie i tłoczenie. Niezależnie od tego, celem poprawy warunków walcowania, na powłokach wytwarza się warstwę tlenku stosując wodny roztwór krzemianów sodu i potasu [40,91].

Wytwarzaniu powłok metodą ogniową towarzyszą zjawiska dyfuzyjne pomiędzy ciekłym aluminium a stalowym podłożem. W wyniku czego pomiędzy powłoką a blachą stalową powstaje warstwa pośrednia, kruchych faz międzymetalicznych typu Fe-Al. Jej grubość zależy od czasu aluminiowania, zatem dla blach, które będą w dalszym toku produkcyjnych poddawane tłoczeniu czas aluminiowania nie może być zbyt długi.

W celu uzyskania blach z powłoką aluminiową z dobrą plastycznością i zwiększoną odpornością na korozję, ścieranie i wysoką temperaturę do stopionego aluminium dodaje się ok. 7-11% Si. Takie powłoki można wygrzać w 400-450°C przez 1-2h, a następnie wykonać 1-2% ich kompresję [40,91].

7.2 Wytwarzanie powłok metodą PVD (magnetronowe rozpylania)

Termin „fizyczne osadzanie z fazy gazowej” (Physical vapor deposition - PVD) było spopularyzowane dzięki C.F. Powell, J.H. Oxley i J.M. Blocher, Jr., którzy w książce pt. Vapor Deposition, z 1966 r” jako pierwsi użyli tego terminu. W starszej literaturze używano terminu „osadzanie próżniowe” [92].

Obecnie istnieje duża różnorodność klasyfikacji metod PVD, które opiera się na modyfikacjach związanych z [73,93]:

- strefą otrzymywania i jonizowania par osadzonego materiału,
- sposobem otrzymywania par i ich osadzanie (metali lub stopów):
 - **odparowanie** (oporowo, indukcyjnie, elektronowo lub laserowo),
 - **sublimację** (wyładowanie łukowe ciągłe lub impulsowe),
 - **rozpylanie** (katodowe lub anodowe).
- modyfikacją procesu osadzania warstw:
 - **metody reaktywne** – z użyciem gazów reaktywnych (N₂, O₂, NH₃), dzięki czemu uzyskuje się powłoki z fazy o dużej twardości (np. TiN, VC, Al₂O₃),
 - **metody aktywowane** - z aktywowaniem procesu jonizacji gazów i par metali przez dodatkowe wyładowanie jarzeniowe, stałe/zmienne pole elektryczne lub magnetyczne, dodatkowe źródła emisji elektronów albo podgrzewanie podłoża),
 - **metody mieszane** zwane reaktywno-aktywowane.

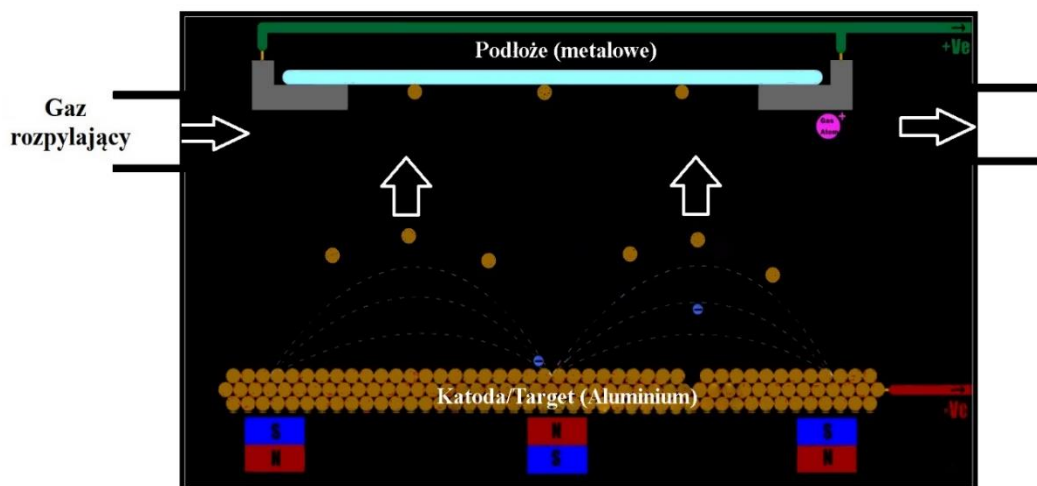
Do dwóch najbardziej powszechnych procesów powlekania metodą PVD należą **odparowywanie termiczne i napyłanie katodowe**, różniące się sposobem wytworzenia par. W odparowaniu jest to doprowadzenie materiału powłokowego do wrzenia, w napyłaniu rozpylanie go poprzez bombardowanie jonami Ar o dużej energii [92-93,67-69].

Metoda PVD jest bardzo wymagająca w stosunku do powlekanego podłoża. Podłoże musi być czyste i gładkie, a jego przygotowanie polega na [73,93]:

- **polerowaniu fizycznym** powierzchni (chropowatość powierzchni $\leq 0,03 \mu\text{m}$),
- **trawieniu chemicznym** (usunięcie z powierzchni wszelkiego rodzaju zniszczeń),
- **trawieniu jonowym/plazmowym** (oczyszczenie powierzchni strumieniem jonów, aktywowanie jej).

Metoda PVD **magnetronowego rozpylania** daje duże możliwości kompozycji powłok, ponadto jest ekologiczną i małoodpadową. Powłoki metodą PVD osadza się na czystym i zimnym podłożu lub podgrzanym do temperatury 200-500°C. Dzięki temu możliwie jest pokrywanie różnych podłoży, także zahartowanych i odpuszczonych, bez obawy o spadek ich twardości.

Technologia magnetronowego rozpylania polega na bombardowaniu powierzchni materiału powłokowego strumieniem jonów o energii wystarczającej do spowodowania rozpylania (Rys. 10). W procesie rozpylania gaz obojętny (Ar) wtryskuje się do środka komory próżniowej, odpompowanej do ciśnienia $0,1 - 0,4 \cdot 10^{-4}$ Pa. Między podłożem (anodą) a materiałem powłoki (katodą) utrzymywane jest stałe napięcie polaryzacji. Argon wprowadzony do komory ulega jonizacji przy zderzeniu z elektronami i w ten sposób w wyniku zdarzeń wzajemnych jonów oraz z powierzchnią katody w komorze osadzania powstaje plazma. Podczas zderzenia jonów z katoda następuje wybijanie z niej atomów, które osadzają się na podłożu. Pole magnetyczne wytworzone wokół katody skupia wolne elektrony intensyfikując jonizację gazu obojętnego w otoczeniu katody. Proces ten prowadzi się do momentu aż utworzy się na podłożu warstwa/powłoka o zadanej grubości. Połączenie powłoki z podłożem ma charakter adhezyjny [73, 92-93,67-69].



Rys. 10. Schematyczna ilustracja procesu fizycznego osadzania z fazy gazowej

Skład chemiczny powłoki zależy od rodzaju materiału użytego na anodę. Celem wykonania powłoki z Al stosuje się czysty Al. Celem wykonania powłok wieloskładnikowych stosuje się kilka katod (targetów) lub można stosować jeden, ale wieloskładnikowy. Przykładowo, do wytwarzania powłoki AlSi metodą PVD można stosować katodę (target) ze stopu AlSi7-11 [94]. Utworzona powłoka charakteryzuje się wysoką twardością, odpornością na wysoką temperaturę, korozję a także zużycie ściernie.

7.3 Zalety i wady wytwarzania powłok metodami zanurzeniową i PVD

Technologie wytwarzania powłok przez zanurzenie (ogniowa) lub metodą PVD (magnetonowe rozpylanie) posiadają zarówno zalety, jak i wady.

Zalety i wady technologii wytwarzania powłok metodą zanurzeniową [87]:

Zalety: - wysoka produktywność i szybkość procesu (czas zanurzenia blachy w stopie aluminiowym mierzy się jedynie w sekundach lub minutach),

- prostota procesu (łatwa realizacja procesu i przygotowanie podłoża),
- możliwość pokrywania dużej powierzchni/detali,
- niskie koszty produkcji.

Wady: - obniżenie plastyczności stali,

- duże zużycie materiału powłokowego,
- niejednorodna grubość na dużych powierzchniach (po zanurzeniu blacha jest walcowana w celu wyrównania powierzchni).

Zalety i wady technologii wytwarzania powłok technologią PVD [93]:

- Zalety:**
- czystość procesu, małe zużycie materiału powłokowego oraz jego przyjazność środowisku naturalnemu,
 - stabilna szybkość osadzania i jednorodna grubość na dużych powierzchniach lub seriach próbek (podłoży),
 - dobra adhezja i duża gęstość powłok,
 - praktycznie nieograniczone możliwości komponowania materiałów powłokowych (dowolna kombinacja targetów). Mieszanie materiałów zapewnia szerokie możliwości kształtowania różnorodnych właściwości użytkowych powłok (od mechanicznych, fizycznych i chemicznych poprzez tribologiczne, antykorozyjne, cieplne po dekoracyjne),
 - możliwość wytwarzania nierównowagowych oraz niestechiometrycznych materiałów powłokowych o odmiennych właściwościach,
 - możliwość wytwarzania w urządzeniach wielorzędowych warstw kompozytowych (technologie multiplex).
- Wady:**
- mała seria próbek (podłoży) i długi czas napyłania (czas napyłania może zająć od 5 min do 1h, w zależności od żądanej grubości pokrycia powierzchni),
 - wysokie koszty urządzeń technologicznych,
 - skomplikowane i precyzyjne wymagania w kwestii przygotowania podłoża.

Najważniejszym i podstawowym ograniczeniem w szerokim stosowaniu metody PVD są związane z nimi inwestycje, czyli wysoki koszt zakupu i zainstalowania urządzeń technologicznych oraz dość duży koszt fachowej obsługi technicznej. Z obserwacji branż stosujących tę technologię wynika, że istnieją już rozwiązania pokrywania dużych powierzchni w trybie półciągłym (pokrycia tafli szkieł w Hucie Guardian Częstochowa), a nawet wewnątrz powierzchni rur, z czym autor pracy został zapoznany w Instytucie Mechaniki Precyzyjnej w Warszawie.

Można więc wysunąć następujące wnioski, że z czasem, w wielu przypadkach koszty inwestycji w powłoki PVD mogą ulec zwrotowi, poprzez zwiększenie trwałości powlekanych elementów i narzędzi oraz przez niskie zużycie materiału powłokowego.

Właściwości, budowa i struktura powłok aluminiowych, wytworzonych w każdej ze wspomnianych metod ściśle zależy od technologicznych parametrów ich wytworzenia.

8 Struktura i właściwości powłok aluminiowych

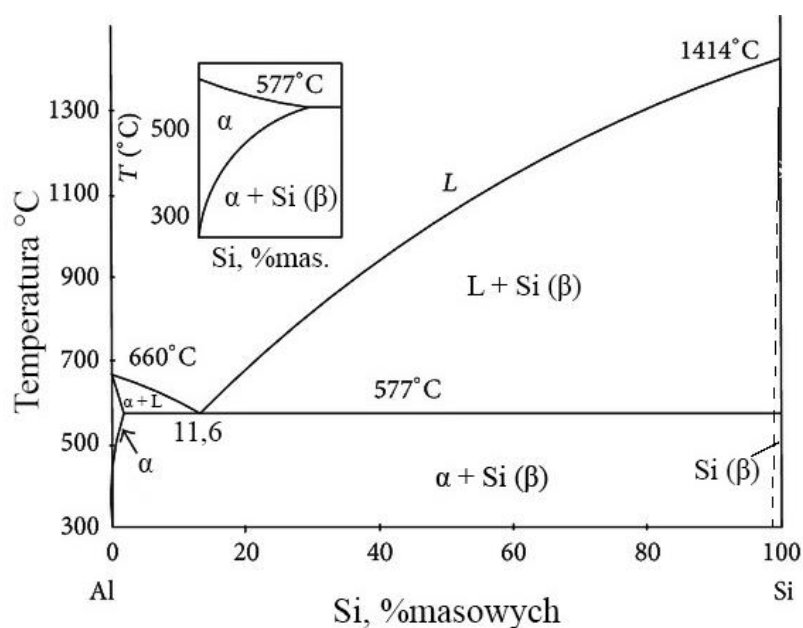
Aluminium i stopy na bazie aluminium, mimo swej energochłonności w produkcji pierwotnej, w dalszych etapach przetwórczych pozwalają na produkcję w zrównoważony i optymalny dla środowiska sposób, bowiem są one poddawane recyklingowi. Ponadto, stopy te posiadają dobre właściwości wytrzymałościowe i są lekkie. W związku z powyższym rośnie popyt na stopy Al-Si, które spełniają wyżej wymienione kryteria i są szeroko stosowane w różnych dziedzinach. Aluminium i stopy Al ze względu na małą gęstość, dobre właściwości plastyczne oraz dobrą odporność na korozję są materiałami rozpowszechnionymi w różnych gałęziach przemysłu w budownictwie, w przemyśle lotniczym, motoryzacji i przemyśle filtrowentylacyjnym oraz przemyśle energetycznym. Są szeroko stosowane na wyroby kształtowane plastyczne różnego asortymentu (profile konstrukcyjne, opakowania), oraz odlewy (obudowy, części pojazdów) [95-98].

Aluminium jest metalem dość reaktywnym. Jednak potencjał normalny aluminium Al/Al^{3+} jest silnie elektroujemny $E^{\circ} = -1,67$ V. Dzięki wysokiej pasywności metal ten może być stosowany jako powłoka do ochronny w wielu agresywnych środowiskach. Aluminium posiada chemiczne powinowactwo do tlenu, co powoduje wytwarzanie się na powierzchni bardzo szczelnej i trwałej warstwy tlenkowej. Warstwa powstaje w zetknięciu się z powietrzem oraz z wodą, tworząc ochronną warstwę Al_2O_3 . Warstwa ta zapewnia odporność na korozję w środowisku o neutralnym pH, jednak nie zapewnia w środowisku kwaśnym. Jeśli warstwa tlenku zostanie uszkodzona lub usunięta, wówczas aluminium reaguje z tlenem atmosferycznym i wytwarza się nowa warstwa tlenowa Al_2O_3 . Tlenki te nie są toksyczne.

Analizując wszystkie wymienione wyżej zalety aluminium, można bez wątpliwości stwierdzić, że aluminium to metal o dużym znaczeniu i wykorzystaniu. Jest on masowo stosowany w przemyśle motoryzacyjnym i filtrowentylacyjnym. Przewiduje się, że zapotrzebowanie na aluminium będzie rosło, corocznie z tempem ok. 30%. Aluminium odgrywa również kluczową rolę w produkcji aut elektrycznych i w przemyśle energetycznym (panele fotowoltaiczne oraz komponenty dla elektrowni wiatrowych) [99].

Podobnie jak powłoki Al również stopy Al-Si znalazły szerokie zastosowanie dzięki tworzeniu się na nich ochronnej warstwy pasywnej. Stosowane są bowiem jako powłoki ochronne i żaroodporne o charakterze anodowym - przeznaczone między innymi na elementy filtrowentylacyjne i układy wydechowe.

Stopy Al-Si, znane jako siluminy, są wśród stopów odlewniczych najbardziej rozpowszechnione. Dzieje się tak, ponieważ posiadają one dobre właściwości odlewnicze (mała skłonność do pęknięcia), wykazują dobre właściwości wytrzymałościowe przy obniżonej plastyczności, a także relatywnie dobrą odporność na korozję. Siluminy dzielą się na (Rys. 11): podeutektyczne 2÷10% Si, eutektyczne 10÷11,6% Si, nadeutektyczne 17÷26% Si (577°C) [95-97,100]. W skład eutektyki wchodzi krysztaly krzemu i roztwór stały Al(Si).



Rys. 11. Układ fazowy Al-Si [101]

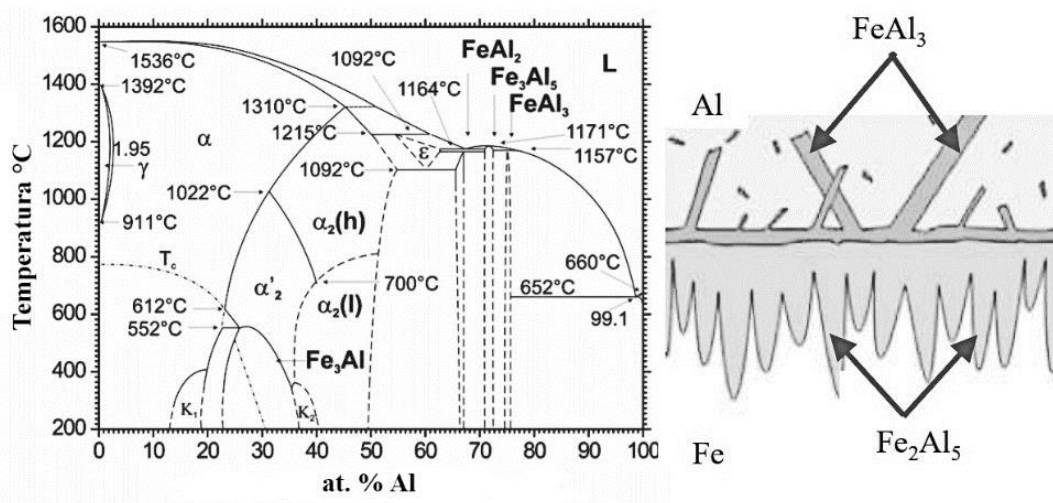
Stopy podeutektyczne i nadeutektyczne są odporne na wysoką temperaturę i są stosowane do części silników spalinowych. Siluminy podeutektyczne stosuje się na silnie obciążone elementy dla przemysłu okrętowego i elektrycznego. Wraz ze wzrostem zawartości krzemu w stopach nadeutektycznych zmniejszeniu ulega ich współczynnik rozszerzalności cieplnej [102]. Biorąc pod uwagę wyżej wymienione właściwości siluminów są one predysponowane również na powłoki ochronne [95-98].

Powłoki na bazie aluminium ze stopów AlSi7-11, w porównaniu do jednoskładnikowych powłok aluminiowych wykazują większą odporność na działanie środowisk korozyjnych, twardość i odporność na ścieranie.

8.1 Struktura i właściwości powłok zanurzeniowych

Powłoki aluminiowe posiadają te same właściwości co blacha aluminiowa o tej samej grubości [51,103,104].

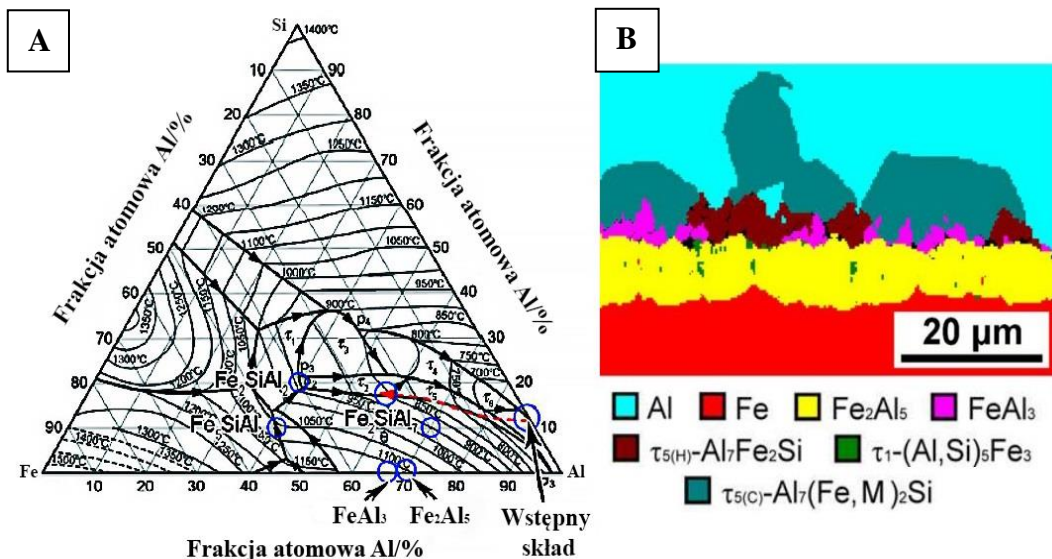
Zgodnie z analizą literaturową i układem równowagi Al-Fe (Rys. 12), w powłokach zanurzeniowych powstaje warstwa międzymetaliczna o składzie fazowym FeAl_3 i Fe_2Al_5 . Warstwa międzymetaliczna w powłokach powoduje pogorszenie jej odporności na korozję i równocześnie ze względu na swoją wysoką twardość zmniejsza jej obrabialność. Fazy FeAl_3 i Fe_2Al_5 są kruche i twarde oraz mają ograniczone właściwości przetwórcze.



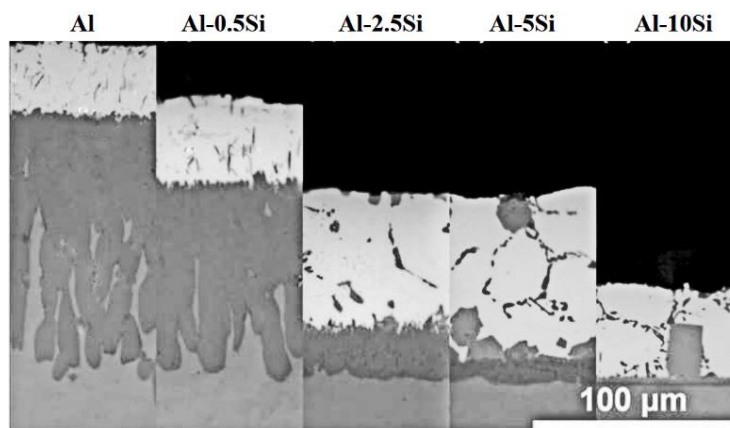
Rys. 12. Układ fazowy Al-Fe [105] i schemat formowania się faz międzymetalicznych podczas aluminiowania zanurzeniowego [106]

Zgodnie z układem fazowym trójskładnikowym Fe-Al-Si (Rys. 13), dodawanie krzemu do kąpielii międzymetalicznej powoduje powstanie nowej fazy $\text{Al}_{7-9}\text{Fe}_2\text{Si}$ międzymetalicznej w powłokach zanurzeniowych. Powłoki aluminiowe z dodatkiem krzemu od 7% do 11% wag. posiadają złożoną strukturę FeAl_3 i $\text{Fe}_{2-3}\text{Al}_5$ oraz $\text{Al}_{7-9}\text{Fe}_2\text{Si}$. Również ta warstwa międzymetaliczna ma negatywny wpływ na właściwości mechaniczne powłok.

Z prac Żaba K. [106] (Rys. 14) i Liberski P. [87], wynika, że dodatek krzemu powoduje zmniejszenie grubości warstwy międzymetalicznej w powłokach zanurzeniowych. Zgodnie z rysunkiem 14 i z wynikami badań wstępnych prezentowanych w niniejszej rozprawie stwierdzono, że dodawanie Si w ilości do 7% wag. zmniejsza sukcesywnie grubość tej warstwy. Wraz z dodatkiem krzemu od 7% do 11% wag., warstwa międzymetaliczna przestaje zmniejszać się, a dalszy wzrost zawartości krzemu powyżej 11% wag., nie wpływa na grubość warstwy międzymetalicznej.



Rys. 13. Fazy międzymetaliczne w stopach Fe-Al-Si: A) na tle diagramu fazowego [107], B) na przekroju powłoki zanurzeniowej AlSi7 [106]



Rys. 14. Wpływ dodatku Si na strukturę i grubość powłoki Al-Si [106]

Obecnie nie istnieje żadne technologiczne rozwiązanie pozwalające na całkowite wyeliminowanie warstwy międzymetalicznej w powłokach zanurzeniowych. Dodawanie krzemu do powłok aluminiowych wykonanych metoda zanurzeniowa, redukuje warstwę międzymetaliczną maksymalnie do ok. 80%. Zgodnie z literaturą [108], obróbka cieplna powłok zanurzeniowych (wygrzanie w temperaturze 440°C przez 1-2h oraz starzenie w 120°C przez 1-3h) nie powoduje zwiększenia warstwy międzymetalicznej [108,109].

8.2 Struktura i właściwości powłok PVD (magnetronowego rozpylania)

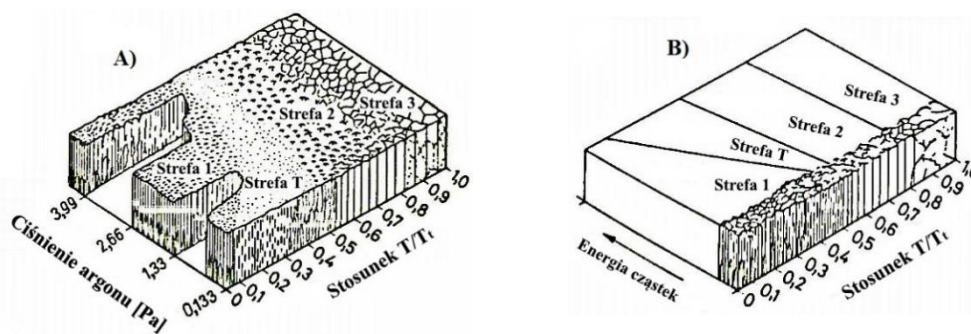
Właściwości oraz struktura powłok PVD są ściśle uzależnione od parametrów technologicznych procesu osadzania [110-117]:

- **odległości pomiędzy katodą** (materia na powłokę) **a anodą** (podłożem). Dla zapewniania równomiernego osadzania odległość jest dobierana w zależności od średnicy targetu,
- **ciśnienia gazu obojętnego i reaktywnego** – do komory odpompowanej do ciśnienia $2-5 \times 10^{-3} \text{Pa}$, dostarczane są gazy obojętne lub gazy reaktywne - $10 \div 1000 \text{ sccm}$,
- **mocy magnetronu** – zależy od rozmiarów targetu i efektywności układu chłodzenia,
- **energii jonów bombardujących i ich gęstość** - energia ta może osiągnąć wartości od 10 do 1000eV , a gęstość jest ograniczona odpornością cieplną materiału podłoża [74],
- **podłoża** - skład chemiczny, mikrostruktura, topografia, temperatura.

W modelu budowy powłok PVD jako podstawowe parametry podawane są temperatura homologiczna T/T_t (T - temperatura w komorze osadzania, T_t – temperatura topnienia osadzanego materiału) oraz ciśnienie argonu (p) w strefie rozpylania. Model budowy powłok (Rys 15B) wyróżnia 3 strefy struktury [73]:

- **strefa I** ($T < 0,3T_t$), o strukturze w której przeważają drobne krystality;
- **strefa II** ($0,3T_t < T < 0,5T_t$), o strukturze w której dominują większe ziarna oraz mikronierówności powierzchni;
- **strefa III** ($T > 0,5T_t$), o strukturze w której można wyróżnić duże ziarna równoosiowe rosnące wraz ze wzrostem temperatury podłoża.

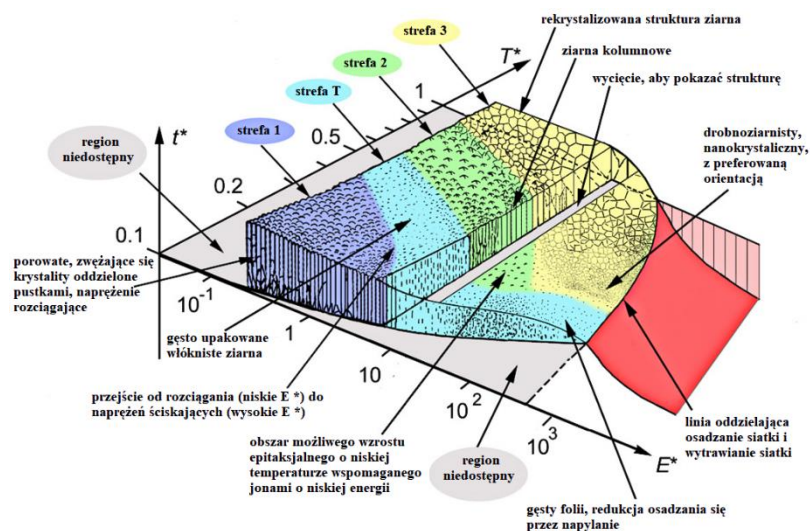
Dodatkowo w modelu wyróżniono **strefę T** – przejściową, charakteryzującą się drobno zagęszczonymi krystalitami włóknistymi. Posiada ona korzystne własności fizyczne i chemiczne oraz wysoką wytrzymałość i twardość ze względu na występujące w niej naprężenia ściskające. Przy niskim ciśnieniu Ar strefa przejściowa występuje w niższej temperaturze homologicznej $0,2 < T/T_t < 0,5$ (rys. 15B) [73].



Rys. 15. Modele budowy strefowej powłok PVD:

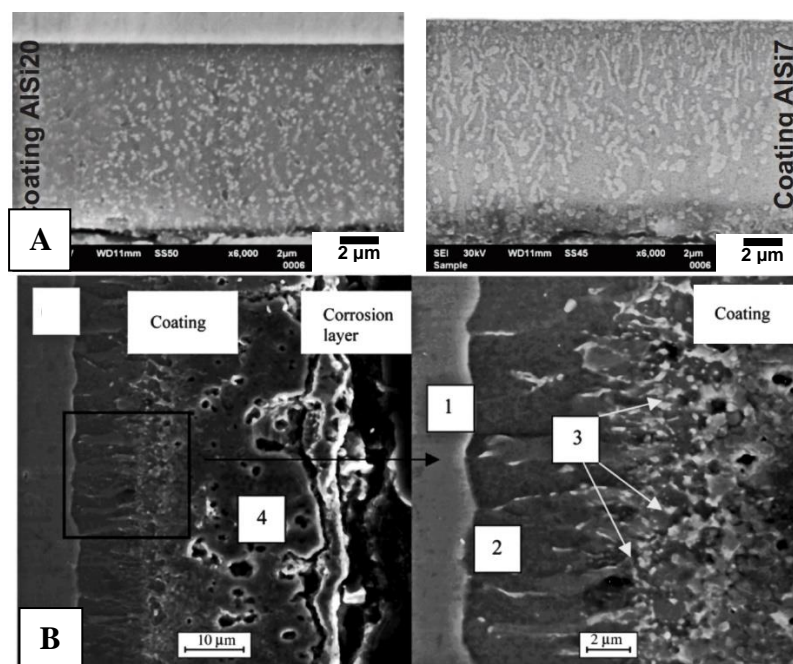
A) wg J.A. Thorthona, B) wg A.P. Messiera [75,73]

Obecnie modele uwzględniają efekt jonowego trawienia powierzchni podłoża w początkowych etapach procesu osadzania oraz redukcji grubości powłoki (zagęszczania) w czasie osadzania (Rys. 16) [118]. W porównaniu z pierwszymi modelami modele wskazują obszar zmiany stanu naprężeń w powłoce z rozciągających na ściskające (przejście ze Strefy 1 do Strefy T) oraz dodatkowo obszary niedostępne dla osadzania z punktu widzenia energetyki procesu [118].



Rys. 16. Model struktury strefowej powłok wg Andersa [118]

W zależności od kompozycji chemicznej wytworzonych warstw mogą się one różnić charakterem wiązań atomowych i własnościami fizykochemicznymi. Powłoki zazwyczaj charakteryzują się wiązaniami mieszanymi. Wiązania mieszane wykazują złożoną kombinację wzajemnych oddziaływań, w układach metal-metal oraz metal-niemetal, niemetal-niemetal [73].



Rys. 17. A) Mikrostruktury powłok AlSi7 i AlSi20 na przekroju [94], B) Mikrostruktura próbki $Ti_{48}Al_2Cr_2Nb$ z powłoką Al-Si na przekroju, gdzie: 1) Ti – 53,18, Al – 42,81, Nb – 2,42, Cr – 1,59, 2) Ti – 41,05, Al – 55,20, Nb – 1,28, Cr – 1,00, Si – 1,47, 3) Ti - 44,74, Al – 34,70, Nb – 1,24, Cr - 1,00, Si – 1,47, 4) Ti - 34,49, Al – 57,90, Nb – 1,18, Cr – 1,02, Si – 5,41 [119]

Ze względu na szerokie możliwości komponowania powłok metodą PVD wytwarza się powłoki o bardzo różnych właściwościach i spełniających różne funkcje [120]. Wśród najbardziej znanych powłok PVD, w których stosuje się Al są: **powłoki izolacyjne w półprzewodnikach**, (SiO_2 , Al_2O_3 , AlN); **powłoki lustrzane**, najczęściej Ag lub Al; **powłoki barierowe** z Al w opakowaniach i **twarde powłoki ochronne**, o dobrej odporności na ścieranie i korozyjnej, stosowane na narzędzia, implanty i endoprotezy, w przemyśle samochodowym i budowie maszyn (m.in. TiN, TiCN, Al_2O_3 , TiAlN).

Grubość powłok otrzymywanych metodą PVD wynosi najczęściej 0,25-5 μm (dla powłok dekoracyjnych) i 1-6 μm (dla powłok funkcjonalnych).

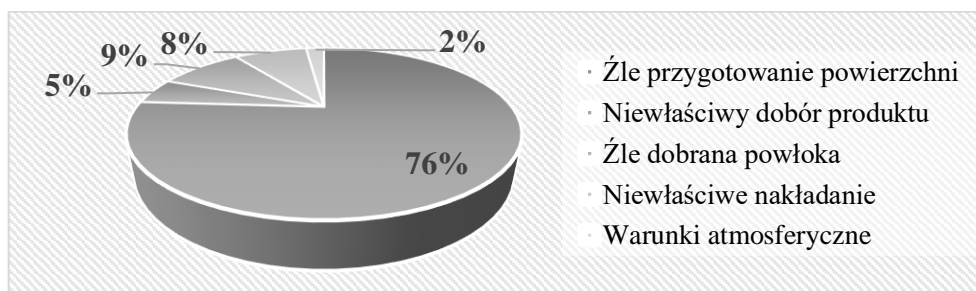
Wytwarzanie powłok Al-Si metodą PVD zostało opisane w pracach *L.Swadźba i in.* [119], *M.Jacobs i in.* [111] i *B.Kucharska i in.* [94]. *L.Swadźba i M.Jacobs* stosowali dwa niezależne targety z Al i Si, natomiast *B.Kucharska* wykazała możliwość wytworzenia powłok na stali poprzez rozpylanie targetu wykonanego bezpośrednio ze stopu AlSi. W obu przypadkach uzyskano mikrokryształiczne powłoki (Rys. 17AB), bez warstwy faz międzymetalicznych. Dodatek Si zwiększał twardość powłok i ich odporność na zarysowanie oraz odporność na utlenianie.

9 Wpływ parametrów technologicznych na formowanie się zanurzeniowych powłok Al-Si

Ze studiów literaturowych wynika, dość zaskakująco, że poza już zacytowanymi, mało jest dostępnych prac na temat procesu ogniowego aluminiowania. Może to wynikać z trudności laboratoryjnego wytwarzania takich powłok metodą zanurzeniową (silnie utleniająca się powierzchnia aluminiowej kąpieli) a tym samym związanej z tym również małą powszechnością stosowania tego procesu w firmach wytwórczych. Z tego powodu, celem uzupełnienia części literaturowej i opisu istotnych dla procesu aluminiowania czynników wpływających na formowanie się powłok, wykonano własne badania wstępne. Badania te dotyczyły: sposobu przygotowanie powierzchni podłoża pod powłoki, wpływu czasu i wpływu stężenia krzemu na formowanie się powłok aluminiowych. Kierując się minimalizacją kosztów badania wstępne wykonano na taniej i ogólnie dostępnej stali niestopowej C45 (1.0503) o składzie (%wag.): 0,047C, 0,22Mn, 0,006Si, 0,006P, 0,010S, 0,029Cr, 0,029Ni, $\leq 0,05$ inne [121,122].

9.1 Rola przygotowania powierzchni pod podłoża

Możliwości aplikacyjne powłok zależą od bardzo dokładnego przygotowania powierzchni. Nawet najlepsza powłoka pod względem swoich właściwości nie spełni swych zadań, jeśli powierzchnia podłoża przed nałożeniem powłoki zostanie niewłaściwie przygotowana. Złe przygotowanie powierzchni jest jednym z najczęstszych powodów uszkodzeń powłok (Rys. 18). Pod pojęciem przygotowania powierzchni kryje się: nadanie powierzchni wymaganej chropowatości oraz czystości. Usuwanie wszelkich zanieczyszczeń powierzchni (np. smary, oleje, tłuszcze, tlenki metali i ich sole) jest warunkiem koniecznym. Niezlikwidowanie zanieczyszczeń spowoduje, że pomiędzy powłoką a podłożem znajdą się cząsteczki obce co skutkuje utratą adhezji z podłożem [123-126].



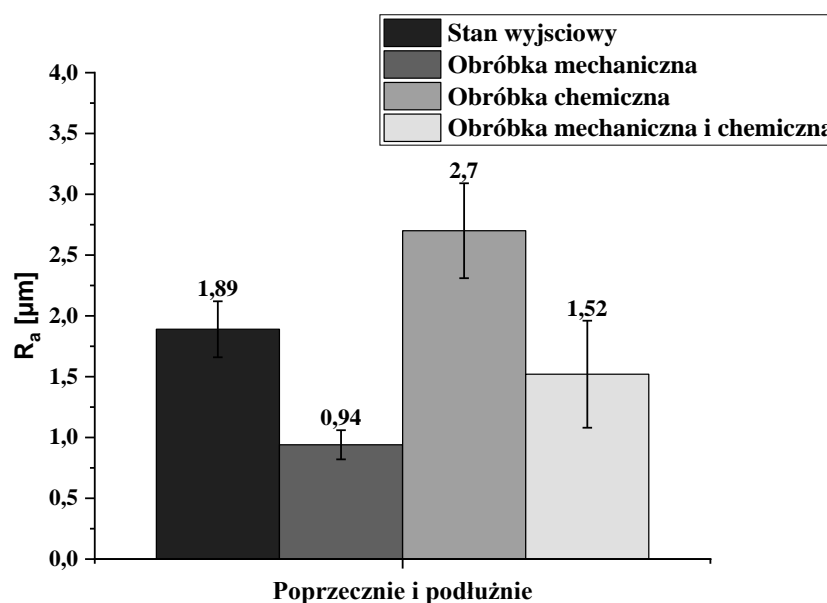
Rys. 18. Przyczyny występowania uszkodzeń powłok [126]

W badaniach wstępnych zastosowano obróbkę mechaniczną, obróbkę chemiczną oraz połączenie tych dwóch metod, których specyfikację przedstawiono w tabeli 3.

Tabela 3. Obróbki powierzchni podłoża ze stali C45 pod powłoki

Obróbka powierzchni	Opis wykonanych czynności
mechaniczna	szlifowanie na papierze ściernym gradacją 500, przemycie powierzchni alkoholem etylowym (99,8%)
chemiczna	zanurzenie na 5 min w roztworze 40 ml H ₂ SO ₄ i 200 ml CH ₄ OH, przemycie powierzchni alkoholem etylowym (99,8%)
mechaniczno-chemiczna	szlifowanie na papierze ściernym gradacją 500, zanurzenie na 5 min w roztworze 40 ml H ₂ SO ₄ i 200 ml CH ₄ OH, przemycie powierzchni alkoholem etylowym (99,8%)

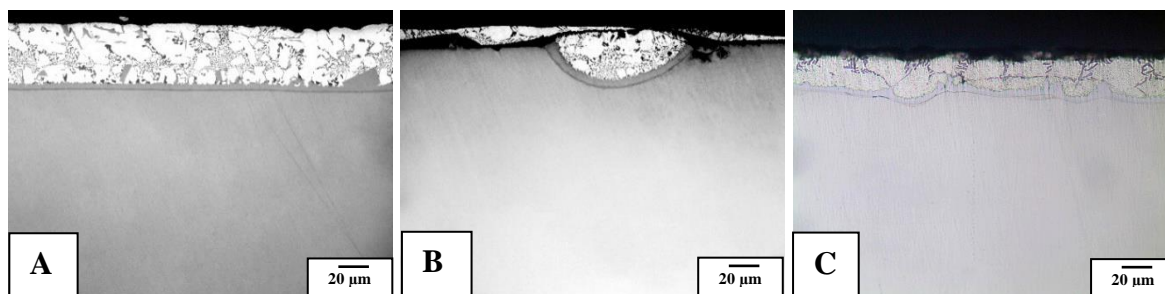
Obrabiane powierzchnie poddano pomiarom chropowatości profilometrem stykowym w dwóch wzajemnie prostopadłych kierunkach (Rys. 19), które wykazały, że najmniejszą chropowatość uzyskano w obróbce mechanicznej. Największą chropowatość spowodowała obróbka chemicznego trawienia, większą w stosunku do wyjściowej (technologicznej).



Rys. 19. Chropowatość powierzchni stali C45 po różnych obróbkach (wg tabeli 3)

Obróbka mechaniczna podłoża okazała się najlepsza również w ocenie jakości powłok Al-Si, ponieważ uzyskano powłokę o równomiernej grubości i dobrze przylegającą na całej długości próbki. W przypadku obróbki chemicznej, w granicy pomiędzy powłoką a podłożem występowała falistość związana najprawdopodobniej z nierównomiernym strawieniem się warstwy tlenków na powierzchni. Ogólnie, zarówno w przypadku obróbki

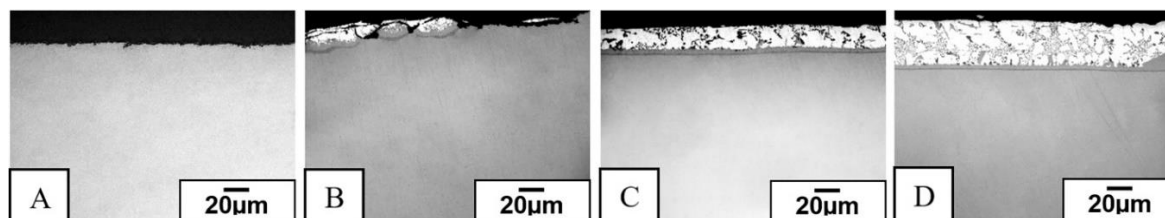
chemicznej jak i mechaniczno-chemicznej stan powłoki nie był zadowalający, głównie ze względu na nierównomierną grubość warstwy faz międzymetalicznych (Rys. 20BC).



Rys. 20. Struktura powłoki na powierzchni stali C45 przygotowanej: A) obróbką mechaniczną, B) obróbką mechaniczno-chemiczną, C) obróbką chemiczną [badania własne]

9.2 Rola czasu zanurzenia

W celu określenia wpływu czasu zanurzenia na formowanie się powłok zanurzeniowych posłkowano się pracą *Yon i in.* [127]. Podłoża przygotowane obróbką mechaniczną (Tab. 3) zanurzone w ciekłej kąpieli stopu AlSi7 o temperaturze 690°C w czasie 10s, 20s, 30s i 60s. Wyniki eksperymentu przedstawiono na rysunku 21.



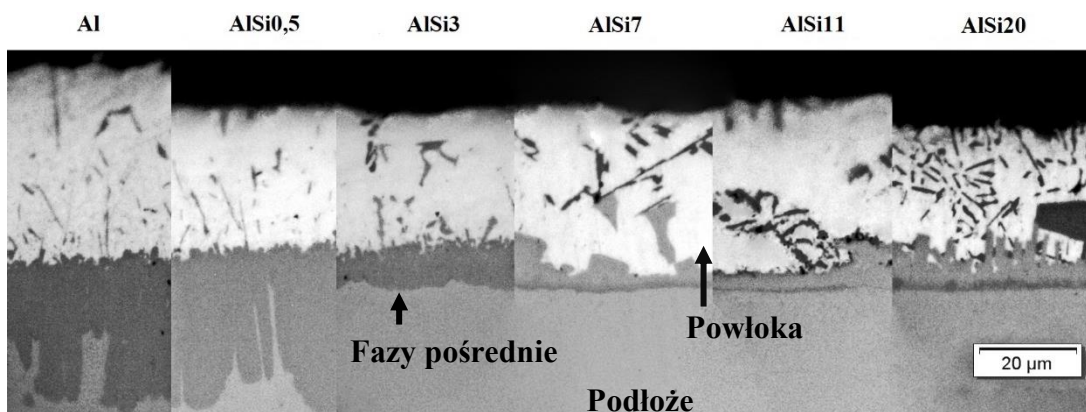
Rys. 21. Powłoki AlSi7 wytworzone zanurzeniowo w temperaturze 690°C w czasie: (A) 10s, (B) 20s, (C) 30s, (D) 60s [badania własne]

Wynika z niego, że do wytworzenia powłoki ciągłej i o stałej grubości wymagany jest odpowiednio długi czas zanurzenia. W przypadku powłok AlSi7 na stali C45 minimalny czas zanurzenia w kąpieli wyniósł 30s. Wydłużenie czasu zanurzenia powoduje zwiększenie grubości powłoki.

9.3 Rola stężenia krzemu w kąpieli

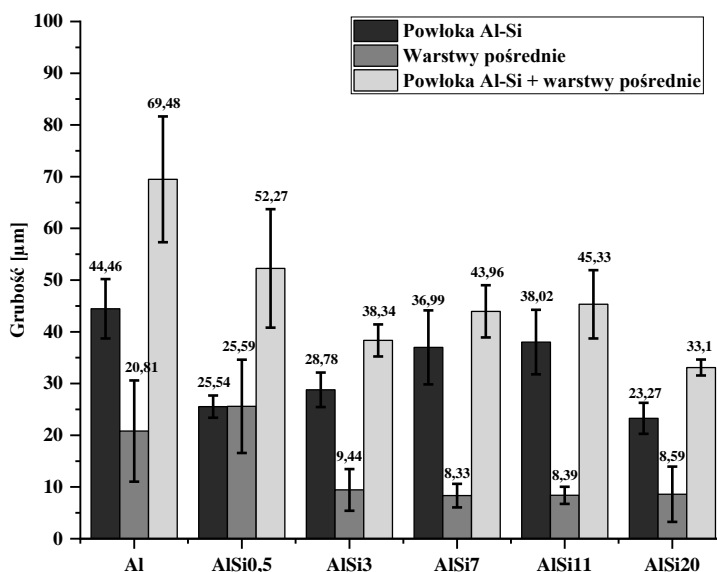
W celu określenia wpływu stężenia Si w aluminiowej powłoce posłkowano się wynikami badań z rozdziału 8.1 i 8.2 oraz pracą *Żaba K.* [106]. Aluminiowanie przeprowadzono poprzez zanurzenie podłoża ze stali w czasie 30s w ciekłych roztworach

Al, AlSi0,5, AlSi3, AlSi7, AlSi11 i AlSi20 o temperaturze 690°C. Wyniki eksperymentu przedstawiono na rysunkach 22 i 23. Wynika z nich, że w powłokach bez dodatku Si lub z jego niewielkim stężeniem ($\leq 1\%$ wag) formują się bardzo grube (do 50 μm) i niejednorodne strefy faz Fe-Al. Stężenia Si w ciekłym Al na poziomie 3%wag. i więcej skutkuje utworzeniem cieńszej warstwy międzymetalicznej i o równej granicy rozdziału ze stałą, szczególnie przy stężeniu Si $\geq 7\%$ wag.

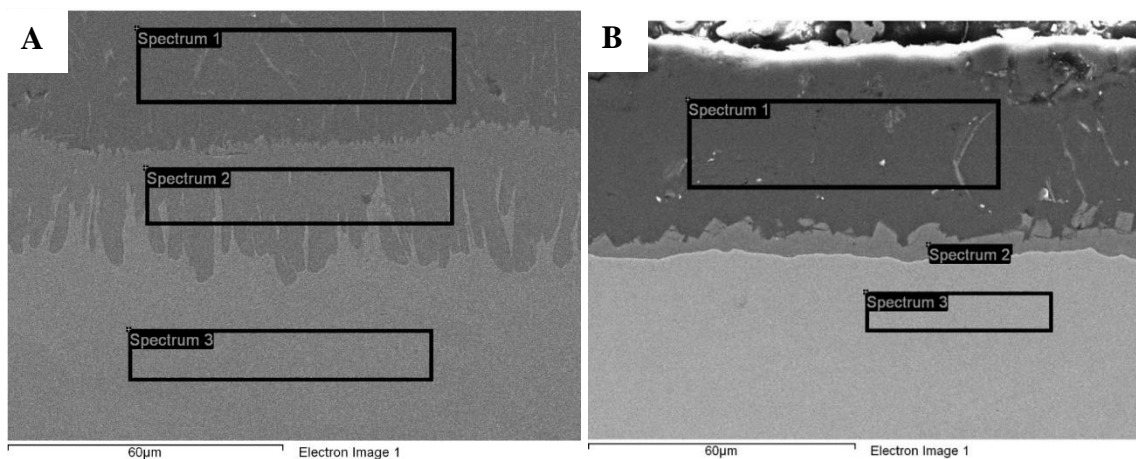


Rys. 22. Wpływ dodatku Si na warstwę międzymetaliczną w powłokach [badania własne]

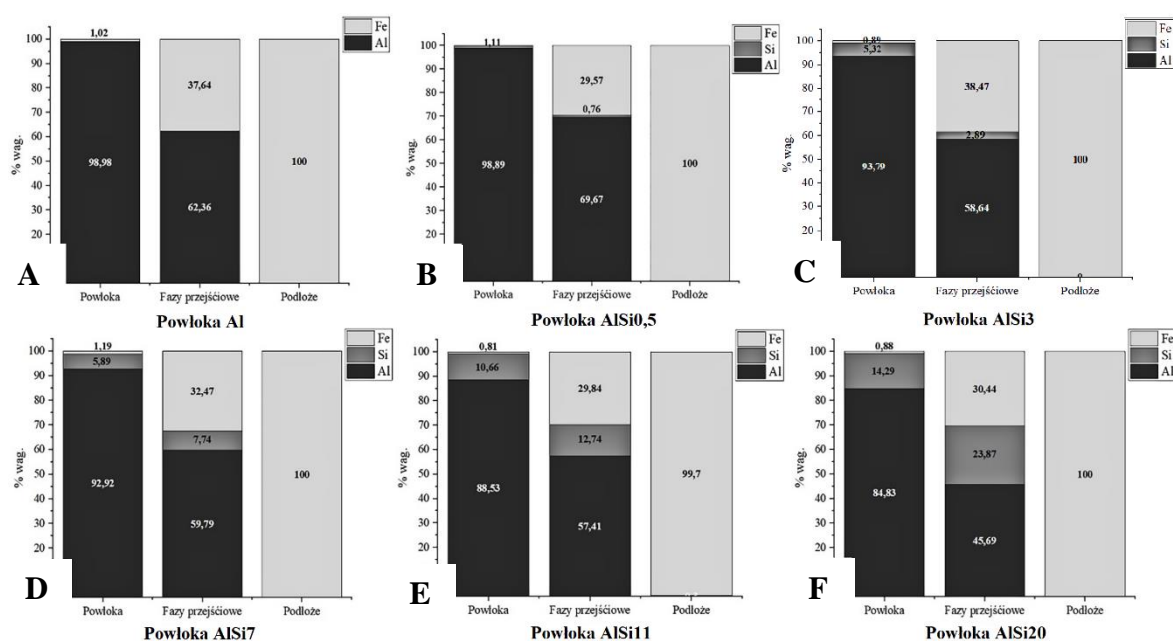
Największy efekt zmniejszenia grubości warstwy międzymetalicznej uzyskuje się przy wprowadzeniu do kąpieli ok. 7%wag. Si. Dalszy wzrost stężenia krzemu od 7% do 11% wag. i więcej, nie powoduje istotnych zmian w grubości warstwy międzymetalicznej, chociaż sporadycznie lokalnie obserwowano zwiększone krystaliczne bloki tej fazy. Przy 20% Si w kąpieli warstwa międzymetaliczna „wrastała” kolumnami w warstwę Al-Si z zachowaniem równej granicy rozdziału ze stałą.



Rys. 23. Grubość powłok wytworzonych zanurzeniowo (690°C/30s/C45) [badania własne]



Rys. 24. Obszary analizy EDX na przykładzie powłok: A) Al, B) AlSi7 [badania własne]

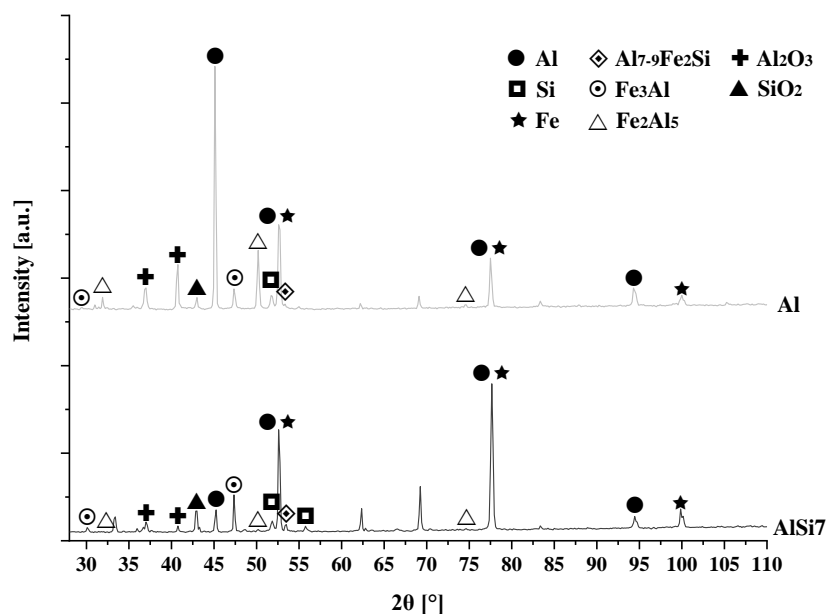


Rys. 25. Analiza EDX powłok, rozkład stężenia składników:

A) Al B) AlSi_{0,5} C) AlSi₃ D) AlSi₇ E) AlSi₁₁ F) AlSi₂₀ [badania własne]

Wyniki analizy składu chemicznego poszczególnych stref powłoki według schematu z rysunku 25 wykazały, że stężenie Fe w warstwie międzymetalicznej we wszystkich powłokach było na zbliżonym poziomie ok. 30%wag. (29,6÷32,5%), z kolei stężenia krzemu i aluminium zmieniały się sukcesywnie na korzyść Si.

Analiza fazowa powłok metodą dyfraktometryczną (Rys. 26) potwierdziła obecność faz przewidywanych literaturą i układami fazowymi: typu Al-Fe, Al-Si oraz Fe-Al-Si. W powłoce Al potwierdzono istnienie faz międzymetalicznych Fe₂Al₅ i FeAl₃, oraz dodatkowo Al₇₋₉Fe₂Si w przypadku powłok (AlSi_{0,5}, AlSi₃, AlSi₇, AlSi₁₁, AlSi₂₀).



Rys. 26. Dyfraktogramy powłok zanurzeniowych Al i AlSi7 (690°C/30s/C45) [badania własne]

Zgodnie z analizą wstępnych badań, a także studiami literaturowymi, obecnie nie ma technologicznego rozwiązania całkowitego wyeliminowanie warstwy międzymetalicznej w powłokach zanurzeniowych AlSi (bez stosowania warstw barierowych). Poprzez wprowadzenie krzemu do powłok aluminiowych wykonanych metodą zanurzeniową, można zredukować warstwę międzymetaliczną maksymalnie ok. 60% [108,109].

Pragnąc wyeliminować występowanie kruchej warstwy międzymetalicznej, można jedynie zastosować inne metody wytworzenia powłok Al-Si. Dobrą alternatywą może być technologia osadzania powłok metodą PVD (magnetonowym rozpylaniem). Wytworzenie powłok Al-Si metodą PVD, pozwala nie tylko wyeliminować warstwę międzymetaliczną, ale także wytwarzać powłoki o większej twardości przy mniejszym zużyciu materiału powłokowego. W dalszej części pracy przedstawiono wyniki badań porównawczych cech struktury i właściwości powłok Al-Si wytworzonych w różnych warunkach, oboma wspomnianymi technologiami (ogniową i PVD).

CZEŚĆ BADAWCZA

10 Cel i zakres pracy

Podstawowym celem pracy była kompleksowa analiza wpływu warunków wytwarzania powłok Al-Si dwiema technologiami: ogniową (zanurzeniową) i fizycznego osadzania z fazy gazowej (PVD) na cechy mikrostruktury i wybrane właściwości powłok pod kątem zastosowania w przemyśle motoryzacyjnym i filtrowentylacyjnym. Celem nadrzędnym pracy było określenie możliwości poprawy właściwości powłok AlSi wytworzonych ogniowo i ewentualnej dla nich alternatywy w postaci powłok wytworzonych metodą PVD, jako bardziej ekonomicznie i ekologicznie uzasadnionych.

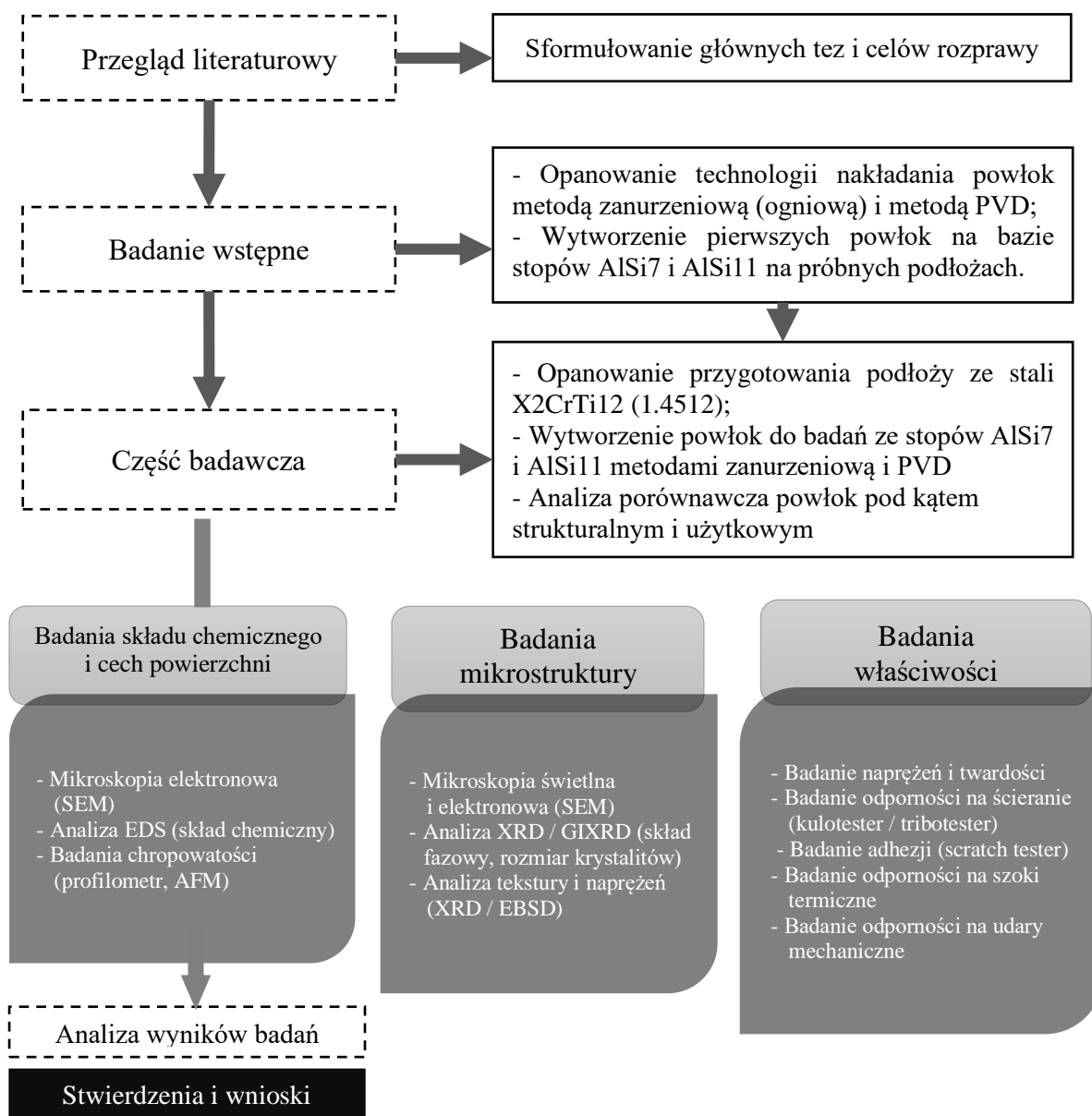
Realizację celu oparto na następującej tezie:

- budowa i cechy mikrostruktury powłok AlSi, decydujące o ich właściwościach użytkowych, zależą zarówno od wzajemnego stężenia dodatków w powłoce jak i od warunków wytworzenia zastosowaną metodą.

W badaniach wstępnych wykazano, że obróbka mechaniczna (szlifowania/polerowania) podłoży pod powłoki ogniowe jest korzystna ze względu na formowanie się równomiernej grubości warstwy międzymetalicznej. Założono, że przygotowanie podłoży poprzez piaskowanie spowoduje dodatkowo ściskający stan naprężeń na powierzchni podłoży oraz jej „kotwiczenie”, które mogą sprzyjać lepszej adhezji tej warstwy, a tym samym właściwościom użytkowym powłok.

W przypadku powłok PVD założono, że ich bardziej drobnokrystaliczna budowa i jednorodne rozproszenie dodatku krzemu spowodują lepszą odporność na ścieranie w porównaniu do powłok ogniowych. Ponadto, bazując na modelach budowy strefowej założono, że wielkość podaży argonu, w podobny sposób jak ciśnienie w komorze osadzania, będzie sprzyjać intensyfikacji jonizacji procesu osadzania a tym samym szybkości osadzania, mniejszym rozmiarom krystalitów i ich lepszemu upakowaniu w powłokach wyrażając się w ich większej twardości oraz trwałości w warunkach szoków termicznych.

Do opracowania rozprawy wykonano szeroki zakres badań w warunkach laboratoryjnych, który, tak jak i metody badań, przedstawiono schematem na rysunku 27.



Rys. 27. Graficzny plan badań

Badania wykonano w Politechnice Częstochowskiej w Katedrze Inżynierii Materiałowej oraz Katedrze Metalurgii i Technologii Metali (w zakresie wytwarzania powłok ogniowych), a także częściowo we współpracy: w Politechnice Łódzkiej (w zakresie wytwarzania powłok metodą PVD), w Politechnice Rzeszowskiej i w Sieci Badawczej Łukasiewicz – Instytut Lotnictwa (w zakresie rentgenowskich pomiarów naprężeń), w Uniwersytecie Śląskim (w zakresie rentgenowskiej analizy fazowej i EBSD) oraz w Politechnice Wrocławskiej (w zakresie pomiarów nanotwardości i nanoscratchtestu).

11 Materiał i metody badań

Materiał badawczy stanowiły powłoki ze stopów Al-Si wykonane laboratoryjnie dwoma metodami: ogniowo (zanurzeniowe) oraz metodą magnetronowego rozpylania (PVD). W niniejszym rozdziale przedstawiono sposób przygotowania podłoża pod powłoki, realizację procesu wytwarzania powłok oraz metody porównawczego ich badania pod kątem składu chemicznego, mikrostruktury oraz właściwości.

Powłoki wytwarzano na stali ferrytycznej 1.4512 (409, X2CrTi12) w formie blachy o grubości 1 mm. Skład chemiczny stali określony za pomocą analizy spektrometrycznej (Spektrometr iskrowy Spectro-Lab 6 w PCz) zgodnie z normą PN-H 04045 przedstawiono w tabeli 4.

Tabela 4. Skład chemiczny stali 1.4512 (Al-Si 409, X2CrTi12) użytej na podłoża powłok

C	Si	Mn	P	Cr	Ni	Ti	Cu	V	Inne
0,029	0,58	0,292	0,029	11,99	0,218	0,267	0,28	0,389	≤0,05

11.1 Podłoża pod powłoki

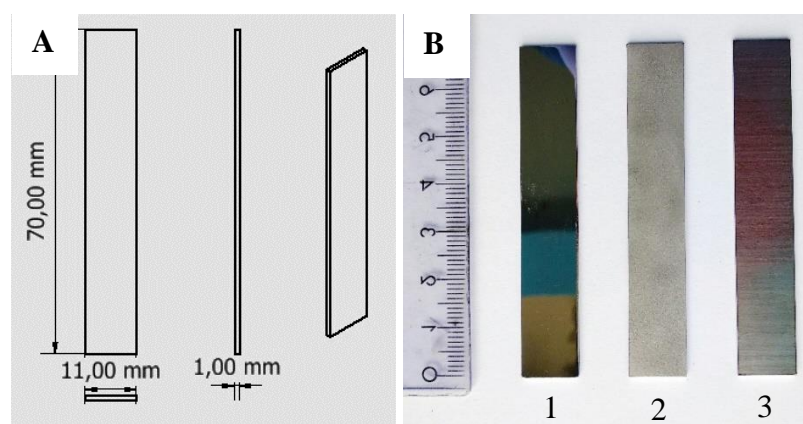
11.1.1 Przygotowanie powierzchni podłoża pod powłoki zanurzeniowe

Zaletą technologii ogniowych są niewielkie wymagania dotyczące chropowatości powierzchni poddawanych pokrywaniu powłokami. Niemniej i w tej technologii stosuje się oczyszczanie powierzchni detali poprzez chemiczne trawienie, a także również mechanicznie. W niniejszej pracy zastosowano szlifowanie/polerowanie z użyciem papierów ściernych oraz sukna, a także piaskowanie. Piaskowanie jest najczęściej stosowane do oczyszczania powierzchni z zanieczyszczeń technologicznych i eksploatacyjnych, i może sprzyjać większej twardości warstwy wierzchniej. Szczegółowe zestawienie wykonanych mechanicznych obróbek powierzchni przedstawiono w tabeli 5.

Przygotowano łącznie 16 podłoży stalowych, o wymiarach geometrycznych prezentowanych na rysunku 28A. Widok ogólny przygotowanych powierzchni przedstawiono na rysunku 28B.

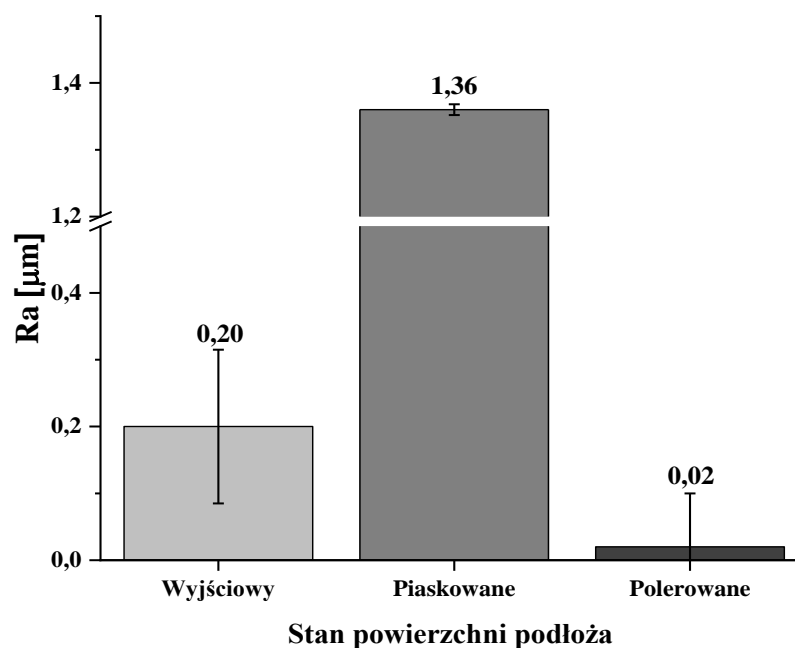
Tabela 5. Obróbki mechaniczne powierzchni podłoży pod powłoki zanurzeniowe

Obróbka powierzchni podłoża	Oznaczenie obróbki	Opis wykonanych czynności
Mechaniczna	psk	Do piaskowania użyto piaskarki SANDBLAST RL7FV. Wszystkie próbki zostały podane identycznemu piaskowaniu, czyli w tej samej odległości 60 mm do dyszy widiowej \varnothing 2,4 mm i stałemu ciśnieniu roboczym 300 MPa (3 bar). Piaskowanie zostało wykonane za pomocą Al_2O_3 z ziarnami o średnicy 75 μ m (z obu stron) z prędkością medium na wylocie dyszy 0,22 m/s
	pol	Najpierw szlifowano na papierach ściernych o gradacji 100, 500, 1000 i 2000, a następnie wypolerowano na suknach polerskich z użyciem pasty diamentowej 3 μ m i 1 μ m .



Rys. 28. Podłoża pod powłoki zanurzeniowe: A) wymiary podłoży, B) widok ogólny podłoży przygotowanych przez: 1 – polerowanie, 2 – piaskowanie oraz 3 – stan wyjściowy

Za pomocą profilometru kontaktowego HOMMEL TESTER T1000 określano chropowatość powierzchni – R_a zgodnie z normą PN-87/M-04250 (Rys. 29), gdzie R_a - średnie arytmetyczne odchylenie profilu od linii średniej mierzone wzdłuż odcinka pomiarowego. Długość odcinka pomiarowego profilometru stykowego wynosiła 5 mm (elementarny 4,8 mm). Pomiary chropowatości powierzchni badanych podłoży wykonano w dwóch wzajemnie prostopadłych kierunkach. Dla stanu wyjściowego (przed obróbką) – wzdłuż i w poprzek kierunku walcowania blach stalowych [128].



Rys. 29. Chropowatość powierzchni podłoża pod powłoki zanurzeniowe

Wyniki pomiarów na rysunku 29 wykazały, że podłoża po piaskowaniu posiadały największą chropowatość $R_a \approx 1,36 \mu\text{m}$. Najmniejszą chropowatość posiadały podłoża szlifowane i polerowane $R_a \approx 0,02 \mu\text{m}$.

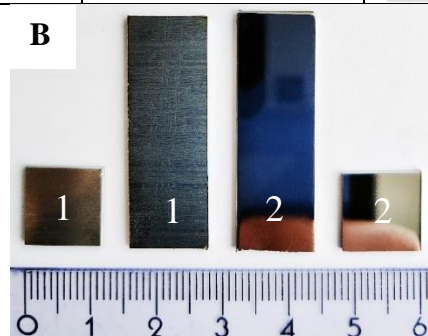
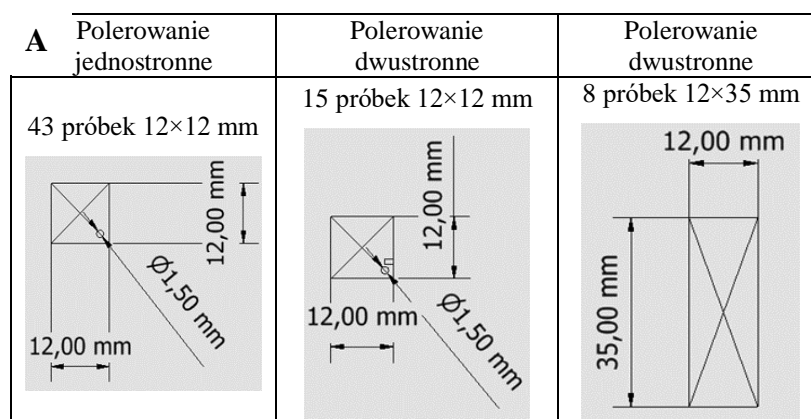
Podłoża polerowane posiadały 10-krotnie mniejszą chropowatość w porównaniu do stanu wyjściowego, podczas gdy piaskowanie zwiększyło ją ponad 6-krotnie. W ten sposób otrzymano podłoża o radykalnie różnej chropowatości.

11.1.2 Przygotowanie powierzchni podłoża pod powłoki PVD

Przygotowano łącznie 66 próbki o wymiarach geometrycznych przedstawionych na rysunku 30. Powierzchnie przygotowano metodą mechaniczną szlifowanie na papierach ściernych gradacją kolejno 100, 500, 1000 i 2000, z kontynuacją polerowania na suknach z użyciem pasty polerskiej diamentowej o rozmiarach drobin $3 \mu\text{m}$ i $1 \mu\text{m}$.

W zależności od wymagań różnych metod badawczych próbki wykonano w różnych rozmiarach oraz polerowano jedno- lub dwustronnie.

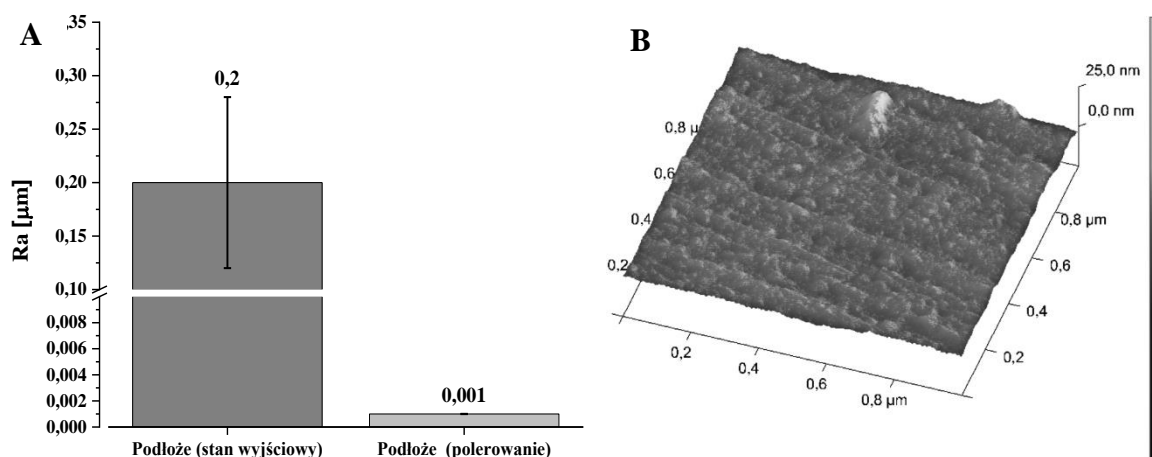
Stosowanie do ogólnych wymagań podłoża do osadzania powłok PVD powinny posiadać chropowatość powierzchni mniejszą od $R_a = 0,03 \mu\text{m}$. Ze względu na specyfikę metody PVD, umożliwiającą wytwarzania powłok o nanokrystalicznych rozmiarach oceny chropowatości podłoża dokonano metodą AMF. Chropowatość powierzchni przygotowanych podłoża pod powłoki PVD (Rys. 31) określono poprzez skanowanie obszaru $1 \mu\text{m}^2$ z użyciem mikroskopu sił atomowych.



Rys. 30. Rodzaje podłoży pod powłoki PVD:

A) wymiary, B) widok ogólny: 1 – bez obróbki, 2 - po polerowaniu

Zgodnie z wynikami badania AFM przedstawionymi na rysunku 31 chropowatość powierzchni podłoży pod powłoki PVD spełniała kryterium, ponieważ ich R_a było na poziomie $0,001 \mu\text{m}$ (1 nm), czyli było znacznie mniejsze od $0,03 \mu\text{m}$.

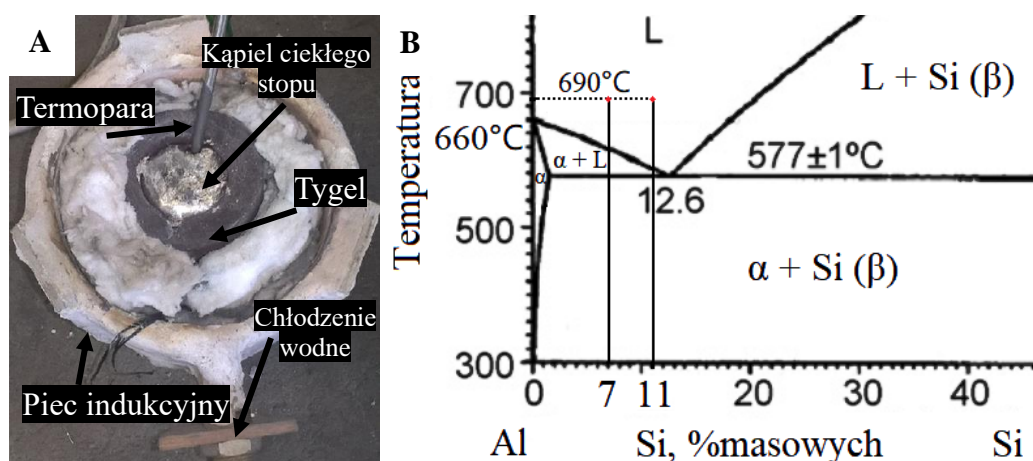


Rys. 31. A) Chropowatość powierzchni podłoży pod powłoki PVD,

B) przykładowy obraz AFM powierzchni podłoża polerowanego

11.2 Realizacja procesu wytworzenia powłok zanurzeniowych (ogniowych)

Aluminiowanie wykonano w warunkach laboratorium odlewania precyzyjnego poprzez zanurzenie podłoży ze stali X2CrTi12 (1.4512) w tyglu z ciekłymi stopami AlSi7 i AlSi11 o temperaturze $690 \pm 5^\circ\text{C}$ w czasie 30s i 60s (Rys. 32). Tygiel umieszczono w piecu indukcyjnym a temperaturę stopu mierzono termoparą (czujnik temperatury typu k). Widok ogólny tygla podczas wytwarzania powłok przedstawiono na rysunku 32A. Wyboru parametrów aluminiowania dokonano w oparciu o wstępne badania prezentowane w rozdziale 9.3 (Rys. 24,25). Skład stopów na powłoki oraz temperaturę aluminiowania na tle układu fazowego AlSi przedstawiono na rysunku 32B. W tabeli 6 przedstawiono opis i oznakowanie powłok wykonanych metodą zanurzeniową.

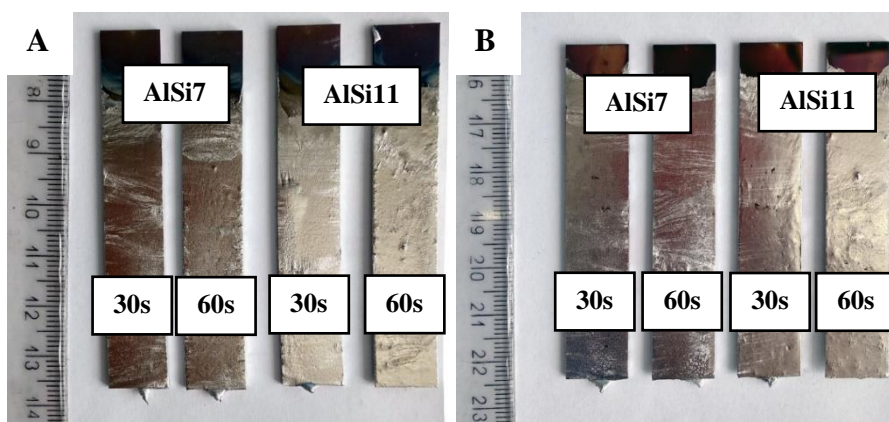


Rys. 32. Wytworzenie powłok zanurzeniowych: A) widok z góry tygla z ciekłym stopem Al-Si stosowanym w badaniach, B) warunki wytworzenia na tle układu fazowego Al-Si

Tabela 6. Wykaz oznakowania wytworzonych powłok zanurzeniowych

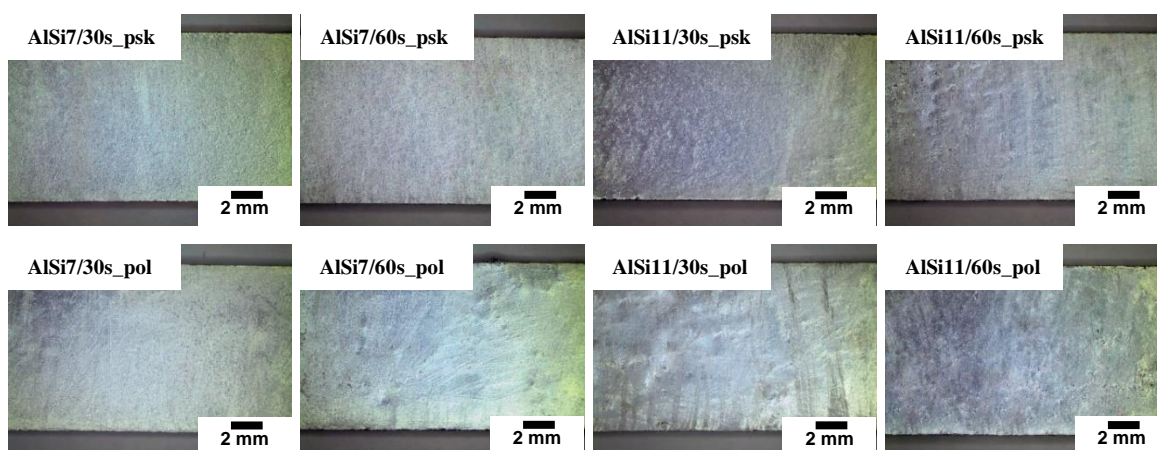
Podłoże dla powłok	Ilość próbek	Nazwa próbki	Skład chemiczny powłok	Czas zanurzenia w tyglu [s]
piaskowane	2	AlSi7/30s_psk	AlSi7	30
	2	AlSi7/60s_psk	AlSi7	60
	2	AlSi11/30s_psk	AlSi11	30
	2	AlSi11/60s_psk	AlSi11	60
polerowane	2	AlSi7/30s_pol	AlSi7	30
	2	AlSi7/60s_pol	AlSi7	60
	2	AlSi11/30s_pol	AlSi11	30
	2	AlSi11/60s_pol	AlSi11	60

Widok ogólny powierzchni wykonanych powłok przedstawiono na rysunkach 33 i 34. Do obserwacji makroskopowej powierzchni wytworzonych powłok stosowano mikroskop stereoskopowy Olympus SZ61.



Rys. 33. Powłoki wytworzone zanurzeniowo:

A) na podłożach piaskowanych, B) na podłożach polerowanych

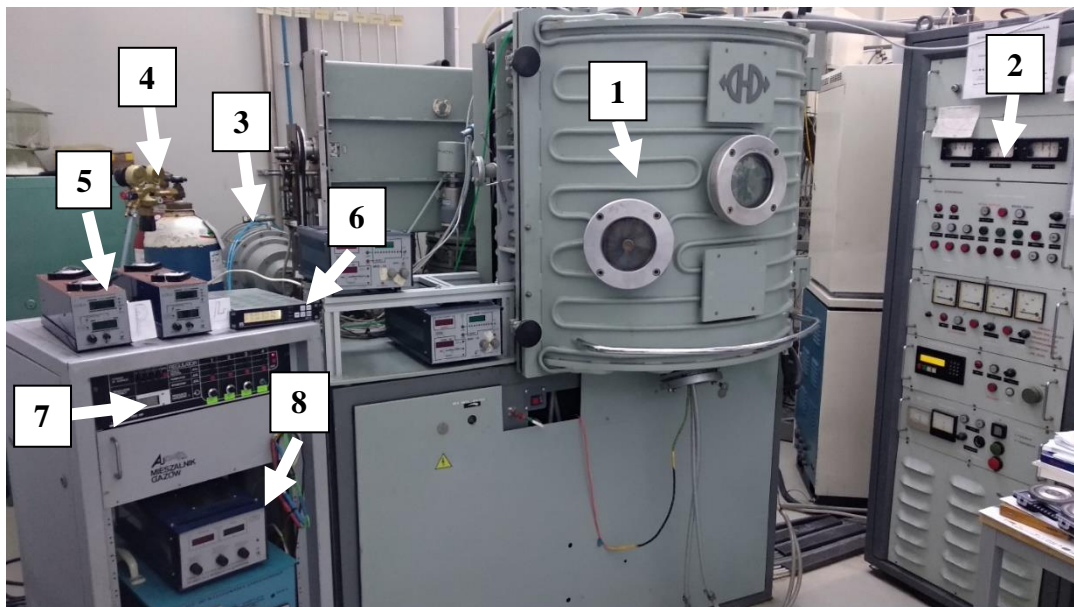


Rys. 34. Widok ogólny powierzchni powłok zanurzeniowych

Powierzchnie powłok posiadały nierówności charakterystyczne dla tej metody wytwarzania, wynikające z ociekania metalicznej cieczy podczas wyciągania z niej próbek. Ogólnie nie stwierdzono znaczących różnic w wyglądzie powierzchni powłok wytworzonych na podłożach piaskowanych i polerowanych, to jednak można było zauważyć, że powłoki AISi7 cechowały się większym zmatowaniem powierzchni i mniejszymi nierównościami w porównaniu do powłok AISi11.

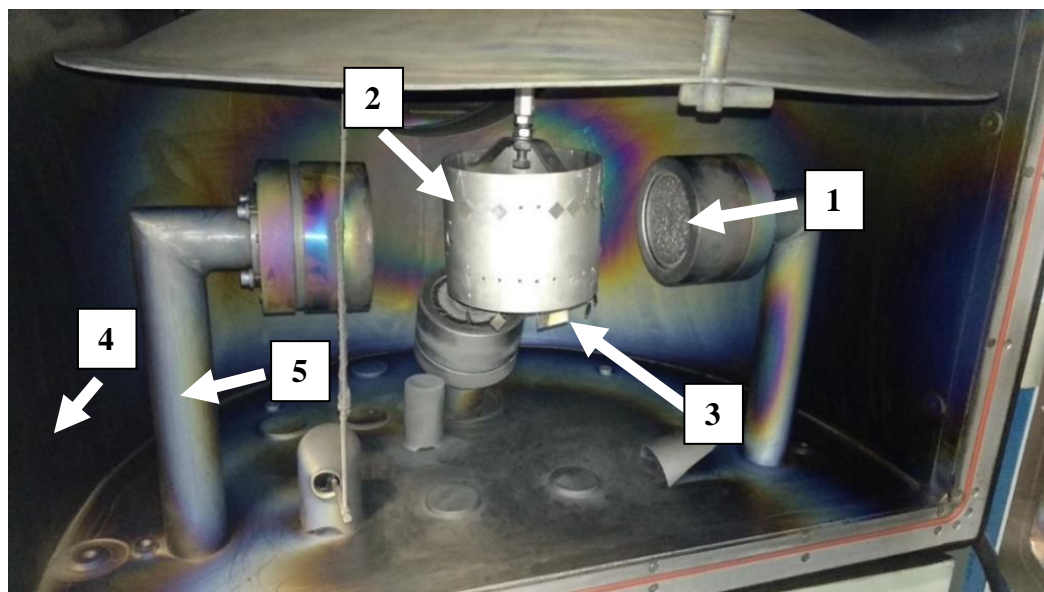
11.3 Realizacja procesu PVD

Osadzanie powłok metodą PVD (magnetronowe rozpylanie) wykonano w urządzeniu próżniowym przedstawionym na rysunku 35. W procesach PVD użyto dwóch magnetronów z targetami ze stopów AlSi7 i AlSi11 (Rys. 36). Targety ze stopów Al-Si miały kształt krążków wyprofilowanych zgodnie ze szkicem na rysunku 37.

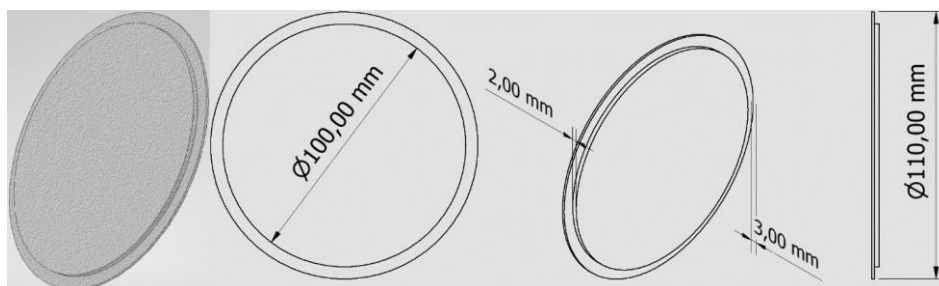


Rys. 35. Urządzenie do osadzania powłok metodą PVD:

- 1) komora, 2) szafa sterownicza, 3) pompa, 4) butla z argonem, 5) zasilacz, 6) rejestrator ciśnienia w komorze, 7) sterownik podaży gazów, 8) regulator napięcia - polaryzacja



- Rys. 36. Widok wnętrza osadzania komory: 1) magnetron z targetem Al-Si, 2) bęben z próbkami; 3) podłoże pod powłoki; 4) ściana komory; 5) doprowadzenia chłodzenia wodnego

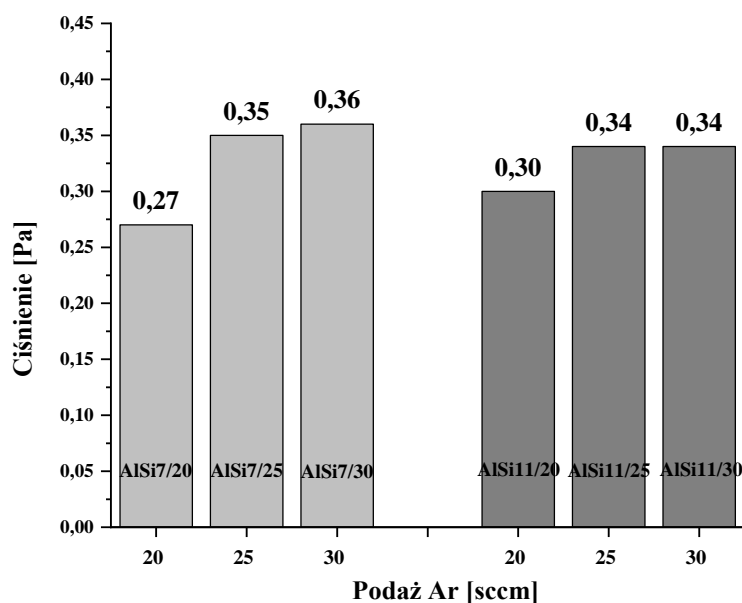


Rys. 37. Schemat kształtu targetów ze stopów Al-Si

Parametry procesów PVD przedstawiono w tabeli 7. Parametry ustalono w oparciu o serie procesów próbnych oraz o podane w pracy *Kucharska B. i in.* [94]. Podczas wytwarzania powłok moc magnetronu, napięcie magnetronu i polaryzacja były parametrami stałymi. Podczas procesu kontrolowano przepływ i ciśnienie gazu (Ar). W badaniach wstępnych określono wpływ podaży argonu na ciśnienie w komorze osadzania w trakcie procesu PVD, co przedstawiono na rysunku 38.

Tabela 7. Parametry procesu PVD zastosowane do wytworzenia powłok

Materiał podłoża	Materiał powłokowy	Magnetron (L – lewy, P – prawy)	Ciśnienie [Pa]	Moc magnetronu [kW]	Napięcie magnetronu [A]	Czas napyłania [min]	Polaryzacja [V]	Podaż Ar [SCCM]
1.4512	AlSi7 AlSi11	L	0,27 ÷ 0,36	1,5	1,5	120	40	20
		P						25
								30



Rys. 38. Wpływ podaży argonu na ciśnienie w komorze osadzania w trakcie procesu PVD

Z rysunku 38 wynika, że większa podaż argonu do wnętrza komory skutkowałą większym ciśnieniem w komorze, które w zastosowanych procesach wynosiło od 0,27 do 0,36 Pa.

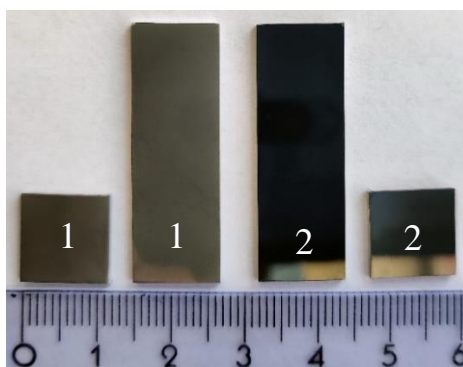
Przed rozpoczęciem procesu osadzania wszystkie podłoża czyszczono za pomocą myjki ultradźwiękowej, a następnie zawieszono na bębnie w komorze osadzania (Rys. 36).

Wykonano 6 procesów osadzania powłok. W każdym procesie wytworzono po 22 powłoki na stali X2CrTi12 (1.4512). Każdy proces trwał ok. 2h. W tabeli 8 przedstawiono opis i oznakowanie powłok wykonanych metodą PVD, a na rysunku 39 widok ogólny ich powierzchni.

Tabela 8. Wykaz i oznakowanie wytworzonych powłok PVD

Podłoże/przygotowanie	Ilość próbek	Powłoka	Podaż Ar *[SCCM]	Oznakowanie powłoki
1.4512 (polerowane)	22	AlSi7	20	AlSi7/20
		AlSi7	25	AlSi7/25
		AlSi7	30	AlSi7/30
		AlSi11	20	AlSi11/20
		AlSi11	25	AlSi11/25
		AlSi11	30	AlSi11/30

* Standardowych centymetrów sześciennych na minutę (scm) (cm^3/min), w standardowych warunkach temperatury i ciśnienia dla danego medium.



Rys. 39. Widok ogólny powłok po procesie PVD: 1) powłoki AlSi7, 2) powłoki AlSi11

Na podstawie wyznaczonych grubości wytworzonych powłok dokonano oszacowania szybkości osadzania przy zastosowanych parametrach procesów PVD.

Na potrzeby niektórych badań (analizy liniowej EDS, map rozłożenia pierwiastków, badań GIXRD, analizy tekstury powłok, badania odporności powłok na ścieranie, badania adhezji powłok, badania odporności powłok na szoki termiczne i testu odporności na uderzenia mechaniczne) dorobiono w terminie późniejszym powłoki AlSi7/25 i AlSi11/25 o 2-krotnie większej grubości.

11.4 Badania stanu powierzchni powłok

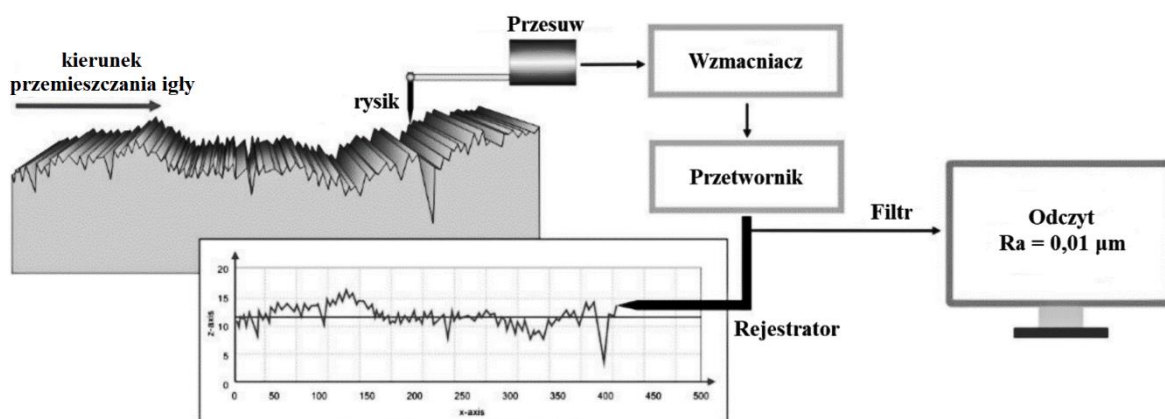
Opisu stanu powierzchni powłok dokonano w oparciu o badania mikroskopowe (mikroskop świetlny: Olympus GX41, 50-500×, SEM: JOEL JSM-6610 LV i Phenom World, 500-5000×) oraz pomiar chropowatości (profilometr stykowy HOMMEL TESTER T1000 i mikroskop sił atomowych (AMF) MULTIMODE 8 firmy Bruker).

Za pomocą profilometru stykowego (metodą stykową) i AFM (metodą tappingu) określono chropowatość powierzchni powłok z wyznaczeniem parametru R_a .

Za pomocą profilometru stykowego określono chropowatość powierzchni powłok zanurzeniowych, zgodnie z normą PN-87/M-04250. Pomiary chropowatości powłok zanurzeniowych wykonano profilometrem 5-krotnie w dwóch kierunkach: wzdłuż i w poprzek do kierunku walcowania blach użytych jako podłoża powłok. Długość odcinka pomiarowego wynosiła 4,8 mm.

Zasada pomiaru za pomocą profilometru stykowego

Na rysunku 40 przedstawiono zasadę tworzenia profilu 2D badanej powierzchni. Ramię pomiarowe zakończone diamentową igłą o promieniu zaokrąglenia $2\ \mu\text{m}$ było dociskane siłą $1\ \text{mN}$ podczas przesuwania się po mierzonej powierzchni. Zmiany położenia igły na osi pionowej, spowodowane topografią powierzchni, były przekształcane na sygnał elektryczny, następnie wzmacniany, filtrowany i przetwarzany. Siła nacisku igły powinna być dobrana do twardości badanego materiału, aby na powierzchni nie powstały bruzdy [129].

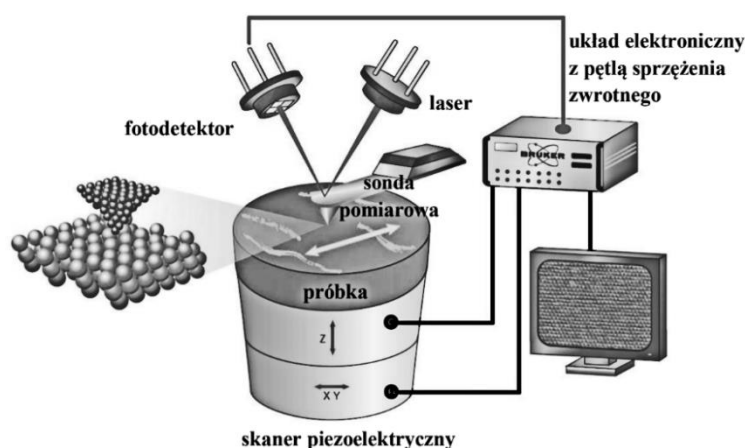


Rys. 40. Zasada pomiaru chropowatości powierzchni profilometrem stykowym [129]

W przypadku powłok PVD chropowatość powłok określono na podstawie profili powierzchni. Efektem skanowania AFM było odwzorowanie profilu powierzchni (analizy cyfrowej 1024×1024 pixeli) o rozmiarach 3×3 i 1×1 μm, które umożliwiło określenie chropowatości powierzchni i topograficznych cech morfologii powłok. Preparatyka powłok przed badaniem obejmowała tylko oczyszczanie powierzchni w myjce ultradźwiękowej.

Zasada pomiaru za pomocą mikroskopu sił atomowych (AFM)

Mikroskopia AFM pozwala obserwować morfologię powierzchni badanych materiałów w trzech wymiarach, na poziomie rozdzielczości pojedynczych nanometrów. Zasada pomiaru techniką AFM polega na przesuwaniu sondy pomiarowej nad powierzchnią badanej próbki i rejestrowaniu zmian ugięcia dźwigienki z ostrzem sondy pomiarowej w wyniku oddziaływań sił występujących pomiędzy atomami ostrza a atomami, z których zbudowana jest badana próbka. Sonda pomiarowa składa się z podstawy i dźwigienki, na której umieszczone jest ostrze. Zasadniczymi siłami występującymi w AFM są międzyatomowe siły van der Waalsa. W zależności od odległości ostrza od powierzchni próbki występują siły przyciągające i odpychające (Rys. 41) [130-132].



Rys. 41. Schematu pomiaru w mikroskopie AFM [130]

11.5 Badania budowy i struktury powłok

Badania budowy powłok obejmowało ich charakterystykę pod kątem grubości, składu chemicznego, mikrostruktury, składu fazowego, rozmiaru krystalitów oraz tekstury.

11.5.1 Badania grubości i składu chemicznego powłok

W przypadku powłok zanurzeniowych do badań na przekroju poprzecznym i mierzenia grubości wykorzystano optyczny mikroskop Olympus GX41. Do udokumentowania budowy powłok zanurzeniowych oraz rozmieszczenia ich składników chemicznych i strukturalnych zastosowano skaningowy mikroskop elektronowy JSM-6610 LV firmy JEOL powiększenie 500×.

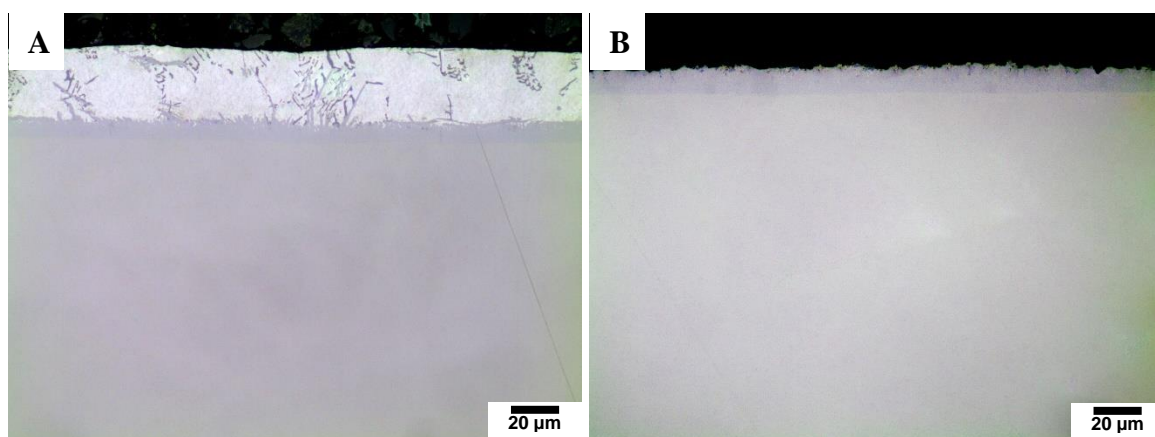
W przypadku powłok PVD do badań na przekroju poprzecznym i mierzenia grubości zastosowany wymieniony już skaningowy mikroskop elektronowy oraz mikroskop Phenom World. Zastosowane powiększenie wynosiło 5000×.

Skład chemiczny powłok określono klasyczną metodą EDX w mikroobszarach oraz w formie map koncentracji składników.

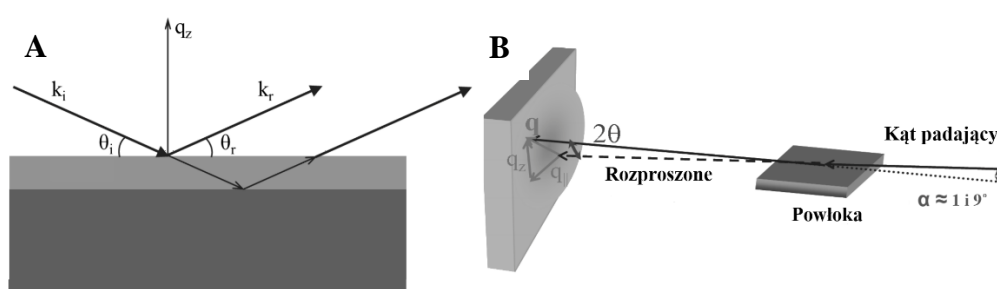
11.5.2 Badania budowy fazowej

Przy użyciu dyfraktometru rentgenowskiego Panalytical Empyrean oraz oprogramowania HighScore, przeprowadzono rentgenowską analizę strukturalną wytworzonych powłok. Źródłem promieniowania rentgenowskiego o długości fali promieniowania charakterystycznego $K_{\alpha 1} = 1,54433\text{\AA}$ była lampa miedziana. Natężenie prądu w obwodzie lampy wynosiło 30÷40mA, natomiast napięcie zasilające 30÷40kV. Linie dyfrakcyjne rejestrowane były w zakresie kątów $2\Theta = 20^\circ \div 140^\circ$ dla powłok zanurzeniowych i $30^\circ \div 140^\circ$ dla powłok PVD.

Badania składu fazowego powłok wykonano głównie w symetrycznej geometrii Bragga-Brentano. W celu identyfikacji faz w granicy powłoka/podłoże dla przykładowej powłoki zanurzeniowej dokonano szlifowania/ścienienia powłok na papierach ściernych (Rys. 42). Dodatkowo, zastosowano pomiar w geometrii stałego kąta padania (GIXRD) 2° i 9° uzyskując informację z warstw powierzchni o grubości maksymalnej 6 i 30 μm . W przypadku powłok PVD, ze względu na ich mniejszą grubość nie wykonano ścienienia przykładowej powłoki, za to wykonano pomiar przy stałym kącie padania promieniowania 1° (maksymalna głębokość pomiaru wynosiła 4 μm) (Rys. 43).



Rys. 42. Porównanie grubości powłoki AlSi7/30s_psk w stanie:
A) po wytworzeniu, B) po ścienianiu do pomiarów GIXRD



Rys. 43. Schemat pomiarów RTG w geometrii:
A) Bragga-Brentano (XRD) i B) stałego kąta badania (GIXRD)

W oparciu o kąty dyfrakcji odczytane z dyfraktogramów wyliczono odległości międzyplaszczynowe na podstawie wzoru Bragga (1), które posłużyły do identyfikacji faz w powłokach w oparciu o wzorce z bazy danych dyfraktometrycznych będących na wyposażeniu oprogramowania HighScore sterującego dyfraktometrem

$$n \cdot \lambda = 2 \cdot d_{hkl} \cdot \sin\theta \quad (1)$$

gdzie: n – rząd refleksu,

λ – długość promieniowania monochromatycznego, Å,

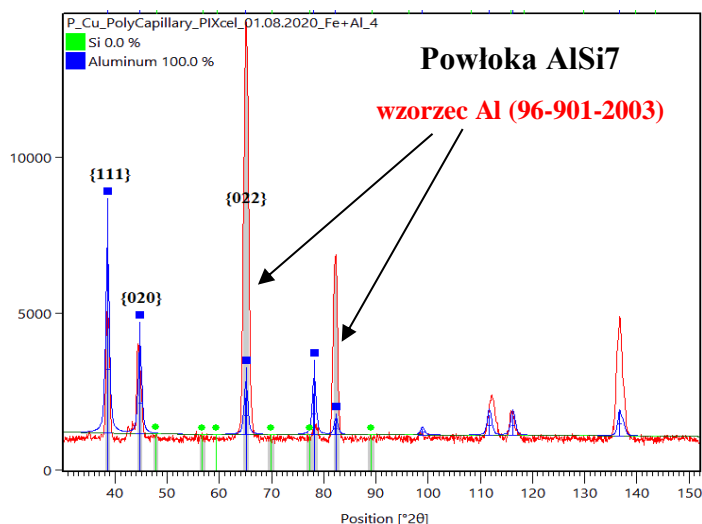
d_{hkl} – odległość międzyplaszczynowa w rodzinie płaszczyzn sieciowych (hkl), Å,

2θ – kąt dyfrakcji.

Dodatkowo, wykonano oszacowania rozmiarów krystalitów w powłokach PVD w oparciu o zależność Scherrera [133]. W powłokach PVD szacowanie rozmiarów faz dokonano również w oparciu o obrazy AFM z powierzchni powłok. W powłokach zanurzeniowych rozmiary faz szacowano metodą analizy obrazu na przekroju poprzecznym.

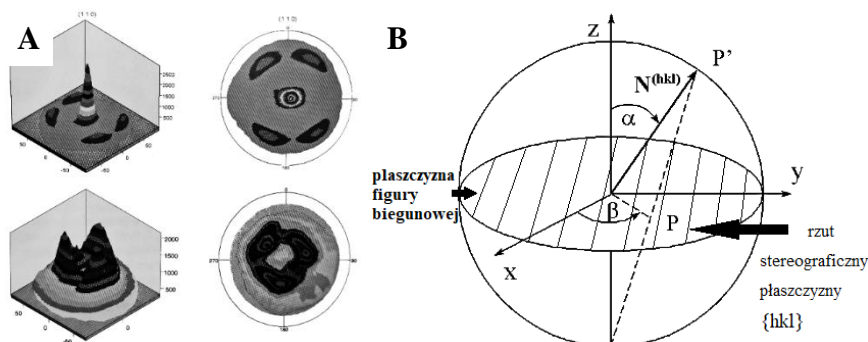
11.5.3 Badania tekstury powłok i podłoży

Z użyciem oprogramowania HighScore dokonano również analizy dyfraktogramów pod kątem tekstury powłok. W tym celu dokonano analizy natężeń względnych refleksów dyfrakcyjnych. Odstępstwa od wzorcowych relacji natężeń refleksów są najprostszym wyrazem tekstury w materiale (Rys. 44).



Rys. 44. Przykład dyfraktogramu powłoki AlSi7 porównanego z dyfraktogramem wzorcowym Al (96-901-2003)

Niezależnie, celem ujawniania ewentualnej tekstury dokonano rejestracji figur biegunowych $\{111\}$, $\{020\}$, $\{022\}$. Figura biegunowa, jej stereograficzna projekcja, stanowią tradycyjny sposób opisu tekstury w materiale krystalicznym (Rys. 45) [134,135].



Rys. 45. A) Przykłady figur biegunowych $\{110\}$ powłok PVD (na bazie stali 310S) [134],
B) zasada projekcji stereograficznej [135]

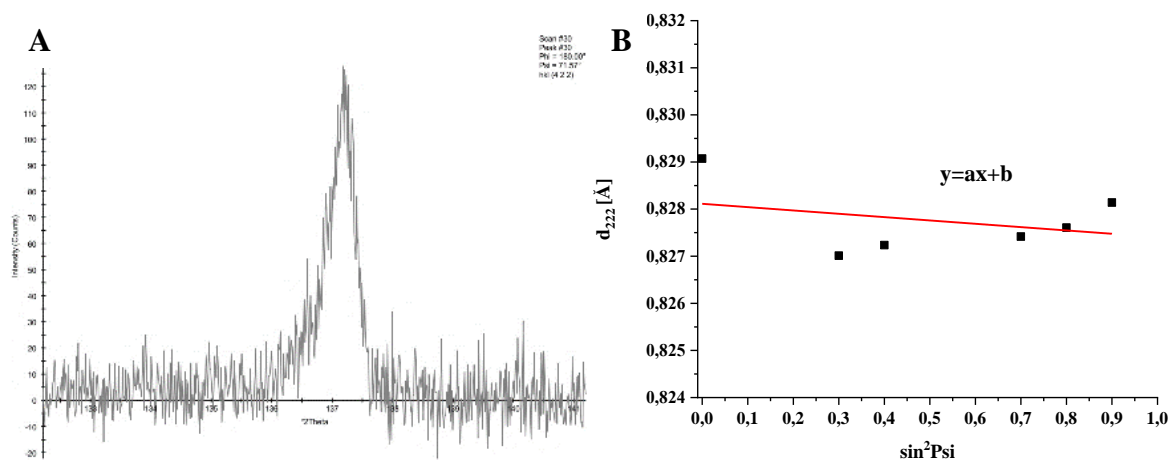
Niezależnie od badań tekstury powłok dokonano również określenia wpływu sposobów przygotowania podłoża pod powłoki na ich teksturę poprzez rejestracje figur biegunowych $\{011\}$, $\{020\}$ i $\{121\}$.

11.6 Badania właściwości powłok

Badania właściwości powłok obejmowały: badania naprężeń własnych, twardości, badania odporności na ścieranie, adhezji, a także odporności na szoki termiczne oraz na udary mechaniczne.

11.6.1 Badania naprężeń własnych w podłożach powłok

Analizę naprężeń w podłożach powłok wykonano techniką dyfrakcji rentgenowskiej, przy użyciu dyfraktometru rentgenowskiego Panalytical Empyrean. Źródłem promieniowania rentgenowskiego o długości fali promieniowania charakterystycznego $K_{\alpha 1} = 1,54433\text{\AA}$ była lampa miedziana. Natężenie prądu w obwodzie lampy wynosiło $30\div 40\text{mA}$, natomiast napięcie zasilające $30\div 40\text{kV}$. Pomiar naprężeń własnych (głównych) w powłokach wykonano na refleksie $\{222\}$, przy kącie dyfrakcji $2\theta = 137^{\circ}\pm 0,5^{\circ}$ (Rys. 46). Pomiar polegał na rejestracji refleksu przy różnym usytuowaniu próbek w układzie laboratoryjnym dyfraktometru, określonym kątami φ (obrót wokół osi Z układu) i ψ (obrót osi Y układu). Wykonano szereg pomiarów przy kątach $\psi = 0,00^{\circ}, 18,43^{\circ}, 26,57^{\circ}, 33,21^{\circ}, 39,23^{\circ}, 45,00^{\circ}, 50,77^{\circ}, 56,79^{\circ}, 63,43^{\circ}, 71,57^{\circ}$ i kątach $\varphi = 90^{\circ}, 135^{\circ}$ i 180° . Metoda zastosowana w pracy określana jest jako metoda $\sin^2\psi$, bowiem opiera się na zależności $d_{hkl}=f(\sin^2\psi)$, która dla płaskiego stanu naprężeń jest w przybliżeniu liniowa (Rys. 47) i określona tensorem (2) [136].



Rys. 46. A) Przykład refleksu $\{222\}$ od podłoża powłoki AlSi7/60s_pol i B) przykładowa zależność odległości międzypłaszczyznowych d_n w funkcji $\sin^2\psi$

$$\sigma_{ij} = \begin{pmatrix} \sigma_{11} & 0 & 0 \\ 0 & \sigma_{22} & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad (2)$$

gdzie: σ_{11} i σ_{22} – naprężenia główne.

W oparciu o nachylenie zależności liniowej oraz znajomości stałych sprężystych materiału ν i E naprężenie jest wyznaczane na podstawie wzoru (3):

$$\sigma_{\varphi} = \left(\frac{E}{1 + \nu} \right) \cdot m \quad (3)$$

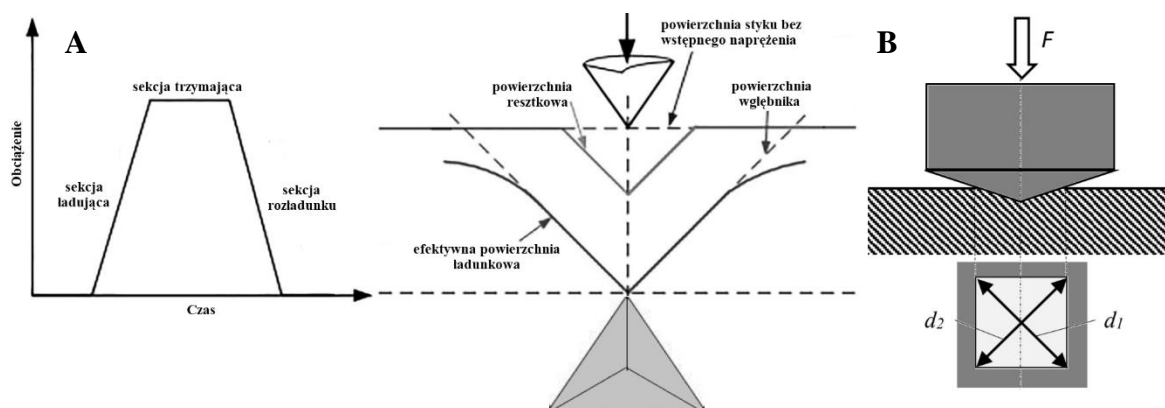
gdzie: m - współczynnik nachylenia zależności $d_{hkl} = f(\sin^2 \psi)$,

ν i E - stałe sprężyste materiału.

11.6.2 Pomiary twardości powłok

Na powłokach zanurzeniowych pomiary mikrotwardości wykonano metodą Vickersa (mikrotwardościomierz Future-Tech FM-700) pod obciążeniem $F = 0,2452\text{N}$ (HV0,025), zgodnie z normą PN-EN ISO 6507-1.

Pomiary nanotwardości powłok PVD wykonano metodą Olivera & Pharra zgodnie z normą PN-EN ISO 14577-1:2005 pod obciążeniem 25mN (Rys. 47A). Obciążeniu temu odpowiadały prędkości narastania oraz zmniejszania siły wynoszące 50mN/s. Obie metody pomiarów, poza zakresem obciążenia, różnią się rodzajem wgłębnika (Rys. 47B) [137, 138].



Rys. 47. Wgłębniki do pomiaru twardości: A) Olivera & Pharra, B) Vickersa [139,140]

Wszystkie pomiary wykonano „z góry”, bezpośrednio na powierzchni powłok. Na każdej powłoce wykonano po 8 pomiarów [137,138].

Głębokość penetracji węgelnika Vickersa w materiał wyrażona jest wzorem (4), natomiast w metodzie Olivera & Pharra jest rejestrowana bezpośrednio w trakcie pomiaru.

$$h = 0,087 \sqrt{\frac{F}{HV}} \cdot 1000 \quad (4)$$

gdzie: F – siła [N], HV – twardość Vickersa, h – głębokość odcisku [μm].

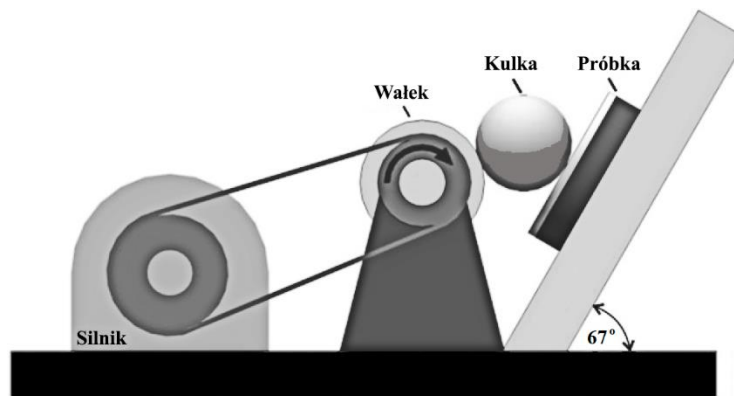
11.6.3 Badanie odporności na ścieranie

Właściwości tribologiczne powłok są istotne na etapie produkcji (np. tłoczenie) oraz podczas eksploatacji pojazdu i układu wentylacji, gdy ich części są narażone na uszkodzenia mechaniczne drobinami stałymi. Test odporności na udary mechaniczne był wykonany ze względu na to, że powłoki Al-Si są narażane na uszkodzenia mechaniczne przez drobinę nieoczyszczonego powietrza w systemach filtrowentylacyjnych, które zawiera do ok. 1 g cząstek na 1 m³. Zgodnie z literaturą powietrze nieoczyszczane jest zasysane przez filtry o wyjątkowo dużym strumieniu objętości, ok. 50000 m³/h [26]. Dodatkowo przy takim strumieniu objętości, w zależności od średnicy kanału, prędkość powietrza w okrągłych kanałach wynosi od ok. 4,4 m/s do ok. 70,7 m/s [141].

Celem określenia właściwości trybologicznych powłok zanurzeniowych i PVD badania odporności na ścieranie wykonano dwiema metodami: za pomocą kulotestera i za pomocą tribotestera [142].

Badania odporności powłok na ścieranie za pomocą kulotestera

W badaniu powłok za pomocą kulotestera stosowano ulepszoną cieplnie kulkę ze stali ŁH15 o masie 13,78 g podpartą w trzech punktach (dwa na rolce i jeden na powierzchni badanej próbki). Test prowadzono w 3 różnych czasach wynoszących 1, 2 i 4 min. Kulka wprowadzona w ruch obrotowy za pomocą walka wirującego z prędkością 6 obr./s ścierała powłokę na próbce umocowanej na stoliku nachylonym pod kątem 67° względem podstawy stołu badawczego (Rys. 48) [143]. Ocena zużycia została dokonana poprzez pomiar obszaru wytarc. Średnice obszarów zużycia na powłokach zmierzono za pomocą mikroskopu optycznego Olympus GX41.

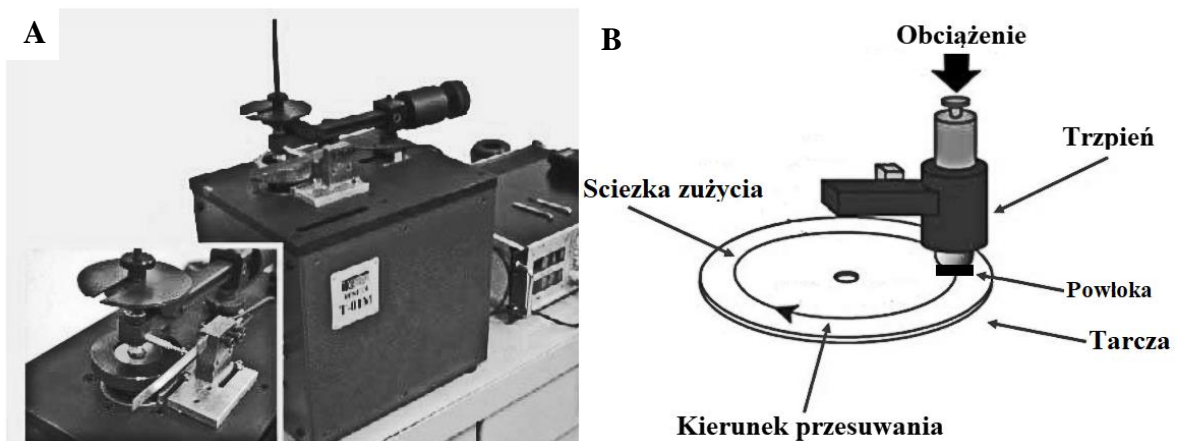


Rys. 48. Schemat pomiaru kulotesterem [142]

Badania odporności powłok na ścieranie za pomocą tribotestera

W badaniach stosowano triboterster T-01 typu trzpień-tarcza przedstawiony na rysunku 49A. Badania zostały zmodyfikowane w stosunku do opisanych normą ISO 20808:2004 [144]. Modyfikacja polegała na przyklejeniu próbki z powłoką na końcu trzpienia, tak aby stanowiła element ścierny (Rys. 49B).

Węzeł tarcia stanowiła obracająca się tarcza ze stali ŁH15 (przeciwpróbka) i dociskane do niej próbki z powłokami, które zostały przycięte do średnicy 3 mm oraz przyklejone do końcówki trzpienia. Prędkość poślizgu (obrotowa przeciwpróbki) wynosiła ok 1 obr./s, a maksymalne obciążenie styku wynosiło 40,5N. Badania wykonano w warunkach tarcia technicznie suchego i czystego, w temperaturze otoczenia. Każda powłoka została 3-krotnie poddana ścieraniu.



Rys. 49. A) Triboterster T-01 typu trzpień-tarcza, B) umiejscowienie powłok w badaniu [145,146]

Ocena zużycia polegała na wyznaczeniu głębokości wytarcia i współczynnika tarcia materiału (powłoki). Ilość obrotów tarczy pod obciążeniem rosnącym od ok. 2,5 do 24N, wynosiła 1500 - zarówno dla powłok zanurzeniowych i PVD.

W oparciu o ilość obrotów do całkowitego zużycia się powłoki oszacowano szybkość ścierania powłok triboesterem na podstawie wzoru (5):

$$V = \frac{d}{B} \quad (5)$$

gdzie: V - szybkość ścierania,

d - grubość powłok w [μm],

B – ilość obrotów do całkowitego zużycia powłoki, 1 obrót = 1 sekunda [s].

Wyznaczano również współczynnik tarcia dla badanego węzła tarcia trzpień (próbka) – tarcza (przeciw próbka) z zależności (6), na podstawie normy ISO 20808:2004.

$$U = \frac{F_t}{F_N} \quad (6)$$

gdzie: U - współczynnik tarcia

F_t - średnia wartość siły tarcia w [N],

F_N – maksymalnie przyłożone obciążenie w [N].

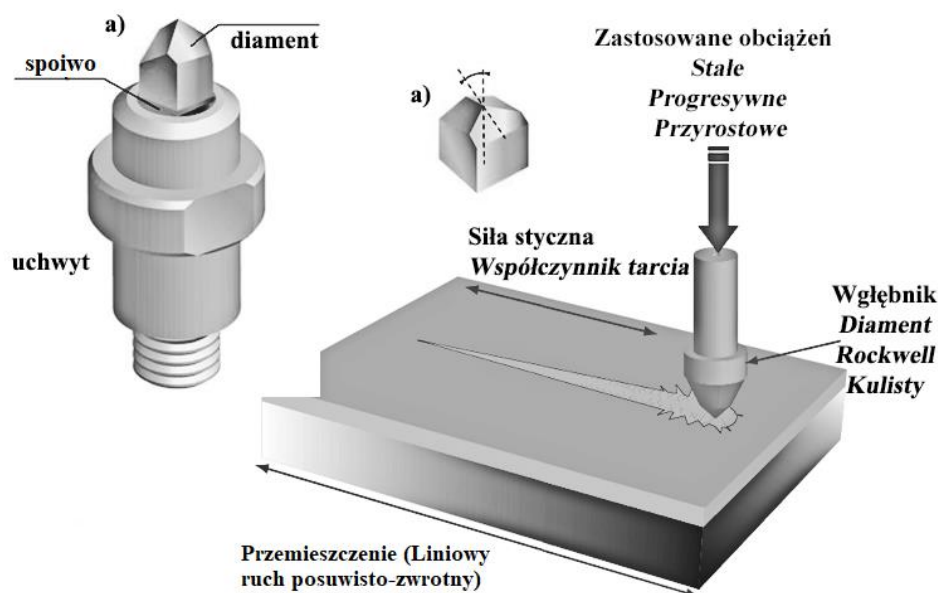
11.6.4 Badanie adhezji powłok

Badania adhezji powłok zostały wykonane na powierzchni powłok zanurzeniowych i PVD w teście rysy (ScratchTest). W trakcie testu diamentowy wgłębnik pod zadaniem obciążeniem przemieszczał się w linii po powierzchni materiału.

Wyniki scratch testu wykonanego na powłokach przedstawiono w postaci wykresów zmian głębokości rysy (P_d) pod obciążeniem zwiększający się od 1N do 5N w powłokach PVD oraz od 1N do 30N i 50N w powłokach zanurzeniowych (Rys. 50). W scratch teście wykonano po 3 rysy o długości 1 mm na powłokach PVD i o długości 4 mm na powłokach zanurzeniowych.

Test rysy ustalono w oparciu o testy próbne, które miały na celu przyjęcie takich warunków wykonania rys, aby obejmowały one całą grubość powłok, aż do podłoża w powłokach zanurzeniowych i bez przekroczenia grubości w powłokach PVD.

Mierzone były kluczowe parametry, takie jak siła normalna i siła styczna, głębokość i długość rysy.

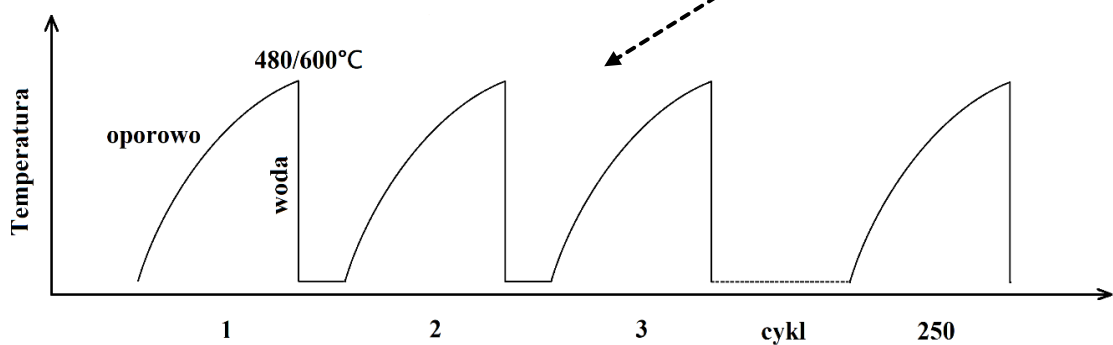
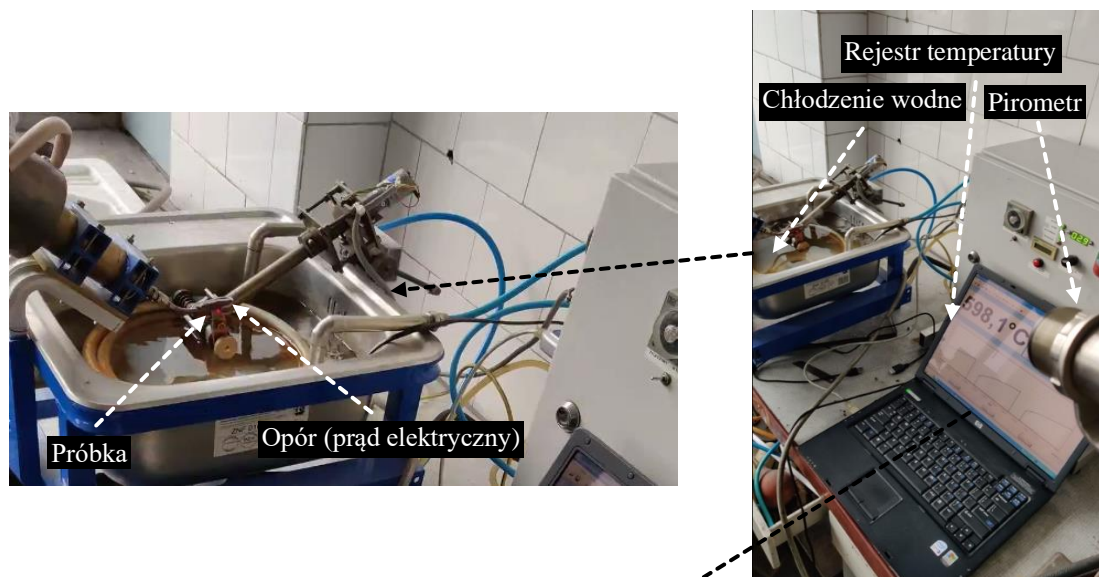


Rys. 50. Zasada pomiaru w scratch teście [147]

11.6.5 Badania odporności powłok na szoki termiczne

Badanie (Thermal Shock Test) polegało na oporowym (prądem elektrycznym) grzaniu powłok do określonej temperatury z następnym szybkim schłodzeniem w wodzie o temperaturze otoczenia. Dla uzyskania temperatury 480°C, ustalono natężenie prądu 1,5A, a dla uzyskania temperatury 600°C, zwiększono natężenie prądu do 2A (niepewność odczytu temperatury wynosił $\pm 25^\circ\text{C}$). Temperatura była rejestrowana za pomocą pirometru i odczytywana na rejestratorze temperatury w czasie rzeczywistym. Pirometr został skalibrowany za pomocą termopary, co polegało na doborze współczynnika emisyjności. **Współczynnik** ten określa zdolność danej powierzchni do emitowania promieniowania podczerwonego (mierzonego przez pirometr) i zależy przede wszystkim od rodzaju/wykończenia powierzchni materiału [148].

Badania odporności na szoki termiczne przeprowadzono na powłokach w formie próbek o kształcie 12×12 mm. Próbki z powłokami mocowano do uchwyty, przez który przepływał prąd elektryczny. Każda powłoka została nagrzana i schłodzona w 250 powtórzeniach. Czas nagrzewania wynosił od 12s do 45s w zależności od powłoki. Stanowisko badania szoków termicznych oraz schemat zrealizowanych obróbek cieplnych przedstawiono na rysunku 51.



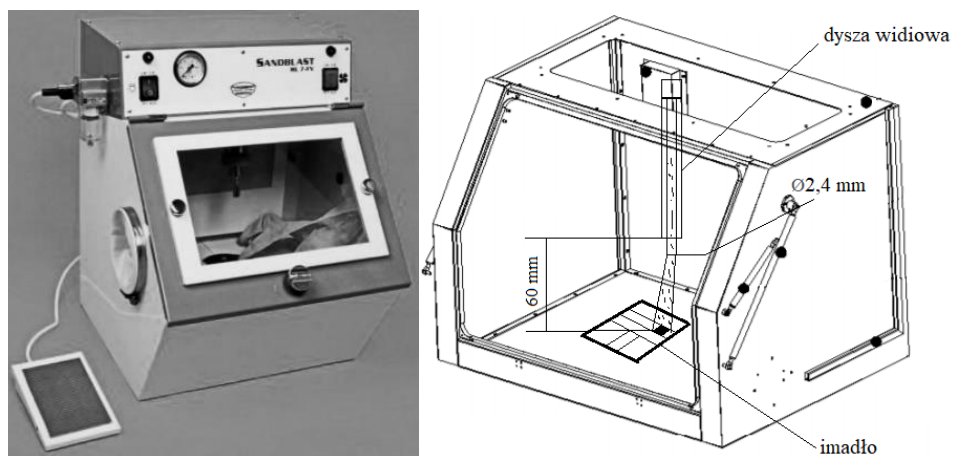
Rys. 51. Urządzenie do testu odporności na szoki termiczne oraz schemat rejestru temperatury

11.6.6 Test odporności na udary mechaniczne (piaskowanie)

Test odporności na udary mechaniczne polegał na poddaniu próbek zabiegowi piaskowania. Do piaskowania użyto piaskarki SANDBLAST RL7FV (Rys. 52). Wszystkie próbki zostały poddane piaskowaniu w takich samych warunkach, czyli w tej samej odległości 60 mm do dyszy widiowej o $\varnothing 2,4$ mm i przy tym samym stałym ciśnieniu roboczym 0,3 MPa (3 bar). Piaskowanie zostało wykonane za pomocą Al_2O_3 z ziarnami o średnicy 50 μm . Prędkość medium (powietrza i drobin) w piaskarce wynosiła ok. 0,22 m/s. Prędkość wylotu medium została obliczona na podstawie pomiaru masy 94,6g piasku wyrzuconego przez duszę w czasie 50s.

Badania odporności powłok na udary mechaniczne przeprowadzono zarówno na powłokach zanurzeniowych jak i PVD. Próbki z powłokami o wymiarach 12×12 mm były mocowane w imadle płaskim, a następnie zostały poddane piaskowaniu strumieniem drobin czystego Al_2O_3 (100 μm). Czas piaskowania wynosił 30, 60 i 90s w przypadku powłok zanurzeniowych oraz 10, 15, 20 i 30s w przypadku powłok PVD. Te sekwencje piaskowania

przeprowadzono na jednej próbce - najpierw piaskowano 30s, później obserwacja makroskopowa, a następnie dalsze piaskowanie 60 i 90s.



Rys. 52. Piaskarka SANDBLAST RL7FV [149]

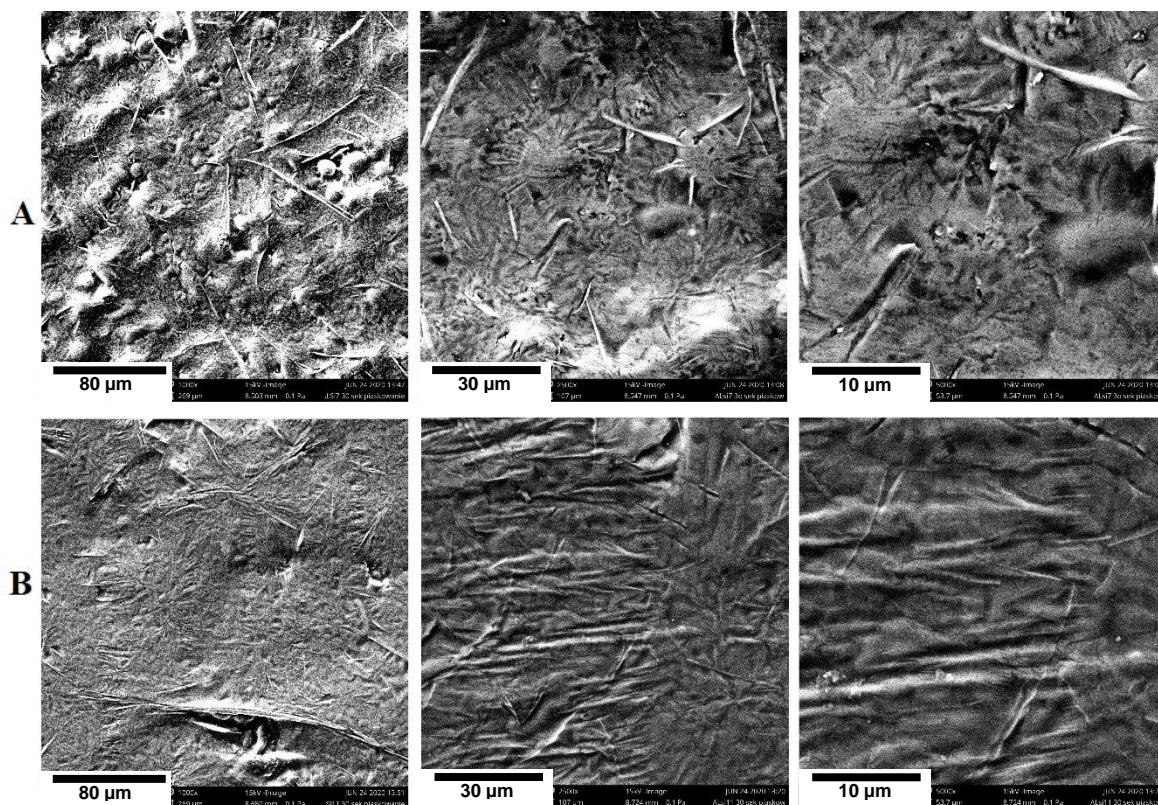
WYNIKI BADAŃ

12 Cechy powierzchni powłok

Charakterystyki powierzchni powłok dokonano w oparciu o obserwacje mikroskopowe (mikroskopia świetlna, SEM) oraz pomiar chropowatości (profilometr stykowy, AFM).

12.1 Stan powierzchni i chropowatość powłok zanurzeniowych

Na rysunku 53 przedstawiono przykładowe obrazy powierzchni powłok zanurzeniowych (obserwacja z góry). Obrazy powierzchni odzwierciedliły morfologiczne cechy krzepnących faz, mianowicie, dendryty w ułożeniu prostokątnym do powierzchni oraz podłużne, iglaste kryształy w powłoce AlSi7. W powłoce AlSi11 dendrytyczne formy były drobniejsze, natomiast udział, jak i rozmiar iglastych kryształów był mniejszy. Miejscowo kryształy na powierzchni były ułożone w kierunku wyciągania próbek z ciekłej kąpieli.

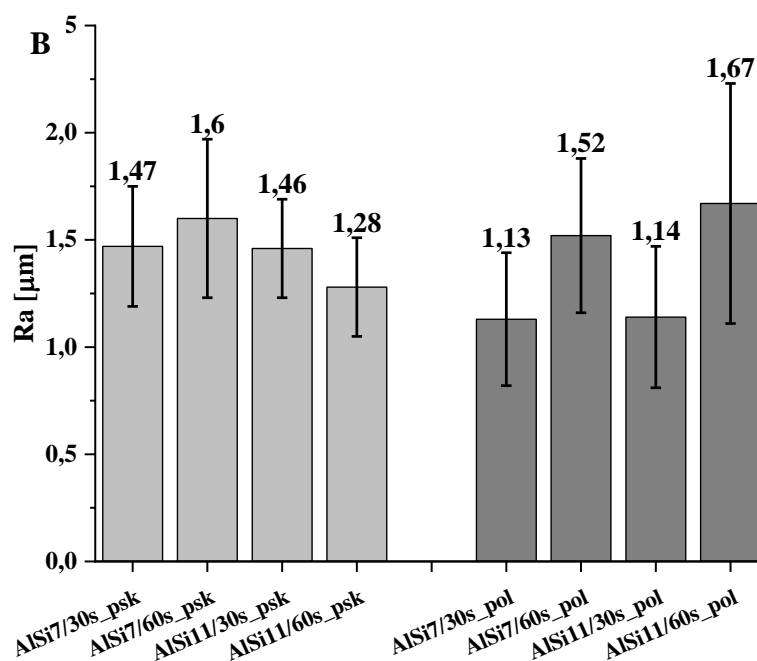


Rys. 53. Powierzchnia powłok zanurzeniowych (SEM):

A) powłoka AlSi7/30s_psk, B) powłoka AlSi11/30s_psk

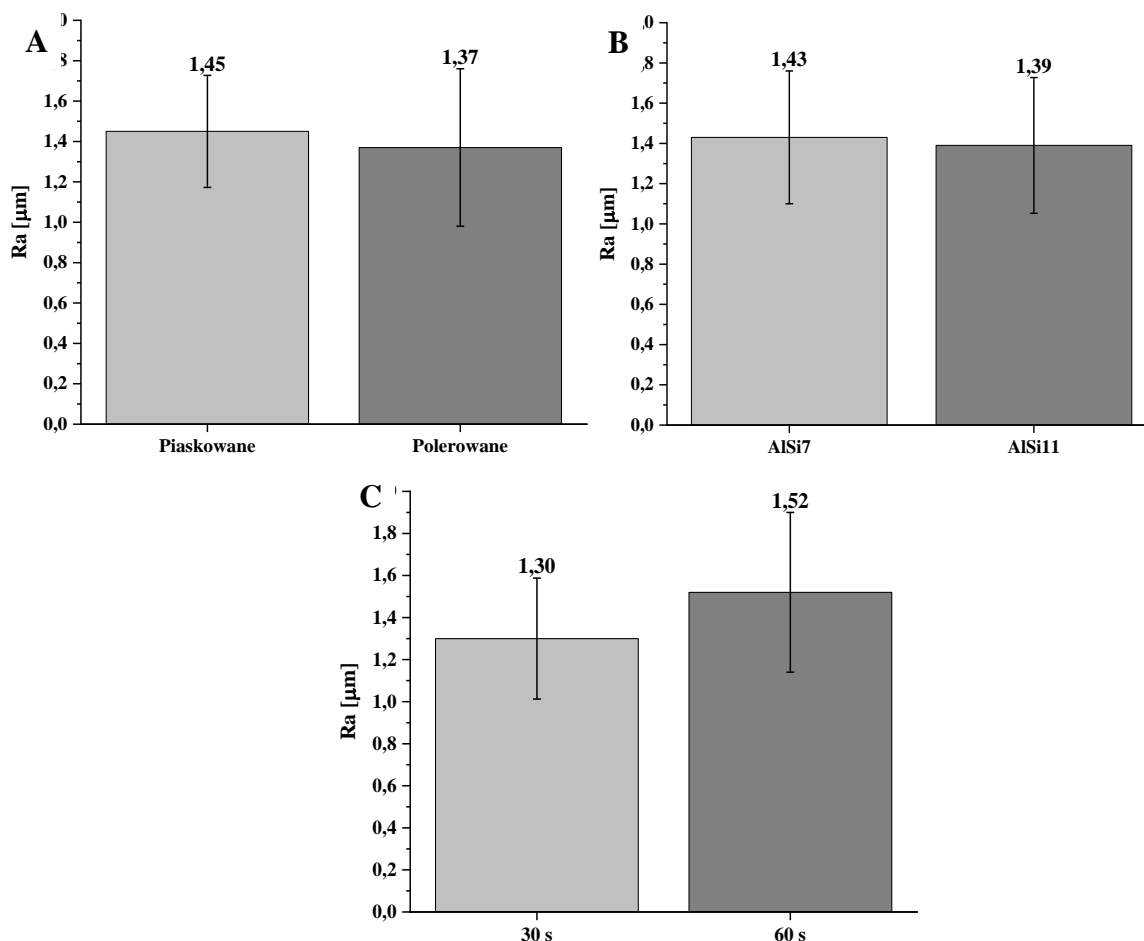
Ze względu na ogólnie gruboziarnistą morfologię powierzchni powłok ogniowych chropowatość powierzchni odwzorowano w pomiarach profilometrem stykowym

HOMMEL TESTER T1000. Przykładowe profile powierzchni uzyskane w pomiarach przedstawiono na rysunku 54.



Rys. 54. Chropowatość powierzchni powłok zanurzeniowych:
A) przykładowe profile, B) wartości parametru R_a

Zgodnie z normą PN-87/M-04250. Pomiarzy chropowatości badanych powłok wykonano w dwóch kierunkach: wzdłuż i w poprzek kierunku wyciągania ich z metalicznej cieczy. Dla wszystkich powłok uzyskano wartości odchylenia profilu od wartości średniej w zakresie $R_a=1,13\div 1,67 \mu\text{m}$ ($R_{a\text{sr}}=1,41 \mu\text{m}$). Wykonaną na podstawie R_a analizę wpływu poszczególnych czynników wytworzenia powłoki na chropowatość ich powierzchni przedstawiono na rysunku 55.



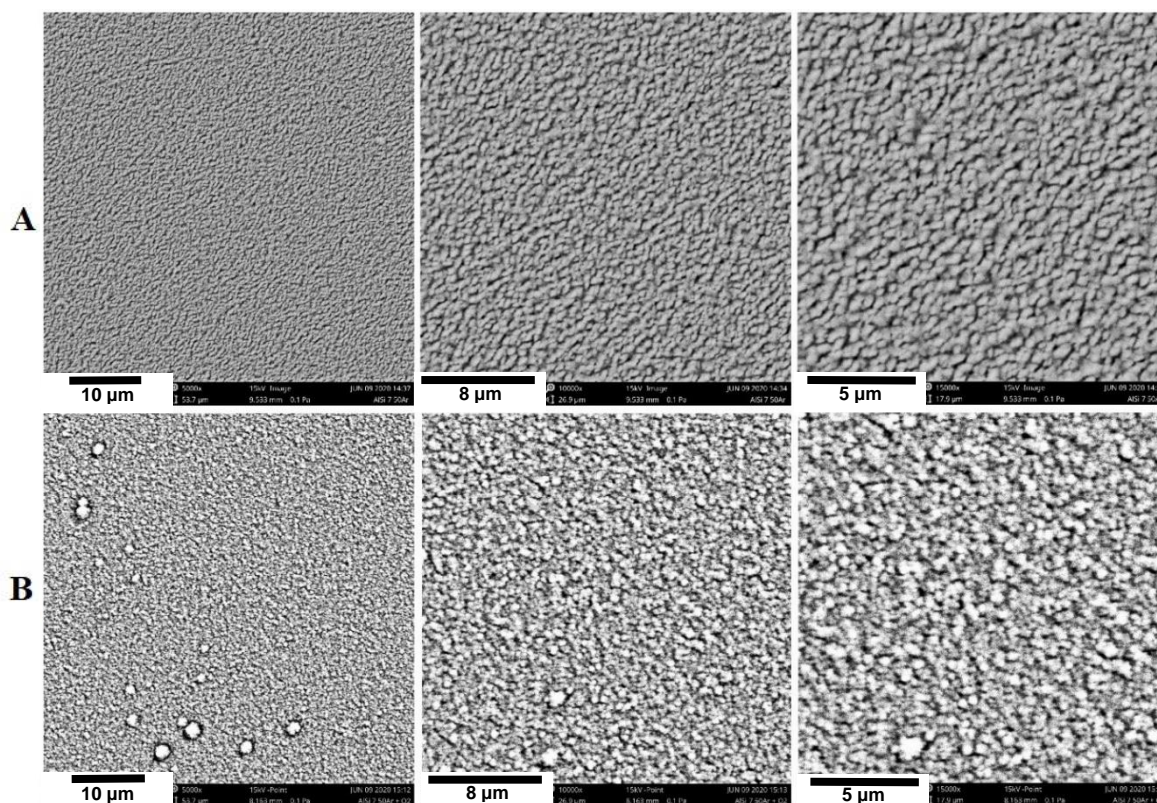
Rys. 55. Chropowatość powierzchni powłok zanurzeniowych w zależności od:
 A) wpływ przygotowania podłoża, B) wpływ stężenia Si, C) wpływ czasu wytworzenia powłok

Z powyższego wynika, że największy wpływ na zwiększenie chropowatości powłok miał czas zanurzenia w ciekłej kąpieli podczas aluminiowania.

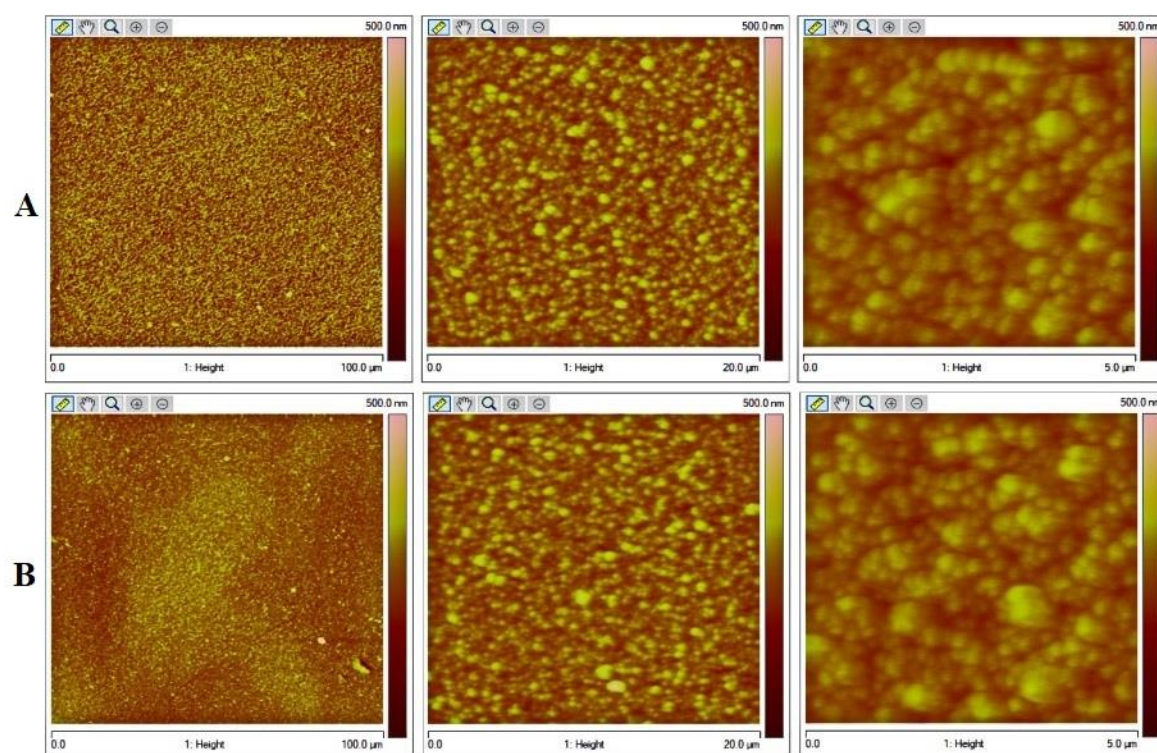
W odniesieniu do stanu powierzchni podłoża wytworzenie powłok spowodowało zwiększenie chropowatości o 5% w odniesieniu do podłoża piaskowanego i o 98,5% w odniesieniu do podłoża polerowanego

12.2 Stan powierzchni i chropowatość powłok PVD

Badania powierzchni powłok PVD, podobnie jak powłok, zanurzeniowych obejmowały obserwacje „z góry” za pomocą mikroskopu elektronowego skaningowego i sił atomowych oraz pomiar chropowatości. Obrazy SEM powierzchni powłok PVD przedstawiono na rysunku 56.



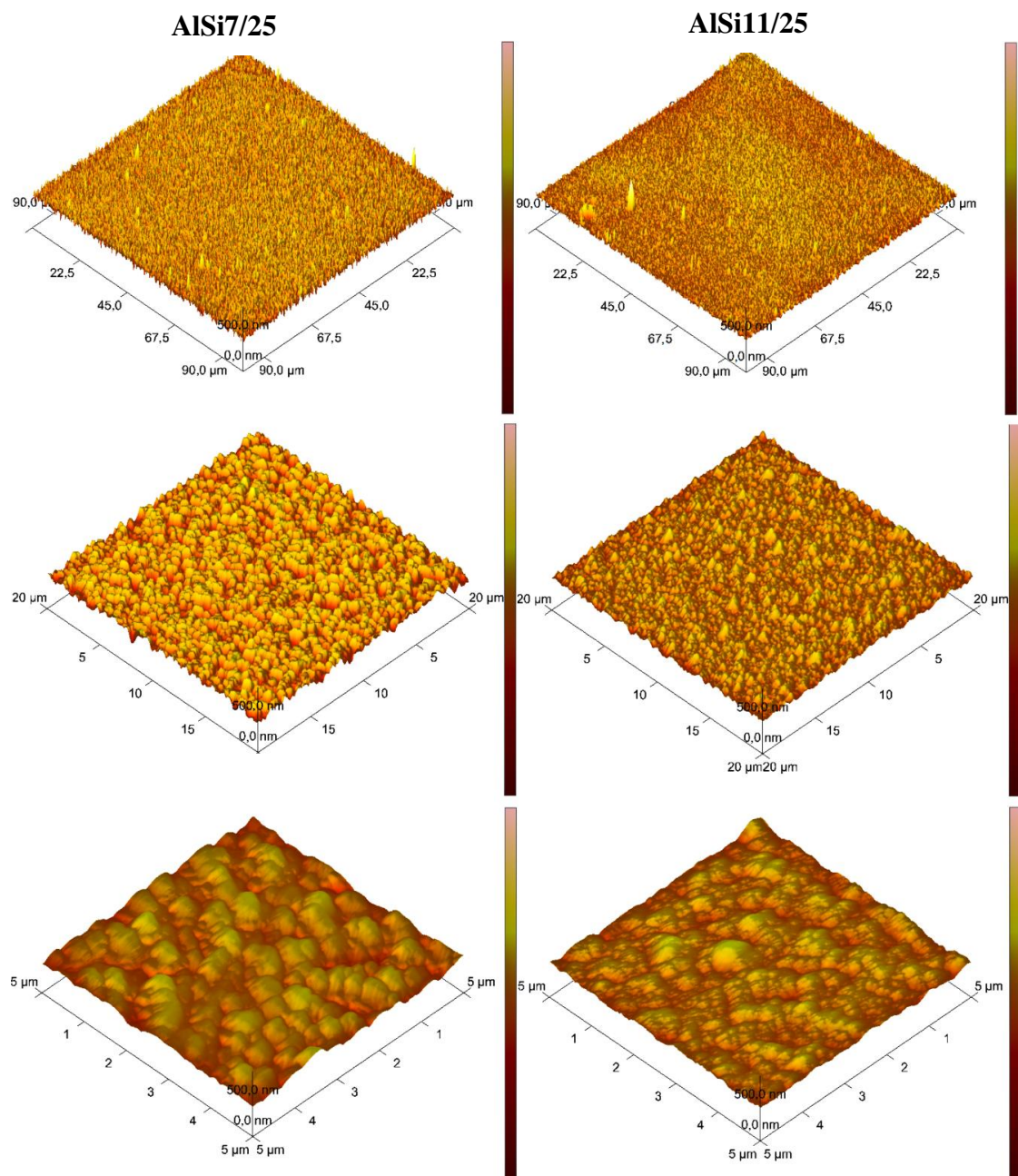
Rys. 56. Morfologia powierzchni powłok PVD (SEM): A) AlSi7/25, B) AlSi11/25



Rys. 57. Morfologia powierzchni powłok PVD (AMF) 2D:

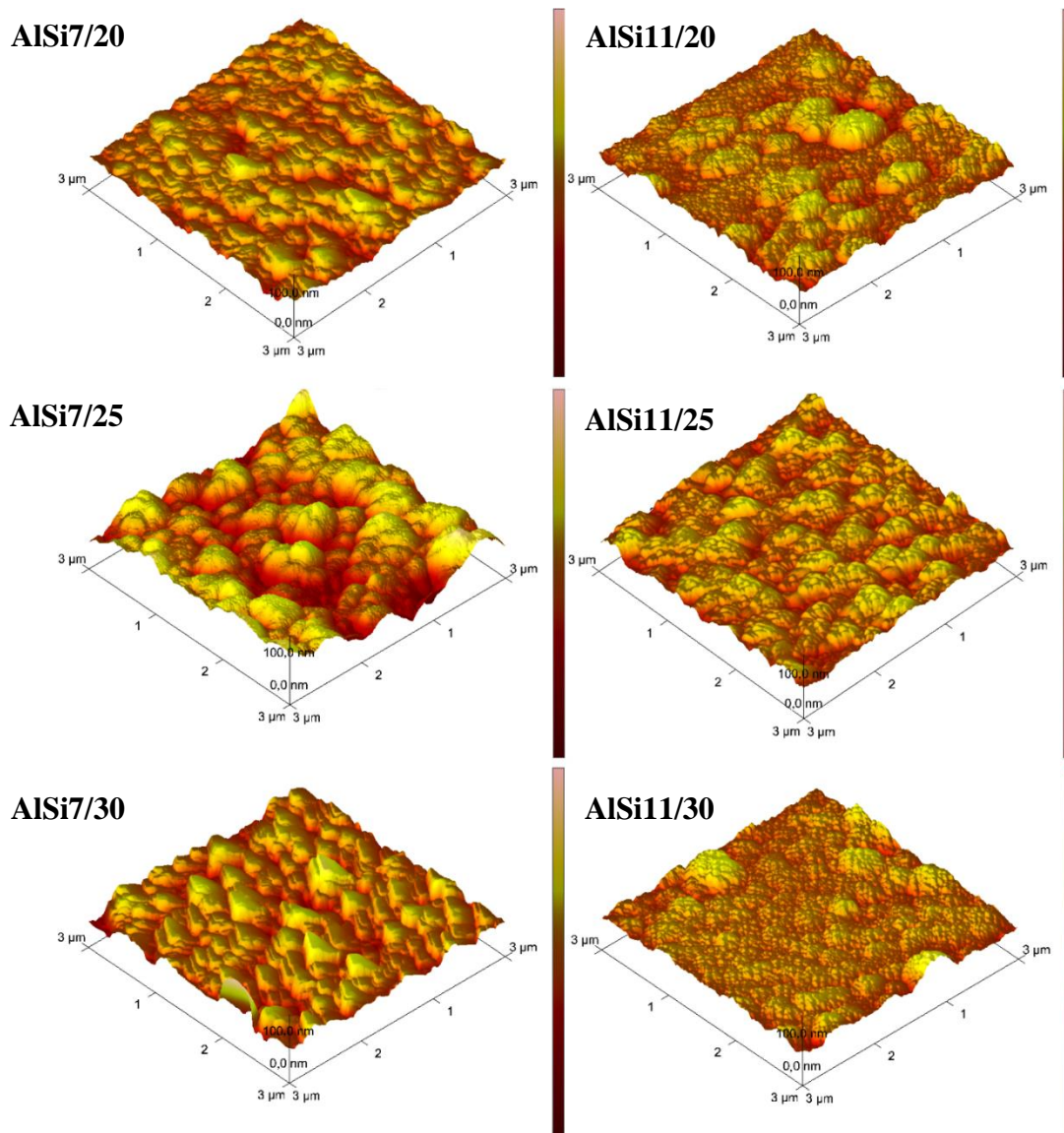
A) AlSi7/25, B) AlSi11/25, w badaniach na obszarach 100×100, 20×20 i 5×5 μm

Powierzchnie wszystkich powłok PVD miały podobną globularną morfologię, odzwierciedlającą prostopadłe do podłoża narastanie krystalitów - typowe dla technologii wytwarzania metodą PVD. W przypadku powłok AlSi11 na powierzchni dodatkowo występowały przypadkowo rozmieszczone pojedyncze duże cząstki (artefakty). Wstępnie można było przypuszczać, że są to duże krystality krzemu, które powstały w wyniku nierównomiernego rozpylania targetu ze stopu Al-Si. Struktura stopu targetu miała charakter iglastej eutektyki, a jak wiadomo z danych literaturowych, Si rozpyła się trudniej niż Al.



Rys. 58. Morfologia powierzchni powłok PVD (AMF) 3D:

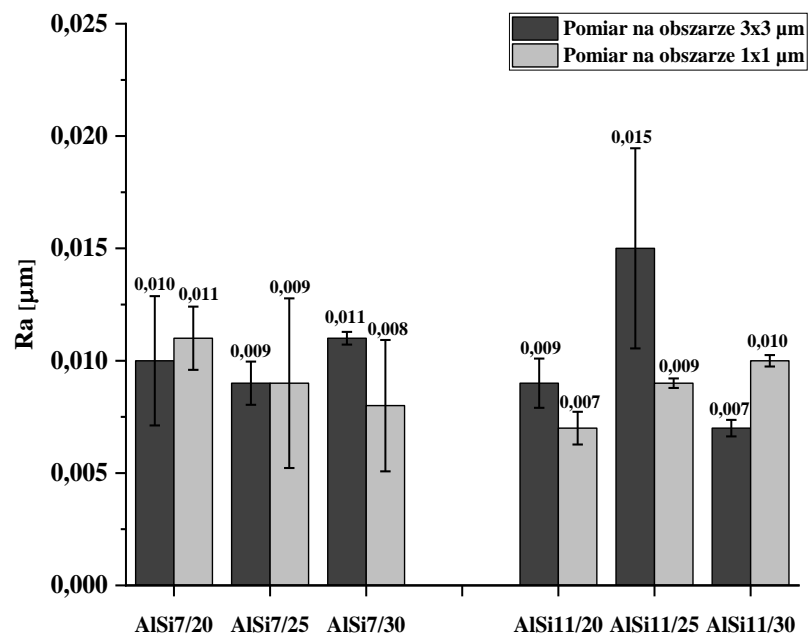
A) AlSi7/25, B) AlSi11/25, w badaniach na obszarach 100×100, 20×20 i 5×5 μm



Rys. 59. Morfologia powierzchni powłok PVD (AMF) 3D w badaniach na obszarze $3 \times 3 \mu\text{m}$

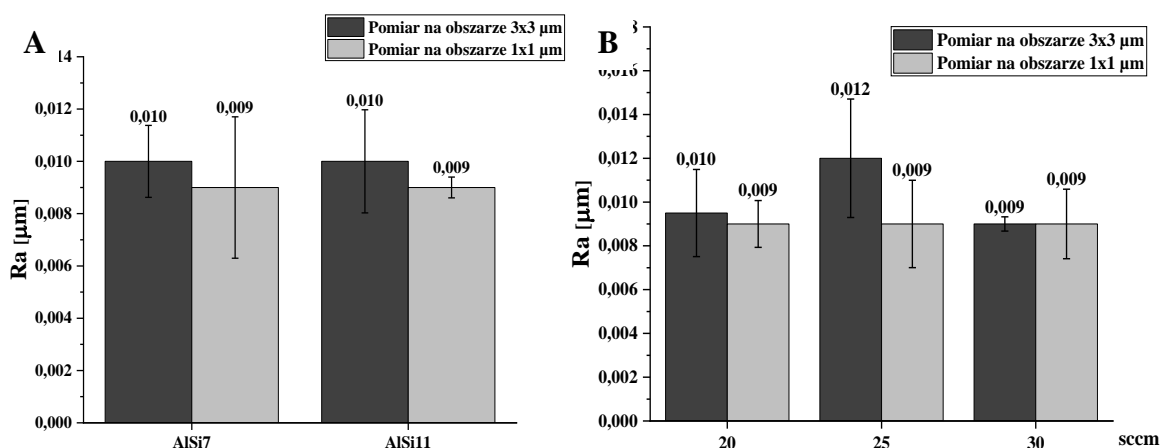
Obrazy AFM potwierdziły występowanie globularnego typu morfologii powierzchni powłok. Jak wynika z rysunku 56 i 57, nie stwierdzono istotnej różnicy morfologii powłok wykonanych ze stopów AlSi7 i AlSi11 zarówno w obserwacjach SEM na obszarze $15 \times 15 \mu\text{m}$ jak i w powierzchni AMF przy zastosowanej powierzchni skanowanie $5 \times 5 \mu\text{m}$.

Istotną różnicę w morfologii powłok stwierdzono natomiast w przypadku stosowania w procesie PVD różnej podaży Ar (Rys. 38). Większa podaż Ar skutkowałą rozdrobieniem globularnej morfologii powłok. Zmniejszenia pola skanowania do $3 \times 3 \mu\text{m}$ i mniejszej (Rys. 92), ujawniła dodatkowo, że rozdrobnienie morfologii powierzchni powłok powodowane większą podażą Ar jest zdecydowanie silniejsze w przypadku stopu AlSi11 oraz, że większy udział Si również wpływa rozdrabniająco, co nie uwidoczniło się przy skanowaniu większych obszarów powierzchni. Ze względu na drobnokrystaliczny charakter morfologii powierzchni powłok PVD ich chropowatość określono metodą AFM (Rys. 60).



Rys. 60. Chropowatość powierzchni powłok PVD

Z badań AFM wynika, że pomiary chropowatości wykonane na obszarach o wymiarach $1 \times 1 \mu\text{m}$ dały takie same wyniki (Rys. 60). Dla wszystkich badanych powłok średnie wartości parametrów R_a wynosiły $0,008 \mu\text{m}$. W pomiarach na większych obszarach $3 \times 3 \mu\text{m}$ średnie wartości parametrów R_a były zróżnicowane w zakresie $0,009 \div 0,012 \mu\text{m}$ (śr. $0,010 \mu\text{m}$) co wynikało z większego prawdopodobieństwa objęcia obszarem powierzchniowych artefaktów. Z uzyskanych wartości R_a wynika brak wpływu stężenia Si i podaży Ar na chropowatość wytworzonych powłok PVD (Rys. 61).



Rys. 61. Chropowatość powierzchni powłok PVD: A) wpływ stężenia Si, B) wpływ podaży Ar

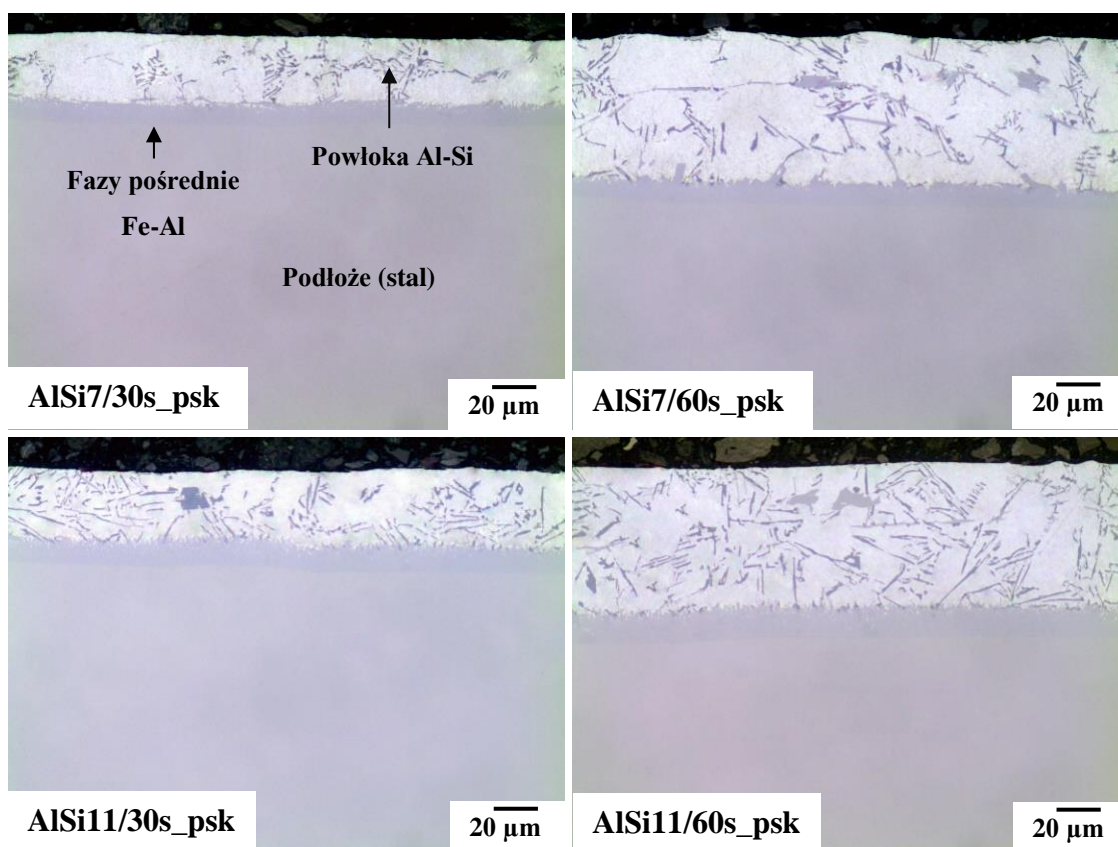
W odniesieniu do stanu powierzchni podłoża osadzanie powłok PVD zwiększyło chropowatość powierzchni 8-krotnie (Rys. 31).

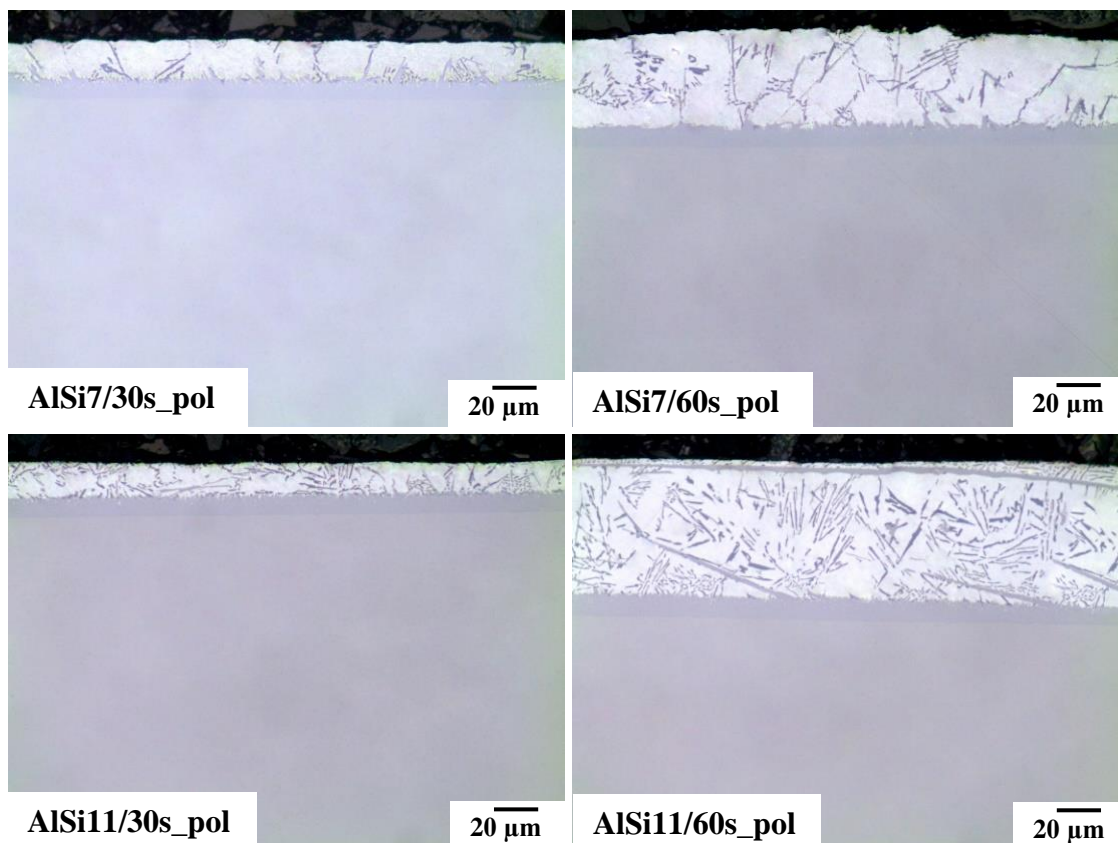
13 Budowa i grubość powłok

Pomiar grubości powłok dokonano w oparciu o obserwacje mikroskopowe ich przekrojów poprzecznych (mikroskopia świetlna, SEM).

13.1 Grubość powłok zanurzeniowych

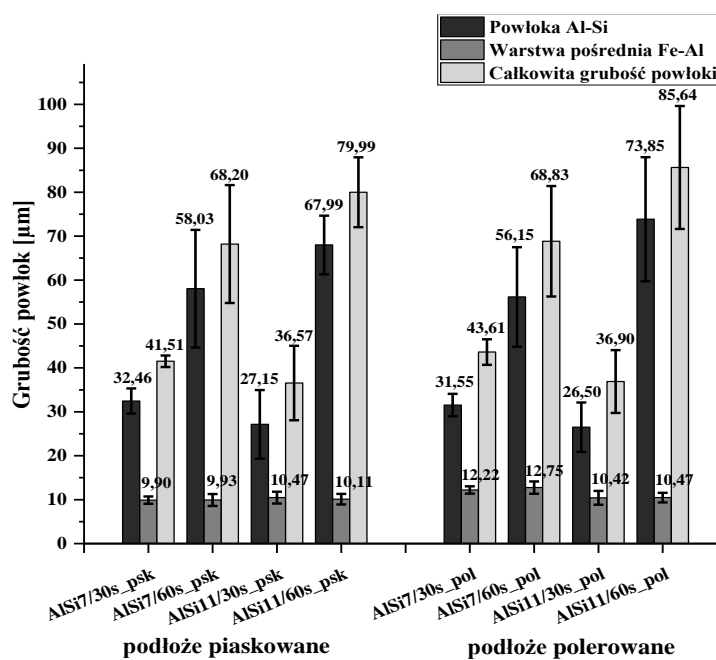
Na rysunku 62 przedstawiono mikrostruktury powłok wykonanych metodą zanurzeniową. Tak jak już prezentowano w wynikach badań wstępnych (Rys. 22) mikrostruktura powłok miała skład dwufazowy. W powłokach występowały dendryty roztworu stałego α -Al (obszary jasne) oraz iglaste kryształy eutektycznego krzemu (obszary szare). W strefie przejściowej, pomiędzy podłożem a powłoką Al-Si występowała warstwa faz międzymetalicznych (pośrednich) Fe-Al. W oparciu o obserwacje z użyciem mikroskopu świetlnego nie stwierdzono wpływu sposobu przygotowania stalowego podłoża na mikrostrukturę powłok. Uwidocznili się natomiast wpływ rodzaju ciekłej kąpieli oraz czasu wytrzymania w niej podłoża na grubość powłok. W powłokach AlSi11 udział eutektyki był większy niż w powłokach AlSi7.



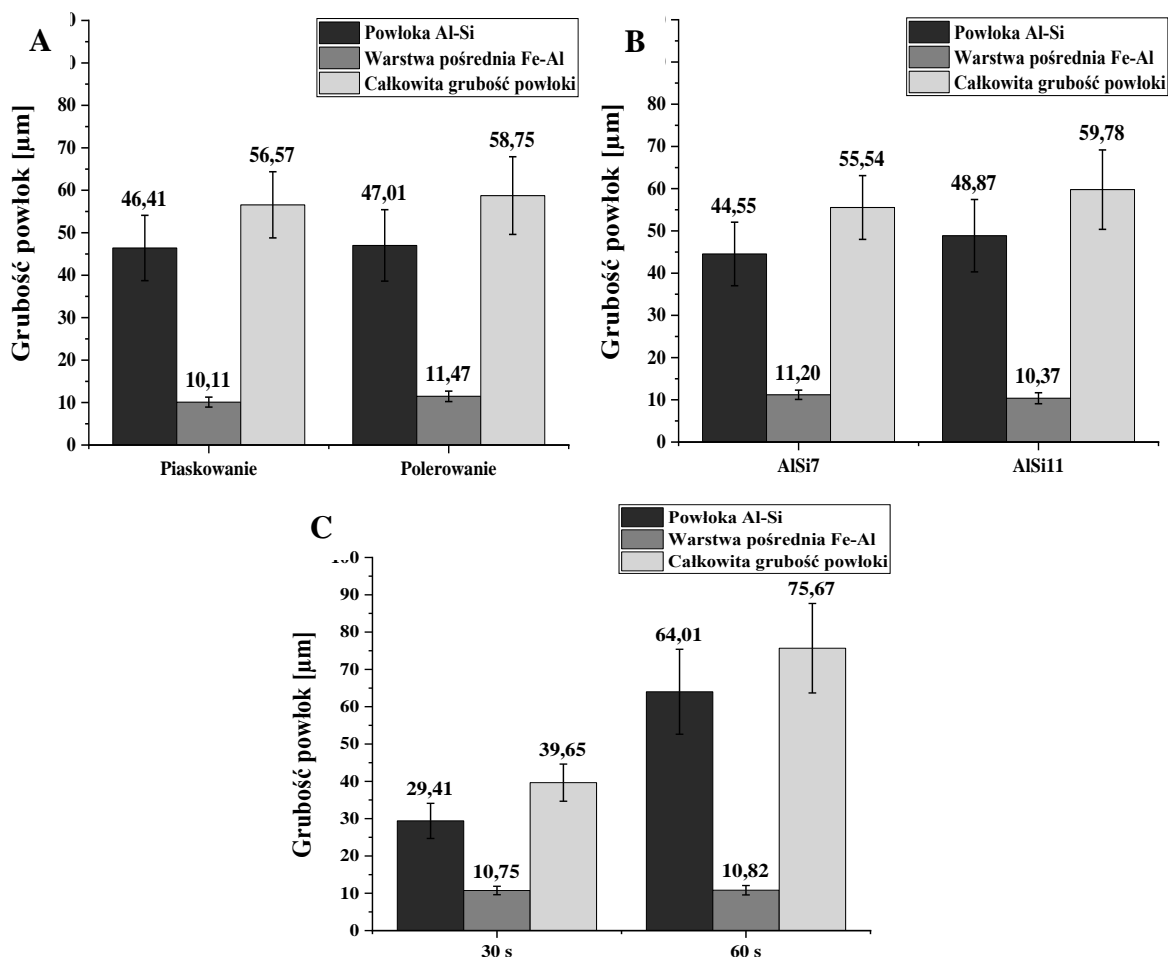


Rys. 62. Mikrostruktura powłok zanurzeniowych na ich przekroju poprzecznym

Grubość powłok wyznaczono mikroskopowo na 3 różnych obrazach mikroskopowych przy powiększeniu 500×. Na każdej fotografii wykonano po 3 pomiary, które obejmowały powłokę oraz warstwę faz pośrednich. Wyniki pomiarów zaprezentowano diagramem ogólnym (Rys. 63) oraz z określeniem wpływu czynników wytworzenia (Rys. 64).



Rys. 63. Grubość powłok zanurzeniowych



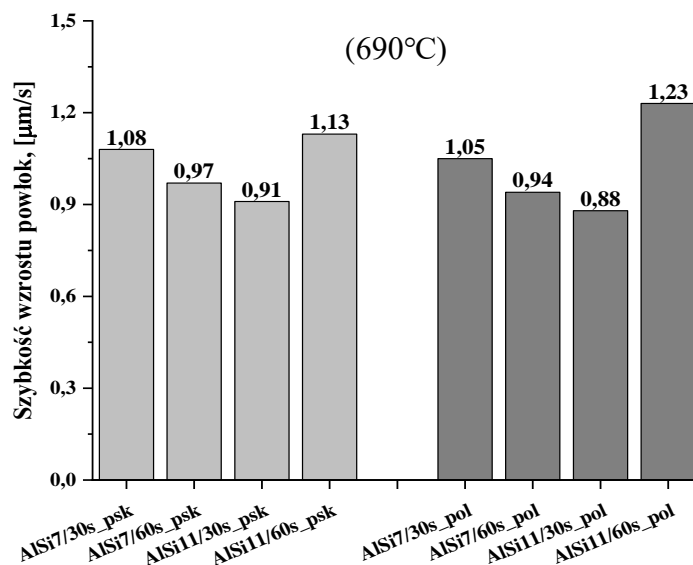
Rys. 64. Porównanie średniej grubości powłok zanurzeniowych:

A) wpływ przygotowania podłoża, B) wpływ stężenia Si, C) wpływ czasu wytworzenia powłok

Z porównania grubości wszystkich powłok można stwierdzić, że im dłuższy był czas zanurzania tym większą grubość posiadały powłoki. Średnia grubość powłok zanurzeniowych wynosiła 75,7 μm po 60 s i 39,7 μm po 30 s. Mniejsze grubości otrzymano na podłożach piaskowanych (o 2 μm) oraz w kąpeli ze stopu AlSi7 (o 4 μm).

Grubość warstw pośrednich w powłokach zawierała się w zakresie 10÷11,5 μm i podobnie jak dla całej grubości powłok była mniejsza w przypadku podłoży piaskowanych oraz stopu powłokowego AlSi7.

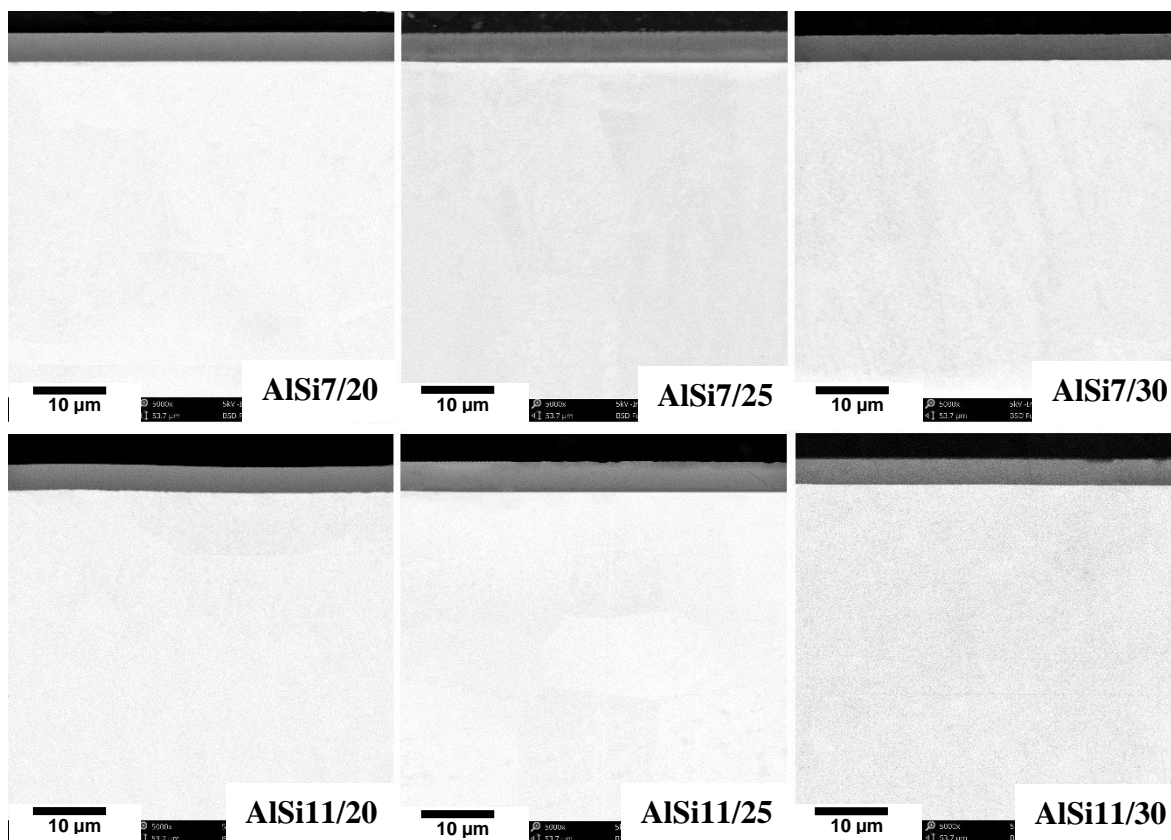
W oparciu o czas procesu i grubość powłok określono szybkość wzrostu powłok. Jak wynika z rysunku 65 szybkość osadzania nie zależała od Si i była bardzo zbliżona we wszystkich powłokach. Średnia prędkość wzrostu powłok zanurzeniowych wynosiła ok. 1,0 μm/s (61,3 μm/min, 3678 μm/h).



Rys. 65. Szybkość wzrostu powłok zanurzeniowych w ciekłej kąpeli stopów AISi7 i AISi11

13.2 Grubość powłok PVD

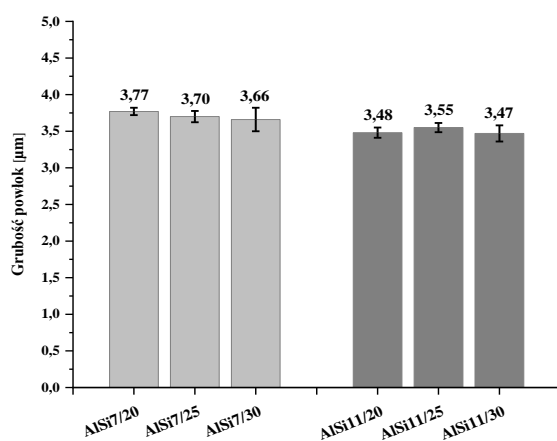
Ze względu na mniejszą grubość powłok PVD w porównaniu do powłok zanurzeniowych do obserwacji ich przekrojów poprzecznych użyto mikroskop SEM (Phenom World). Uzyskane obrazy przedstawiono na rysunku 66.



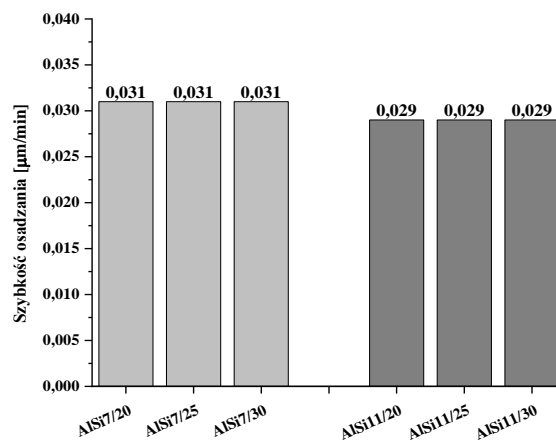
Rys. 66. Przekroje poprzeczne powłok PVD (Phenom World)

Zastosowany w badaniach mikroskop SEM przy powiększeniach $1500\times$ i większych nie ujawniał cech mikrostruktury powłok ze względu na ich małą grubość i prawdopodobnie rozdrobnienie. Analizując jednak obrazy przekrojów poprzecznych powłok PVD można było stwierdzić, że posiadały bardzo równomierną grubość oraz że między powłoką a podłożem nie występowały warstwy międzymetaliczne.

Podobnie jak w przypadku powłok zanurzeniowych grubość powłok PVD wyznaczono na 3 mikrofotografiach przy powiększeniu $5000\times$ - na każdej fotografii wykonano po 3 pomiary, które obejmowały całą powłokę. Wyniki pomiarów zaprezentowano graficznie diagramem na rysunku 67. Średnia grubość powłok PVD wynosiła ok. $3,6\ \mu\text{m}$. Grubość powłok AlSi7 była większa o $0,21\ \mu\text{m}$ (ok. 6%) w porównaniu do powłok AlSi11. Mogło to być spowodowane tym, że targety ze stopu AlSi11 posiadały więcej trudno rozpylającego się Si w porównaniu do stopów AlSi7.



Rys. 67. Grubość powłok PVD



Rys. 68. Szybkość osadzania powłok PVD

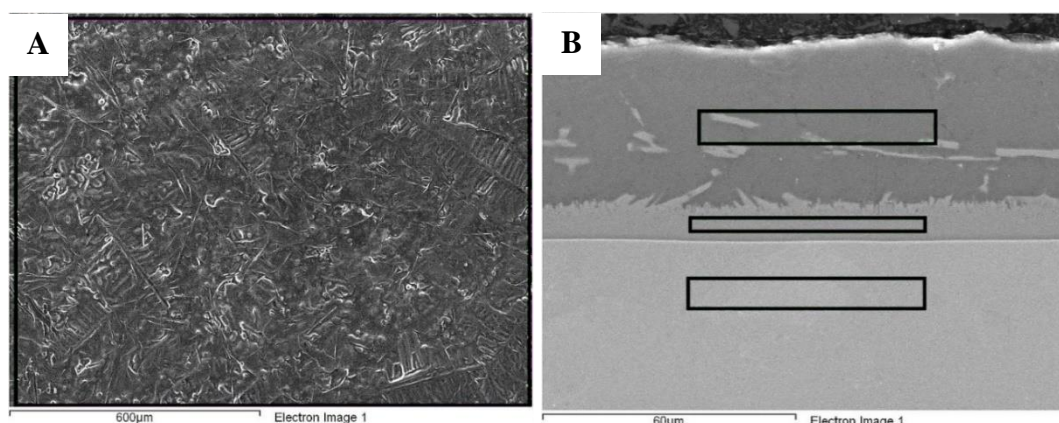
W oparciu o czas procesu i grubość powłok określono prędkość osadzania powłok. Jak wynika z rysunku 68 szybkość osadzania nie zależała od ciśnienia Ar, ale od rozpylanego stopu. Oznacza to, że używając targetów ze stopu AlSi11, przy tych samych parametrach procesu PVD, powłoki osadzają się wolniej niż w przypadku użycia targetów ze stopu AlSi7. Średnia prędkość osadzania wytworzonych powłok PVD wynosiła ok. $0,030\ \mu\text{m}/\text{min}$, ($0,0005\ \mu\text{m}/\text{h}$), czyli była ok. 2000 razy mniejsza niż w procesie zanurzeniowym.

14 Skład chemiczny powłok

Analizy składu chemicznego powłok dokonano metodą spektroskopii dyspersji energii promieniowania rentgenowskiego (EDX). Analizy wykonano zarówno na powierzchni jak i na przekrojach poprzecznych powłok.

14.1 Skład chemiczny powłok zanurzeniowych

Przykład obszarów na jakich wykonano analizy EDX powłok zanurzeniowych przedstawiono na rysunku 69.



Rys. 69. Przykład obszarów na których wykonano analizy chemiczne powłok zanurzeniowych:

A) na powierzchni, B) na przekroju poprzecznym

Wyniki liczbowe wykonanych analiz (składy chemiczne) powłok zanurzeniowych przedstawiono w tabeli 9. W analizach uwzględniono tylko główne składniki podłoża i powłok, mianowicie: Fe, Al i Si. Inne pierwiastki, jako pochodzące od zanieczyszczenia powierzchni, a także tlen z powierzchniowego utlenienia, zanedbywano.

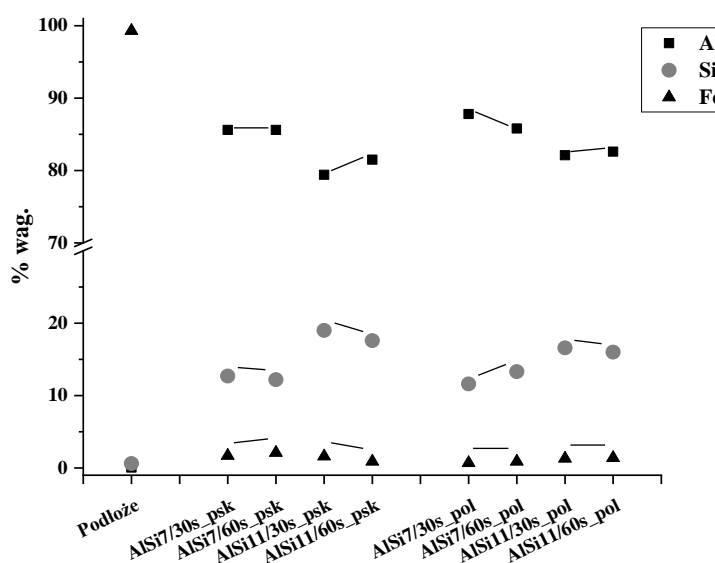
Tabela 9. Skład chemiczny powłok zanurzeniowych, % wag.

Obszar analizy	na powierzchni			na p. poprzecznym			w fazach pośrednich		
Próbki	Al	Si	Fe	Al	Si	Fe	Al	Si	Fe
Podłoże	0,05	0,6	99,3	0,05	0,6	99,3	0,05	0,6	99,3
AlSi7/30s_psk	85,6	12,7	1,7	90,8	9,2	-	64,0	10,2	25,8
AlSi7/60s_psk	85,6	12,2	2,1	92,0	8,0	-	63,2	10,6	26,2
AlSi11/30s_psk	79,4	19,0	1,6	87,7	12,3	-	63,8	10,1	26,1
AlSi11/60s_psk	81,5	17,6	0,9	89,4	10,6	-	63,5	10,1	25,8
AlSi7/30s_pol	87,8	11,6	0,7	93,0	7,0	-	63,9	10,4	25,7
AlSi7/60s_pol	85,8	13,3	0,9	92,4	7,6	-	62,0	10,8	27,2
AlSi11/30s_pol	82,1	16,6	1,3	86,5	13,5	-	63,0	10,4	26,6
AlSi11/60s_pol	82,6	16,0	1,4	85,6	14,4	-	63,6	10,1	26,3

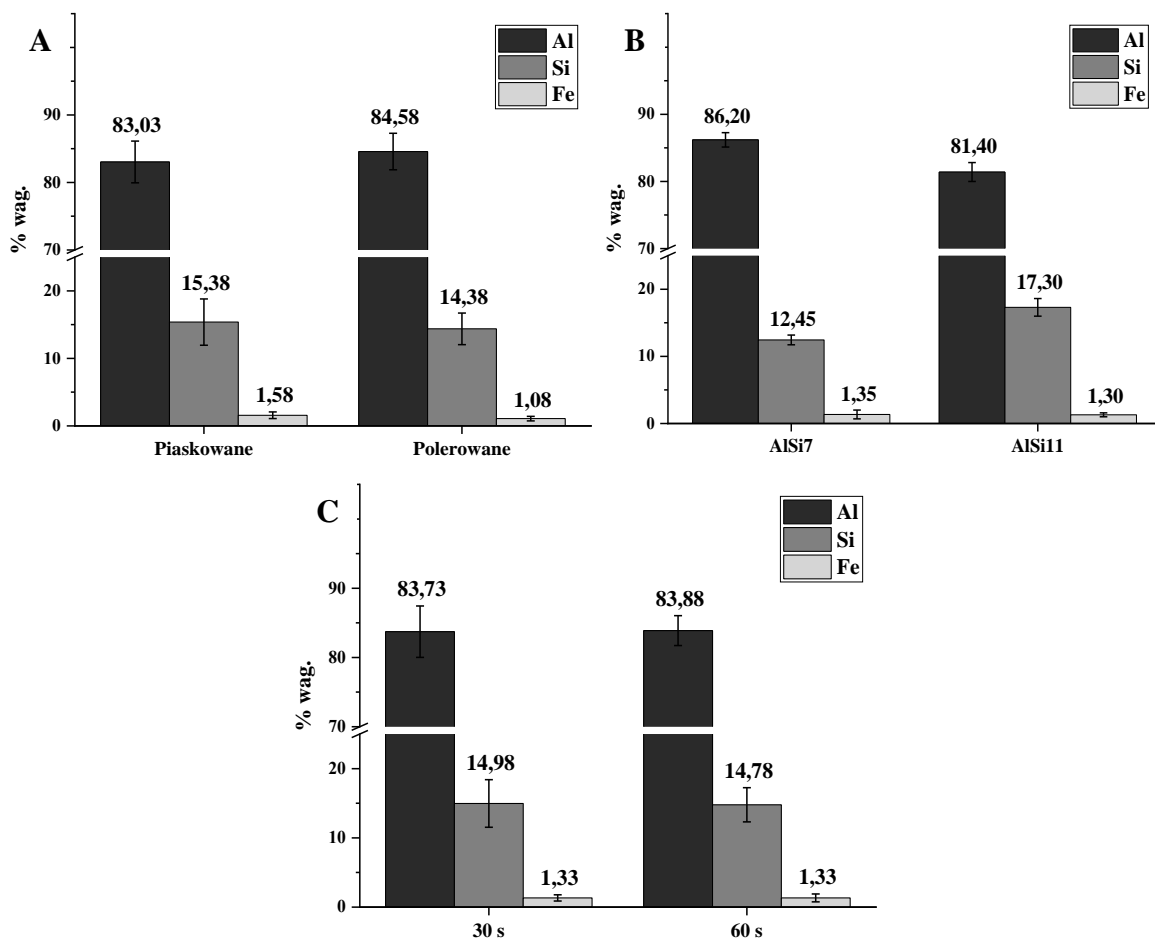
Na rysunkach 70÷75 przedstawiono wpływ poszczególnych czynników wytworzenia powłok (przygotowania podłoża, rodzaju ciekłej kąpieli i czasu) na skład chemiczny powłok. Z analizy składu chemicznego wynika, że na stężenie Si w powłokach wpływa tylko rodzaj użytego stopu AlSi7 lub AlSi11 (Rys. 71B i 73B). Nie wynika natomiast żadna zależność od sposobu przygotowania podłoża (Rys. 71A i 73A), ani od czasu aluminiowania (Rys. 71C i 73C).

Skład chemiczny powłok odwzorował skład użytej kąpieli. Średnie stężenie Si na przekroju poprzecznym wynosiło: w powłokach AlSi7 7,95% wag., w powłokach AlSi11 12,7% wag., a na ich powierzchni odpowiednio w powłokach AlSi7 12,5% wag. i w powłokach AlSi11 17,3% wag. Odnośnie do obszaru badania dość zaskakująco stwierdzono, że w analizach EDX na powierzchni powłok uzyskiwano nieco większe stężenie Si niż w analizach na przekrojach poprzecznych. Stężenie Si były w tych analizach wyższe od średniego stężenia w użytych stopach. Ze względu na to, że głębokość wzbudzenia materiałów w analizie EDX była mniejsza niż grubość warstwy Al-Si należy wykluczyć wpływ obecności Si z warstwy faz międzymetalicznych i ze stali podłoża. Można przypuszczać, że to zróżnicowanie w stężeniu Si jest wynikiem formowania się na powierzchni filmu tlenkowego z dużą reprezentacją SiO₂.

Skład chemiczny warstwy faz międzymetalicznych określono na przekrojach poprzecznych powłok i był on niemal identyczny w każdej powłoce. Średnio wynosił 10,4% wag. Si, 63,4% wag. Al, i 26,2% wag. Fe, co potwierdziło wzajemną dyfuzję składników między stalowym podłożem a ciekłą kąpielą.

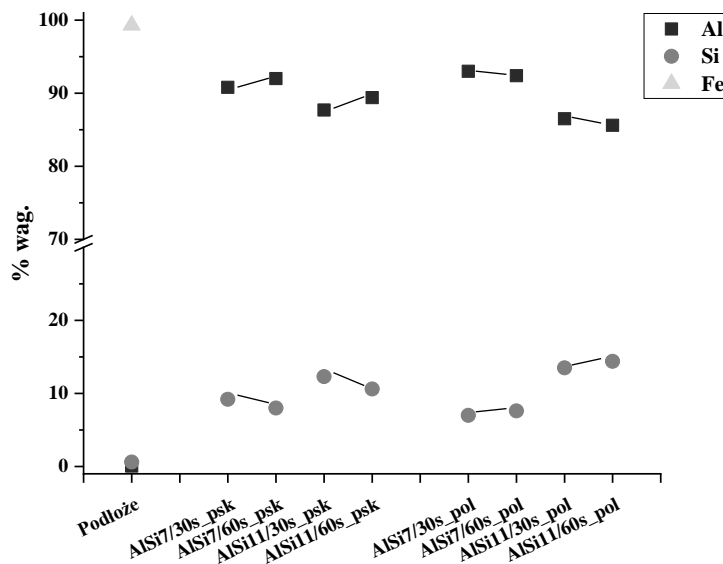


Rys. 70. Skład chemiczny powłok zanurzeniowych (analiza z powierzchni)

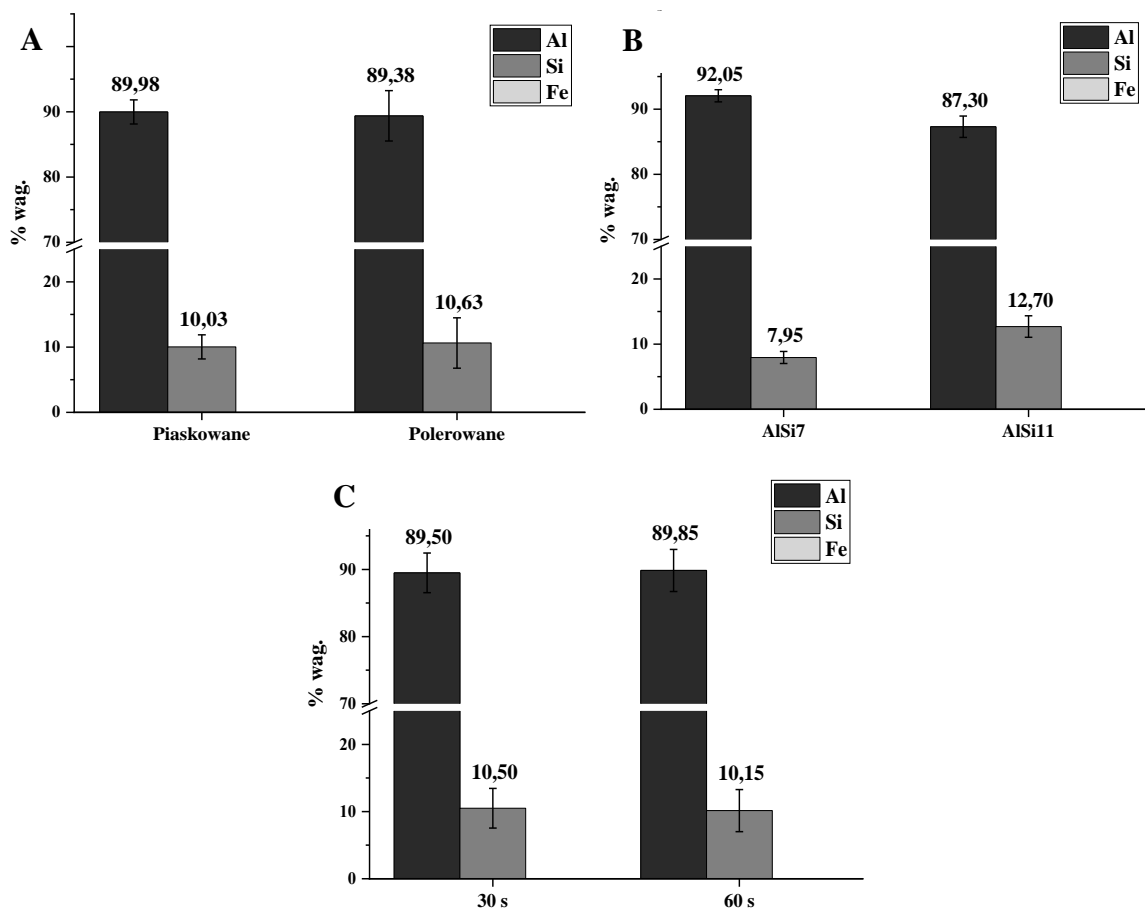


Rys. 71. Skład chemiczny powłok zanurzeniowych (analiza z powierzchni):

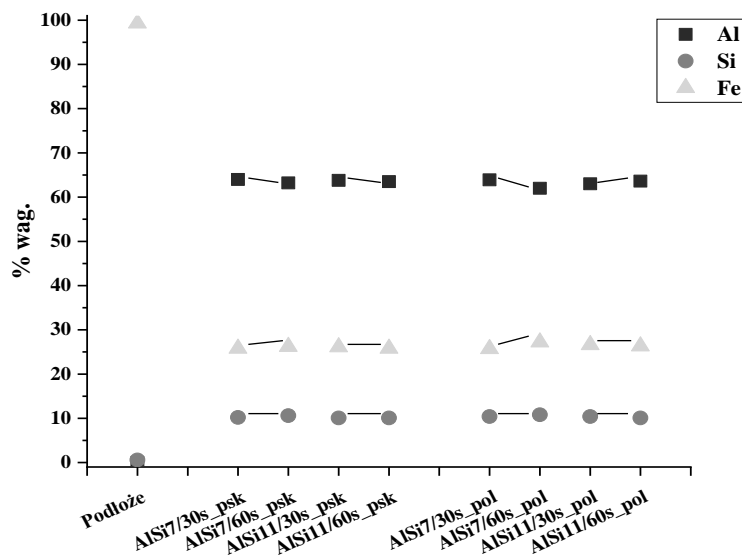
A) wpływ przygotowania podłoża, B) wpływ stężenia Si, C) wpływ czasu wytworzenia powłok



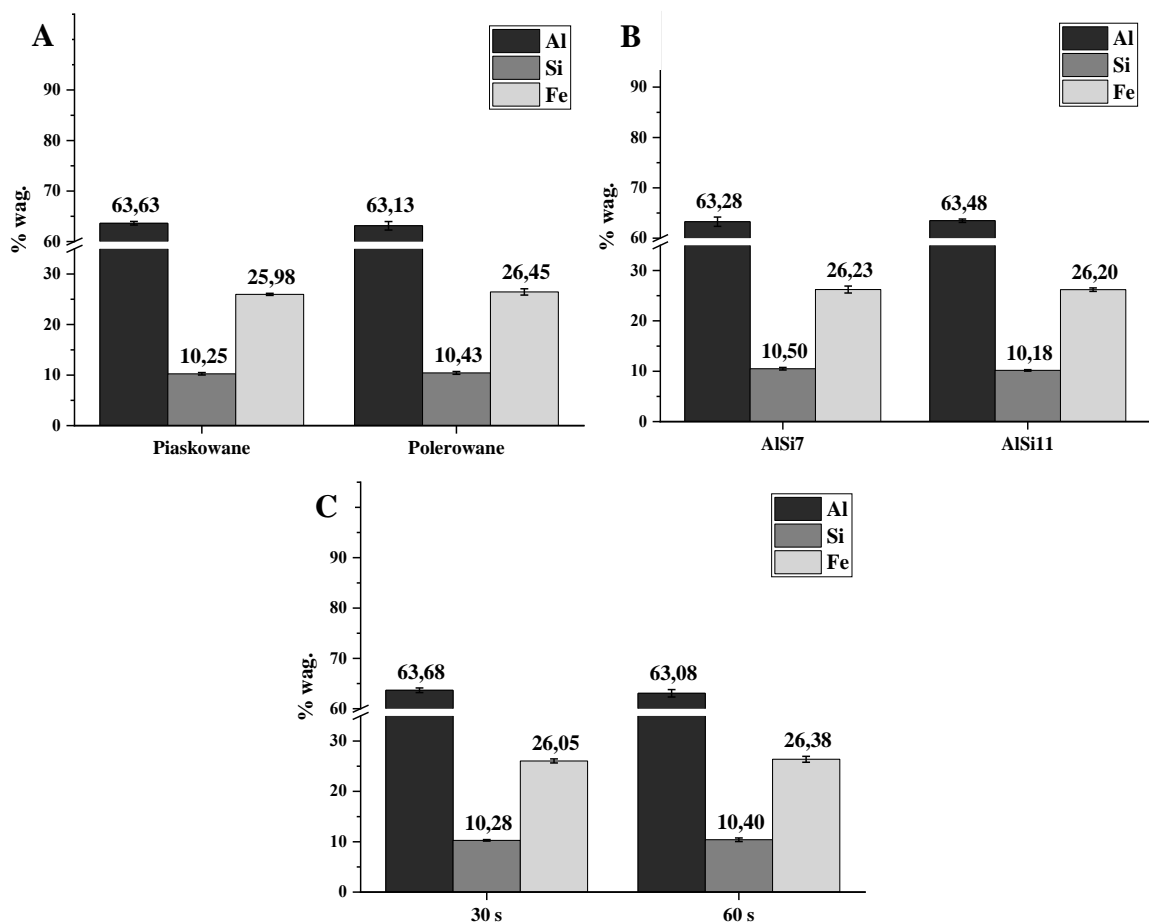
Rys. 72. Skład chemiczny powłok zanurzeniowych (analiza z p. poprz. warstwy AlSi)



Rys. 73. Skład chemiczny powłok zanurzeniowych (analiza z p. poprz. warstwy AlSi):
 A) wpływ przygotowania podłoża, B) wpływ stężenia Si, C) wpływ czasu wytworzenia powłok

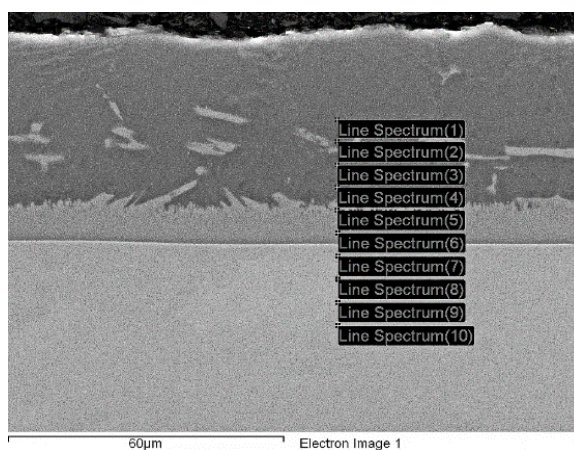


Rys. 74. Skład chemiczny warstwy międzymetalicznej w powłokach zanurzeniowych (analiza z p. poprz.)

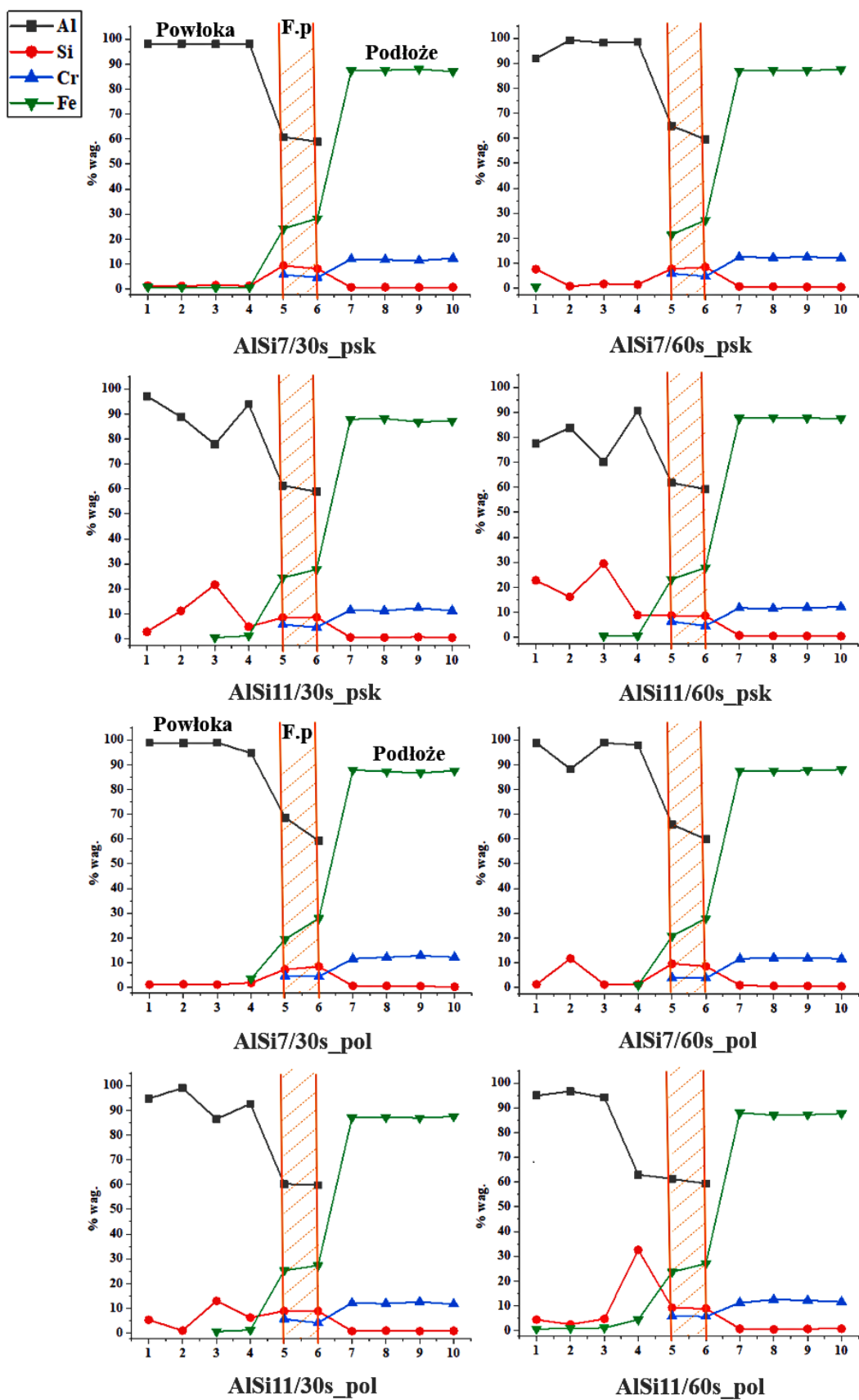


Rys. 75. Składu chemicznego warstwy faz międzymetalicznych w powłokach zanurzeniowych (analiza z p. poprz.): A – wpływ przygotowania podłoża, B – wpływ stężenia Si, C – wpływ czasu wytworzenia powłok

Celem zobrazowania zmian stężenia składników w obszarze granicy powłoka/podłoże wykonano również analizy sekwencyjne według schematu na rysunku 76, a także mapy rozkładu składników. Analizy sekwencyjne przedstawione na rysunku 77 uwzględniały również dodatek stopowy w stali podłoża - Cr.

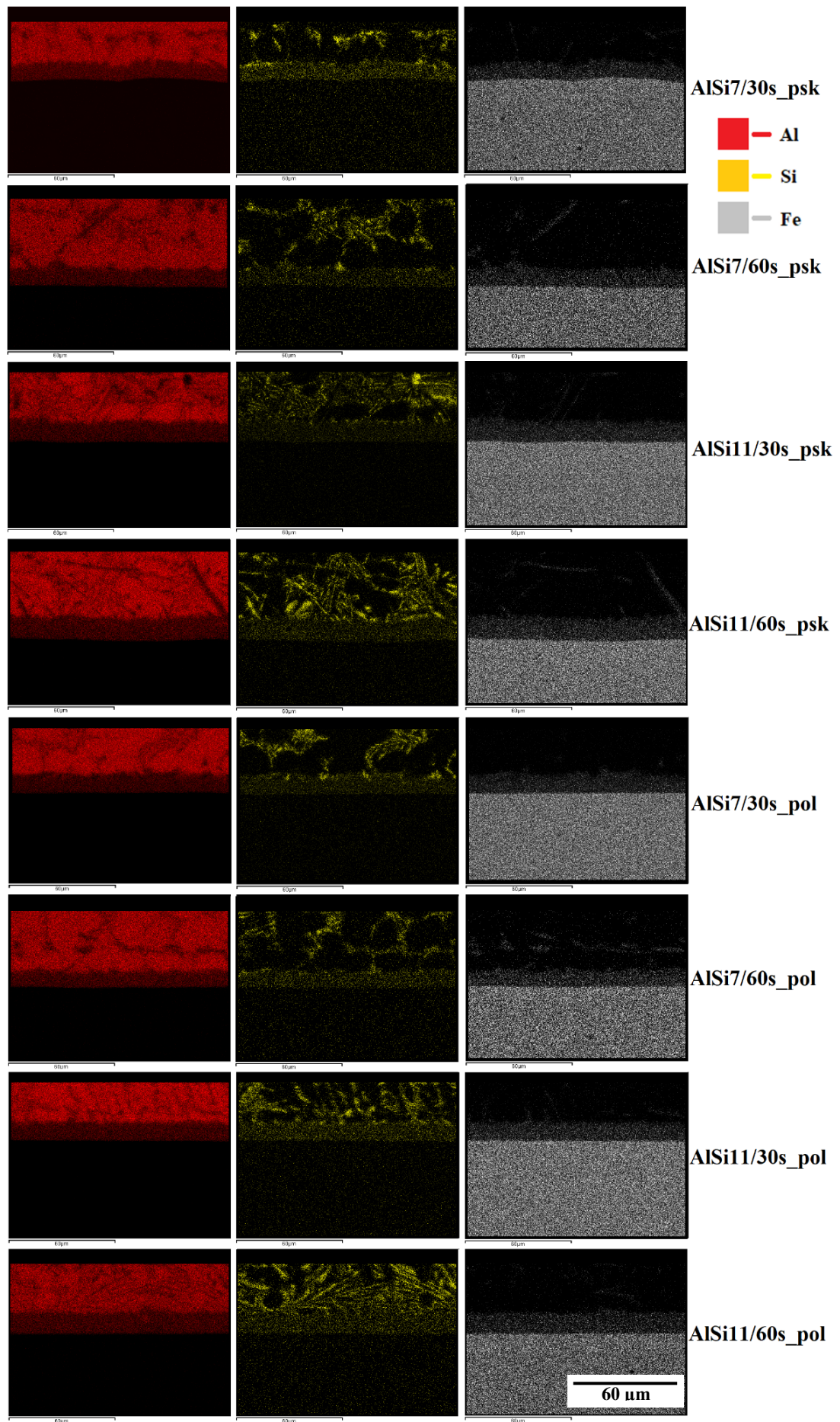


Rys. 76. Schemat wykonania sekwencyjnej analizy EDX na przekrojach powłok zanurzeniowych



Rys. 77. Skład chemiczny powłok zanurzeniowych określony według schematu na rysunku 76

Mapy rozłożenia pierwiastków na przekroju poprzecznym powłok zanurzeniowych przedstawiono na rysunku 78.



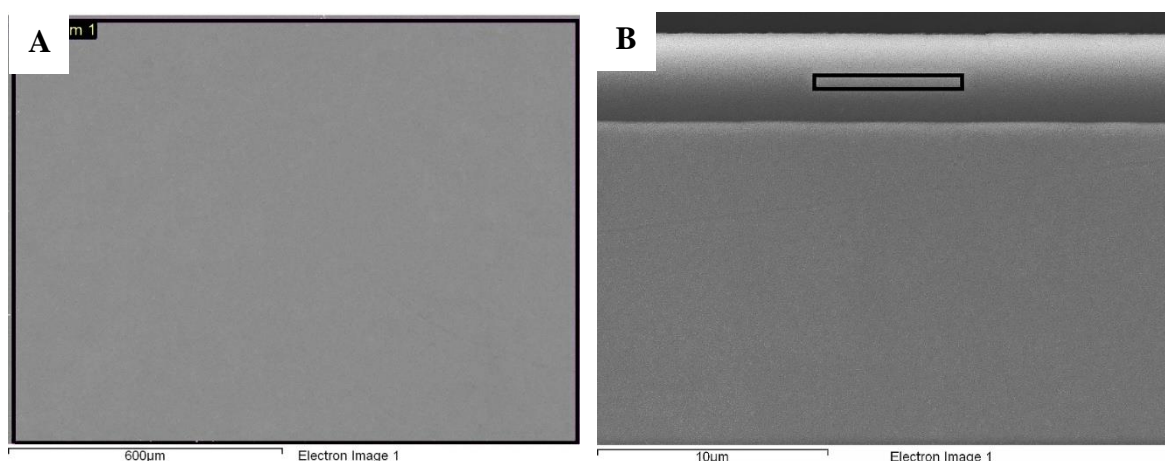
Rys. 78. Mapy rozłożenia pierwiastków na przekroju poprzecznym powłok zanurzeniowych

Analiza liniowa EDX i mapy rozłożenia pierwiastków na przekrojach poprzecznych powłok potwierdziły występowanie faz międzymetalicznych o składzie Fe-Al-Si. Ogólnie, zaprezentowane na rysunku 78 mapy pierwiastków były podobne dla wszystkich powłok, a „skoki” stężenia (lokalne zwiększenie ilości %) wynikały z obecności dużych kryształów Si. Obecność Cr w fazach międzymetalicznych mieściła się w zakresie 3,7÷6,3%wag.

Z analizy map rozłożenia pierwiastków wynika dodatkowo informacja, że najdłuższe iglaste kryształy w powłoce są bogate w Fe. Do wytworzenia stopów na powłoki użyto techniczne czystego Al, zatem Fe w kryształach może pochodzić z zanieczyszczeń stopionego składnika.

14.2 Skład chemiczny powłok PVD

Obszary analiz EDX wykonanych na powłokach PVD przedstawiono na rysunku 79.



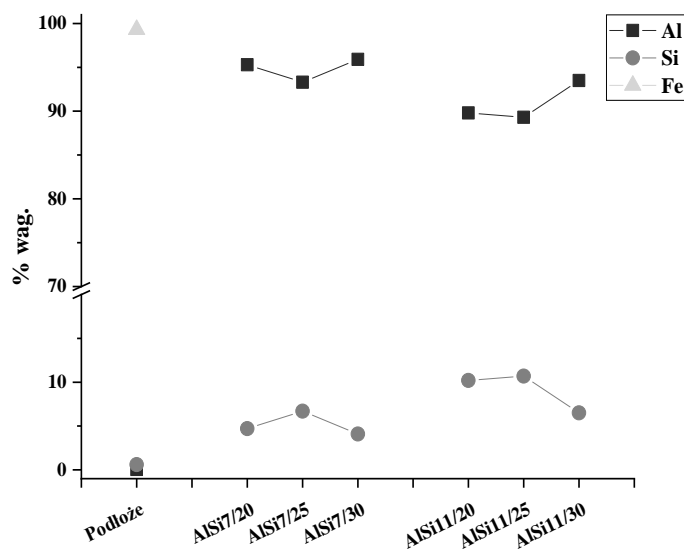
Rys. 79. Przykład obszarów na których wykonano analizy chemiczne powłok PVD:

A) na powierzchni, B) na przekroju poprzecznym

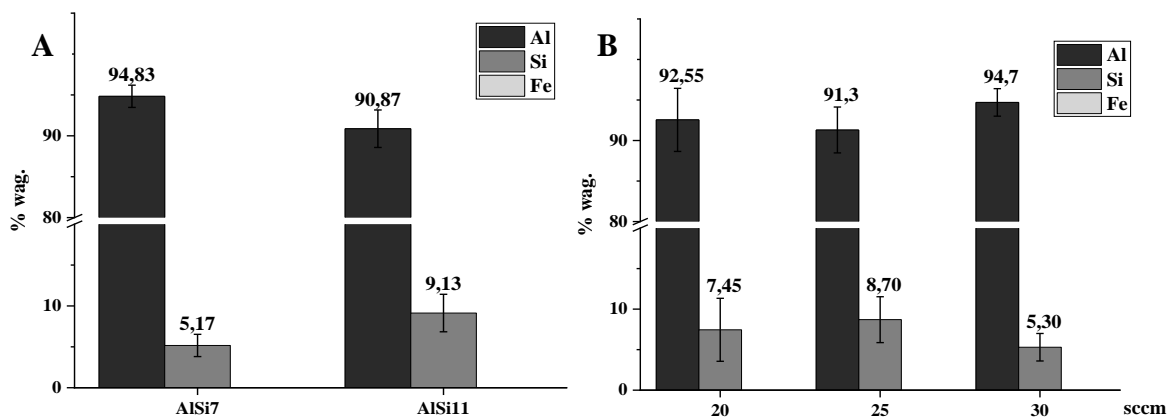
Wyniki liczbowe wykonanych analiz (skład chemiczny) powłok PVD w %wag. przedstawiono w tabeli 10. W analizach uwzględniono tylko główne składniki podłoża i powłok, mianowicie Fe, Al i Si. Inne pierwiastki, jako pochodzące od zanieczyszczenia powierzchni, a także tlen z powierzchniowego utleniania zanieczywano. Na kolejnych rysunkach 80-83 przedstawiono graficzną prezentację stężeń w powłokach z uwzględnieniem rodzaju rozpylanego stopu, podaży Ar oraz obszaru analizy.

Tabela 10. Skład chemiczny powłok PVD, % wag.

Obszar analizy	p. poprzeczny			powierzchnia		
	Al	Si	Fe	Al	Si	Fe
Podłoże	0,05	0,6	99,3	0,05	0,6	99,3
AlSi7/20	95,3	4,7	-	93,1	4,9	2,0
AlSi7/25	93,3	6,7	-	92,5	5,0	2,5
AlSi7/30	95,9	4,1	-	92,0	5,2	2,8
AlSi11/20	89,8	10,2	-	89,6	8,8	1,6
AlSi11/25	89,3	10,7	-	83,0	9,3	1,7
AlSi11/30	93,5	6,5	-	87,5	9,7	2,8

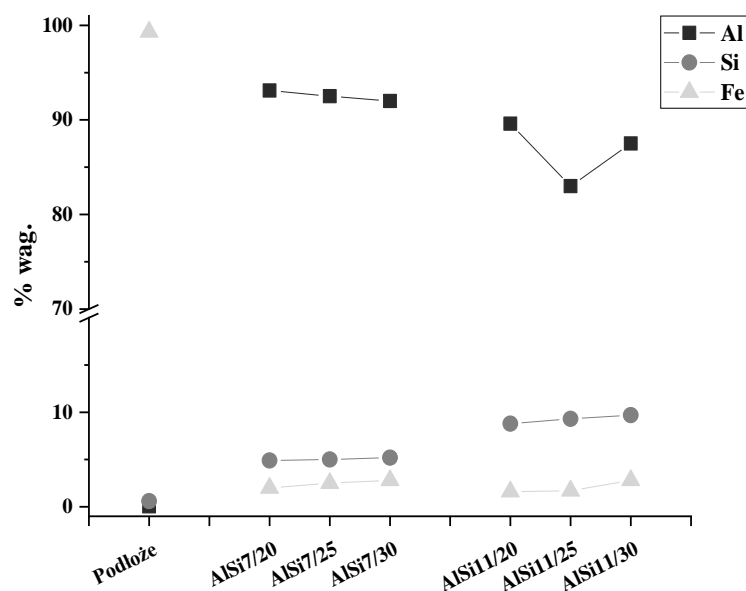


Rys. 80. Skład chemiczny powłok PVD (analiza z powierzchni)

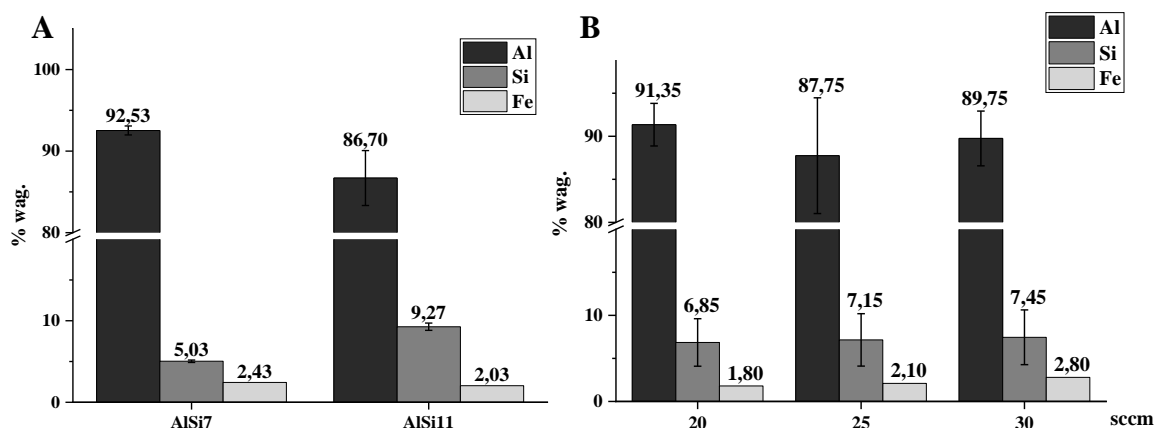


Rys. 81. Porównanie składu chemicznego powłok PVD (analiza z powierzchni):

A) wpływ stężenia Si, B) wpływ podaży Ar



Rys. 82. Skład chemiczny powłok PVD (analiza z p. poprz.)

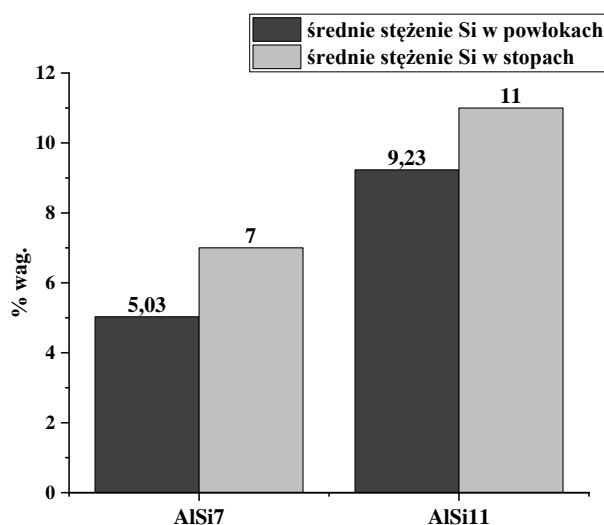


Rys. 83. Porównanie składu chemicznego powłok PVD (analiza z p. poprz.):

A) wpływ stężenia Si, B) wpływ podaży Ar

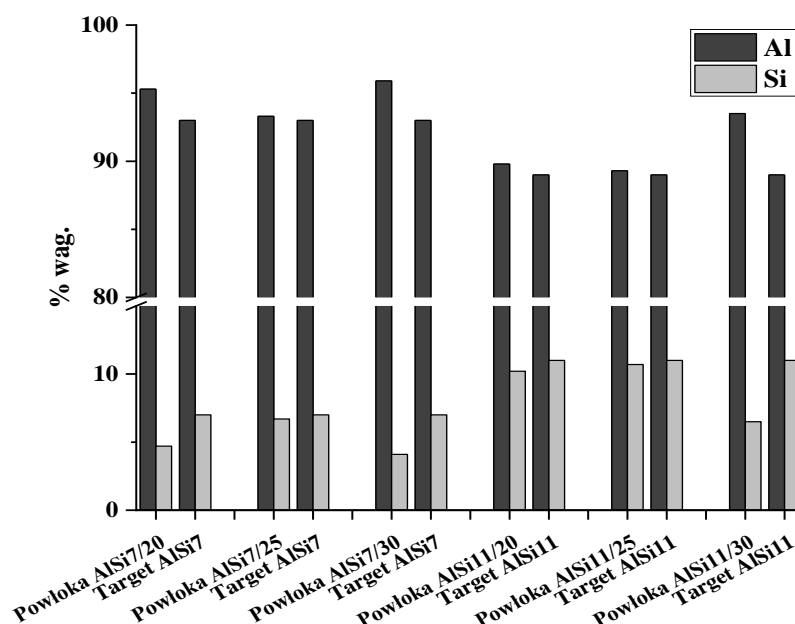
W ocenie ogólnej analizy EDX (Rys. 80, 82) potwierdziły różne stężenie Si w powłokach – większe z rozpylania stopu AlSi11. W analizach z ich przekrojów poprzecznych oraz z powierzchni wykazano, że stężenie krzemu wynosiło ok. 5,1% wag. w powłokach z rozpylania stopu AlSi7 i 9,2% wag. w powłokach z rozpylania stopu AlSi11 (Rys. 81, 83). Stężenie Si w powłokach było zatem o ok. 20% wag. mniejsze niż w rozpylanych stopach (targetach) – Rys. 84. Zgodnie z literaturą [150] (p. Terwagne G., Bodart F., Aluminium and silicon determination on two SiAl sputter targets used for magnetron sputtering, Nucl. Instrum. Meth., 158 (1999) 683–688) różnica w proporcji stężenia składników Al:Si w powłokach wynika z faktu, że aluminium rozpyła się ok. 2 razy szybciej niż krzem. W przypadku badanych powłok, z porównania założonej ilości krzemu

(Si z targetu) do faktycznej (Si w powłoce) oszacowano, że krzem rozpyła się wolniej o 20-40%.



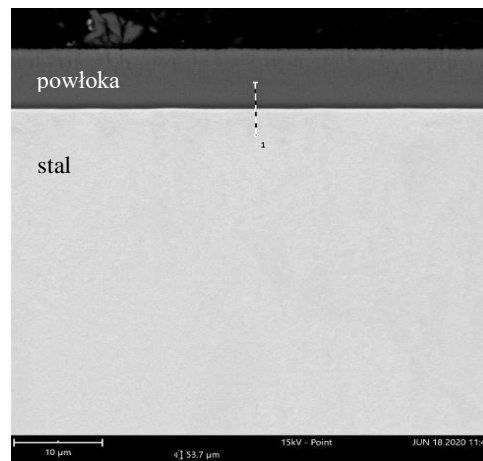
Rys. 84. Porównanie średniego stężenia krzemu w powłokach i w stopach rozpylanych

Analizując wpływ podaży Ar na szybkość rozpylania krzemu, zgodnie z rysunkiem 85, najbardziej zbliżone składem do rozpylonego materiału były powłoki AISi7/25 i AISi11/25, w których różnica w stężeniu składników Al i Si w stosunku do tych w targecie była najmniejsza (Rys. 85).



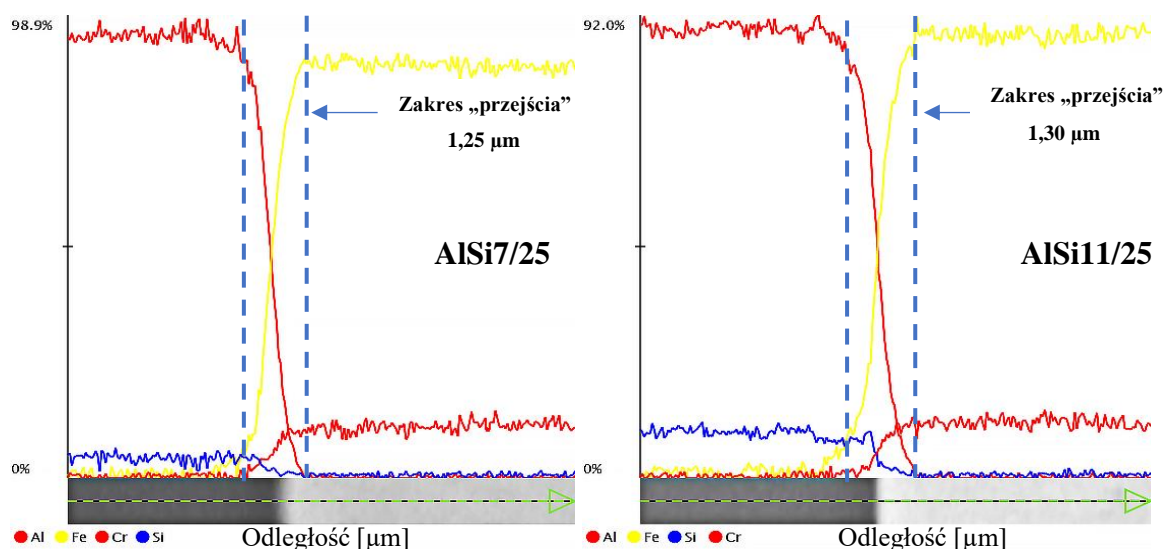
Rys. 85. Zależność stężeń Si i Al w targetach do faktycznej ich ilości w powłokach PVD

Analizy liniowe EDX wykonano według schematu przedstawionego na rysunku 86.

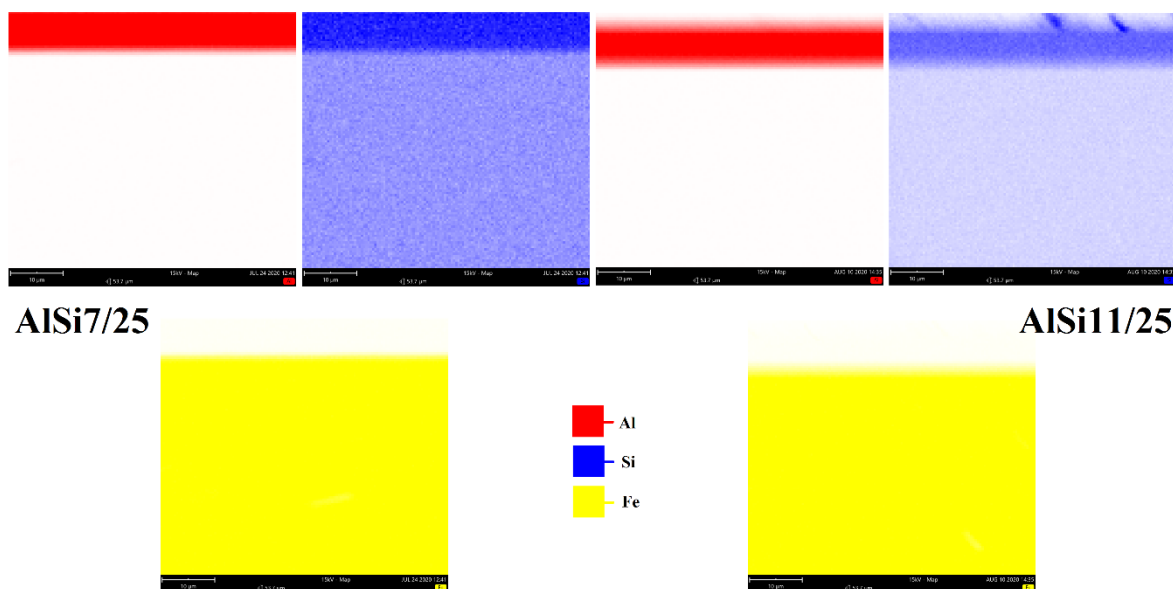


Rys. 86. Linia analizy EDX na przekroju powłok PVD

Analizy liniowe EDX w granicy powłoka PVD/podłoże nie wskazały na występowanie faz międzymetalicznych, tak jak to miało miejsce w powłokach zanurzeniowych (Rys. 86). Łagodny przebieg linii stężeń w obszarze granicy powłoki z podłożem świadczy o braku występowania faz międzymetalicznych. Specyfika metody PVD, w której osadzanie powłoki może być powiązane z rozpylaniem wtórnym zmusza do uznania, że zakres „przejścia” linii stężeń obejmujących obszar $1,25 \div 1,30 \mu\text{m}$ (Rys. 87) może nie być jedynie wynikiem szerokości strumienia elektronów wzbudzających materiał w metodzie EDX, ale również być efektem wytworzenia się roztworu stałego.



Rys. 87. Analiza liniowa EDX stężenia składników w granicy powłoka PVD/podłoże



Rys. 88. Mapy rozproszenia pierwiastków na przekroju poprzecznym powłok PVD (Phenom World)

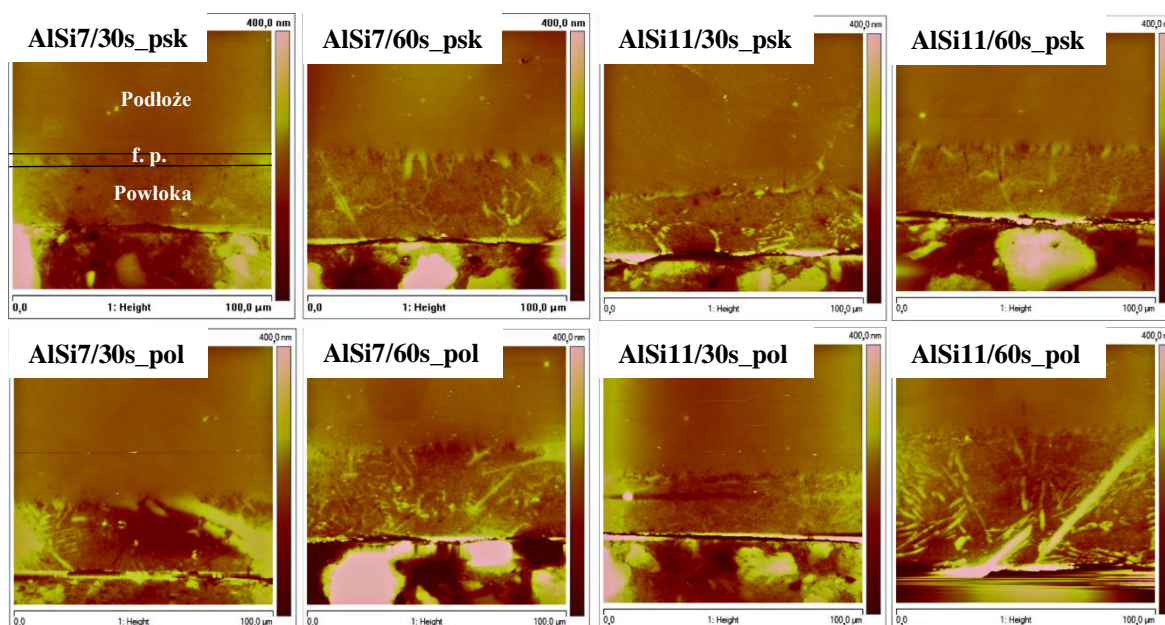
Ze względu na trudności praktyczne uzyskania dobrego jakościowo obrazu cech mikrostruktury badanych powłok PVD w zastosowanych mikroskopach JEOL i Phenom World, nie można było zobrazować jednoznacznie ewentualnych zmian stężenia składników na mapach rozproszenia składników (Rys. 88).

15 Mikrostruktura powłok

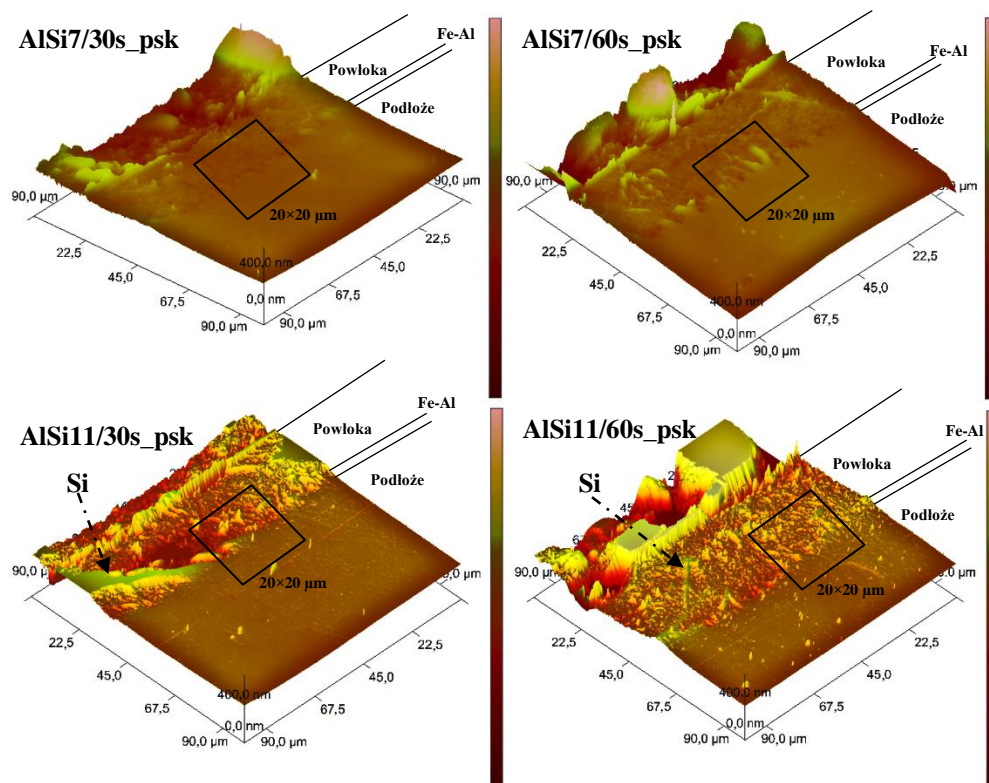
Mikrostrukturę powłok uzyskaną metodą mikroskopii świetlnej przedstawiono już w rozdziale 12, omawiając ogólną budowę powłok. W niniejszym rozdziale przedstawiono cechy mikrostruktury powłok uzyskane w badaniach metodą mikroskopii sił atomowych (AFM).

Mikrostruktura powłok zanurzeniowych w badaniach AFM

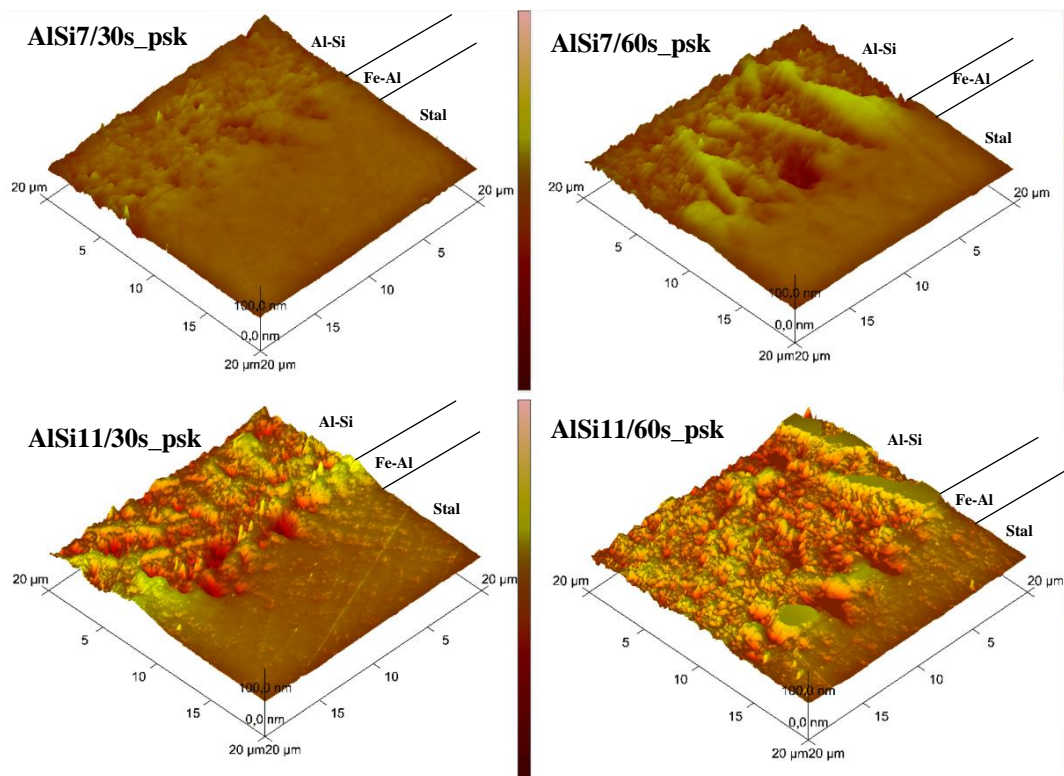
Ze względu na stosunkowo dużą grubość powłok zanurzeniowych podjęto się zadania zobrazowania ich mikrostruktury na przekrojach poprzecznych również z użyciem metody AFM. Uzyskane obrazy mikrostruktury przedstawiono na rysunkach 89 (2D) i 90-91 (3D). Obrazy mikrostruktur powłok na rysunku 89 ujawniły kryształy Si. Szczególnie wyróżnione były różnie ukierunkowane eutektyczne kryształy Si w powłokach wytworzonych w dłuższym czasie zanurzenia 60 s. W tych powłokach występowało więcej kryształów Si o większych rozmiarach. Pojedyncze igły kryształów pierwotnych ułożone były na wskroś powłok.

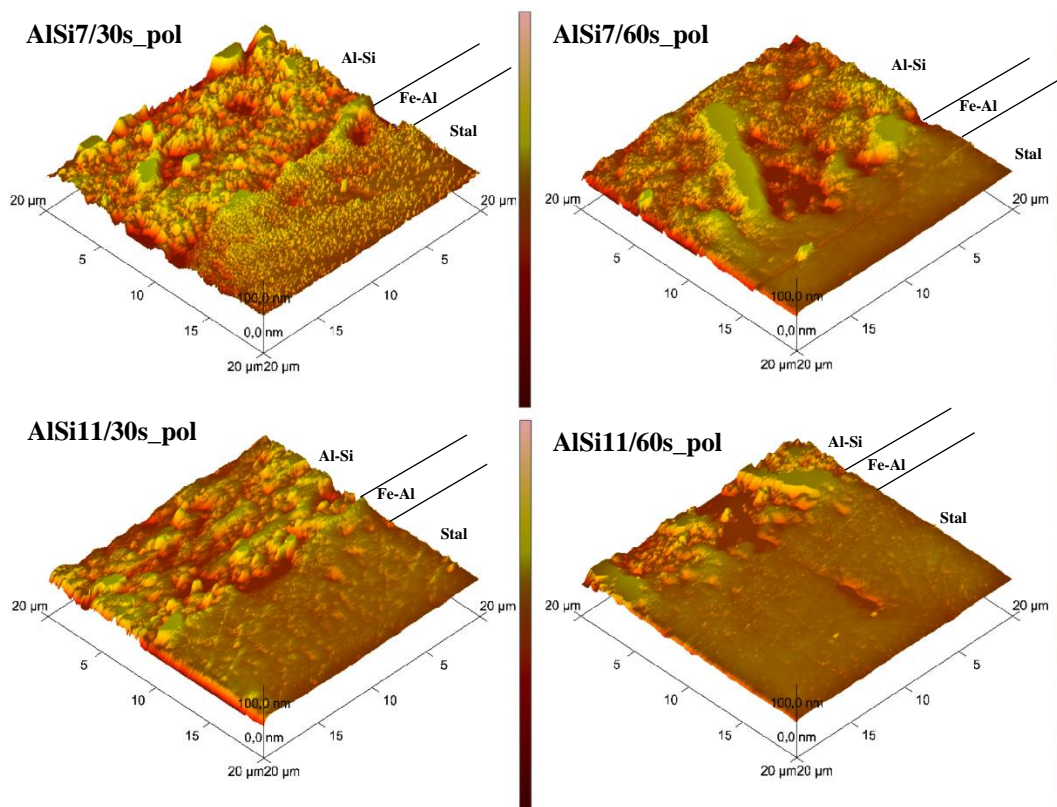


Rys. 89. Morfologia powłok zanurzeniowych na przekroju poprzecznym 2D (AMF)



Rys. 90. Morfologia powłok zanurzeniowych na przekroju poprzecznym 3D (AMF) 100×100 μm





Rys. 91. Morfologia powłok zanurzeniowych na przekroju poprzecznym 3D (AMF) 20×20 μm

Podobnie jak w przypadku badań metodą mikroskopii świetlnej, na obrazach 2D nie stwierdzono ogólnie różnic pomiędzy strukturami powłok na powierzchniach piaskowanych i polerowanych. Niemniej, szczegółowa analiza układu powłoka AlSi/warstwa Fe-Al/podłoże sugeruje, że w przypadku podłoży polerowanych powłoki wykazały lepszy kontakt z warstwą faz międzymetalicznych. W przypadku powłok na podłożach piaskowanych w granicy stwierdzono natomiast miejscowo pory oraz drobne wydzielania kryształów krzemu.

Wizualizacja obrazów mikrostruktury w wersji 3D była utrudniona ze względu na to, że skanowanie objęło również fragmenty materiału inkludenta, w którym zatopione były wycinki powłok (Rys. 91). Ponadto, pojedyncze bardzo duże igły kryształów Si, słabo poddające się polerowaniu, wystawały znacznie ponad powierzchnie zglądu metalograficznego dominując nad innymi elementami morfologicznymi mikrostruktury, co powodowało konieczność ich graficznego „przycięcia” w skali pionowej na obrazach 3D, aby uwidocznic pozostałe elementy budowy powłok.

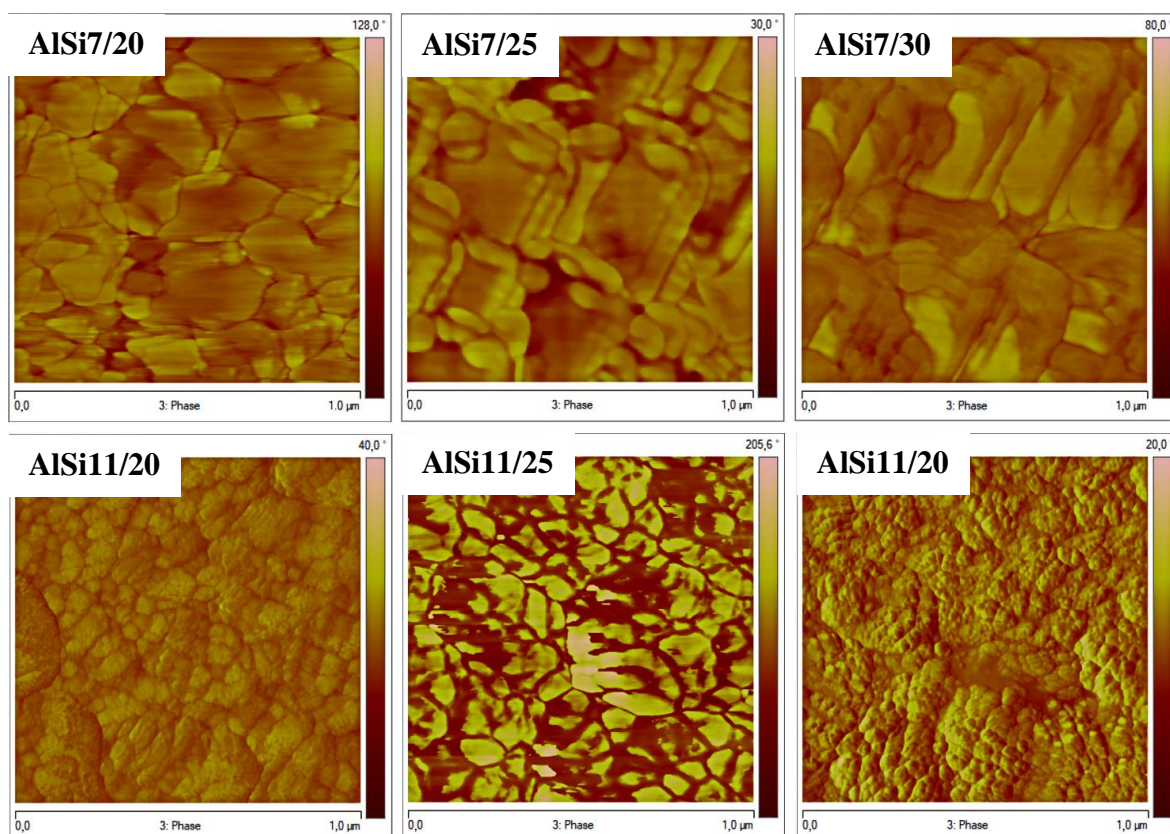
Na rysunku 91 przedstawiono fragmenty obrazów 3D z rysunku 90 obejmujące strefę powłoka AlSi/warstwa faz międzymetalicznych/podłoże. Wynika z nich odmienna morfologia stref powłoki Al-Si i Fe-Al. Powłokę Al-Si cechowała globularna morfologia obrazująca dendrytyczny charakter krzepnięcia aluminiowej osnowy,

w obszarze której występowały „przycięte” płaskie powierzchnie reprezentujące kryształy Si. Warstwa faz Fe-Al nie wykazywała wyraźnych cech morfologicznych i na obrazie AFM była w jednorodnej tonacji koloru.

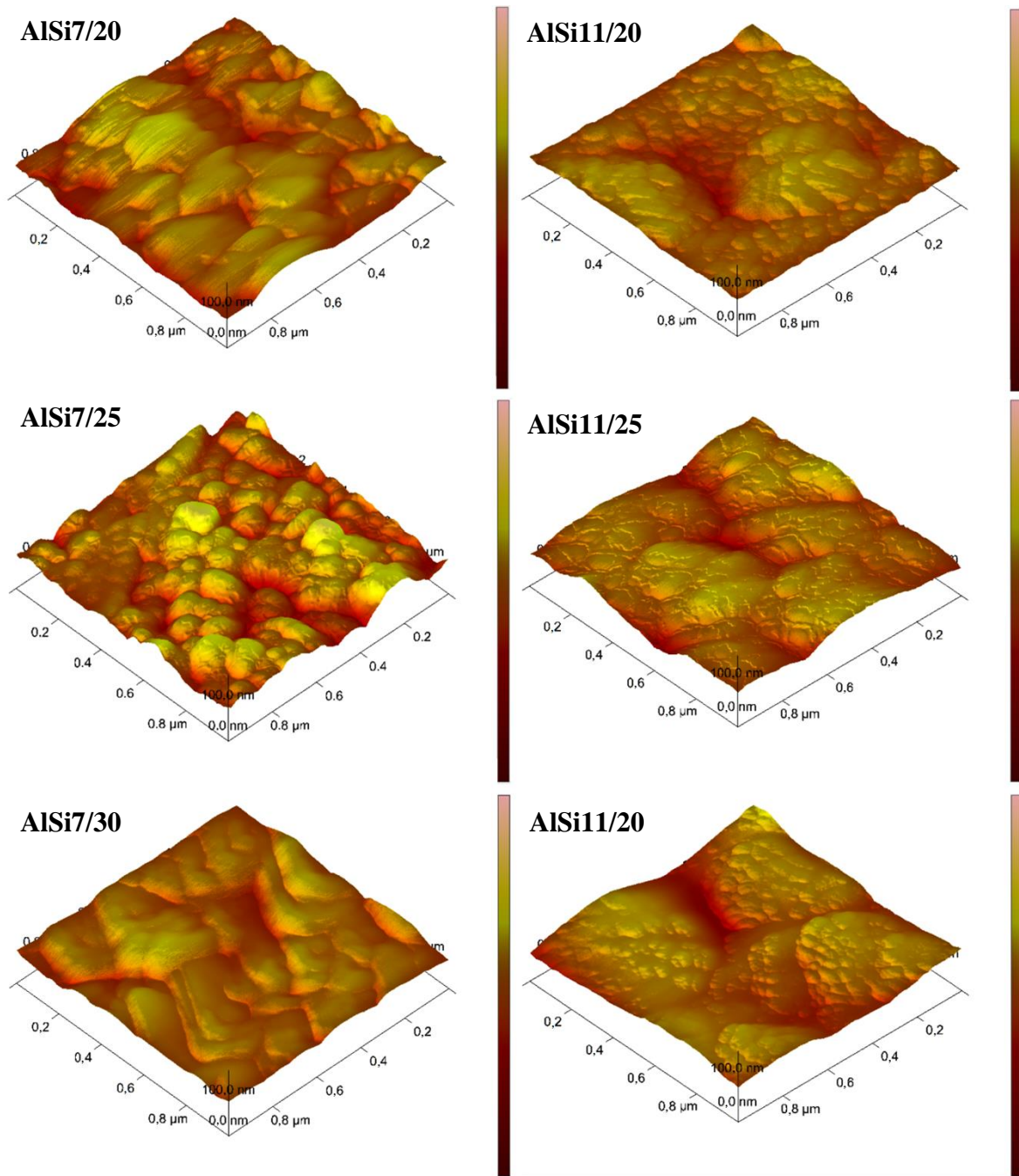
Mikrostruktura powłok PVD w badaniach AFM

W badaniach morfologii powierzchni powłok PVD metodą AFM na powierzchni $1 \times 1 \mu\text{m}$ wykazano, że kryształy w powłokach posiadają globularno-płytkowe kryształy, między krystalitami występowały szczeliny. Fakt występowania szczelin pomiędzy krystalitami i występowanie w powłokach PVD kryształów o kilkukrotnie zróżnicowanych kategoriach wielkości rozmiarów został opisany m.in. przez Venkatesan i Krishnaswamy oraz Kucharską [151,134,73].

Specyfika metody PVD (metody magnetonowego rozpylania) pozwala na wytwarzanie powłok o nanometrycznych rozmiarach krystalitów. Tej wielkości kryształy można było przewidywać właśnie na przykładzie obrazów powierzchni w badaniach AFM (Rys. 92,93).



Rys. 92. Morfologia faz powierzchni powłok PVD 2D (AMF) $1 \times 1 \mu\text{m}$



Rys. 93. Morfologia powierzchni powłok PVD 3D (AMF) $1 \times 1 \mu\text{m}$

16 Rodzaje faz w powłokach

Na podstawie analizy dyfraktogramów i dyfraktometrycznej bazy danych PDF4+ (wzorców faz) zidentyfikowano fazy występujące w powłokach. Do zidentyfikowania faz w powłokach zanurzeniowych i PVD użyto następujących wzorców:

- Al - 96-901-2003, 96-431-3215, 96-900-8461, 04-010-6160;
- Si - 96-210-4738, 96-901-3108, 96-152-6656, 96-901-2920, 04-007-3743;
- Fe - 96-900-6590, 96-900-0663, 04-002-7176;
- Al₂O₃ - 96-110-1169, 96-901-5977, 96-900-9680, 96-400-2419;
- SiO₂ - 96-901-2605, 96-901-2606, 96-900-5020, 96-412-4036;
- Al_{7,9}Fe₂Si - 96-201-0455, 00-020-0030;
- Fe₂Al₅ - 96-210-6084, 00-001-1228;
- Fe₃Al - 04-013-9779, 04-013-9780.

Analizy XRD polegały na porównaniu danych z pomiarów (2θ , d_{hkl} i I) z podanymi we wzorcach. Przykładową tabelę danych 2θ , d_{hkl} i I odczytanych z dyfraktogramu jednej z powłok AlSi7/30s_psk przedstawiono w tabeli 11.

Tabela 11. Przykładowy rentgenogram liczbowy faz uzyskany z dyfraktogramu powłoki AlSi7/30s_psk

Al (α -Al(Si))			Si			Fe (feryt)		
d [Å]	2 θ [°]	I [%]	d [Å]	2 θ [°]	I [%]	d [Å]	2 θ [°]	I [%]
2,33307	38,558	100,0	3,13559	28,442	100,0	2,02162	44,795	100,0
2,02050	44,821	47,7	1,92015	47,302	64,9	1,42950	65,212	13,6
1,42871	65,253	28,8	1,63751	56,122	37,8	1,16718	82,594	24,4
1,21841	78,428	32,0	1,35775	69,129	9,8	-	-	-
1,16654	82,650	9,2	1,24596	76,375	14,5	-	-	-
Al _{7,9} Fe ₂ Si			Fe ₂ Al ₅			Fe ₃ Al		
d [Å]	2 θ [°]	I [%]	d [Å]	2 θ [°]	I [%]	d [Å]	2 θ [°]	I [%]
4,28577	20,709	49,6	3,20146	27,845	39,8	2,870	36,320	3,5
2,08153	43,439	83,0	1,76220	51,841	8,1	2,0284	52,306	100,0
1,91666	47,394	100,0	-	-	-	1,4350	77,12	12,0
-	-	-	-	-	-	1,1717	99,534	18,4

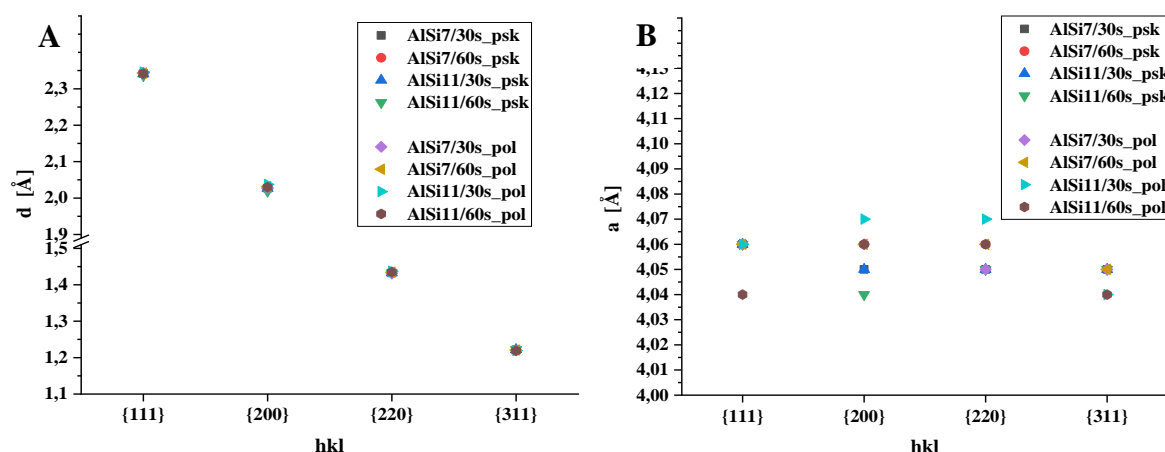
Wyznaczone w oparciu o dyfraktogramy powłok odległości międzypłaszczyznowe głównej fazy α -Al(Si) w powłokach zanurzeniowych zostały zamieszczone w tabeli 12, a obliczone na ich podstawie parametry sieciowe w tabeli 13 i rysunku 94.

Tabela 12. Odległości międzypłaszczyznowe fazy α -Al(Si) w powłokach zanurzeniowych

h	k	l	AlSi7/ 30s_psk [Å]	AlSi7/ 60s_psk [Å]	AlSi11/ 30s_psk [Å]	AlSi11/ 60s_psk [Å]	AlSi7/ 30s_pol [Å]	AlSi7/ 60s_pol [Å]	AlSi11/ 30s_pol [Å]	AlSi11/ 60s_pol [Å]
1	1	1	2,34180	2,34496	2,34090	2,33642	2,34304	2,34315	2,34566	2,34163
2	0	0	2,02736	2,02975	2,02703	2,01907	2,02749	2,03154	2,03751	2,02992
2	2	0	1,43255	1,43375	1,43297	1,43233	1,43130	1,43465	1,43708	1,43458
3	1	1	1,22135	1,22220	1,22192	1,22185	1,21983	1,22066	1,21914	1,21910

Tabela 13. Parametry sieciowe fazy α -Al(Si) w powłokach zanurzeniowych

h	k	l	AlSi7/ 30s_psk [Å]	AlSi7/ 60s_psk [Å]	AlSi11/ 30s_psk [Å]	AlSi11/ 60s_psk [Å]	AlSi7/ 30s_pol [Å]	AlSi7/ 60s_pol [Å]	AlSi11/ 30s_pol [Å]	AlSi11/ 60s_pol [Å]
1	1	1	4,06	4,06	4,05	4,05	4,06	4,06	4,06	4,04
2	0	0	4,05	4,06	4,05	4,04	4,06	4,06	4,07	4,06
2	2	0	4,05	4,06	4,05	4,05	4,05	4,06	4,07	4,06
3	1	1	4,05	4,05	4,05	4,05	4,05	4,05	4,04	4,04



Rys. 94. A) Odległości międzypłaszczyznowe, B) parametry sieciowe aluminium (α -Al(Si)) w powłokach zanurzeniowych wyznaczone na podstawie dyfraktogramów

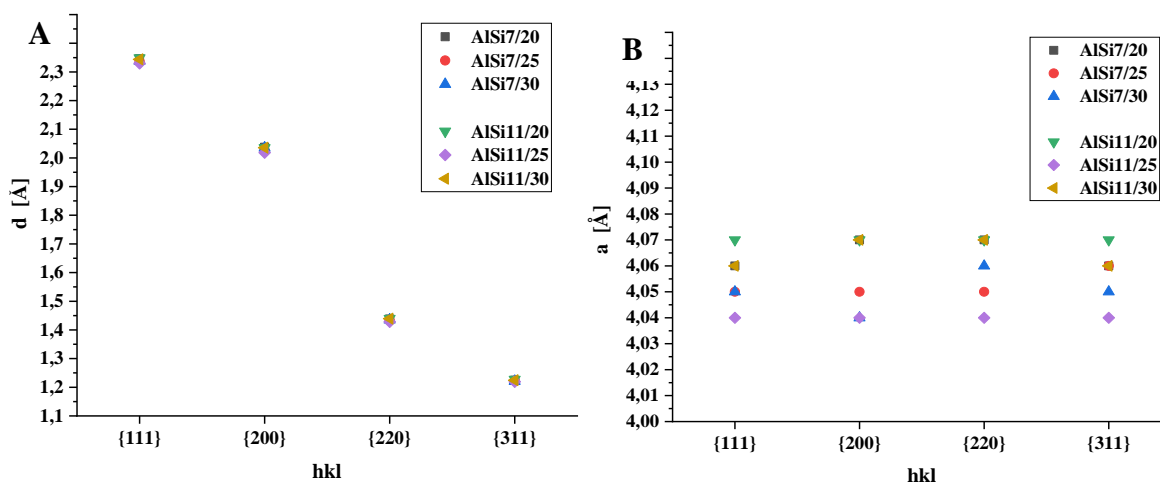
Wyznaczone w oparciu o dyfraktogramy powłok odległości międzypłaszczyznowe głównej fazy α -Al w powłokach PVD zostały zamieszczone w tabeli 14, a obliczone na ich podstawie parametry sieciowe w tabeli 15 i rysunku 95.

Tabela 14. Odległości międzypłaszczyznowe aluminium w powłokach PVD

h	k	l	AlSi7/20 [Å]	AlSi7/25 [Å]	AlSi7/30 [Å]	AlSi11/20 [Å]	AlSi11/25 [Å]	AlSi11/30 [Å]
1	1	1	2,3459	2,33685	2,3380	2,3485	2,33003	2,3440
2	0	0	2,0371	2,02489	2,0352	2,0353	2,01838	2,0357
2	2	0	1,4381	1,43341	1,4352	1,4395	1,42866	1,4393
3	1	1	1,2244	1,22296	1,2214	1,2273	1,21929	1,2244

Tabela 15. Parametry sieciowe aluminium w powłokach PVD

h	k	l	AlSi7/20 [Å]	AlSi7/25 [Å]	AlSi7/30 [Å]	AlSi11/20 [Å]	AlSi11/25 [Å]	AlSi11/30 [Å]
1	1	1	4,06	4,05	4,05	4,07	4,04	4,06
2	0	0	4,07	4,05	4,07	4,07	4,04	4,07
2	2	0	4,07	4,05	4,06	4,07	4,04	4,07
3	1	1	4,06	4,06	4,05	4,07	4,04	4,06

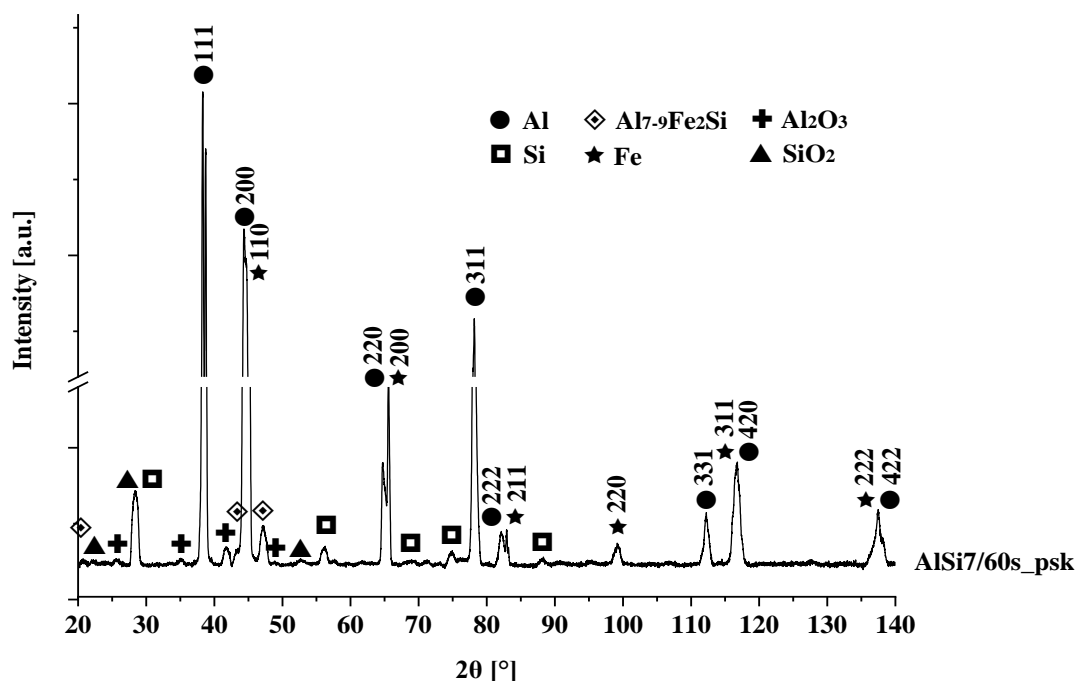
Rys. 95. A) Odległości międzypłaszczyznowe i B) parametry sieciowe aluminium (α -Al(Si)) w powłokach PVD wyznaczone na podstawie dyfraktogramów

Nie stwierdzono różnic pomiędzy parametrami sieciowymi głównej fazy aluminiowej w badanych powłokach. W powłokach zanurzeniowych wyznaczono wartości w zakresie 4,04-4,06 Å, a w powłokach PVD 4,05-4,07 Å

16.1 Fazy w powłokach zanurzeniowych

Analiza dyfraktometryczna składu fazowego (XRD i GIXRD) potwierdziła w powłokach obecność faz wynikających z układu Al-Si i Fe-Al-Si (Rys. 12,13). Na

podstawie analizy dyfraktogramów z użyciem oprogramowania HighScore, zidentyfikowano w powłokach takie fazy jak: roztwór stały (Al, α -Al(Si)), kryształy (Si) oraz tlenki SiO_2 i Al_2O_3 . Dodatkowo, na dyfraktogramach zidentyfikowano refleksy od fazy międzymetalicznej $\text{Al}_{7-9}\text{Fe}_2\text{Si}$ oraz od stalowego podłoża (Fe). Szczegółowe wskazanie zidentyfikowanych faz przedstawiono na wybranym dyfraktogramie na rysunku 96.



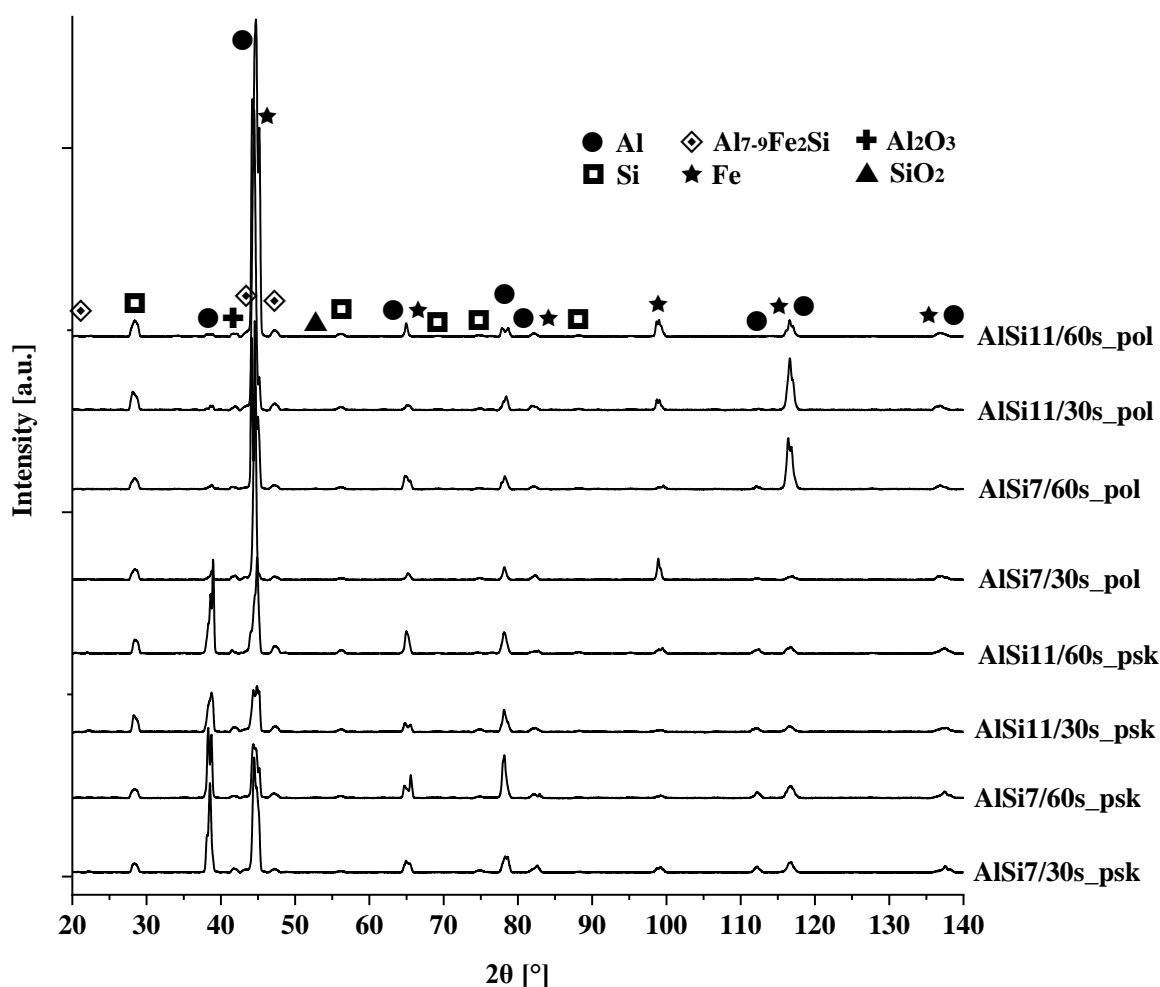
Rys. 96. Dyfraktogram powłoki zanurzeniowej AlSi7/60s_psk (θ - θ)

Zestawienie zbiorcze wszystkich dyfraktogramów otrzymanych z pomiarów powłok zanurzeniowych przedstawiono na rysunku 97. Na wszystkich dyfraktogramach powłok wystąpiły refleksy przy podobnych kątach dyfrakcji, co pokazano na rysunku 97.

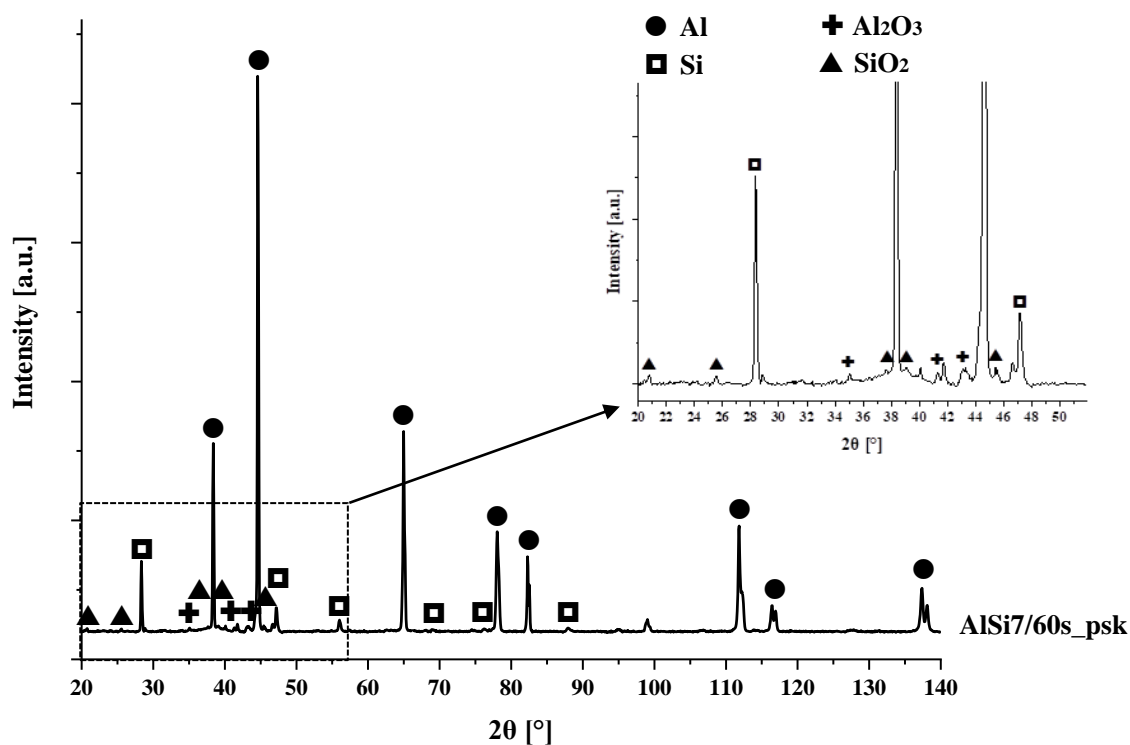
Stwierdzono pewne zróżnicowanie dyfraktogramów w odniesieniu do natężenia refleksów - pomiędzy dyfraktogramami powłok wytworzonych na powierzchniach stalowych polerowanych oraz piaskowanych. Różnice dotyczyły głównie refleksu $\{111\}$ od aluminiowej osnowy α -Al(Si). Refleks ten miał bardzo małe natężenia w przypadku powłok na podłożach polerowanych, a anomalnie silny był refleks $\{200\}$. Oznacza to, że faza aluminiowa w tych powłokach cechowała się silną teksturą – preferencyjnym sytuowaniem się płaszczyzn z rodziny $\{200\}$ równoległe do podłoża. Efekt tekstury wystąpił niezależnie od stężenia krzemu w powłokach oraz czasu wytworzenia (zanurzenia). W przypadku powłok wytworzonych na podłożach piaskowanych relacje natężenia refleksów były bardziej zbliżone do wzorcowych, a na każdym dyfraktogramie występował główny refleks od Al o wskaźnikach $\{111\}$ (Rys. 97).

W kolejnym badaniu dokonano pomiarów na powłokach metodą stałego kąta padania (GIXRD), przyjmując kąt padania równy $\alpha=9^\circ$. W takim pomiarze głębokość penetracji promieniowania rentgenowskiego wynosiła ok. $27\ \mu\text{m}$, a więc obejmowała tylko zewnętrzną część powłok zanurzeniowych. Na dyfraktogramach nie zarejestrowano refleksów od faz międzymetalicznych (Rys. 99). Nastąpiła pewna zmiana w relacjach natężeń refleksów od aluminiowej osnowy w porównaniu do pomiarów wykonanych w geometrii θ - θ . W przypadku powłok wytworzonych na podłożach polerowanych znacznie zwiększyło się natężenie refleksu $\{220\}$ wskazujące na silną reprezentację płaszczyzn $\{220\}$ usytuowanych w stosunku do powierzchni pod kątem ok. 23 - 24° .

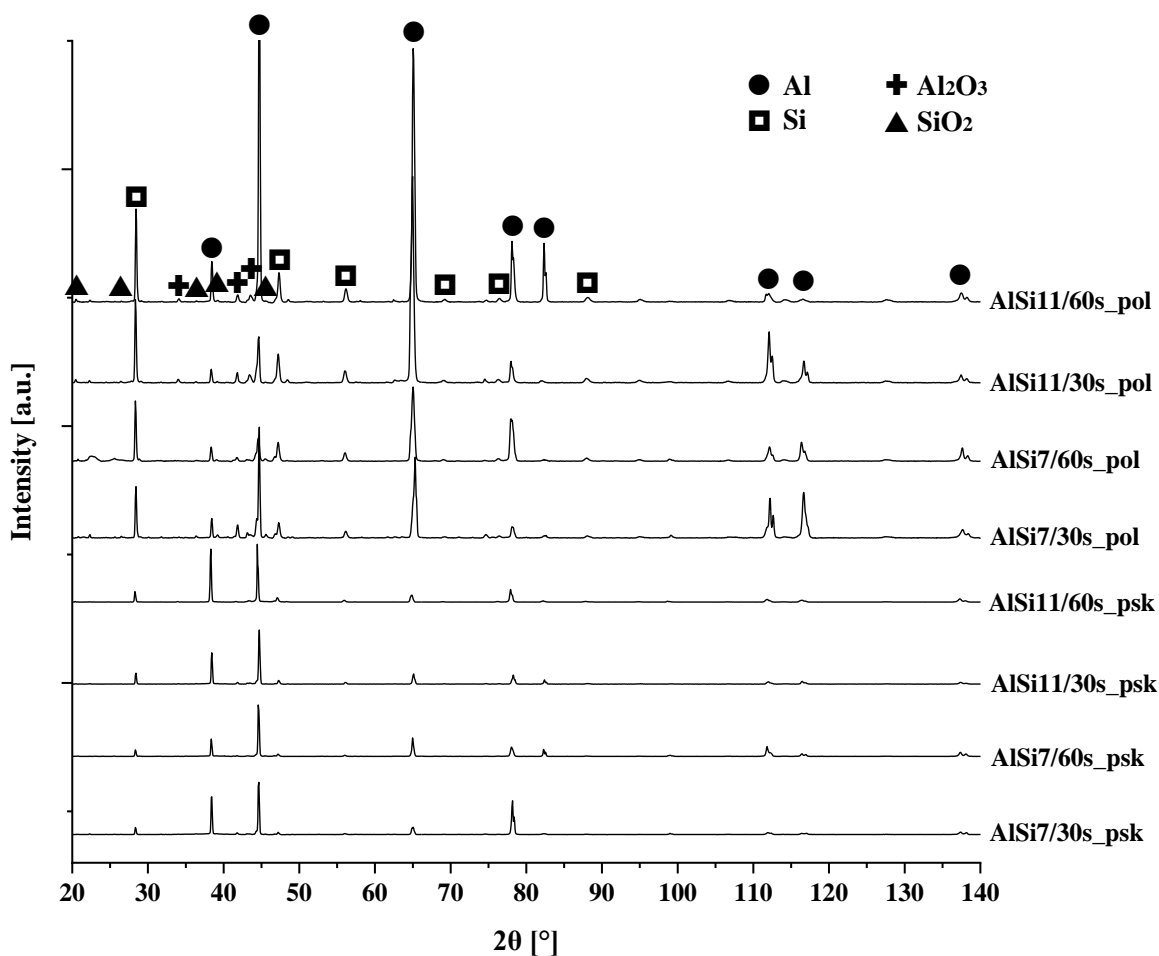
W przypadku powłok na powierzchniach piaskowanych zmiany na dyfraktogramach były mniej wyraźne i dotyczyły względnego zwiększenia natężenia refleksów $\{200\}$. Zestawienie wszystkich dyfraktogramów powłok zarejestrowanych metodą GIXRD (9°) przedstawiono na rysunku 99.



Rys. 97. Dyfraktogramy powłok zanurzeniowych (θ - θ)

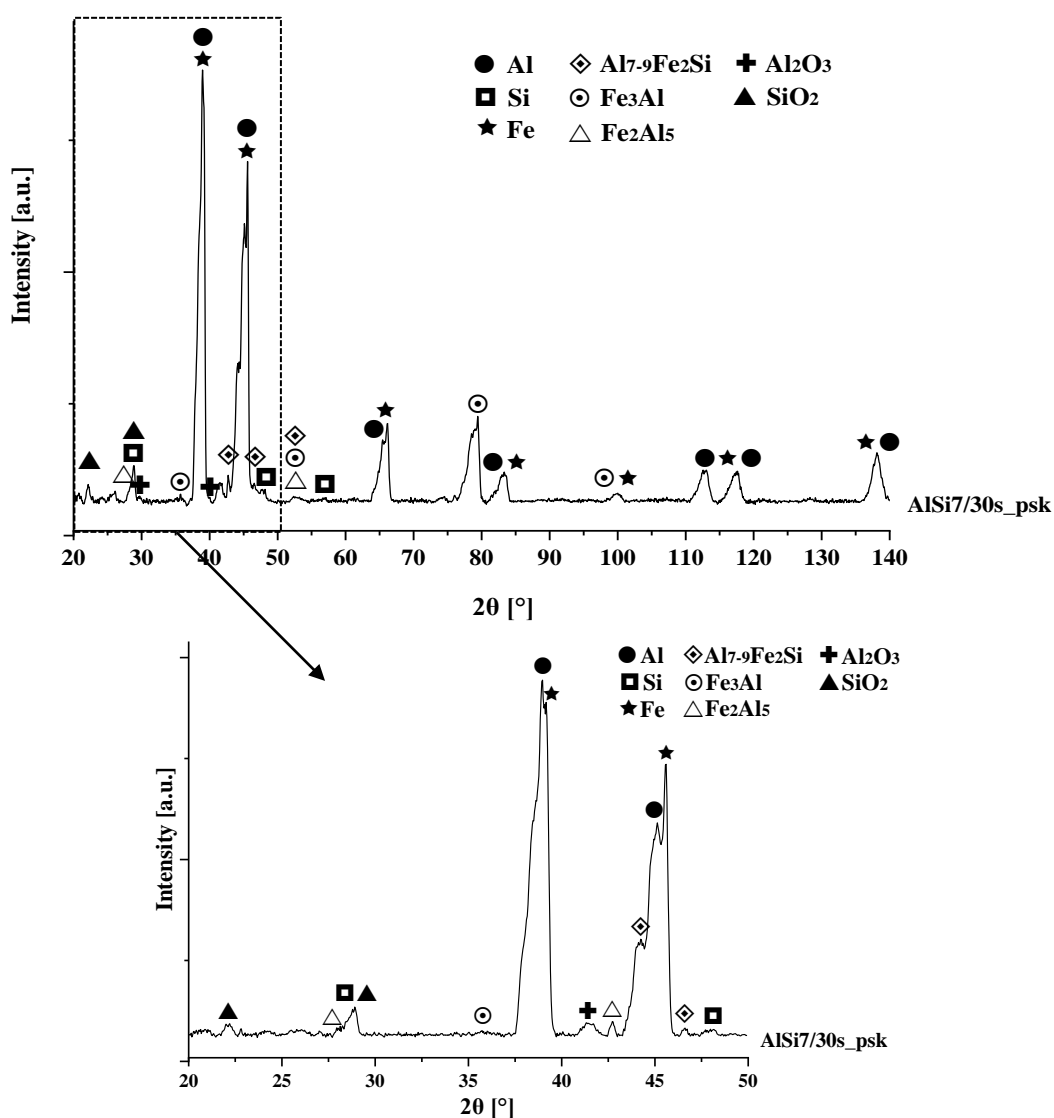


Rys. 98. Dyfraktogram powłoki zanurzeniowej AlSi7/60s_psk (GIXRD, $\alpha = 9^\circ$)



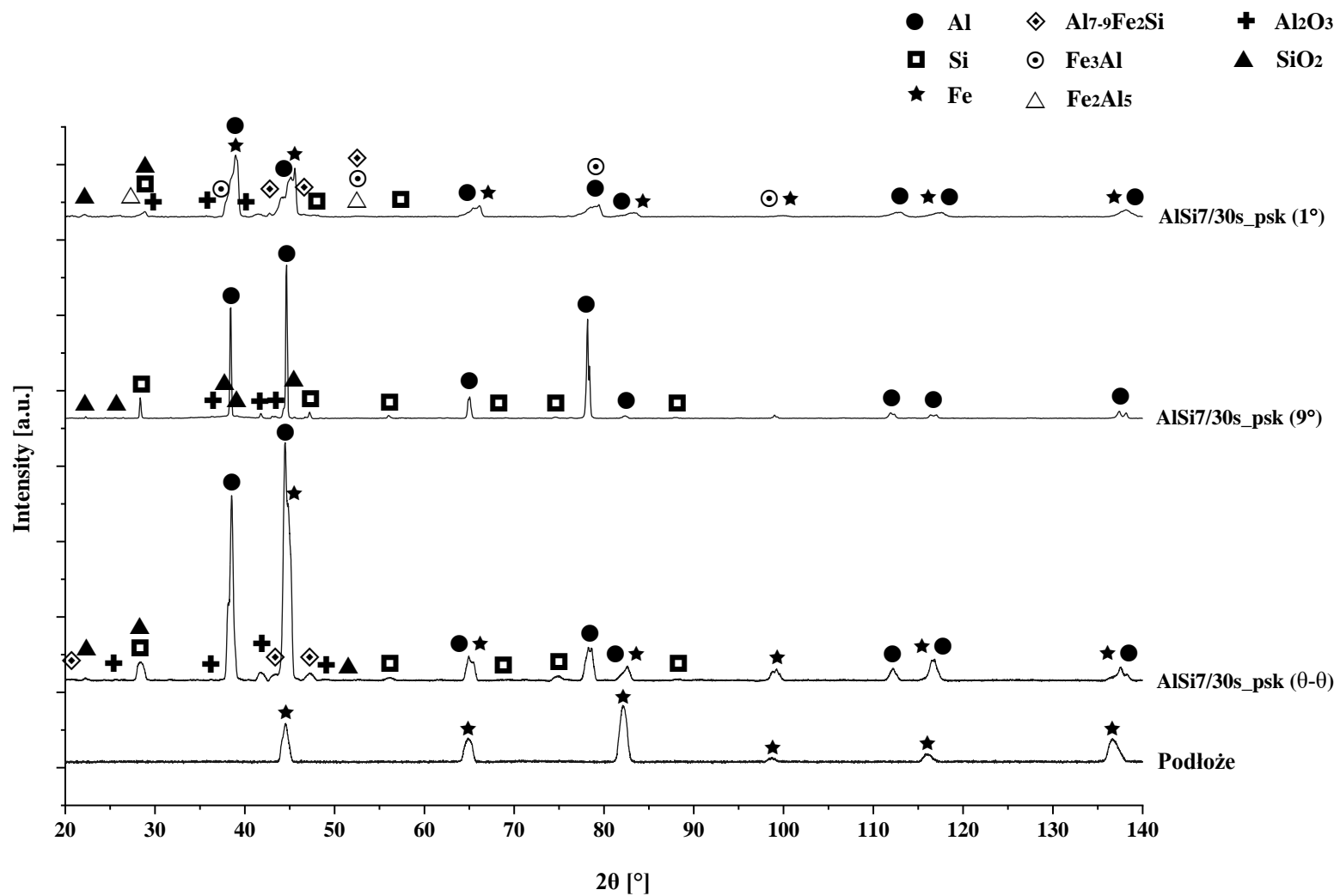
Rys. 99. Dyfraktogramy powłok zanurzeniowych (GIXRD $\alpha = 9^\circ$)

Celem ułatwienia identyfikacji faz w warstwie międzymetalicznej na jednej z powłok AlSi7/30s_psk dokonano zeszlifowania powłoki pod lekkim skosem w stosunku do jej zewnętrznej powierzchni i wykonaniu pomiaru przy kącie padania promieniowania wynoszącym 1° (Rys. 100). Głębokość pomiaru rentgenowskiego wynosiła wtedy zaledwie $3 \mu\text{m}$. Stwierdzono zwiększenie natężenia refleksu skojarzonego z głównym refleksem od fazy Fe_3Al oraz refleks od fazy Fe_2Al_5 , jako dodatkowy poza wcześniej już zidentyfikowaną fazą międzymetaliczną $\text{Al}_{7-9}\text{Fe}_2\text{Si}$. Na skutek szlifowania powierzchnia materiału została zdefektowana, co znalazło swój wyraz w ogólnym poszerzeniu refleksów i zmniejszeniu ich natężenia.



Rys. 100. Dyfraktogram powłoki zanurzeniowej AlSi7/30s_psk, (GIXRD $\alpha = 1^\circ$)

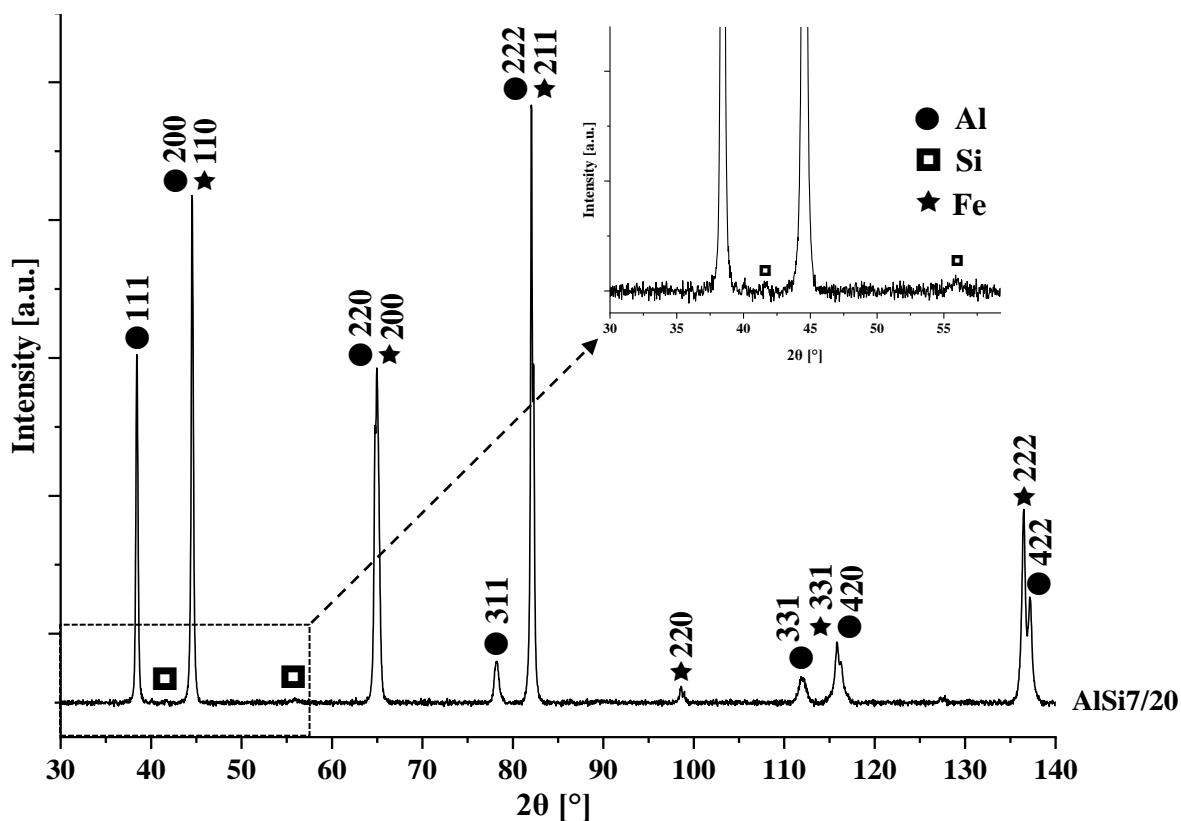
Dla przejrzystości i ułatwienia bezpośredniego porównania dyfraktogramów na rysunku 101 przedstawiono porównanie dyfraktogramów zarejestrowanych w różnych geometriach pomiaru na przykładzie powłoki AlSi7/30s_psk.



Rys. 101. Porównanie dyfraktogramów powłoki AlSi7/30s_psk zarejestrowanych w różnych geometriach pomiarów

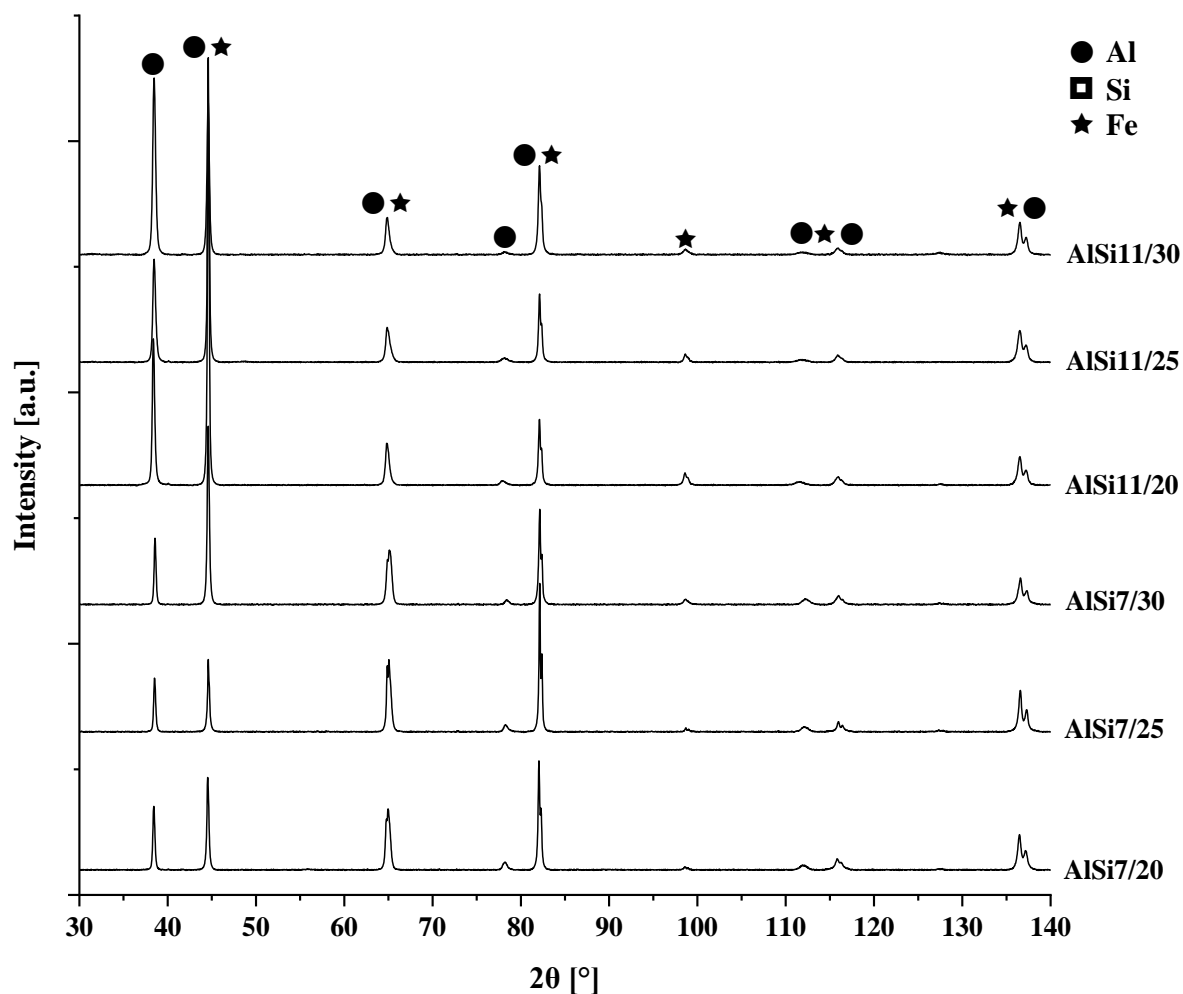
16.2 Fazy w powłokach PVD

W analogicznych warunkach pomiarowych jak powłoki zanurzeniowe poddano badaniu XRD powłoki PVD. Stosowanie do użytych wzorców powłoki miały budowę Al, a refleksy od stalowego podłoża (Fe) (ze względu na głębokość pomiaru RTG większą niż grubość powłoki) reprezentowały podłoże (Rys. 102).



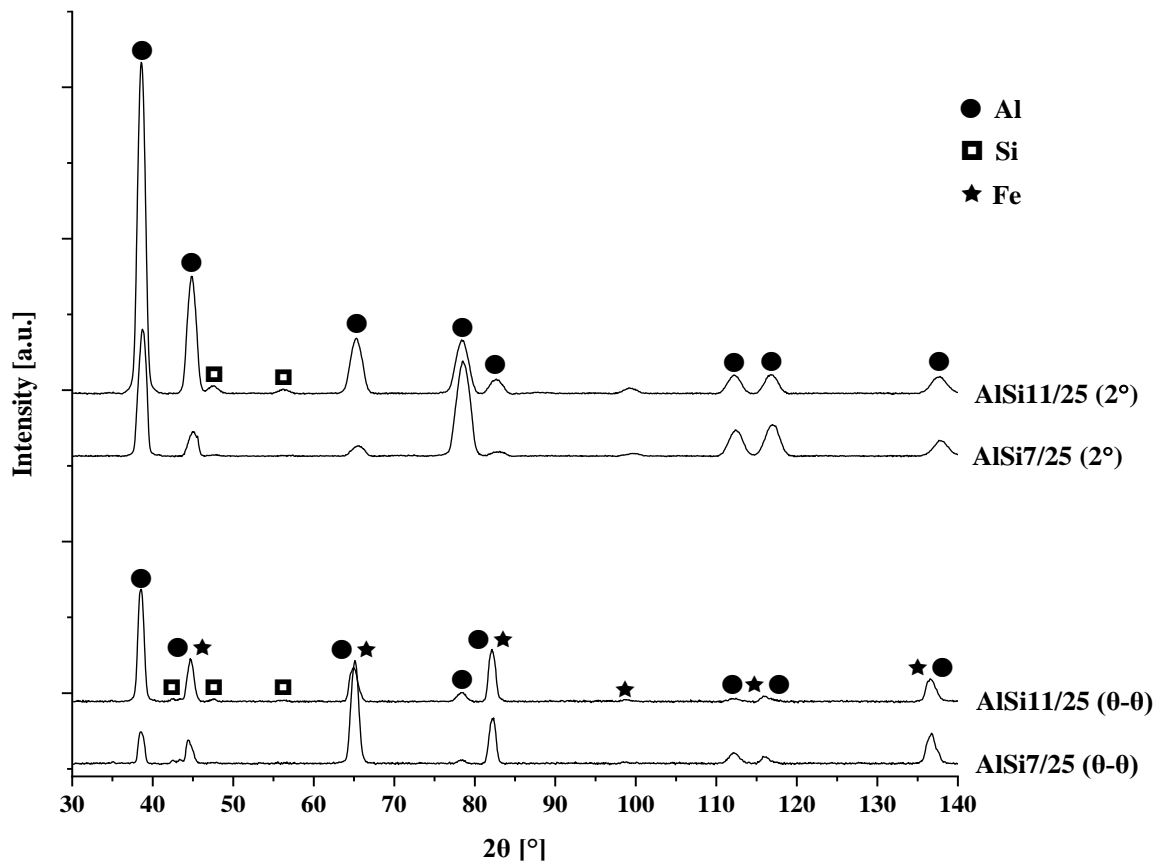
Rys. 102. Dyfraktogram powłoki PVD AlSi7/20 (θ - θ)

Dyfraktogramy z wszystkich wykonanych powłok PVD były bardzo podobne (Rys 103). W odniesieniu do natężeń względnych refleksów stwierdzono, że w powłokach AlSi7 zwiększone natężenia wykazywały refleksy $\{220\}$ i $\{222\}$ w porównaniu do powłok AlSi11. Szczegółowa analiza słabych refleksów ujawniła występowanie takiego przy kącie dyfrakcji odpowiadającym Si.



Rys. 103. Dyfraktogramy powłok PVD (θ - θ)

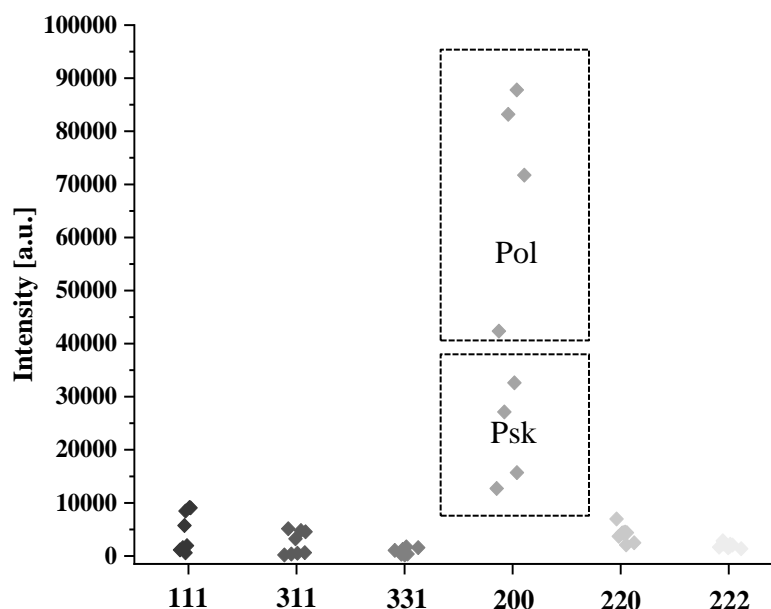
Na potrzeby badań GIXRD wykonano dodatkowe powłoki PVD o większej grubości ok. 8 μm . Celem zidentyfikowania krzemu w powłokach wykonano dodatkowo pomiary przy stałym kącie padania wynoszącym 2° . W takim pomiarze penetracja wiązki promieniowania wynosiła ok. 5 μm , czyli nie obejmowała podłoża. Analogicznie jak w przypadku powłok zanurzeniowych również dla powłok PVD wykonano porównawcze zestawienie dyfraktogramów zarejestrowanych w różnych geometriach (Rys. 104). Wynika z niego, że w pomiarach GIXRD relacje natężeń refleksów były bardziej zbliżone do wzorcowych w porównaniu do pomiarów θ - θ z tym, że w powłoce AlSi7 refleksy $\{311\}$ były zdecydowanie silniejsze (Rys. 104). Dyfraktogram stałokątowy w sposób bardziej wyraźny niż to było przy pomiarze symetrycznym wykazał obecność krzemu w powłoce AlSi11 oraz w mniejszym stopniu w powłoce AlSi7.



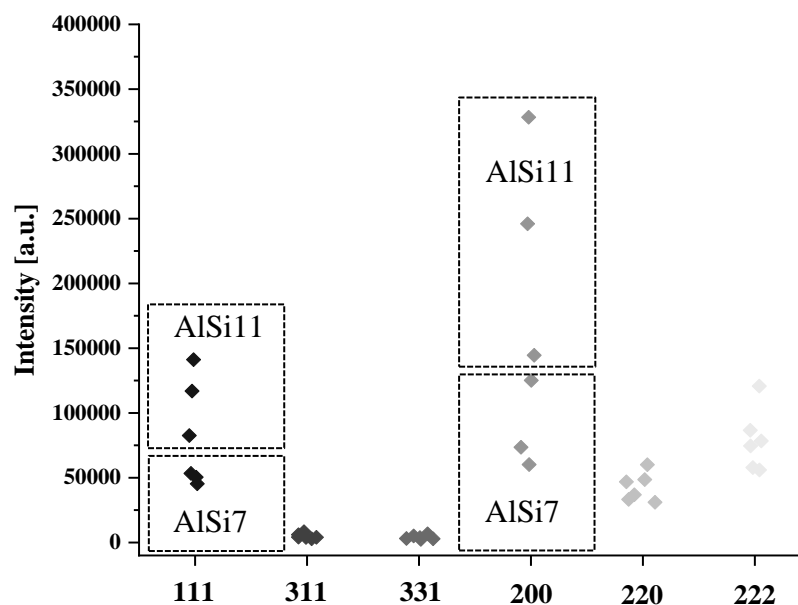
Rys. 104. Porównanie dyfraktogramów powłok AlSi7/25 i AlSi11/25 zarejestrowanych w różnych geometriach pomiarów θ - θ i GIXRD

17 Tekstura powłok i podłoży

Na dyfraktogramach jednoznacznym obrazem występowania tekstury w powłokach były już wcześniej opisane różnice wzajemnych natężeń refleksów od fazy aluminiowej (Rys 105 i 106).



Rys. 105. Zestawienie natężeń refleksów od Al na dyfraktogramach (θ - θ) powłok zanurzeniowych

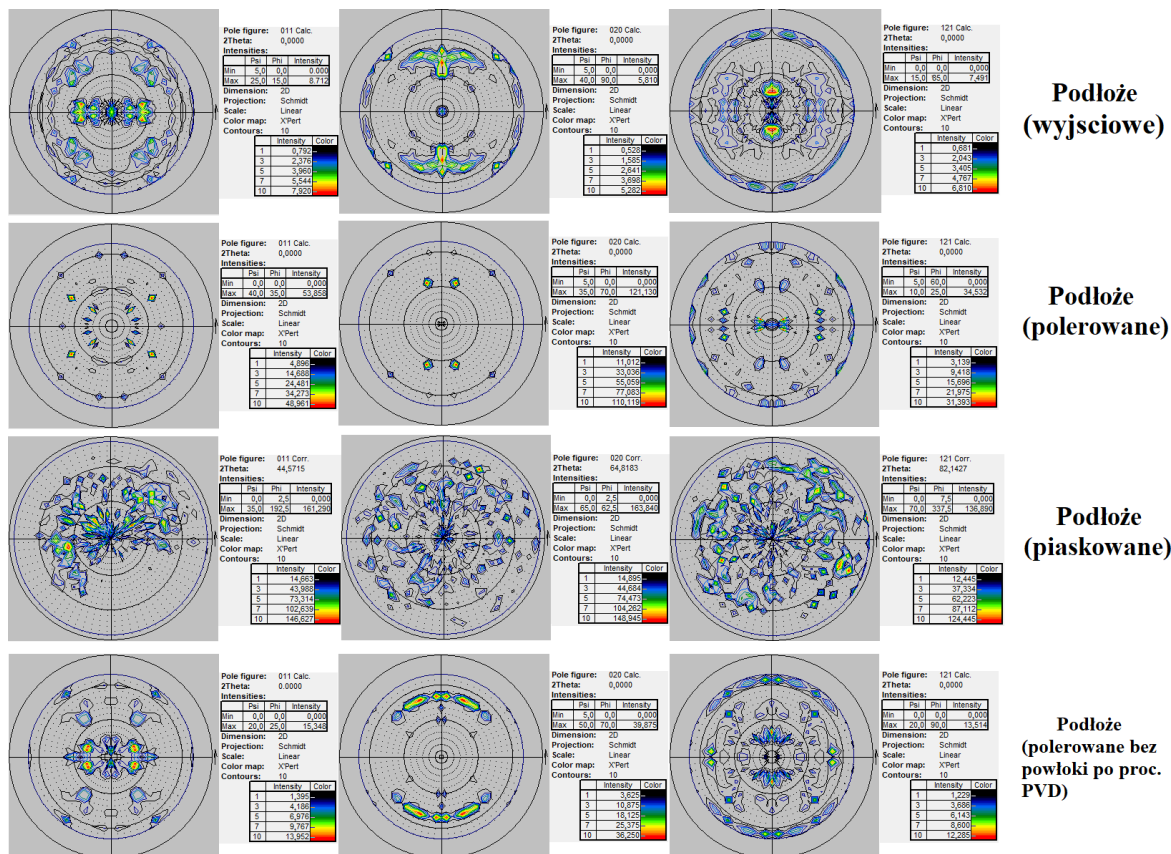


Rys. 106. Zestawienie natężeń refleksów od Al na dyfraktogramach (θ - θ) powłok PVD

Oprócz analizy wzajemnych natężeń refleksów dokonano również pomiarów figur biegunowych powłok oraz przygotowanych podłoży.

17.1 Tekstura podłoża

Figury biegunowe płaszczyzn $\{111\}$, $\{020\}$ oraz $\{121\}$ posłużyły do oceny wpływu preparatyki stalowych podłoży powłok na ich orientacje (Rys. 107). Wszystkie figury biegunowe obrazowały rozłożenie orientacji wybranych płaszczyzn w stosunku do osi prostopadłej do podłoża.



Rys. 107. Figury biegunowe $\{011\}$, $\{020\}$ i $\{121\}$ stali podłoża wyznaczone techniką dyfrakcji rentgenowskiej

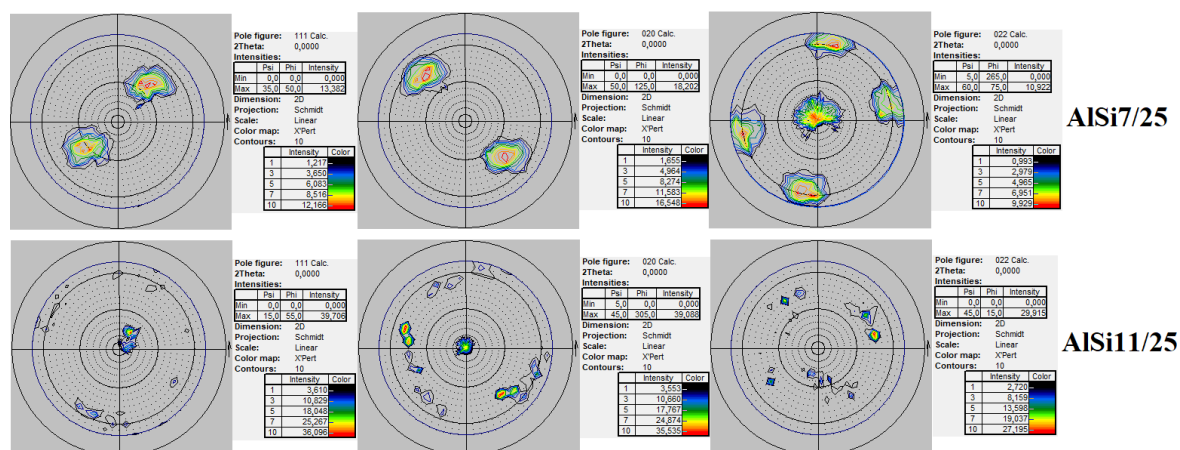
Figury biegunowe stali w stanie wyjściowym (blachy) wskazały, że płaszczyzny $\{011\}$, $\{020\}$ i $\{121\}$ były usytuowane głównie w dwóch kierunkach wynikających z kierunku walcowania blach. Przygotowanie powierzchni stalowych podłoży pod powłoki spowodowało zmiany w teksturze powierzchni. Podczas polerowania powierzchni stali jej początkowe (technologiczne) stekstrowanie zmniejszyło się, ale zachowała się pewna symetria rozłożenia kierunków na figurach biegunowych wszystkich trzech badanych płaszczyzn $\{011\}$, $\{020\}$ i $\{121\}$. W przypadku powierzchni po piaskowaniu na kole figury biegunowej bieguny były rozmyte i nie zachowały oznak symetrii w rozłożeniu. Z danych literaturowych, szczególnie na temat cienkich powłok wynika, że orientacja podłoża silnie wpływa na orientację formowanych jako pierwszych, faz w powłokach. Dokonano zatem

sprawdzenia czy podłoża przygotowane pod powłoki podlegają zmianom orientacji w warunkach procesu PVD. Podłoża wypolerowane osłonięto kapsułą ochroną i umieszczono w komorze osadzania. W wyniku stwierdzono, że pomimo stosunkowo niewysokiej temperatury procesu $\leq 250^{\circ}\text{C}$ na powierzchni stali nastąpiła pewna ewolucja tekstury polegająca na zwiększeniu ilości kierunków orientacji na figurze biegunowej, ale o znacznie o znacznie mniejszym natężeniu biegunów (Rys. 107).

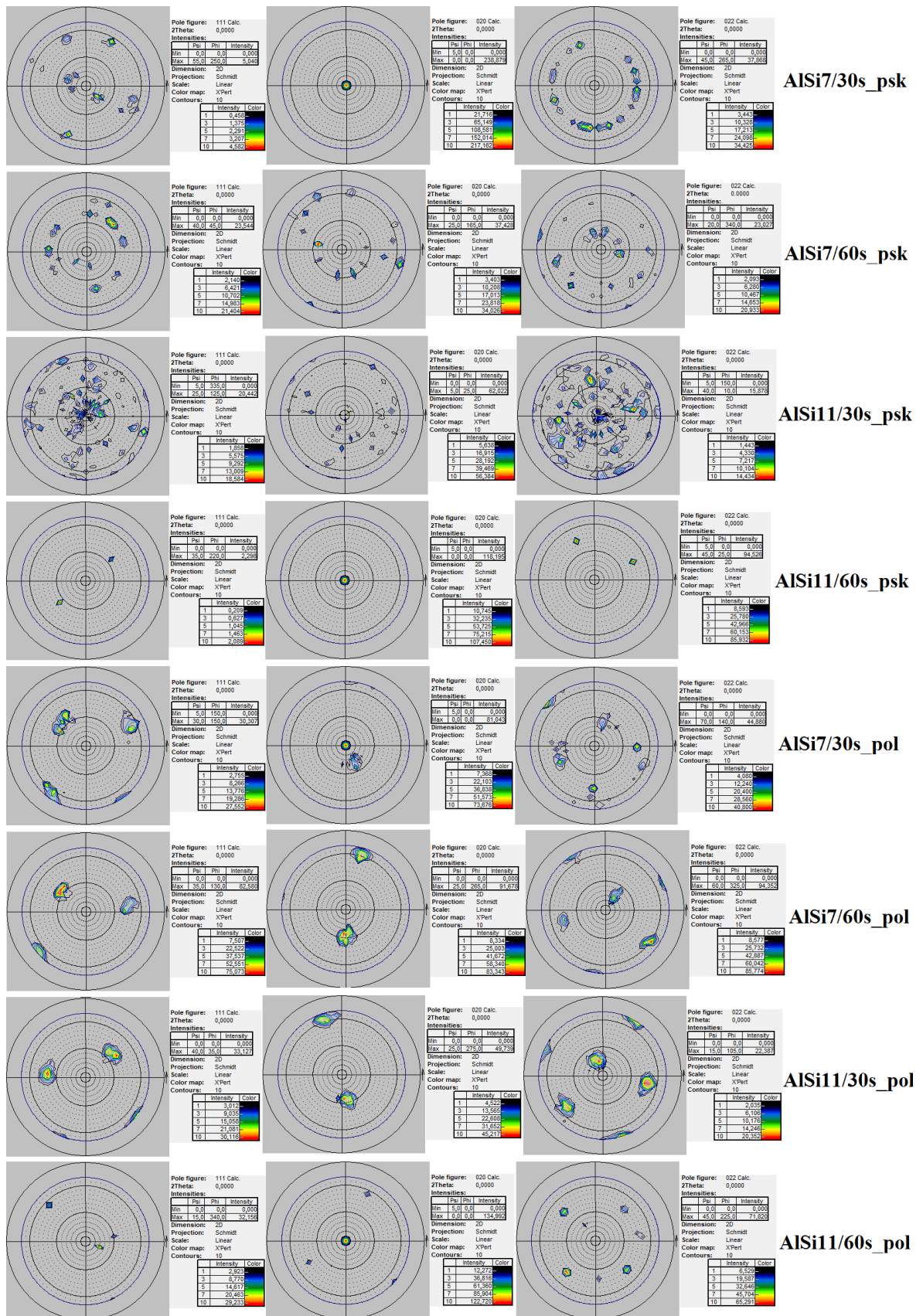
17.2 Tekstura w powłokach zanurzeniowych i PVD

Dla zobrazowania tekstury powłok wykonano figury biegunowe dla płaszczyzn $\{011\}$, $\{020\}$ i $\{121\}$ w aluminiowej osnowie powłok. Opis figur miał charakter tylko jakościowy, porównawczy, bez określania kierunków orientacji, podobnie jak dla powłok zanurzeniowych.

Na rysunkach 108 i 109 przedstawiono figury biegunowe powłok PVD i powłok zanurzeniowych opracowane za pomocą oprogramowania HightScore.



Rys. 108. Figury biegunowe $\{111\}$, $\{020\}$ i $\{022\}$ powłok PVD wyznaczone techniką dyfrakcji rentgenowskiej



Rys. 109. Figury biegunowe {111}, {020} i {022} powłok zanurzeniowych wyznaczone techniką dyfrakcji rentgenowskiej

Powłoki zanurzeniowe wykazały różny stopień steksturowania (Rys. 109). Analiza wpływu sposobu przygotowania stalowego podłoża wskazała na silniejszą teksturę powłok osadzonych na podłożach polerowanych, a więc tych które przed zanurzeniem do ciekłej metalicznej kąpeli już prezentowały pewne cechy tekstury.

W przypadku powłok na podłożach piaskowanych bieguny orientacji na figurach biegunowych $\{011\}$, $\{020\}$ i $\{121\}$ rozproszone były na całej powierzchni figury i nie posiadały żadnej symetrii rozłożenia. Wyjątkiem była powłoka AlSi11/60_psk – tekstura na figurach biegunowych $\{011\}$ i $\{121\}$ wykazała zorientowanie w dwóch kierunkach a na figurze biegunowej $\{020\}$ w jednym kierunku prostopadle do powierzchni. Silny biegun w ściśle centralnej części figur biegunowych $\{020\}$ zarejestrowano również na figurach powłok AlSi7/30_psk, AlSi7/30_pol i AlSi11/60_pol. Można zatem przepuszczać, że ogólnie w powłokach, niezależnie od przygotowania podłoża, występowała tendencja krystalizacji powłok z sytuowaniem się płaszczyzn $\{010\}$ równolegle do stalowych podłoży.

W przypadku **powłok PVD** teksturę badano tylko w dwóch powłokach AlSi7/25 i AlSi11/25). Na figurach biegunowych $\{011\}$ i $\{020\}$ w powłoce AlSi7/25 płaszczyzny były zorientowane w dwóch kierunkach a na figurze biegunowej $\{121\}$ w pięciu kierunkach. W przypadku powłoki AlSi11/25 na figurach biegunowych $\{011\}$, $\{020\}$ i $\{121\}$ bieguny były bardziej rozproszone po całej powierzchni i nie posiadały symetrii ukierunkowania. Podsumowując, tekstura początkowa stalowego podłoża i jej sposób przygotowania, nie wpłynęły na teksturę w powłokach PVD.

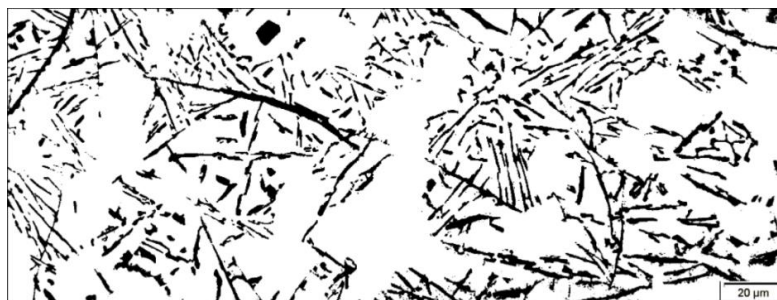
18 Rozmiary krystalitów w powłokach

18.1. Rozmiary krystalitów w powłokach zanurzeniowych

Pojęcie „rozmiaru krystalitów” w powłokach zanurzeniowych Al-Si odnosić może się do dendrytów eutektycznego Al oraz eutektycznego lub pierwotnego Si. Ponieważ stopy powłokowe rozróżniano stężeniem Si, stąd ocenę rozmiarów krystalitów dokonano w odniesieniu do tej fazy. Stosownie do wiedzy dotyczącej krzepnięcia stopów dwuskładnikowych należało oczekiwać, że rozmiary krystalitów mogą być zależne od czasu zanurzenia (wytworzenia powłoki) oraz od szybkości chłodzenia. Szybkość chłodzenia nie była ściśle określona, bo wyciąganie próbek z metalicznej cieczy odbywało się ręcznie, ale można założyć, że z bardzo zbliżoną szybkością, dla wszystkich powłok. W tym stanie rzeczy oczekiwano, że decydujący będzie czas zanurzenia i skład stopu.

Oszacowania rozmiarów kryształów Si (obwód „P”) metodą analizy obrazu po digitalizacji mikrostruktur za pomocą programu ImageJ2x. Tabele wynikowe z analizy przedstawiono w tabeli 16. Przykład digitalizacji obrazu AlSi11/60s_psk przedstawiano na rysunku 110. Analiza polegała na określeniu obwodów fazy Si, z następnym standaryzowaniem na pole kole i podaniem jego średnicy (D).

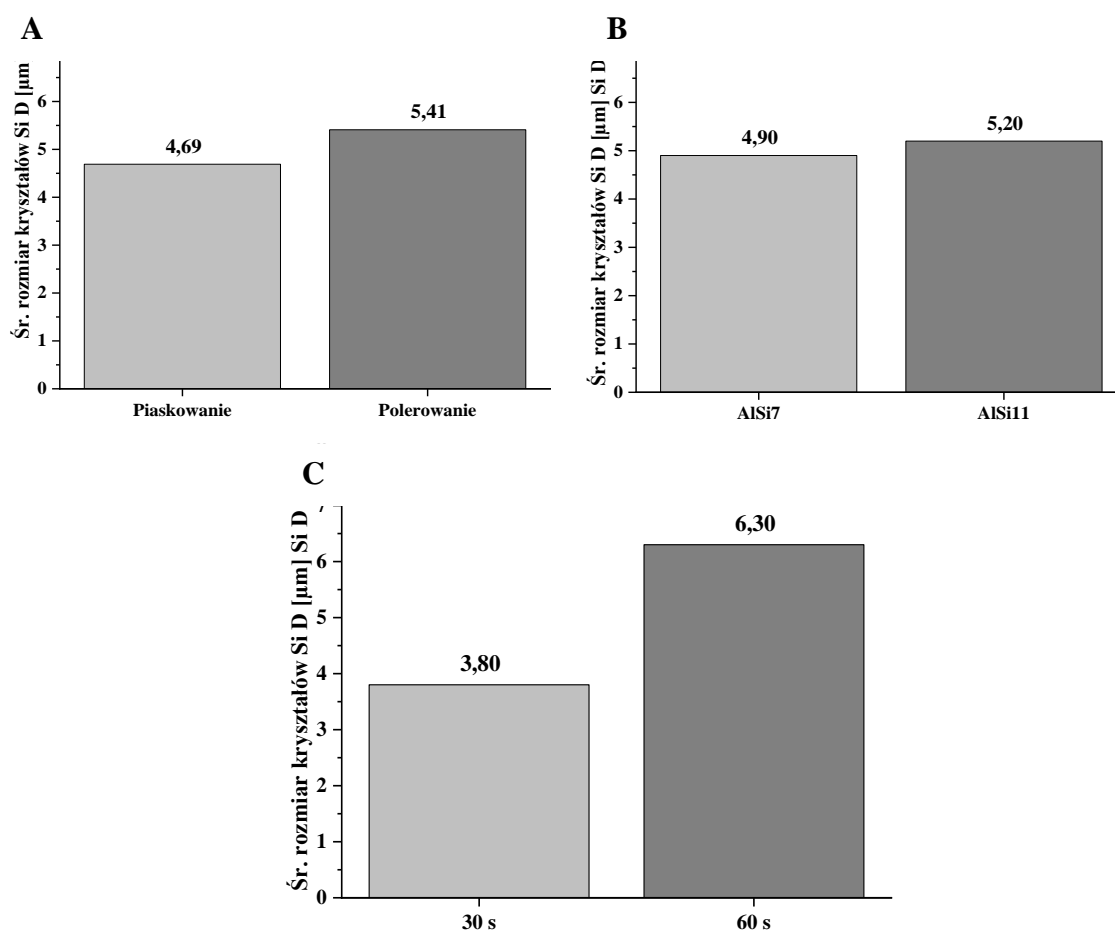
Jak wynika z tabeli 17 uzyskano potwierdzenie sformułowanych wcześniej sugestii. Większe rozmiary (standaryzowaną średnicę) miały kryształy Si wytworzone w dłuższym czasie zanurzenia. Powłoki wytworzone w czasie 60s posiadały rozmiary krystalitów Si (6,30 μm) o ok. 66% większe w porównaniu do powłok wytworzonych w czasie 30s (3,80 μm). Zarówno, stężenie Si w stopie, jak i przygotowanie podłoża nie wpłynęło wyraźnie na rozmiary kryształów Si w objętości powłoki, to jednak należy stwierdzić, że w powłokach na piaskowanym podłożu były mniejsze (o ok. 0,7 μm). Zestawienie graficzne uśrednionych warstw kryształów Si przedstawiono na rysunku 111.



Rys. 110. Przykład digitalizacji mikrostruktury z powłoki AlSi11/60s_psk (na p. poprzecznym)

Tabela 16. Tabela wynikowa analizy mikrostruktur programem ImageJ2x

Powłoki	Czas zanurzenia [s]	Minimalna standaryzowana średnica Si D_{min} [μm]	Maksymalna standaryzowana średnica Si D_{max} [μm]	Średnia standaryzowana średnica Si D_{sr} [μm]	Odchylenie standardowe [μm]	Średnia standaryzowana średnica Si D [μm]
AlSi7/30s_psk	30	0,37	18,03	3,38	3,21	3,58
AlSi7/30s_pol		0,37	19,03	3,77	3,14	
AlSi11/30s_psk		0,52	28,02	3,44	3,67	4,03
AlSi11/30s_pol		0,41	22,49	4,61	4,58	
AlSi7/60s_psk	60	0,38	64,36	5,67	8,03	6,22
AlSi7/60s_pol		0,37	58,79	6,79	8,86	
AlSi11/60s_psk		0,48	109,21	6,27	10,51	6,37
AlSi11/60s_pol		0,60	124,66	6,46	8,49	



Rys. 111. Rozmiary eutektycznych kryształów Si w powłokach zanurzeniowych:

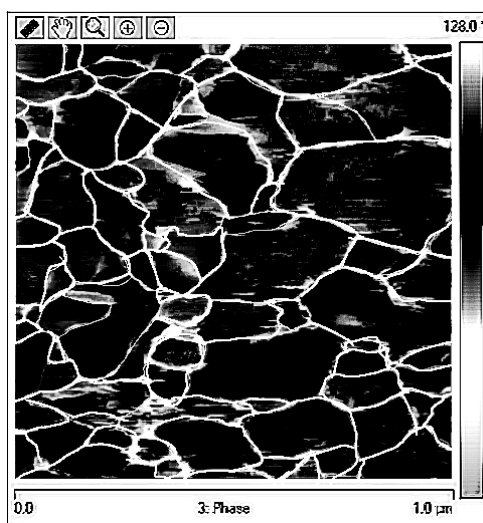
A) wpływ przygotowania podłoża, B) wpływ stężenia Si, C) wpływ czasu wytworzenia powłok

Ze względu na mikrometryczne rozmiary kryształitów krzepnącego swobodnie na powietrzu metalu użycie rentgenowskiej metody Scherrera do oceny ich rozmiarów nie było zasadne. Zgodnie z literaturą, błąd obliczenia wielkości kryształitów metodą Scherrera może wynosić nawet 335% [152]. Źródłem błędów może być odczytywany profil linii dyfrakcyjnej, stekstrowanie powierzchni i zbyt mała ilość kryształitów w badanej objętości materiału.

18.2. Rozmiary krystalitów w powłokach PVD

Pojęcie „rozmiaru krystalitów” w przypadku powłok PVD odnosi się do rozmiarów kolumnowych krystalitów stanowiących typową morfologię powłok PVD. Najbardziej dogodny sposób wizualizacji tych krystalitów jak pokazano we wcześniejszych badaniach, jest skanowanie powierzchni powłok w mikroskopie sił atomowych, który pozwala na ocenę ich rozmiaru w płaszczyźnie równoległej do powierzchni. Jak wynikało z badań rentgenowskich powłoki PVD są jednofazowe, będące roztworem Si w Al, i określenie rozmiarów dotyczyło tej fazy.

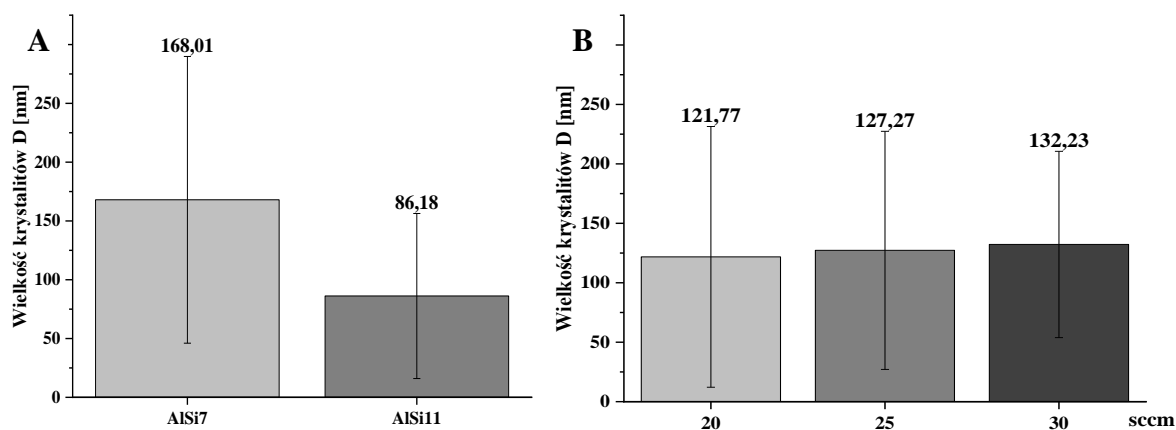
Obrazy AFM morfologii powierzchni powłok PVD (Rys. 92) poddano obróbce cyfrowej za pomocą programu ImageJ2x mającej na celu wizualizację granic krystalitów. Analogicznie jak przy określeniu rozmiaru krystalitów Si w powłokach zanurzeniowych, wyznaczono obwody („P”), które następnie standaryzowano na okręgi z podaniem ich średnicy (D). Przykład digitalizacji obrazu powłoki AlSi7/20 przedstawiano na rysunku 112. Analizę rozmiarów krystalitów przestawiono w tabeli 17.



Rys. 112. Przykład digitalizacji obrazu AFM powierzchni powłoki AlSi7/20

Tabela 17. Analiza wielkości krystalitów w powłokach PVD

Powłoki	Ilość stężenia krzemu w powłokach [%]	Minimalna standaryzowana średnica Si D_{min} [nm]	Maksymalna standaryzowana średnica Si D_{max} [nm]	Średnia standaryzowana średnica Si D_{sr} [nm]	Odchylenie standardowe [nm]	Średnia standaryzowana średnica Si D [nm]
AlSi7/20	7	35,03	1166,04	140,42	136,42	168,01
AlSi7/25		39,17	601,58	160,07	112,78	
AlSi7/30		48,73	433,06	203,56	116,55	
AlSi11/20	11	5,61	506,40	103,11	82,87	86,18
AlSi11/25		6,22	580,34	94,47	87,52	
AlSi11/30		4,15	244,51	60,97	40,16	



Rys. 113. Średnia wielkość kolumnowych krystalitów w powłokach PVD oszacowana na podstawie obrazów AFM powierzchni powłok: A) wpływ stężenia Si, B) wpływ podaży Ar

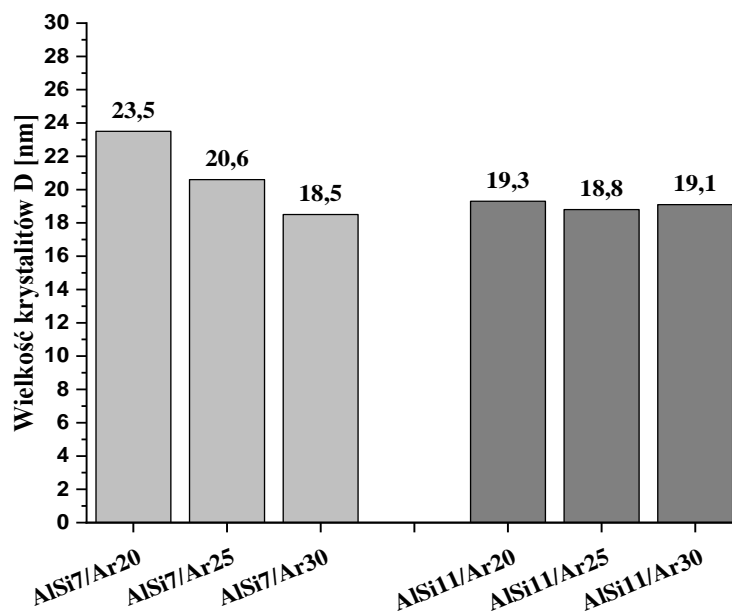
Z analizy wyników badań przedstawionych w tabeli 17 wynika, że krystality w powłokach AlSi11 były średnio 2-krotnie mniejsze w porównaniu tych w powłokach AlSi7 (Rys. 113A). Ciekawe zależności wynikały z analizy wpływu podaży Ar w trakcie procesu osadzania powłok. W przypadku powłok AlSi7 wraz ze wzrostem podaży Ar kolumny krystalitów zwiększyły swoje średnie przekroje (średnice) o ok. 60 nm, podczas gdy w powłokach AlSi11 odwrotnie – rozmiary się zmniejszyły o ok. 40 nm. Analiza uśrednionych wartości rozmiarów kolumn w obu rodzajach powłok wskazała na mniejsze tendencję wzrostowe wraz ze zwiększaniem podaży Ar (Rys. 113B).

Należy podkreślić duże zróżnicowanie rozmiarów krystalitów w obrębie każdej z powłok co wpłynęło na duży błąd ich oszacowania.

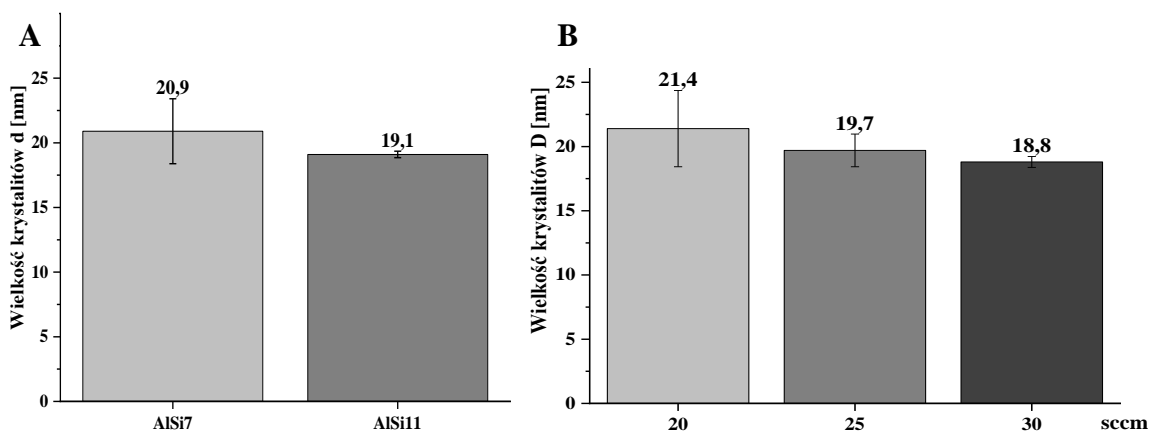
Rozmiary krystalitów w powłokach PVD wyznaczone metodą Scherrera

Jak już wcześniej podano, przy omawianiu morfologicznych cech powierzchni powłok na podstawie obrazów AFM, globularnie zakończone kolumny zbudowane były z mniejszych sub-krystalitów. Szacowanie ich rozmiarów wykonano rentgenowską metodą Scherrera.

Wyniki szacowania wielkości krystalitów przedstawiono na rysunku 114. Średnio w powłokach wynosiły one około 20 nm. Bardzo podobnymi wielkościami 18,8÷19,3 nm cechowały się krystality w powłokach AlSi11 i były one niezależne od podaży argonu podczas wytwarzania. W powłokach AlSi7 pewna zależność wystąpiła mianowicie dla mniejszej podaży argonu krystality były większe a dla większej – mniejsze, jednak zróżnicowanie rozmiarów wynosiło zaledwie 5 nm. W analizie wartości uśrednionych wynikało, że mniejsze krystality występowały w powłokach AlSi11 oraz wytworzone przy większej podaży Ar (Rys. 115AB).



Rys. 114. Średnie rozmiary krystalitów w powłokach PVD wyznaczona metodą rentgenowską



Rys. 115. Średnie rozmiary krystalitów w powłokach PVD wyznaczone metodą rentgenowską:

A) wpływ stężenia Si, B) wpływ podaży Ar

W wyniku przeprowadzonych analiz wykazano, że w powłokach AlSi11 subkrystality są 3÷5-krotnie mniejsze w porównaniu do rozmiarów kolumnowych krystalitów i 7÷10-krotnie większe w powłokach AlSi7.

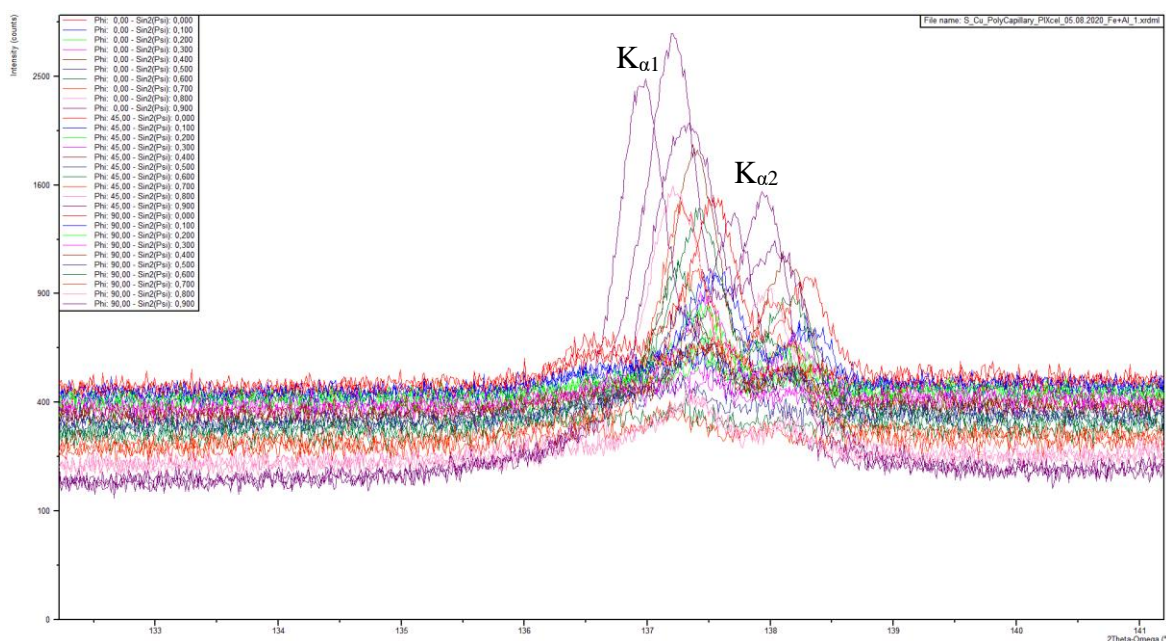
19 Właściwości powłok

Prezentację wyników badań właściwości powłok poprzedzono przedstawieniem wpływu zastosowanych metod wytworzenia powłok na stan naprężeń własnych w stalowych podłożach.

19.1 Naprężenia własne w podłożach powłok

Naprężenia w podłożach powłok zanurzeniowych

Naprężenia w podłożach powłok zanurzeniowych szacowano metodą dyfrakcji rentgenowskiej $\sin^2\psi$ [136] - na refleksach {222} przy kącie dyfrakcji $2\theta=137 \pm 0,5^\circ$, kątach ψ w zakresie $0 \div 72^\circ$ ($0,00^\circ$, $18,43^\circ$, $26,57^\circ$, $33,21^\circ$, $39,23^\circ$, $45,00^\circ$, $50,77^\circ$, $56,79^\circ$, $63,43^\circ$, $71,57^\circ$) i kątach ϕ równych 90° , 135° i 180° . Przykładowe zestawienie zarejestrowanych refleksów oraz uzyskane w pomiarach dane w oparciu o które obliczono wartości naprężeń przedstawiono na rysunku 116 i w tabelach 18 i 19.



Rys. 116. Refleksy {222} zarejestrowane w pomiarach rentgenowskich do wyznaczenia naprężeń własnych w podłożu powłoki zanurzeniowej AlSi7/30s_psk

Tabela 18. Tabela (a) wynikowa pomiarów rentgenowskich (refleksów {222}) do wyznaczenia naprężeń własnych w podłożu powłoki zanurzeniowej AlSi7/30s_psk

Scan Name	Scan No.	Peak No.	Psi (°)	sin ² Psi	Phi (°)	Peak pos. (°2Theta)	Corr. pos. (°2Theta)	d-spacing (Å)
SCu	3	3	26,57	0,200	90,00	137,3695	137,3695	0,826861
SCu	5	5	39,23	0,400	90,00	137,3729	137,3729	0,826851
SCu	7	7	50,77	0,600	90,00	137,2318	137,2318	0,827249
SCu	8	8	56,79	0,700	90,00	137,2711	137,2711	0,827138
SCu	9	9	63,43	0,800	90,00	137,2065	137,2065	0,827321
SCu	10	10	71,57	0,900	90,00	136,9530	136,9530	0,828041
SCu	11	11	0,00	0,000	135,00	136,9341	136,9341	0,828095
SCu	14	14	33,21	0,300	135,00	137,0857	137,0857	0,827663
SCu	16	16	45,00	0,500	135,00	137,0067	137,0067	0,827888
SCu	19	19	63,43	0,800	135,00	137,2276	137,2276	0,827261
SCu	20	20	71,57	0,900	135,00	137,1687	137,1687	0,827428
SCu	21	21	0,00	0,000	180,00	137,5090	137,5090	0,826469
SCu	24	24	33,21	0,300	180,00	137,4230	137,4230	0,826710
SCu	29	29	63,43	0,800	180,00	137,2504	137,2504	0,827197
SCu	30	30	71,57	0,900	180,00	137,2817	137,2817	0,827108

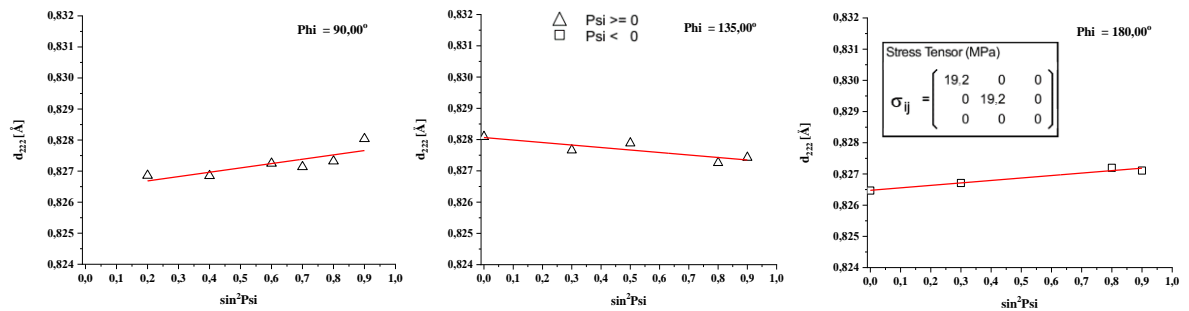
Tabela 19. Tabela (b) wynikowa pomiarów rentgenowskich (refleksów {222}) do wyznaczenia naprężeń własnych w podłożu powłoki zanurzeniowej AlSi7/30s_psk

Scan Name	Scan No.	Peak No.	Peak position	Chi	Omega	Omega-Theta	d-spacing (Å)	a (Å)	E-Epsilon (ppm)
SCu	3	3	0,00	26,57	69,07	0,38	0,826861	4,05077	83
SCu	5	5	0,00	39,23	69,07	0,38	0,826851	4,05073	71
SCu	7	7	0,00	50,77	69,00	0,38	0,827249	4,05268	553
SCu	8	8	0,00	56,79	69,02	0,38	0,827138	4,05213	419
SCu	9	9	0,00	63,43	68,99	0,38	0,827321	4,05303	640
SCu	10	10	0,00	71,57	68,86	0,38	0,828041	4,05655	1510
SCu	11	11	45,00	0,00	68,85	0,38	0,828095	4,05682	1575
SCu	14	14	45,00	33,21	68,92	0,38	0,827663	4,05471	1054
SCu	16	16	45,00	45,00	68,89	0,38	0,827888	4,05581	1325
SCu	19	19	45,00	63,43	69,00	0,38	0,827261	4,05273	567
SCu	20	20	45,00	71,57	68,97	0,38	0,827428	4,05355	769
SCu	21	21	90,00	0,00	69,14	0,38	0,826469	4,04885	-391
SCu	24	24	90,00	33,21	69,09	0,38	0,826710	4,05004	-99
SCu	29	29	90,00	63,43	69,01	0,38	0,827197	4,05242	489
SCu	30	30	90,00	71,57	69,02	0,38	0,827108	4,05199	382

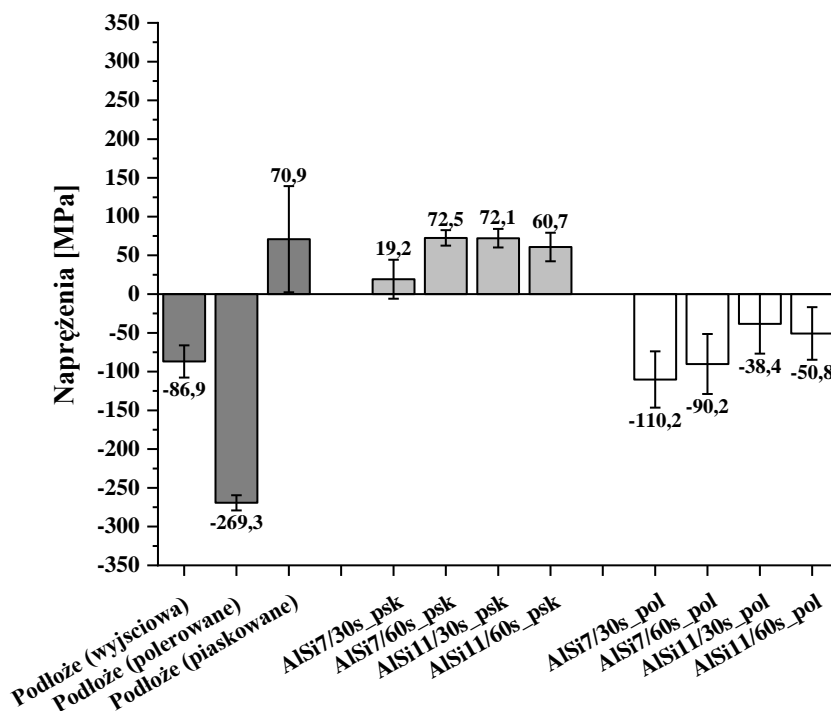
Dane z tabel 18 i 19 posłużyły do wyznaczenia zależności $d_{222} \cdot \sin^2 \psi$ (Rys. 117). Refleksów o bardzo małym natężeniu i bardzo dużych szerokościach połówkowych nie uwzględniono, jako wprowadzających bardzo duży błąd. Dokonano również pomiarów naprężeń w stalowych podłożach, które były podane mechanicznej obróbce przed osadzeniem powłok.

Wyniki obliczeń w postaci zależności odległości międzypłaszczyznowej d_{222} w funkcji kąta ψ przedstawiono na rysunku 117 dla przykładu podłoża pod powłoką AlSi7/30s_psk. Wyznaczone z regresji liniowej naprężenia w kierunkach laboratoryjnych φ posłużyły do określenia tensora naprężeń, a w konsekwencji wyznaczenia wartości naprężeń głównych w kierunku prostopadłym do powierzchni powłoki (Rys. 118).

Obliczone wartości naprężeń głównych w podłożach powłok zanurzeniowych, również przed wytworzeniem powłok przedstawiono na rysunku 118.



Rys. 117. Przykład zależności d_{222} - $\sin^2\Psi$ dla podłoża powłoki zanurzeniowej AISi7/30s_psk



Rys. 118. Naprężenia własne w podłożach powłok zanurzeniowych

W pomiarach wykazano, że przygotowanie podłoża obróbką polerowania spowodowało zwiększenie naprężeń ściskających w porównaniu do stanu początkowego blachy (wyjściowej) z poziomu -87 MPa do wartości ok. -270 MPa. Z kolei piaskowanie zmieniło znak naprężeń na rozciągające (ok. 71 MPa). O ile w przypadku podłoży polerowanych w pomiarach uzyskiwano zbliżone wyniki i wartości naprężeń w całym zakresie kątów Ψ , o tyle w przypadku podłoży piaskowanych wartości naprężeń wykazywały duży rozrzut. Sugeruje to, że polerowanie zapewnia bardziej równomierne rozłożenie naprężeń na obrobionych powierzchniach w porównaniu do dynamicznego w charakterze piaskowania.

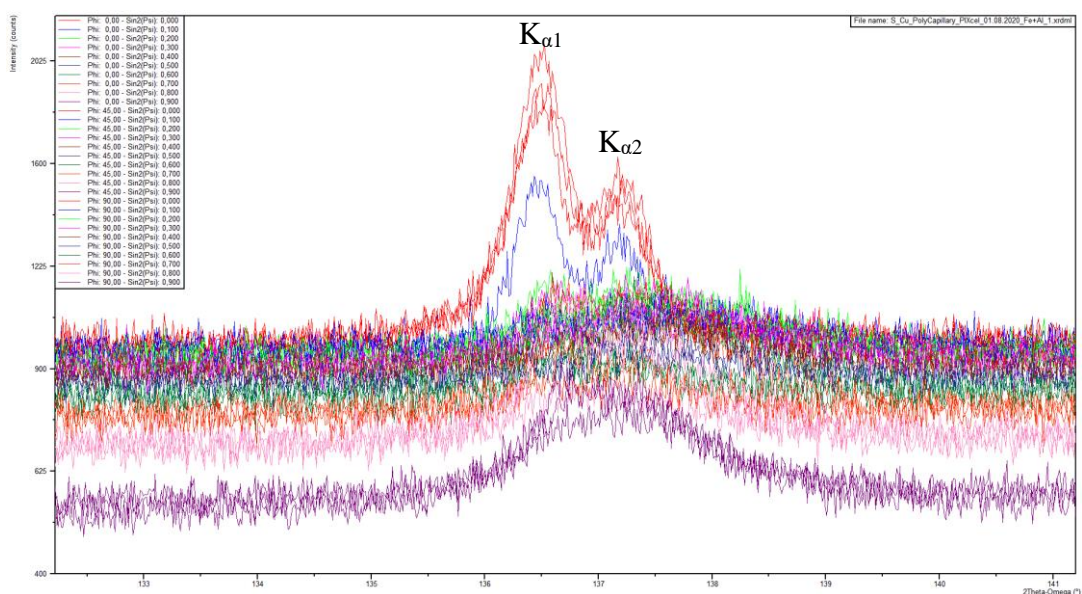
Podłoża piaskowane, na których osadzono powłoki zanurzeniowe, posiadały w 3 na 4 badane próbki podobny stan naprężeń rozciągających $61 \div 72$ MPa. Podłoża polerowane wykazały ściskający charakter naprężeń w zakresie wartości $-38 \div -102$ MPa. W obu przypadkach podłoża bez jednoznacznych zależności od stężenia krzemu w powłoce i czasu wytworzenia powłok.

Z badań wynika, że podczas wytwarzania powłok zanurzeniowych doszło do zmniejszenia poziomu naprężeń własnych (z zachowaniem znaku) tylko w stalowych podłożach wcześniej polerowanych. W podłożach piaskowanych stan naprężeń nie uległ zmianie.

Naprężenia w podłożach powłok PVD

Wyznaczenie naprężeń w podłożach powłok PVD wykonano w identycznych warunkach aparaturowych jak dla powłok zanurzeniowych i również w oparciu o refleks $\{222\}$ przy kącie $2\theta = 137^\circ \pm 0,5^\circ$ oraz klasyczną metodą $\sin^2\psi$.

Przykład zarejestrowanych w pomiarach refleksów oraz uzyskane w pomiarach dane przedstawiono na rysunku 119 oraz w tabelach 20 i 21.



Rys. 119. Refleksy $\{222\}$ zarejestrowane w pomiarach rentgenowskich do wyznaczenia naprężeń własnych w podłożu powłoki PVD AlSi7/25

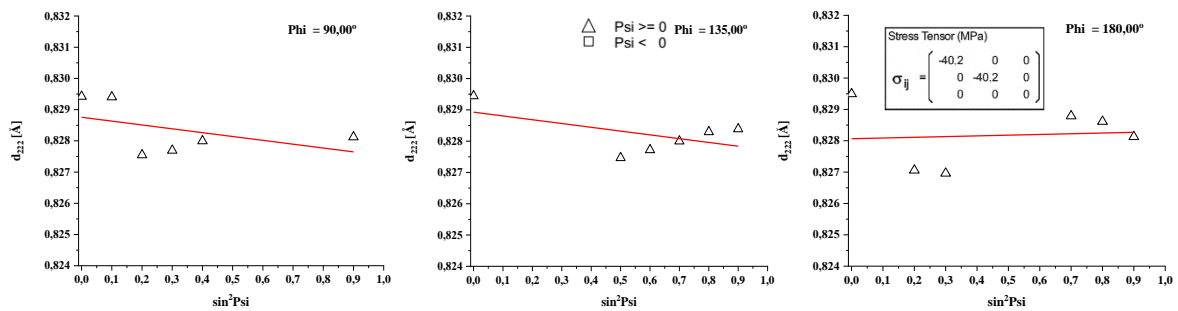
Tabela 20. Tabela (a) wynikowa pomiarów rentgenowskich (refleksów {222}) do wyznaczenia naprężeń własnych w podłożu powłoki PVD AlSi7/25

Scan Name	Scan No.	Peak No.	Psi (°)	sin ² Psi	Phi (°)	Peak pos. (°2Theta)	Corr. pos. (°2Theta)	d-spacing (Å)
SCu	1	1	0,00	0,000	90,00	136,4711	136,4711	0,829423
SCu	2	2	18,43	0,100	90,00	136,4773	136,4773	0,829406
SCu	3	3	26,57	0,200	90,00	137,1263	137,1263	0,827548
SCu	4	4	33,21	0,300	90,00	137,0743	137,0743	0,827696
SCu	5	5	39,23	0,400	90,00	136,9684	136,9684	0,827997
SCu	10	10	71,57	0,900	90,00	136,9242	136,9242	0,828123
SCu	11	11	0,00	0,000	135,00	136,4637	136,4637	0,829445
SCu	16	16	45,00	0,500	135,00	137,1538	137,1538	0,827470
SCu	17	17	50,77	0,600	135,00	137,0648	137,0648	0,827723
SCu	18	18	56,79	0,700	135,00	136,9667	136,9667	0,828002
SCu	19	19	63,43	0,800	135,00	136,8632	136,8632	0,828297
SCu	20	20	71,57	0,900	135,00	136,8301	136,8301	0,828391
SCu	21	21	0,00	0,000	180,00	136,4461	136,4461	0,829496
SCu	23	23	26,57	0,200	180,00	137,2992	137,2992	0,827059
SCu	24	24	33,21	0,300	180,00	137,3336	137,3336	0,826962

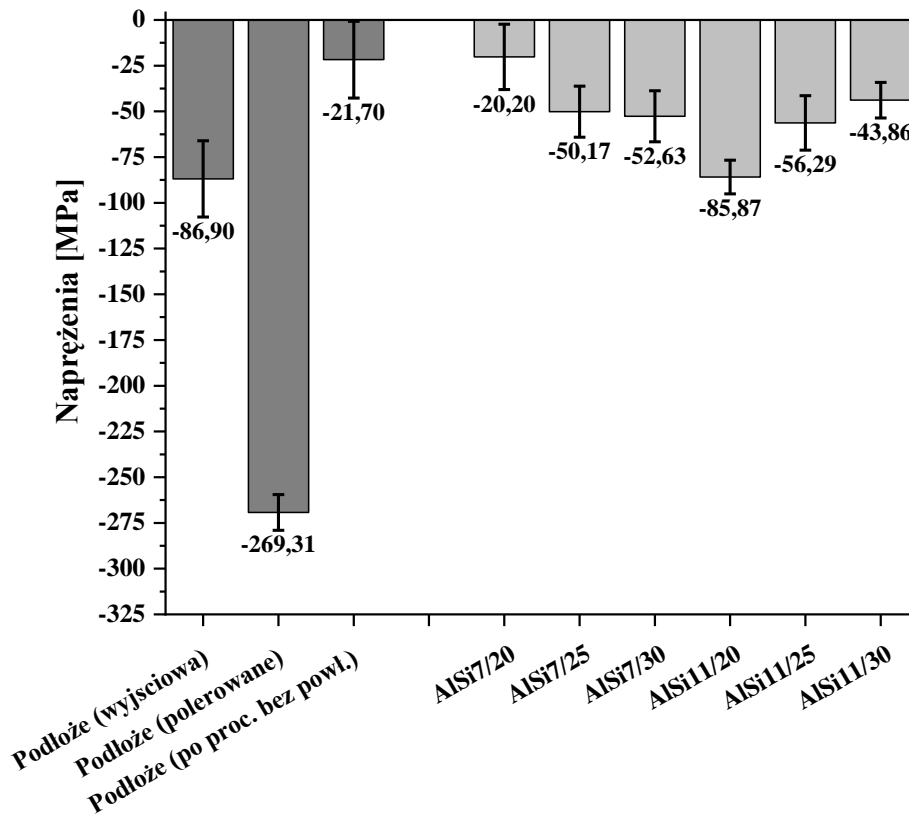
Tabela 21. Tabela (b) wynikowa pomiarów rentgenowskich (refleksów {222}) do wyznaczenia naprężeń własnych w podłożu powłoki PVD AlSi7/25

Scan Name	Scan No.	Peak No.	Peak position	Chi	Omega	Omega-Theta	d-spacing (Å)	a (Å)	E-Epsilon (ppm)
SCu	1	1	0,00	0,00	68,53	0,29	0,829423	4,06333	1531
SCu	2	2	0,00	18,43	68,53	0,29	0,829406	4,06324	1510
SCu	3	3	0,00	26,57	68,86	0,29	0,827548	4,05414	-733
SCu	4	4	0,00	33,21	68,83	0,29	0,827696	4,05486	-555
SCu	5	5	0,00	39,23	68,87	0,29	0,827997	4,05634	-192
SCu	10	10	0,00	71,57	68,76	0,29	0,828123	4,05696	-39
SCu	11	11	45,00	0,00	68,53	0,29	0,829445	4,06343	1557
SCu	16	16	45,00	45,00	68,87	0,29	0,827470	4,05376	-827
SCu	17	17	45,00	50,77	68,83	0,29	0,827723	4,05500	-523
SCu	18	18	45,00	56,79	68,78	0,29	0,828002	4,05636	-186
SCu	19	19	45,00	63,43	68,72	0,29	0,828297	4,05781	171
SCu	20	20	45,00	71,57	68,71	0,29	0,828391	4,05827	285
SCu	21	21	90,00	0,00	68,52	0,29	0,829496	4,06368	1619
SCu	23	23	90,00	26,57	68,94	0,29	0,827059	4,05174	-1324
SCu	24	24	90,00	33,21	68,96	0,29	0,826962	4,05127	-1441
SCu	28	28	90,00	56,79	68,64	0,29	0,828788	4,06021	763
SCu	29	29	90,00	63,43	68,67	0,29	0,828615	4,05937	554
SCu	30	30	90,00	71,57	68,75	0,29	0,828127	4,05698	-35

Dane z tabel 20 i 21 posłużyły do wyznaczenia zależności $d_{222} \cdot \sin^2 \psi$ (Rys. 120). Analogicznie, jak w przypadku pomiarów podłoży pod powłoki zanurzeniowe danych z refleksów o bardzo małym natężeniu i bardzo dużych szerokościach połówkowych nie uwzględniono, jako wprowadzających bardzo duży błąd.



Rys. 120. Przykład zależności $d_{222} \cdot \sin^2 \psi$ dla podłoża powłoki PVD AISi7/25



Rys. 121. Naprężenia własne w podłożach powłok PVD

Jak wykazano już wcześniej (Rys. 118) polerowanie podłoży spowodowało w nich naprężenia ściskające o znacznej wartości. Eksperyment wytrzymałości przygotowanych podłoży w komorze próżniowej bez osadzania powłoki wykazał, że naprężenia zostały zredukowane około 10-krotnie, mimo że proces osadzania należy do tak zwanych niskotemperaturowych (do ok. 250°C). Po osadzeniu powłok w tych podłożach naprężenia pozostały ściskające i mieściły się w zakresie od -20 do -86MPa.

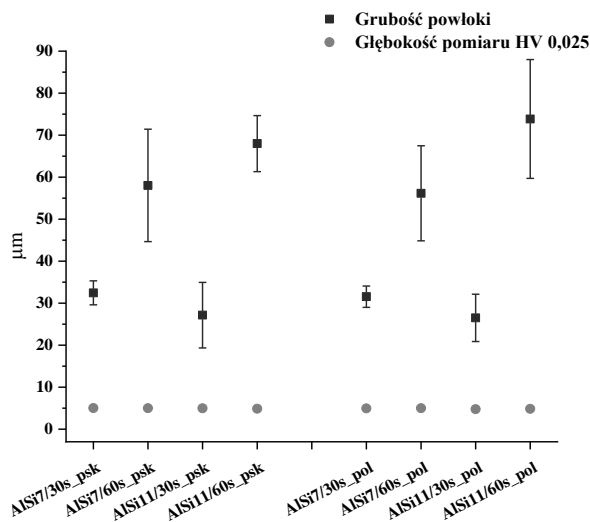
19.2 Twardość powłok

Powłoki stosowane w układach filtrowentylacyjnych i wydechowych muszą posiadać dobre właściwości przeciwcierne ponieważ są poddawane ścieraniu przez stałe cząstki. Dobre właściwości przeciwcierne wynikają w sposób bezpośredni z odpowiedniego poziomu twardości powłok, dlatego wytworzone powłoki porównano również pod kątem twardości.

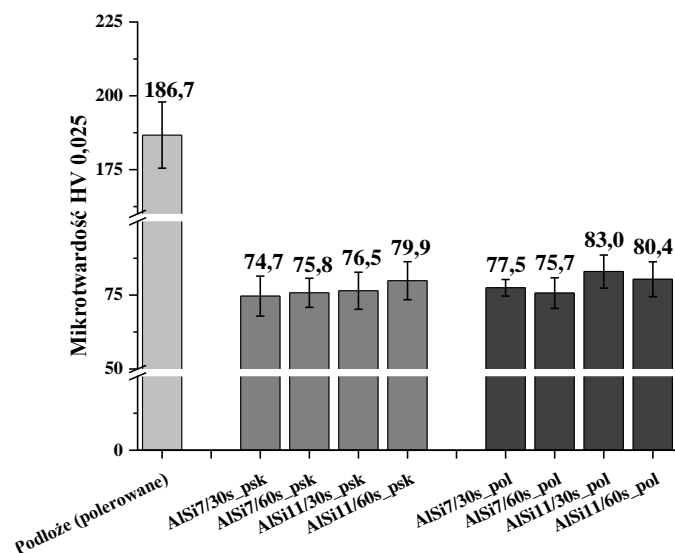
19.2.1 Twardość powłok zanurzeniowych

Pomiary twardości powłok zanurzeniowych wykonano metodą Vickersa HV 0,025 ($F = 0,2452N$) zgodnie z normą PN EN ISO 6507-1. Na każdej powłoce wykonano po 8 pomiarów. Pomiary wykonano „z góry”, bezpośrednio na powierzchni powłok. Głębokość pomiarów twardości wyrażana jest wzorem (4).

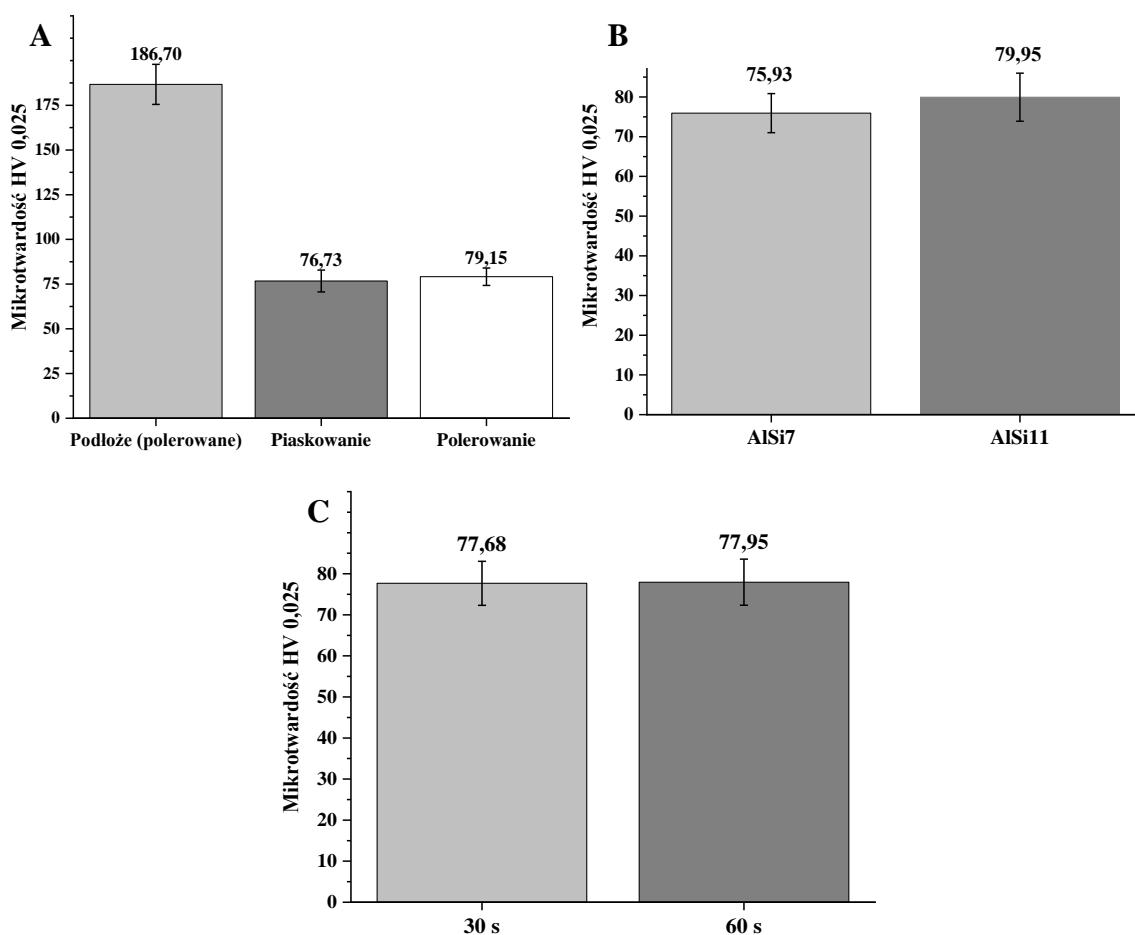
Głębokości wnikania penetratora twardościomierza w powłoki zanurzeniowe podczas pomiarów przedstawiono na rysunku 122. Mieściły się one w zakresie $4,77 \div 5,03 \mu m$, co stanowiło ok. od 1/6 do 1/13 grubości powłok. Obliczone wartości twardości przedstawiono na rysunkach 123 i 124.



Rys. 122. Głębokość pomiaru twardości HV0,025 w powłokach zanurzeniowych w odniesieniu do grubości powłok



Rys. 123. Twardość powłok zanurzeniowych



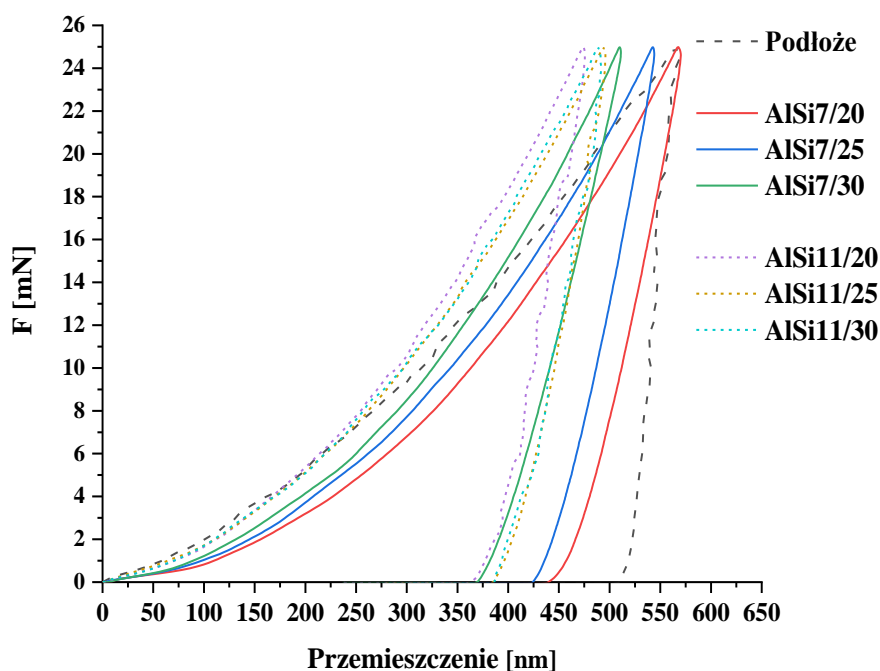
Rys. 124. Twardość powłok zanurzeniowych: A) wpływ przygotowania podłoża, B) wpływ stężenia Si, C) wpływ czasu wytworzenia powłok

Średnia twardość powłok zanurzeniowych wynosiła ok. 78HV. Twardość powłok AISi11 była większa o ok. 5% w porównaniu do powłok AISi7, dla których uzyskano ok.

76HV (Rys. 123). Wynika stąd, że dodatek krzemu zwiększył twardość powłok zanurzeniowych, co może potencjalnie sprzyjać lepszej odporności powłok na ścieranie. Nie stwierdzono wpływu czasu wytworzenia na twardość powłok. Relatywnie duże grubości powłok nie pozwoliły na wykazanie różnic w twardości w zależności od czasu wytworzenia i należy przyjąć, że takiego wpływu nie było.

19.2.2 Twardość w powłok PVD

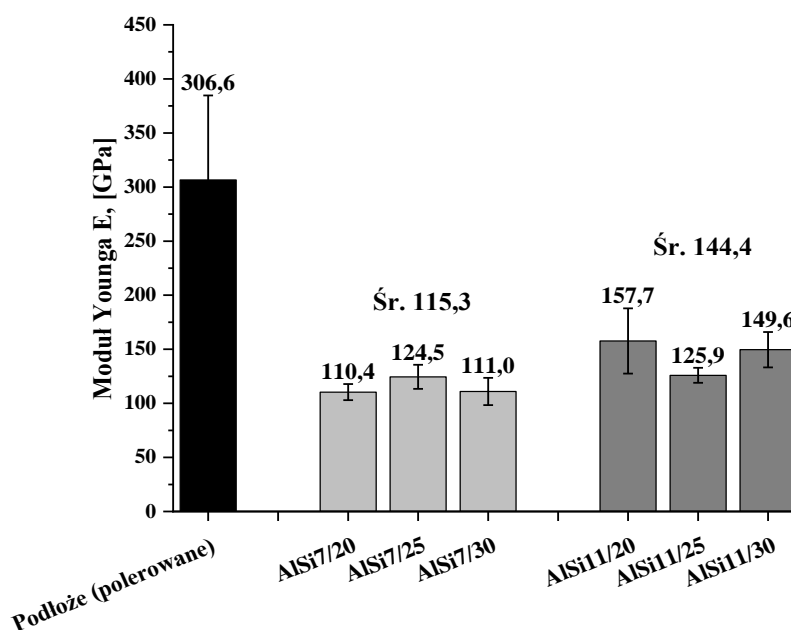
Pomiary twardości powłok PVD wykonano metodą Olivera & Pharra zgodnie z normą PN-EN ISO 14577-1:2005. Ze względu na niewielką grubość powłok PVD (średnia ok. 3,6 μm), badania przeprowadzono przy obciążeniu tylko 25mN. Obciążeniu temu odpowiadały prędkości narastania oraz spadku siły 50mN/s. Na każdej powłoce wykonano po 4 pomiary. Pomiary wykonano „z góry”, bezpośrednio na powierzchni powłok. Zarejestrowane krzywe wgłębnikowania przedstawiono na rysunku 125.



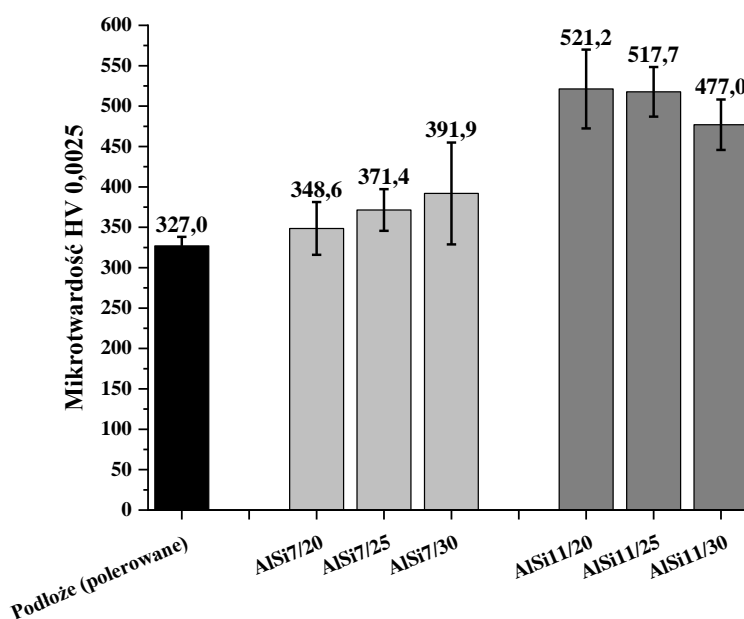
Rys. 125. Przykładowe krzywe wgłębnikowania w pomiarach twardości powłok PVD metodą Olivera & Pharra

Z przedstawionych krzywych jednoznacznie wynika, że powłoki AlSi11 stwarzały większy opór dla wgłębnika i na jego pokonanie wymagały większej wartości siły w porównaniu do powłok AlSi7. Przemieszczenia wgłębnika przy maksymalnych przyjętych obciążeniach były również w tych powłokach mniejsze. Uwagę zwraca również to, że wszystkie badane powłoki cechowały się większymi wymaganymi obciążeniami dla

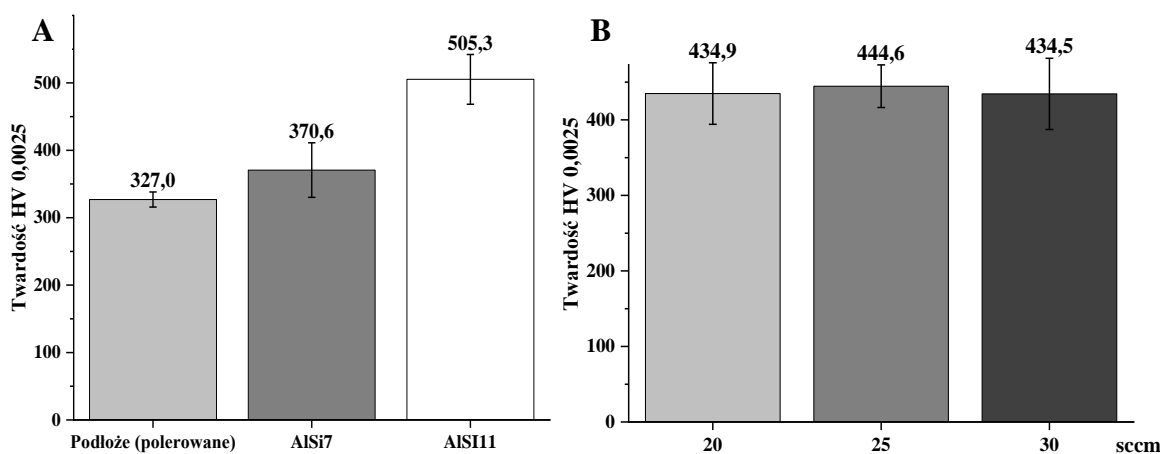
penetratora w porównaniu do stali podłoża. Z kolei nachylenie krzywej odciążania charakteryzujące moduł Younga materiału było największe w przypadku podłoża oraz większe dla powłok AlSi11 w porównaniu do powłok AlSi7. Wyliczony w oparciu o krzywe moduł Younga (Rys. 126) w powłokach AlSi11 (125,9÷157,7 GPa) był większy w porównaniu do modułu powłok AlSi7 (110,4÷124,5 GPa) o ok. 21%. Świadczy to o lepszych właściwościach sprężystych powłok AlSi11. Wyższy moduł E powłok AlSi11 wyraził się w większej ich twardości w porównaniu do powłok AlSi7. W odniesieniu do podłoża moduł Younga powłok był minimum 2-krotnie mniejszy.



Rys. 126. Moduł Younga powłok PVD



Rys. 127. Twardość powłok PVD



Rys. 128. Twardość powłok PVD: A) wpływ stężenia Si, B) wpływ podaży Ar

Średnie twardości wyznaczone w pomiarach przedstawiono na rysunku 127. Średnia mikrotwardość powłok AlSi11 była większa o ok. 27%, dla których uzyskano ok. 505HV w porównaniu do powłok AlSi7, dla których uzyskano ok. 371HV (Rys. 128A). Wynika stąd, że większa ilość dodatku krzemu zwiększyła twardość powłok PVD, podobnie jak i zanurzeniowych, co sugeruje lepsze prognozy dla odporności na ścierania. Twardości powłok korelowały z rozmiarem krystalitów – w powłokach AlSi11 krystality były mniejsze. Twardości powłok odniesione do twardości podłoża były większe.

Z punktu widzenia podaży Ar zależności były odwrotne jak dla wpływu stężenia Si dla każdego rodzaju powłok. W powłokach AlSi7 twardość rosła wraz z podażą Ar a w powłokach AlSi11 malała. Stąd, uśrednione twardości powłok wskazały na ogólny brak wpływu podaży Ar na twardość powłok (Rys. 128B).

Z powodu braku praktycznych możliwości bezpośredniego porównania twardości powłok zanurzeniowych i powłok PVD przy tych samych parametrach pomiarów uznano za sensowne dokonanie porównania za pomocą testów ścierania.

19.3 Odporność powłok na ścieranie

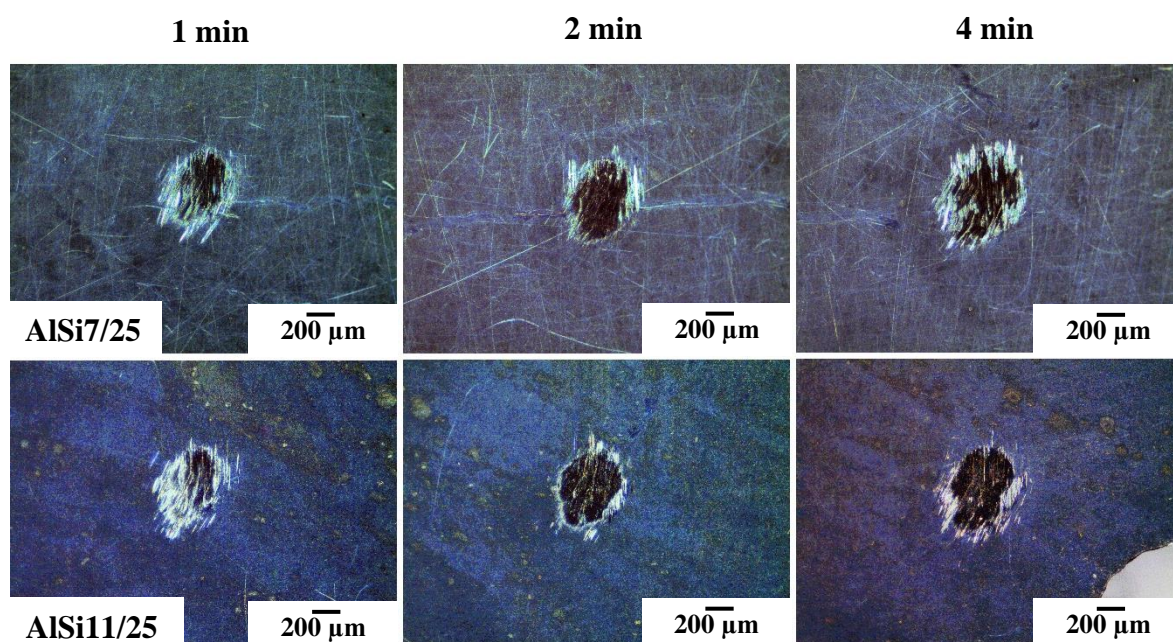
19.3.1 Odporność powłok na ścieranie w badaniach kulotesterem

Porównanie właściwości tribologicznych powłok zanurzeniowych i PVD wykonano w badaniach odporności na ścieranie za pomocą kulotestera [142,143]. Test zużycia powłok wykonano za pomocą obrobionej cieplnie kulki ze stali ŁH15 (1.3505) o masie 13,78 g i średnicy 4,8 mm podpartej w trzech punktach (dwa na rolce i jeden na powierzchni badanej

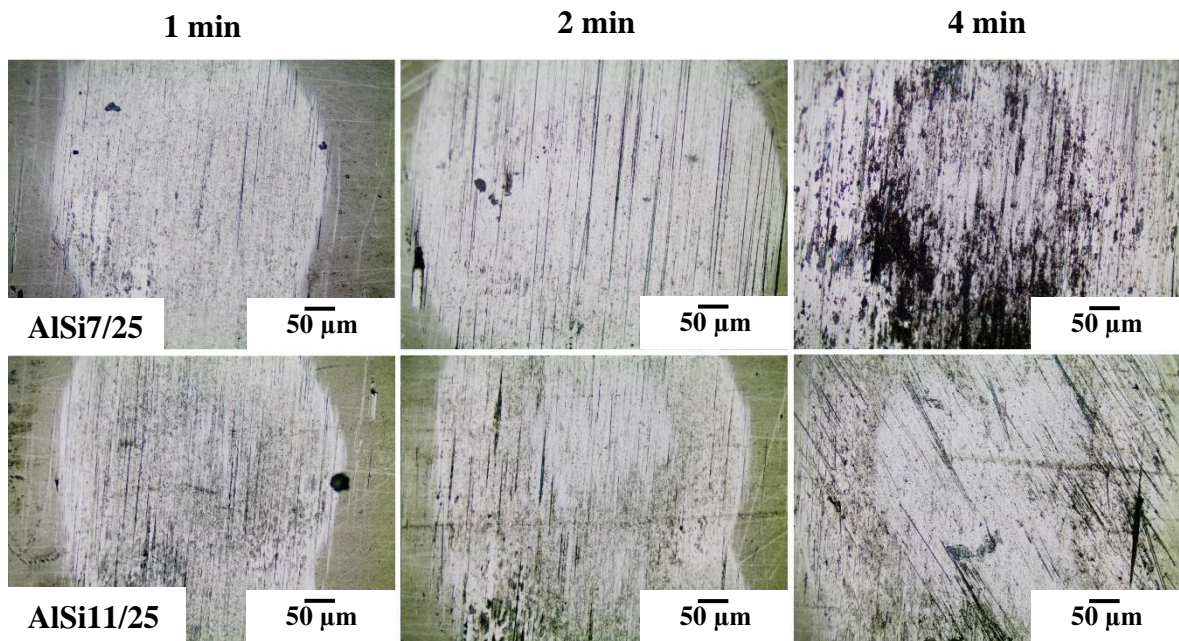
powłoki). Stosowano 3 różne czasy ścierania 1, 2 i 4 minuty z 3-krotnym powtórzeniem każdego.

Na rysunkach 129 i 130 przedstawiono przykłady wykonanych wytarć w powłokach PVD sfotografowane odpowiednio w skali makro oraz mikro. W ogólnej ocenie porównawczej nie stwierdzono zasadniczych różnic pomiędzy wytarciami, szczególnie w odniesieniu do stanu powierzchni w ich obszarach. Wraz z czasem ścierania rozmiary wytarć w obu powłokach (AlSi7 i AlSi11) zwiększały się. Wyniki testu z użyciem kulotestera na powłokach zanurzeniowych przedstawiono na rysunkach 131 i 132, w analogiczny sposób jak dla powłok PVD.

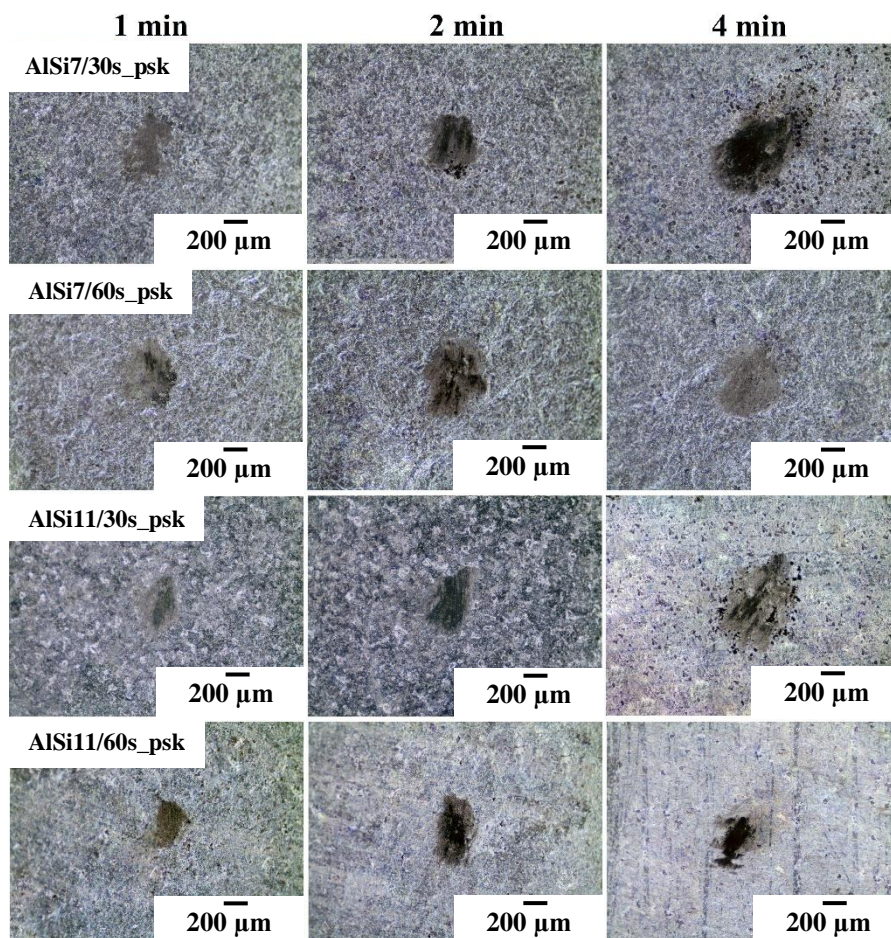
Opracowanie wyników badań zużycia ściernego w powłokach polegało na mikroskopowej ocenie obszarów zużycia materiału (wnęć kulistych lub owalnych) (Rys. 129-132).

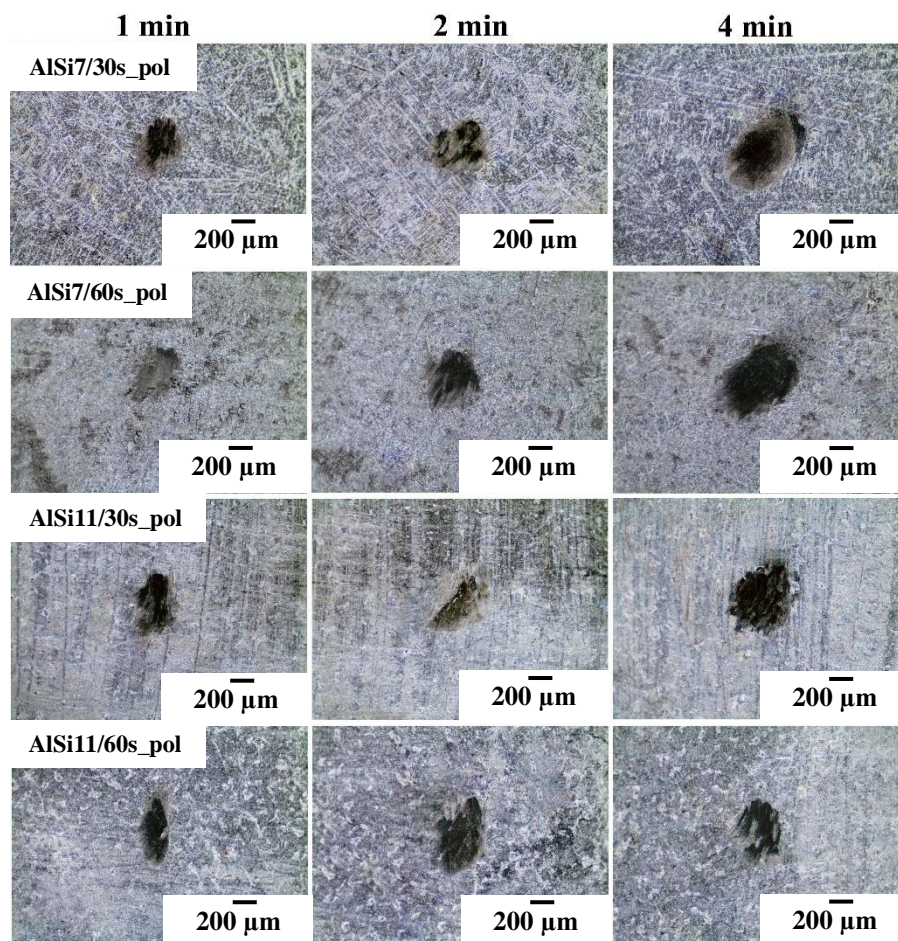


Rys. 129. Wytarcia w powłokach PVD po teście ścierania kolotesterem (w skali makro)

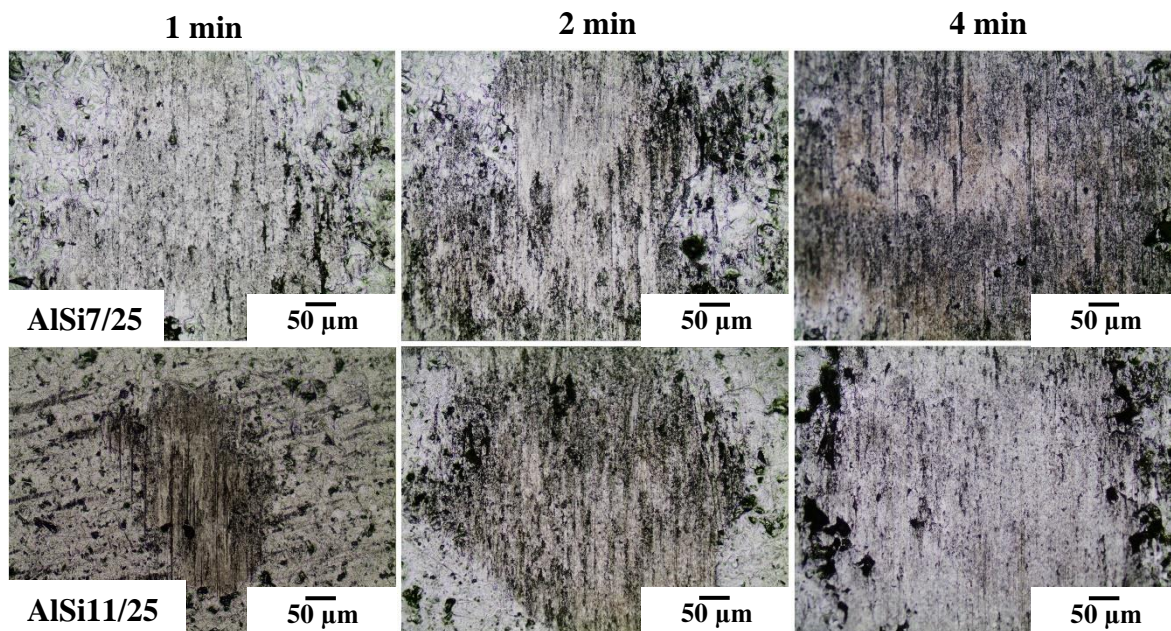


Rys. 130. Powierzchnie z wytarcie wykonanych w teście ścierania kulotesterem w powłokach PVD





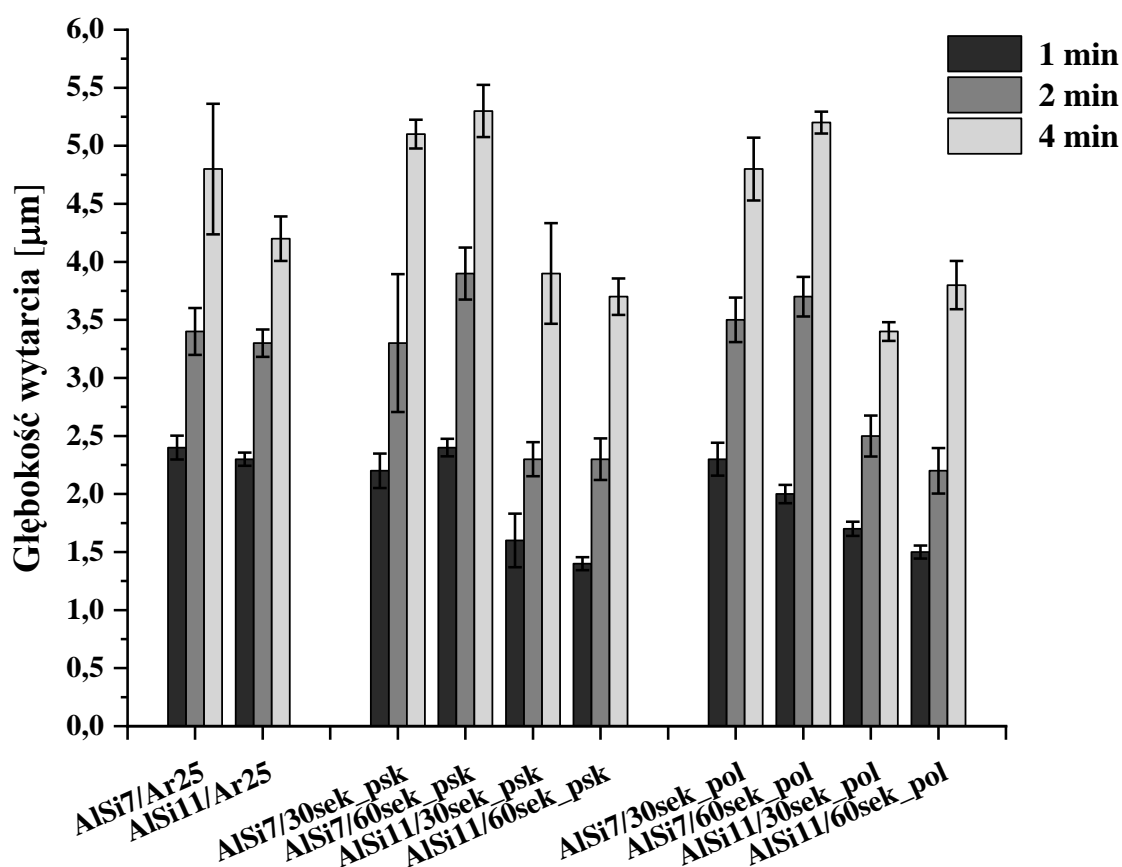
Rys. 131. Wytarcia w powłokach zanurzeniowych po teście ścierania kulotesterem (w skali makro)



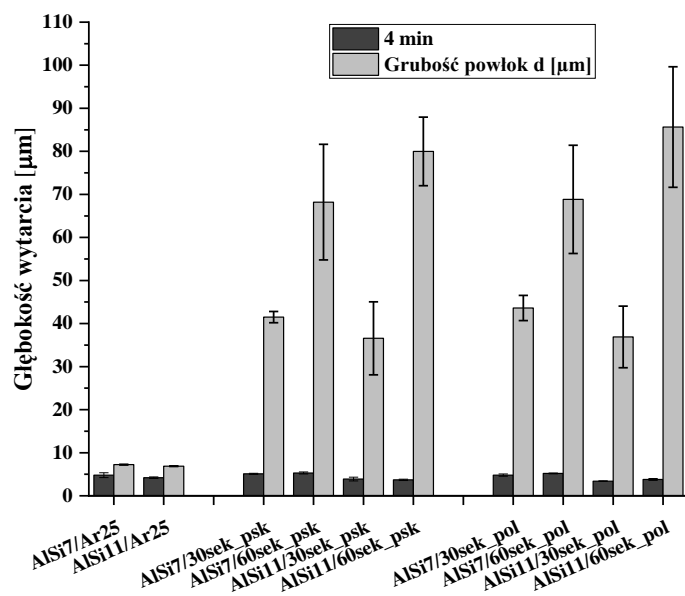
Rys. 132. Powierzchnie wytarć wykonanych w teście ścierania kulotesterem w powłokach zanurzeniowych

W ocenie makro i mikroskopowej wytarc zostało stwierdzone, że na powłokach PVD mają one kształty bardziej regularne, zbliżone do kołowego. Na powłokach zanurzeniowych ich kształty były nieregularne, co wynikało zarówno z nierówności powierzchni, ale także wpływać mogły na to duże kryształy krzemu w tych powłokach. Z powodu nierówności powierzchni wnętrza wytarc były ciemne, ale podobnie jak w przypadku powłok PVD nie stwierdzono w nich odprysków świadczących o utracie adhezji przez powłoki.

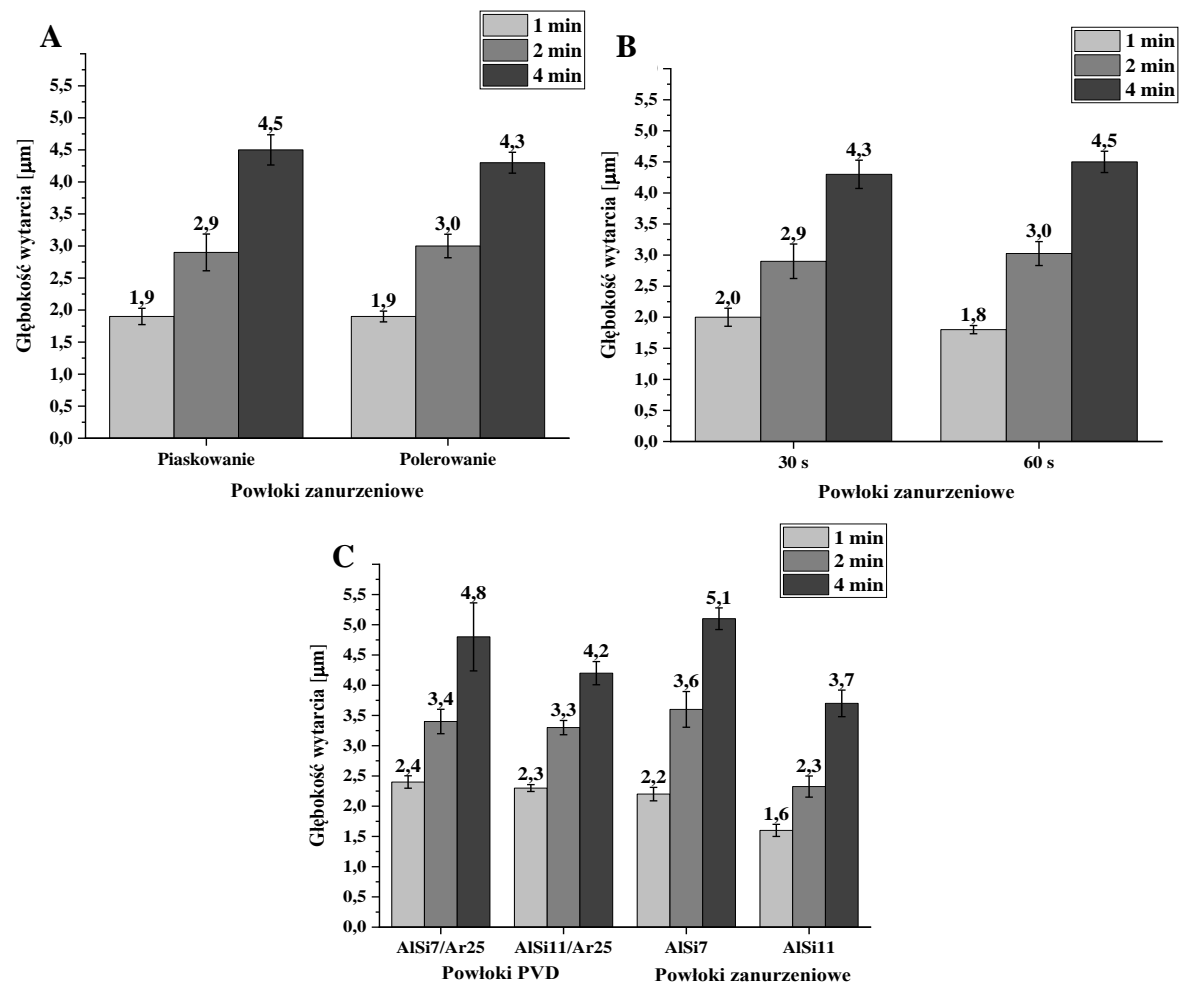
Dokonano określenia powierzchni wytarc a następnie przeliczenia jej na obszar kołowy i ostatecznie obliczenie ich głębokości. Zestawienie obliczonych głębokości wytarc we wszystkich badanych powłokach przedstawiono na rysunku 133.



Rys. 133. Głębokość wytarc wykonanych kulotesterem w powłokach zanurzeniowych i PVD



Rys. 134. Porównanie głębokości wytarć po 4 min testu kulotesterem z grubością powłok

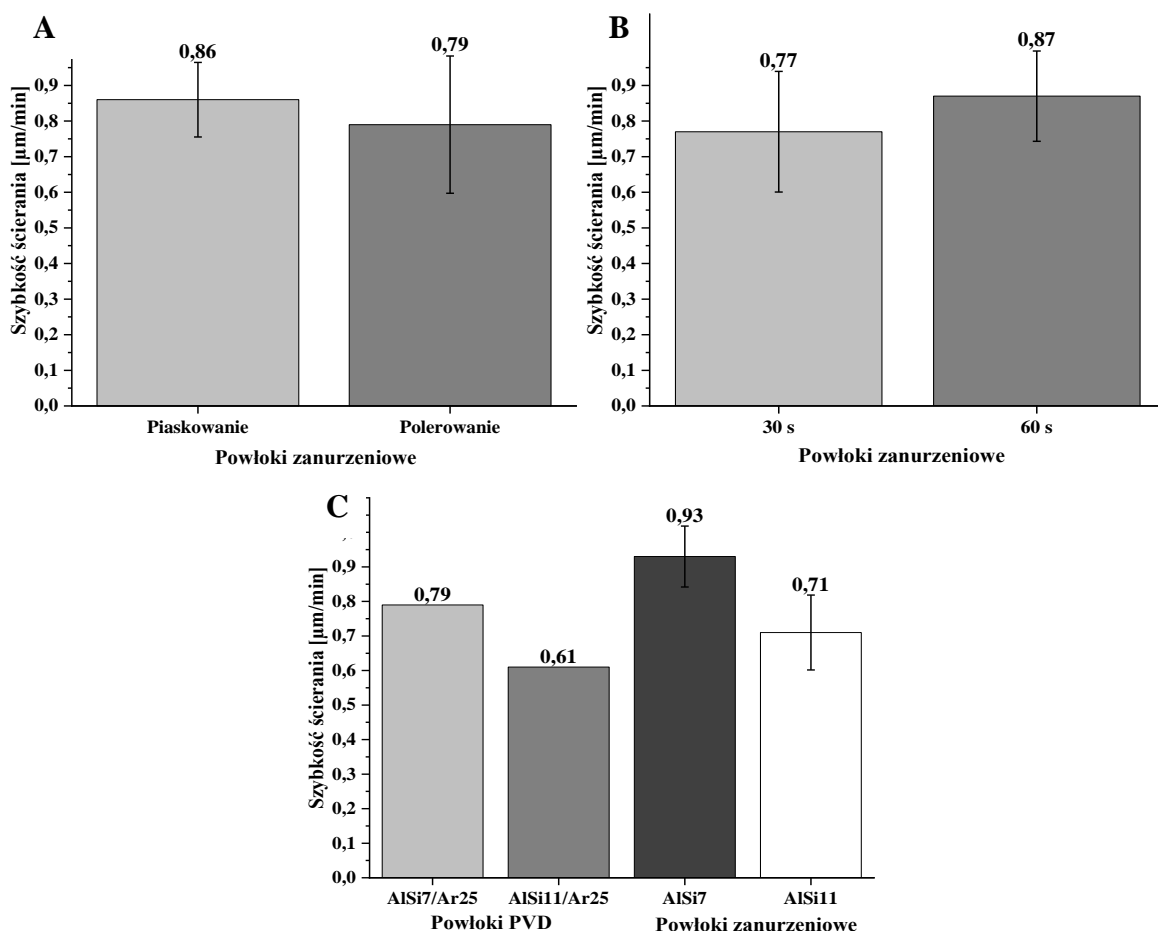


Rys. 135. Głębokość wytarć powstałych w teście kulotesterem w powłokach zanurzeniowych i PVD: A) wpływ przygotowania podłoża, B) wpływ czasu wytworzenia powłok, C) wpływ stężenia Si

Tabela wyników testu ścierania z użyciem kulotestera przedstawiono w tabeli 22.

Tabela 22. Głębokość i szybkość wytarcia w powłokach zanurzeniowych i PVD

Powłoki	Grubość powłoki [μm]	Średnia grubość wytarcia [μm]			Szybkość ścierania powłoki [μm/min]	%
		1 min	2 min	4 min		
AlSi7/30s_psk	41,51	2,2	3,3	5,1	0,96	12
AlSi7/60s_psk	68,20	2,4	3,9	5,3	0,93	8
AlSi11/30s_psk	36,57	1,6	2,3	3,9	0,77	11
AlSi11/60s_psk	79,99	1,4	2,3	3,7	0,76	5
AlSi7/30s_pol	43,61	2,3	3,5	4,8	0,81	11
AlSi7/60s_pol	68,83	2,0	3,7	5,2	1,02	7,5
AlSi11/30s_pol	36,90	1,7	2,5	3,4	0,55	9,2
AlSi11/60s_pol	85,64	1,5	2,2	3,8	0,77	4,4
AlSi7/Ar25	7,24	2,4	3,4	4,8	0,79	66
AlSi11/Ar25	6,88	2,3	3,3	4,2	0,61	61



Rys. 136. Szybkość ścierania powłok zanurzeniowych i PVD w teście kulotestem:

A) wpływ przygotowania podłoża, B) wpływ czasu wytworzenia powłok, C) wpływ stężenia Si

Wraz z czasem ścierania głębokości wytarcia sukcesywnie zwiększały się (Rys. 133). Głębokość wytarcia w powłokach PVD w krótszym czasie ścierania 1-2 min była porównywalna z tymi w powłokach zanurzeniowych AlSi7. Po 4 min ścierania głębokości wytarcia były jednak nieco mniejsze niż w powłokach zanurzeniowych AlSi7. Mniejszą głębokość wytarcia od powyższych wykazano w powłokach zanurzeniowych AlSi11 w każdym czasie ścierania.

W odniesieniu do grubości powłok zanurzeniowych wytarcia obejmowały w powłokach AlSi7 $7 \div 12\%$ całkowitej grubości a w powłokach AlSi11 $4 \div 11\%$.

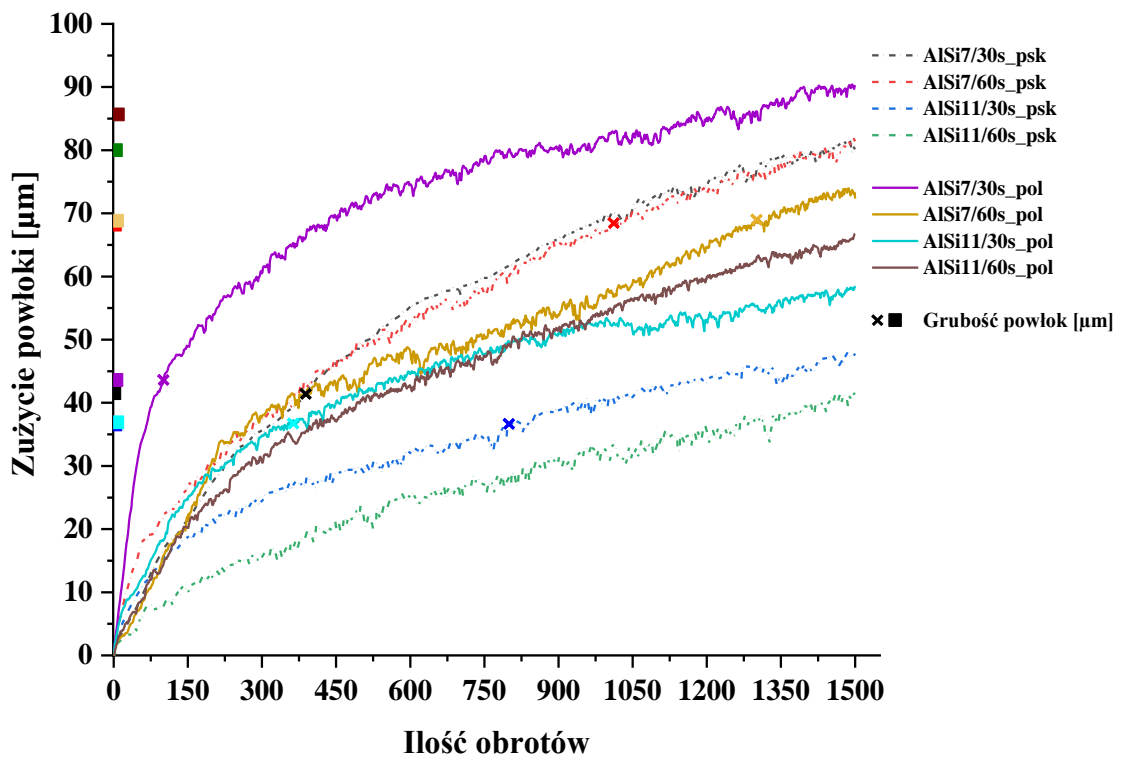
Wykazano, że najmniejszą głębokość posiadały wytarcia w powłokach zanurzeniowych AlSi11 średnio ok. 30% w porównaniu do powłok AlSi7 (Rys. 135C). W tych powłokach wgłębienia miały najbardziej nieregularne krawędzie co przypisać można zarówno nierównościom powierzchni jak i możliwości odpryskiwania kryształów Si, których w tych powłokach było najwięcej (Rys. 131). W takim przypadku kryształy te mogły stać się dodatkowym środkiem ściernym powodującym żłobienie powłoki. Sposób przygotowania powierzchni stalowych podłoży na właściwości tribologiczne powłok zanurzeniowych nieznacznie wskazał na piaskowanie jako korzystniejsze.

Ze względu na mniejszą grubość powłok PVD wytarcia objęły $61 \div 66\%$ grubości. W oparciu o kinetykę zwiększanie się głębokości wytarcia wyrażono regresję liniową oszacowano szybkość ścierania powłok kulotesterem. Szybkość ścierania powłok zanurzeniowych AlSi7 oszacowano na $0,81 \div 1,02 \mu\text{m}/\text{min}$ (średnio wynosiła ok. $0,93 \mu\text{m}/\text{min}$), podczas gdy dla powłok AlSi11 wynosiła ona $0,55 \div 0,77 \mu\text{m}/\text{min}$ (średnio ok. $0,71 \mu\text{m}/\text{min}$). Powłoki PVD ścierały się ogólnie z szybkością $0,79 \mu\text{m}/\text{min}$ w przypadku powłok AlSi7 i $0,61 \mu\text{m}/\text{min}$ w przypadku powłok AlSi11.

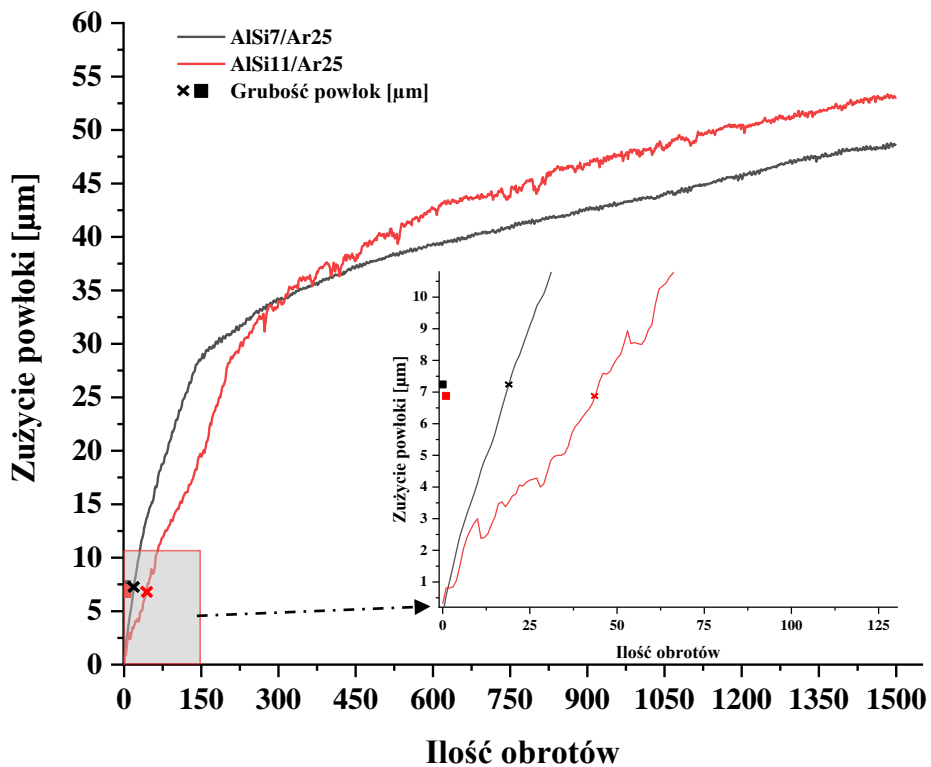
Powłoka AlSi11/30s_pol była najbardziej odporna na ścieranie spośród wszystkich badanych.

19.3.2 Odporność powłok na ścieranie w badaniach tribotesterem

Ścieranie próbek z powłokami odbywało się w czasie ok. 1500s (do max. 1500 obrotów). Przebieg tribotestu przedstawiono w postaci wykresów głębokości zużycia materiału w funkcji ilości obrotów tarczy pod obciążeniem zwiększającym się od ok. 2,5N do 24N zarówno w powłokach zanurzeniowych jak i PVD (Rys. 137 i 138). Wyniki liczbowe tribotestu zamieszczono w tabeli 23.



Rys. 137. Krzywe zużycia powłok zanurzeniowych w badaniach tribotesterem



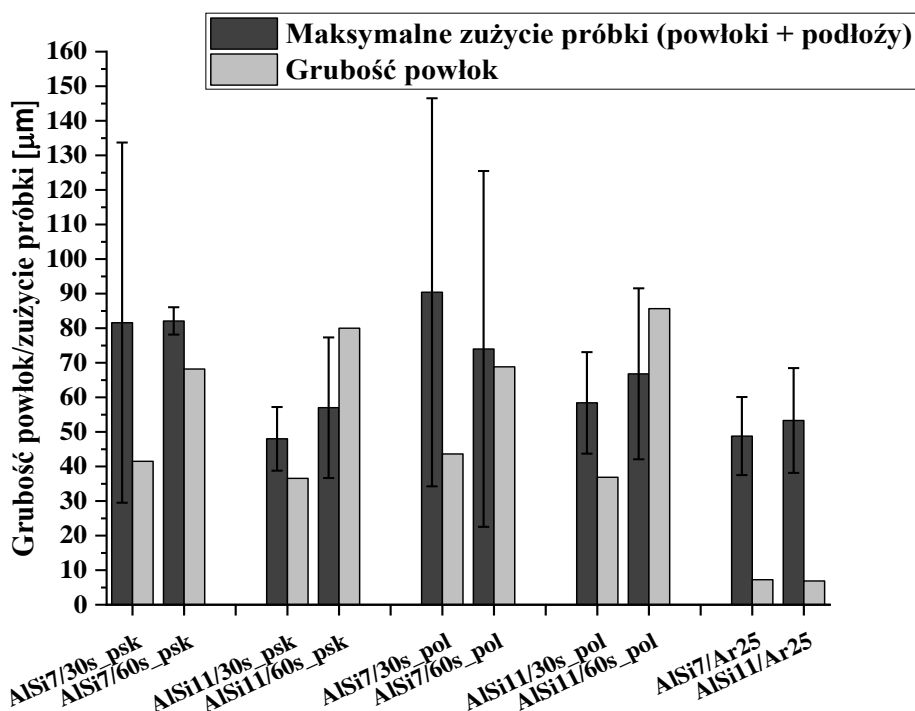
Rys. 138. Krzywe zużycia powłok PVD w badaniach tribotesterem

Tabela 23. Tabela wynikowa tribotestu w powłokach zanurzeniowych i PVD

Powłoki	Grubość powłoki [μm]	Całkowicie zużycie powłoki i podłoża w czasie 1500obr.* [μm]	Ilość obr. (s)* do całkowitego zużycia powłoki [s]	Szybkość ścierania powłoki [$\mu\text{m}/\text{min}$]
AlSi7/30s_psk	41,51	81,6	389	6,4
AlSi7/60s_psk	68,2	82,1	1012	4,0
AlSi11/30s_psk	36,57	48,0	801	2,7
AlSi11/60s_psk	79,99	57,0	> 1500	3,2
AlSi7/30s_pol	43,61	90,4	101	25,9**
AlSi7/60s_pol	68,83	74,0	1300	3,2
AlSi11/30s_pol	36,9	58,4	364	6,1
AlSi11/60s_pol	85,64	66,8	> 1500	3,4
AlSi7/Ar25	7,24	48,8	19	22,9
AlSi11/Ar25	6,88	53,3	44	9,4

* 1 obrót = 1 sekunda

** Wartość zawyżona z powodu niedostatecznego kontaktu powłoki z tarczą (p. Rys. 137)



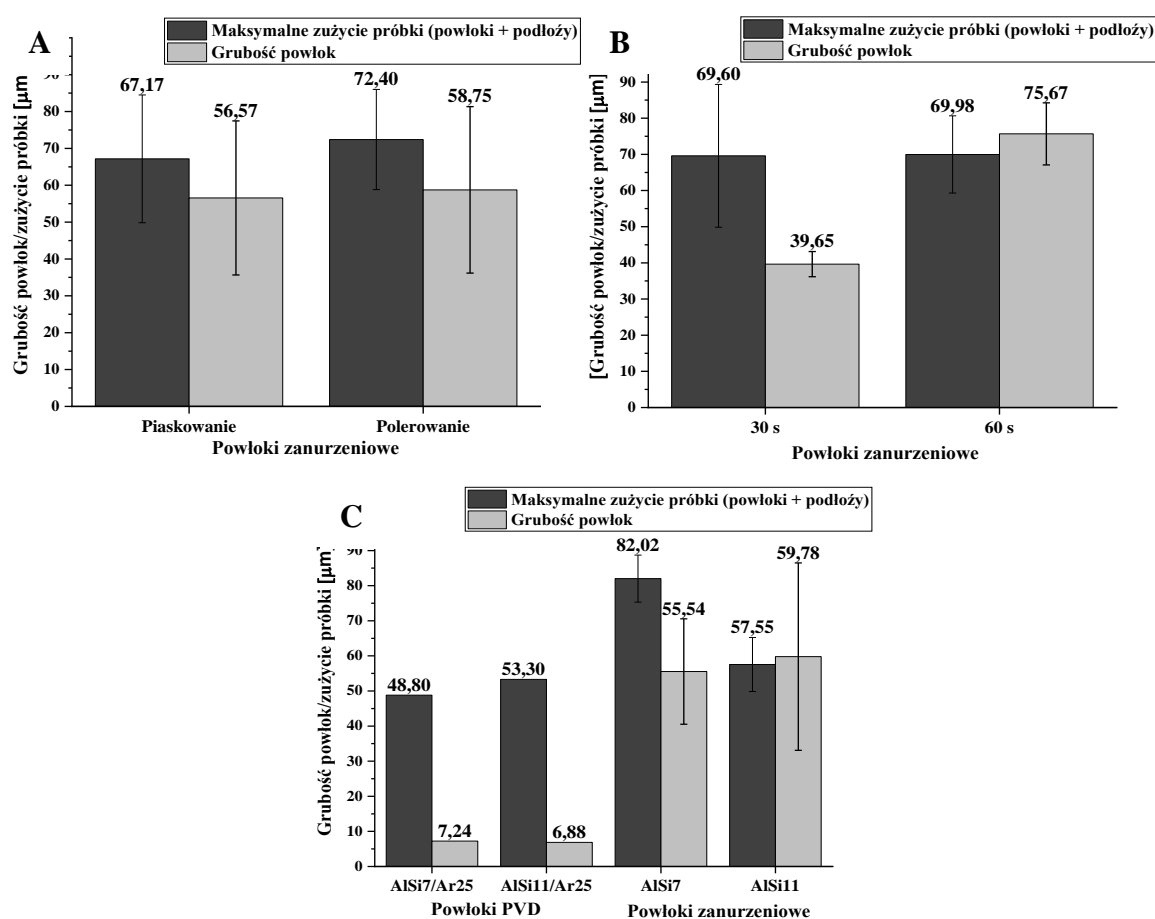
Rys. 139. Porównanie zużycia powłok zanurzeniowych i PVD po badaniach tribotestem

Jak wynika z krzywych zużycia oraz tabeli wynikowej w wyniku całego tribotestu (1500 obr.) w większości przypadków zużyciu uległy całe powłoki wraz z częścią stalowego podłoża. Największa głębokość wytarcia stwierdzona w przypadku próbki z powłoką zanurzeniową AlSi7/30s_pol wyniosła ok. 90 μm i była 2-krotnie większa niż grubość

powłoki. Ogólnie próbki z powłokami zanurzeniowymi AlSi7 zużyły się bardziej niż próbki z powłokami zanurzeniowymi AlSi11, w których ubytki były mniejsze (Rys. 139).

Najmniejsze ubytki materiału uzyskano w przypadku powłok zanurzeniowych AlSi11/60s. Po 1500 obrotach tylko powłoki AlSi11/60s, zarówno na podłożu polerowanym ‘pol’ jak i piaskowanym ‘psk’ nie uległy całkowitemu zużyciu, odmiennie od pozostałych powłok, które zużyły się na całej grubości przy mniejszej ilości obrotów (Rys. 139).

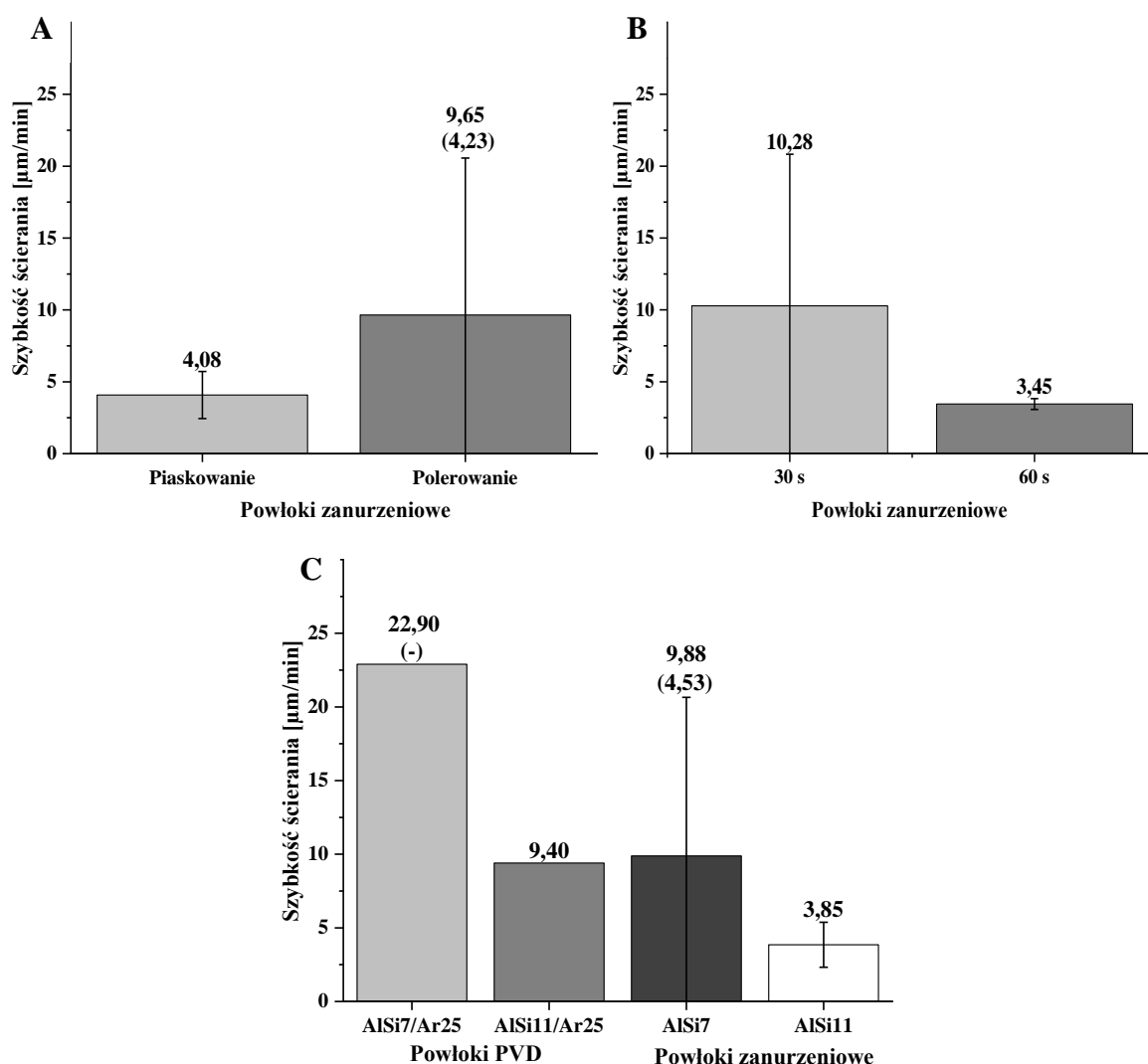
Nie stwierdzono wpływu sposobu przygotowania podłoża pod powłoki na głębokość wytarc w triboteście (Rys. 140A). Również, dość zaskakująco, nie uzyskano takiego w przypadku grubości powłok wynikającej z czasu wytworzenia (Rys. 140B). Jednocześnie głębokości wytarc były podobne, co oznaczałoby, że powłoki zużyły się bardzo szybko a o głębokości wytarc zdecydowały nie powłoki, a właściwości stali podłoża.



Rys. 140. Zużycie powłok zanurzeniowych i PVD w badaniu tribotesterem:

A) wpływ przygotowania podłoża, B) wpływ czasu wytworzenia powłok, C) wpływ stężenia Si

Wytarcia w próbkach z powłokami PVD były mniejsze o 4 i 35 μm w porównaniu do wytarc w próbkach z powłokami PVD. Sugeruje to, że ich trwałość w warunkach suchego tribotestu może być porównywalna lub lepsza niż powłok zanurzeniowych.



Rys. 141. Szybkość ścierania w powłokach zanurzeniowych i PVD w zależności od:

A) wpływ przygotowania podłoża w (wartości z uwzględnieniem luzu w kontakcie powłoki z tarczą w pierwszych sekundach testu), B) wpływ czasu wytworzenia powłoki, C) wpływ stężenia Si w (wartości z uwzględnieniem luzu w kontakcie powłoki z tarczą w pierwszych sekundach testu).

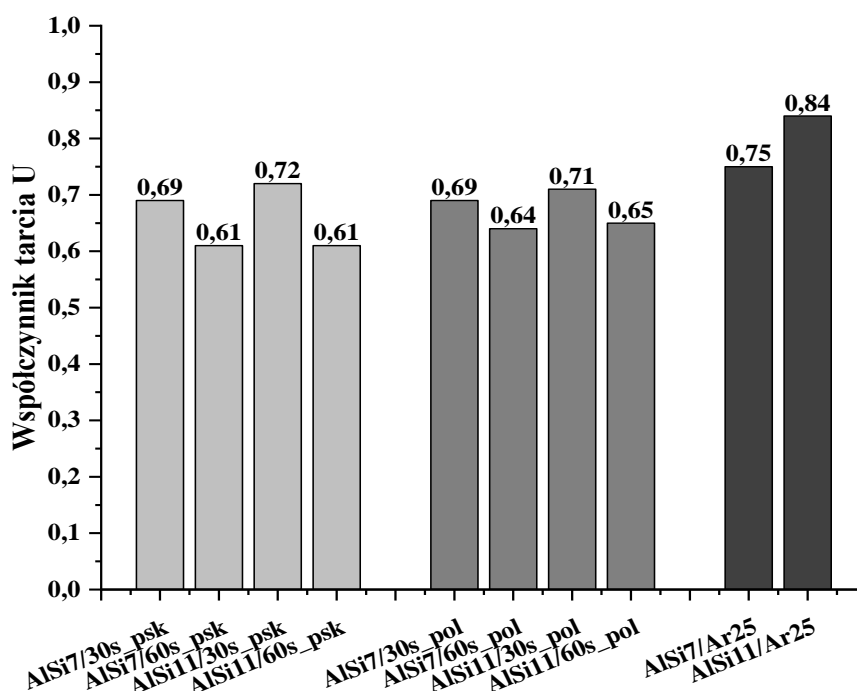
W oparciu o krzywe zużycia (Rys. 138) i określenie ilości obrotów tarczy po których zużyciu uległa cała grubość powłok dokonano oszacowania szybkości ścierania powłok w badaniu tribotesterem (Rys. 141). Z obliczeń wynikało, że najszybciej zużyciu uległa powłoka PVD AlSi7/Ar25 (≤ 45 obr. $\sim 23 \mu\text{m}/\text{min}$). Z kolei powłoka AlSi11/Ar25 ścierała się z podobną szybkością jak powłoka zanurzeniowa AlSi7 (9,4-9,9 $\mu\text{m}/\text{min}$). Najmniejsza szybkość zużycia cechowała powłokę zanurzeniową AlSi11/60s (3,8 $\mu\text{m}/\text{min}$). Nie uzyskano zatem potwierdzenia wstępnych analiz na podstawie głębokości wytarć.

Uśrednienie wyników tribotestu wskazują pewną korelację z grubością powłok. Powłoki AlSi11/60s cechowały się największą grubością. Z kolei powłoki PVD miały najmniejsze grubości i zużyły się najszybciej.

Można przypuszczać, że przyczyną wolniejszego ścierania powłok zanurzeniowych w porównaniu do powłok PVD, były występujące w strukturze duże kryształy krzemu, które jako twardsze od aluminiowej osnowy mogą stanowić element zmniejszający powierzchnie kontaktu podczas ścierania. Podobne informacje można wysnuć z analizy ilości obrotów (czasu), w których powłoki zanurzeniowe uległy całkowitemu zużyciu, od 210 do 1400 obr. Przy stosunkowo nierównomiernym rozłożeniu iglastych kryształów Si w mikrostrukturze można sobie wyobrazić, że miejscowe, duże skupiska kryształów krzemu mogą zarówno zapobiegać zużyciu lub w przypadku ich wykruszenia drastycznie zwiększyć zużycie, również poprzez żłobienie osnowy.

Należy wspomnieć, że test wykonano w zmodyfikowanej formie, a próbki z powłokami mocowano do trzpienia. Z tego powodu mogły wystąpić dodatkowe niepewności związane z usytuowaniem próbek. Na takie wskazuje chociażby krzywa ścierania powłoki AlSi7/30s_pol, której początkowy przebieg wskazuje na pewny „luz” w kontakcie próbki z tarczą. Można przypuszczać, że odczytana z krzywej ilość obrotów do całkowitego zużycia powłoki była znacznie zaniżona.

Dodatkowo, w oparciu na wytyczne normy ISO 20808:2004 obliczono dla powłok współczynnik tarcia U (wzór 6) dla badanego węzła tarcia trzpień (próbka z powłoką) – tarcza (przeciw próbka) (Rys. 142).

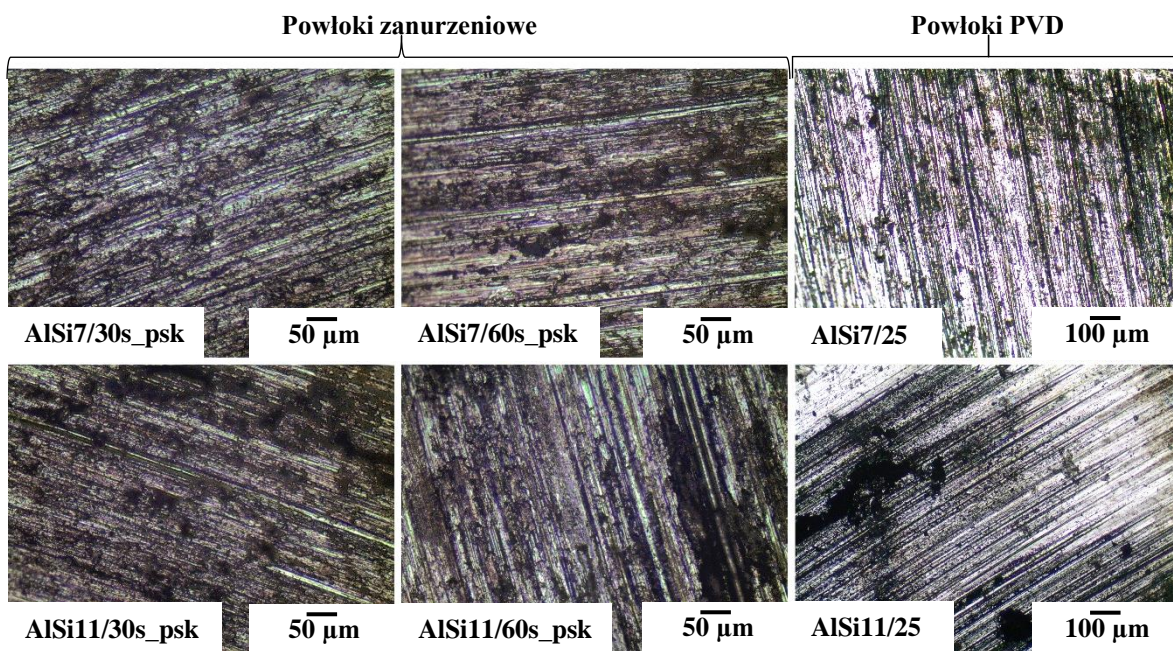


Rys. 142. Współczynnik tarcia U powłok

Wartości liczbowe współczynników tarcia wyznaczone w triboteście wynosiły odpowiednio: dla powłok zanurzeniowych 0,61-0,72, a dla powłok PVD 0,75-0,84. W przypadku powłok zanurzeniowych większe współczynniki cechowały powłoki AlSi7 (0,69-0,72) w porównaniu do powłok AlSi11 (0,61-0,65).

Ze względu na to, że tylko w przypadku powłok zanurzeniowych AlSi11/60s zużycie obejmowało tylko powłokę, bez naruszenia podłoża, wyznaczone dla niej współczynniki tarcia należy uznać za właściwe powłoce. Wynosiły one 0,61 (dla powłok na podłożu piaskowanym) i 0,65 (dla powłok na podłożu polerowanym), co daje średnią wartość 0,63. Takie same wyniki współczynnika tarcia uzyskano dla powłok AlSi7/60s, które uległy całkowitemu zużyciu, ale zużycie podłoża pod nimi było niewielkie $\leq 14 \mu\text{m}$. W przypadku pozostałych próbek (powłok) zużycie obejmowało grubsze warstwy stalowego podłoża, co w rezultacie dało większe wartości U.

Makrofotografie powłok po teście ścierania przedstawiono na rysunku 143.



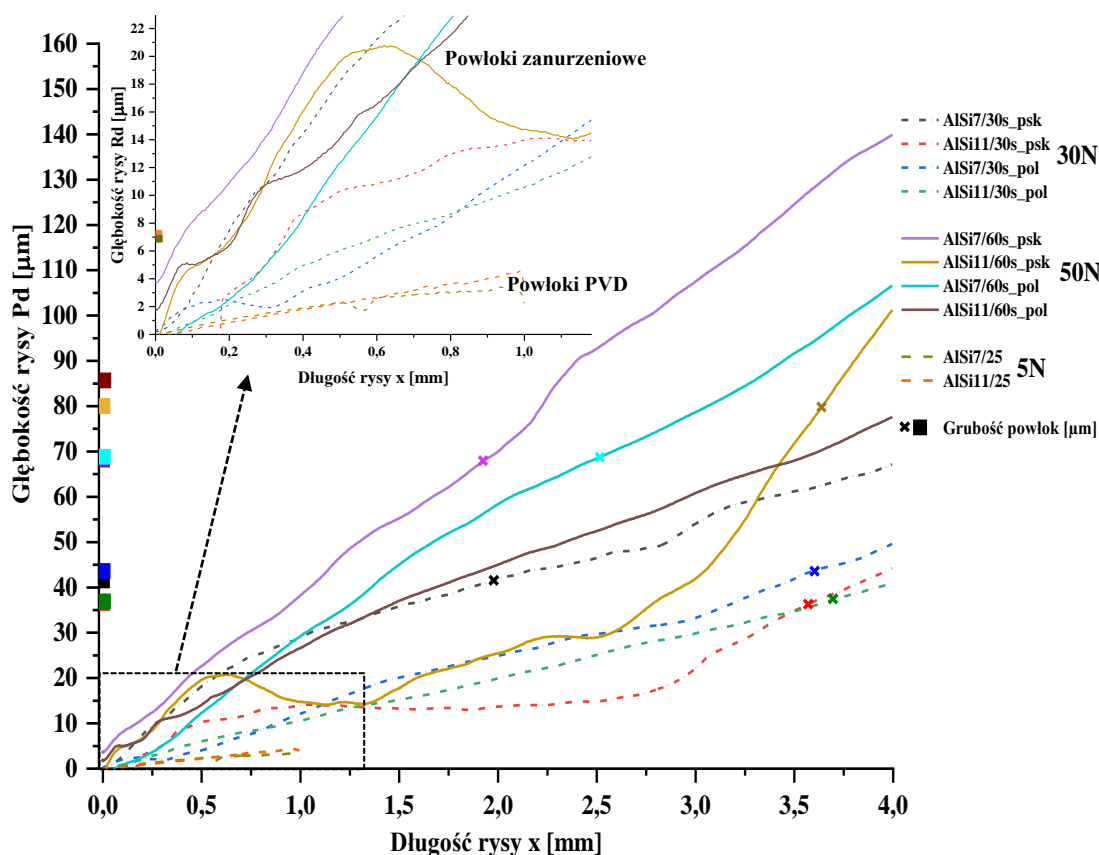
Rys. 143. Fotografie makro powierzchni w obszarach zużycia powłok zanurzeniowych i powłok PVD po triboteście

Obrazy makroskopowe stanu powierzchni próbek w obszarach zużycia materiału w tribotesterze nie wykazały żadnych różnic. Również pomiędzy obszarem zużycia powłoki zanurzeniowej AlSi11/60s (o głębokości mniejszej niż grubość powłoki) i podłoża powłok, (tam gdzie zużycie było głębsze niż grubość powłok) takich różnic nie stwierdzono (Rys. 143). Na wszystkich powierzchniach występowały identyczne rysy (żłobienia).

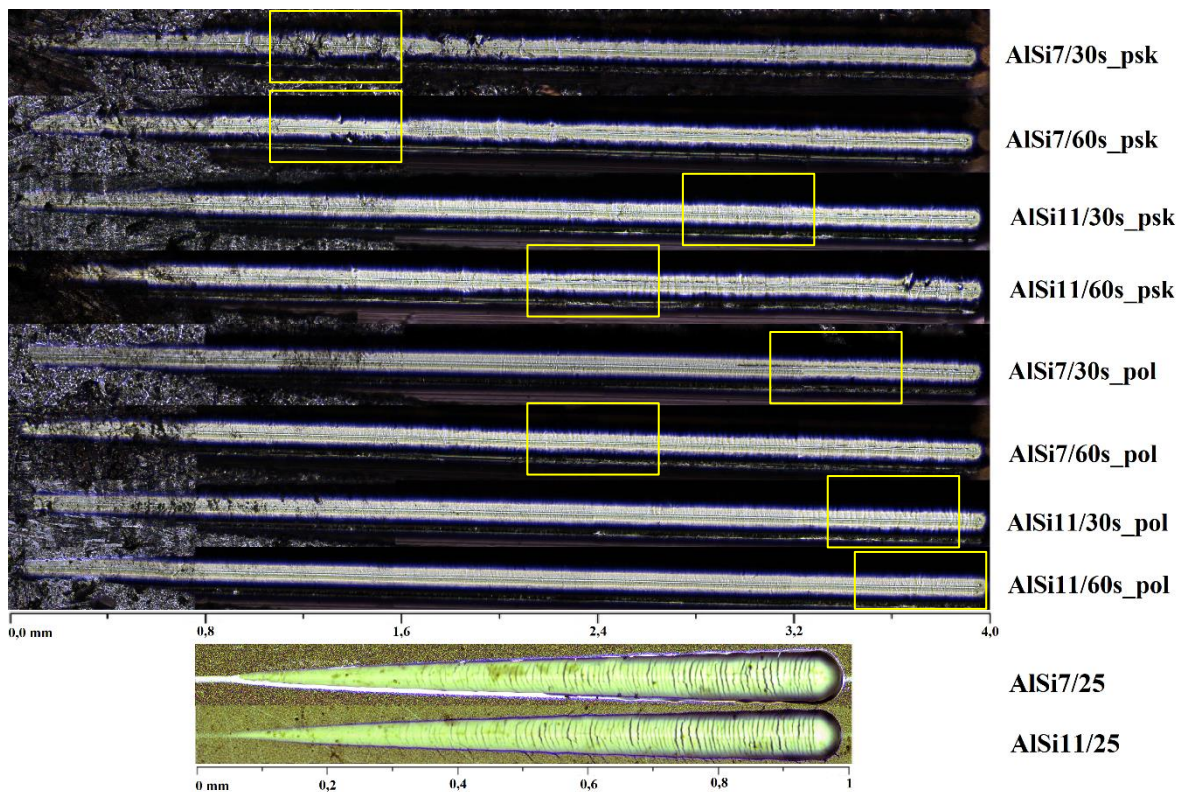
19.4 Badania adhezji powłok metodą rysy (scratch test)

Wyniki scratch testu wykonanego na powłokach przedstawiono w postaci wykresów zmian głębokości rysy (P_d) pod obciążeniem zwiększającym się od 1N do 5N w powłokach PVD oraz od 1N do 30N i 50N w powłokach zanurzeniowych (Rys. 144). W scratch teście wykonano po 3 rysy o długości 1 mm na powłokach PVD i o długości 4 mm na powłokach zanurzeniowych (Rys. 145). Przebieg testu rysy ustalono w oparciu o testy próbne na powłokach zanurzeniowych, które miały na celu przyjęcie takich warunków wykonania rys, aby obejmowały one całą grubość powłok, aż do podłoża.

Krzywe testu rysy (Rys. 144) odwzorujące głębokość rys w funkcji ich długości posiadały nachylenie adekwatne do maksymalnego obciążenia zastosowanego w teście. Największe nachylenie, czyli największy wzrost głębokości na długości rys, miały krzywe dla powłok zanurzeniowych wykonanych w czasie aluminowania 60s, dla których obciążenie rysowania było największe 50N. Najmniejsze nachylenie miały krzywe dla powłok PVD, kiedy obciążenie było najmniejsze. Dla przejrzystości prezentacji krzywe dla różnych obciążeń zróżnicowano graficznie. Ponadto, na każdej z nich wskazano punkt odpowiadający wyznaczonej wcześniej mikroskopowo grubości powłok.

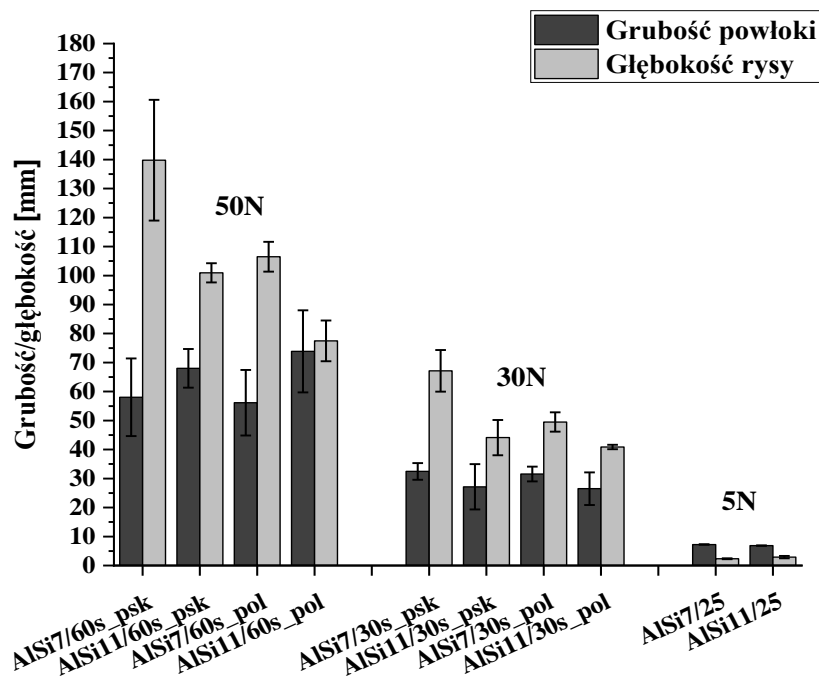


Rys. 144. Głębokości rys wykonanych w teście rysy na powłokach zanurzeniowych i PVD



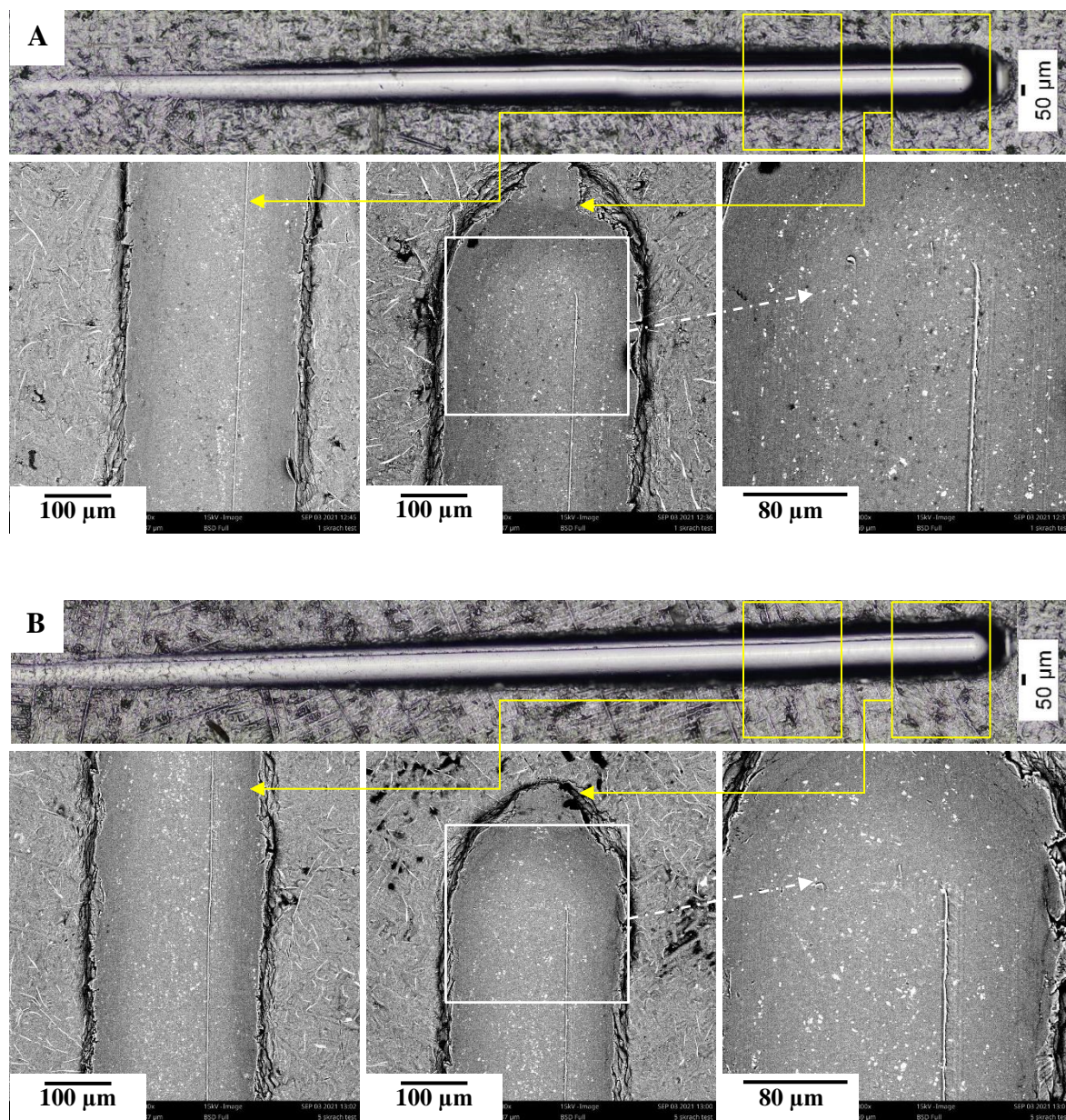
Rys. 145. Widok ogólnych przykładowych rys na powłokach (ramkami wskazano obszary odpowiadające przejściu węgelnika przez całą grubość powłoki)

Uzyskane w teście głębokości rys przedstawiono w korelacji z grubością powłok na rysunku 146.

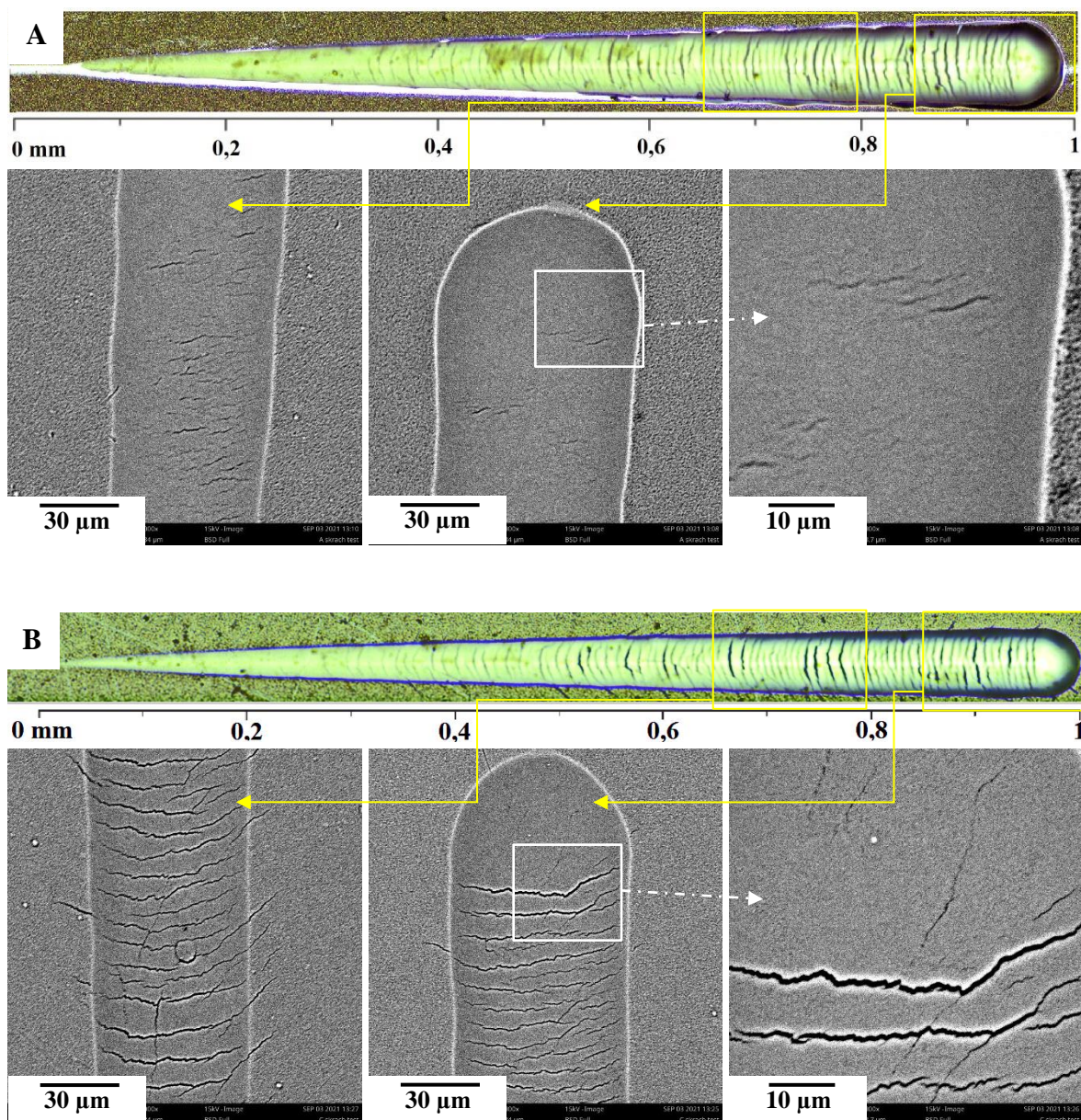


Rys. 146. Korelacja głębokości rys z grubością powłok

Oprócz rejestracji głębokości rys dokonano obserwacji stanu powierzchni próbek w rysie z użyciem mikroskopu stereoskopowego oraz skaningowego (Rys. 147 i 148).



Rys. 147. Powierzchnia rys w powłokach zanurzeniowych: A) AlSi7/30s_psk, B) AlSi7/30s_pol



Rys. 148. Powierzchnia rys w powłokach PVD: A) AlSi7/25, B) AlSi11/25

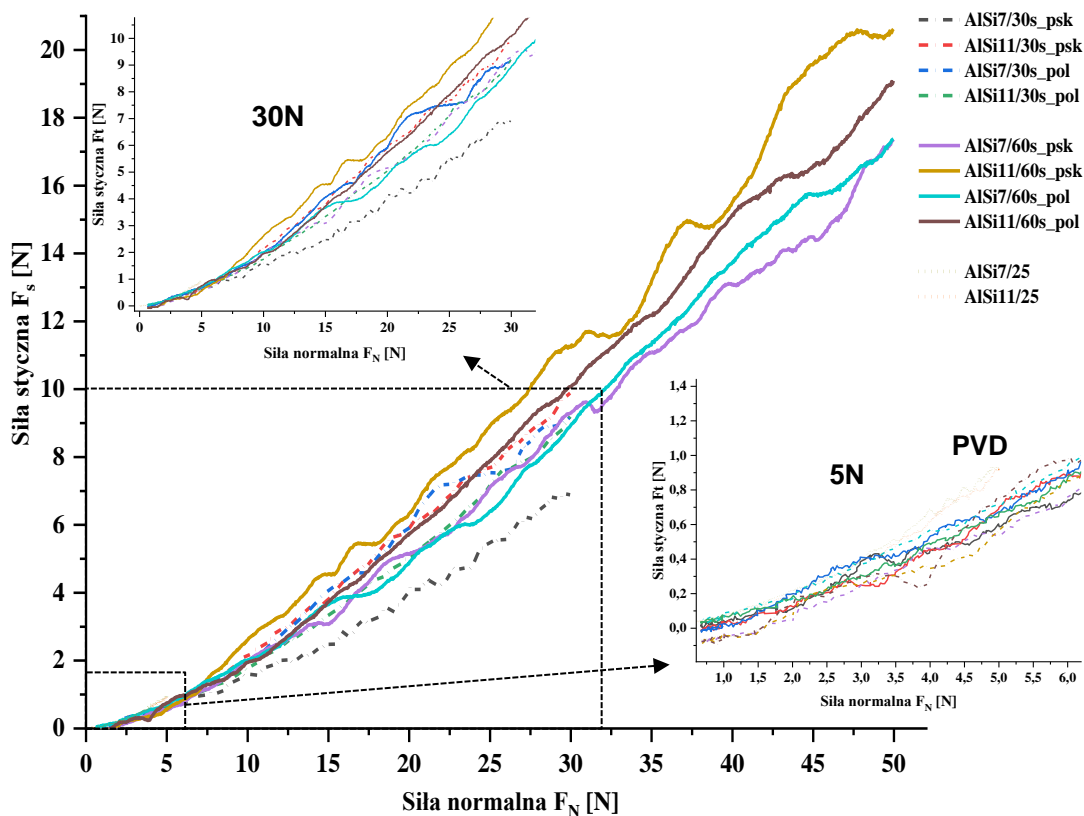
W przyjętych warunkach testów wszystkie rysy wykonane na powłokach zanurzeniowych były głębsze niż grubość powłok. Rysy obejmowały powłokę, warstwę faz międzymetalicznych i stalowe podłoże. Stwierdzono, że głębokość rys na próbkach z powłokami zanurzeniowymi AlSi11 była mniejsza o ok. 27% w porównaniu do głębokości rys w próbkach z powłokami zanurzeniowymi AlSi7. Oznacza to, że głębokość rys uzależniona była od ilości krzemu w powłokach zanurzeniowych.

W badaniach powłok PVD głębokości rys nie przekroczyły grubości powłok. Należy wspomnieć, że dobór maksymalnej siły normalnej dla powłok PVD został oszacowany na podstawie próbnych rys z uwzględnieniem grubości powłok oraz takiej samej szybkości jej wzrostu na długości rysy jaka była ustalona dla powłok zanurzeniowych.

W przypadku powłok zanurzeniowych w obszarze powierzchni rys nie uwidoczniła się granica pomiędzy powłoką, warstwą międzymetaliczną a podłożem. Powierzchnia rys była gładka i błyszcząca na całej ich długości poza początkowym ich fragmentem, kiedy dominowały jeszcze nierówności powierzchni powłoki. W obserwacjach SEM na powierzchni rys zanurzeniowych obserwowano liczne wykruszone kryształy Si (białe kryształy na Rys. 147). Krawędzie rys biegnęły w linii prostej, ale miały nierówności wynikające z plastycznego odkształcenia się i dekohezji aluminiowej powłoki pod wpływem żłobiącego wgłębnika. Z kolei krawędzie rys w powłokach PVD były wąskie i gładkie, bez oznak deformacji plastycznej materiału powłoki (Rys 148). Na powierzchni rys w powłokach PVD, niemal od początku ich długości, występowały pęknięcia poprzeczne. W powłoce AlSi7 pęknięcia miały zróżnicowane rozmiary i nie obejmowały całej szerokości rysy. W powłoce AlSi11 poprzeczne pęknięcia obejmowały całą szerokość rys i były regularnie rozmieszczone w odległościach wzajemnych ok. 10 μm . Niektóre z pęknięć „wychodziły” poza obszar rysy. Rysy w powłoce AlSi11 miały lekko zygzakowaty przebieg, charakterystyczny dla międzykrystalicznego charakteru pęknięcia, a ich rozwartość wynosiła ok. 1,5 μm . Wyraźna różnica w ilości i rozmiarze pęknięć w obu badanych powłokach PVD wskazała na silną zależność odporności na zarysowanie od udziału w nich Si. Stężenie Si wynoszące ok. 11% wag. spowodowało bardziej intensywne i kruche pęknięcie podczas rysowania. Niemniej, należy podkreślić, że podczas badania żadna z powłok PVD nie utraciła adhezji z podłożem.

W badaniach testu rysy dokonano również analizy sił w układzie powłoka/wgłębnik. Mimo wyraźnych różnic w nachyleniu krzywych zarysowania na rysunku 144, zarejestrowanych pod różnymi obciążeniami, nie stwierdzono podobnych przy analizie wartości siły stycznej (F_s) w funkcji siły nacisku (obciążenia F_N) (Rys. 149). Niemniej, pewne wnioski można wyczytać również z nich. Bardzo podobny przebieg miały krzywe dla powłok zanurzeniowych cieńszych (30s). Tylko dla jednej z nich AlSi7/30s_psk na całej długości rysy wartości siły stycznej były mniejsze. Pewien niewielki rozrzut (w nachyleniu) wykazały krzywe dla powłok grubszych (60s), z którego wynika, że największe siły tarcia występowały na powłokach AlSi11, szczególnie, wykonanych na podłożu piaskowanym.

Największe wartości siły stycznej odnotowano jednak podczas badania powłok PVD. Przy założeniu, że wzrost sił podczas testu podążałby dalej (powyżej 5N) zgodnie z nachyleniem przedstawionych na rysunku 149 zależności, gdyby powłoki były grubsze, to właśnie powłoki PVD charakteryzowałyby największe siły tarcia.

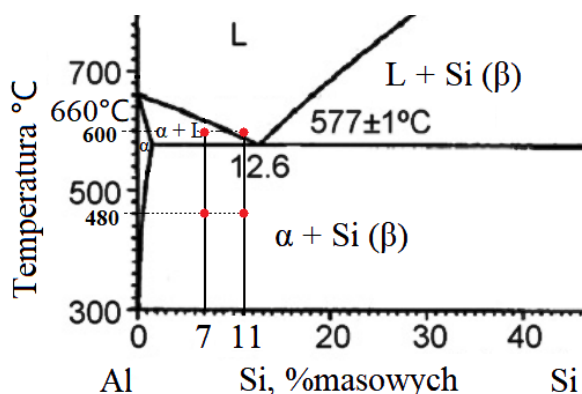


Rys. 149. Test rysy powłok - zależność siły stycznej F_s siły normalnej F_N

19.5 Odporność powłok na szoki termiczne

Badanie polegało na grzaniu oporowym powłok do określonej temperatury, z następnym szybkim schłodzeniem w wodzie. Maksymalna temperatura powłok wynosiła 480°C i 600°C, z czasem nagrzewania w zakresie 12-46s w zależności od rodzaju powłoki (Rys. 150, 151). Temperatury tak dobrano, aby były one: poniżej temperatury eutektyki w diagramie Al-Si, oraz powyżej temperatury początku topnienia stopów AlSi7 i AlSi11 (Rys. 150). Każda powłoka została nagrzana i schłodzona w 250 powtórzeniach.

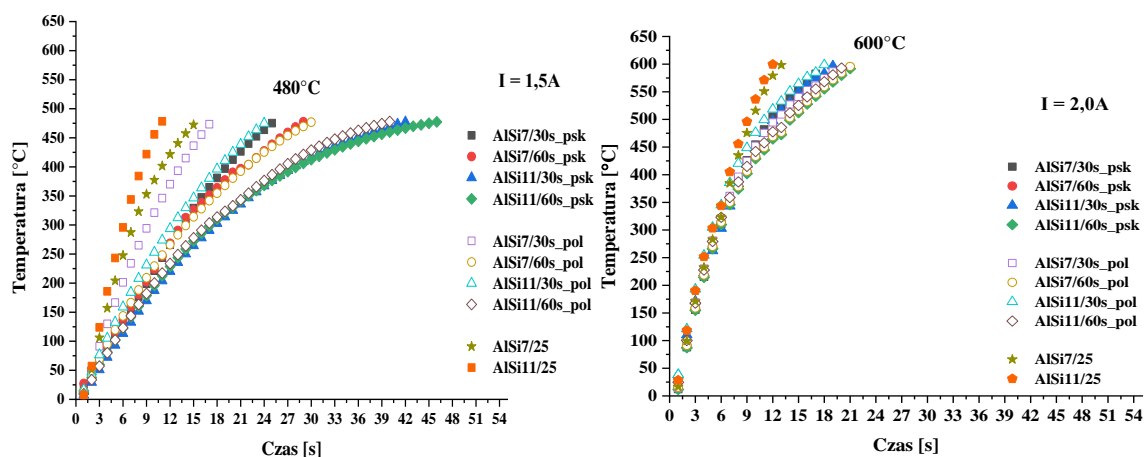
Wyniki testu w warunkach szoku termicznego przedstawiono w postaci kinetyk szybkości nagrzewania do temperatury 480°C i 600°C (Rys. 151), obrazów makroskopowych powierzchni powłok (Rys. 154-163) oraz przekrojów poprzecznych powłok (Rys. 164-167) po teście termicznym.



Rys. 150. Temperatura grzania w szok-teście na tle diagramu fazowego Al-Si

Kinetyka grzania powłok

Do zaprezentowania kinetyki grzania powłok wybrano cykle 5-6, przy których na rejestratorze była ona już ustabilizowana. Stosowne charakterystyki grzania powłok przedstawia rysunek 151.



Rys. 151. Kinetyki grzania powłok do temperatury 480°C i 600°C

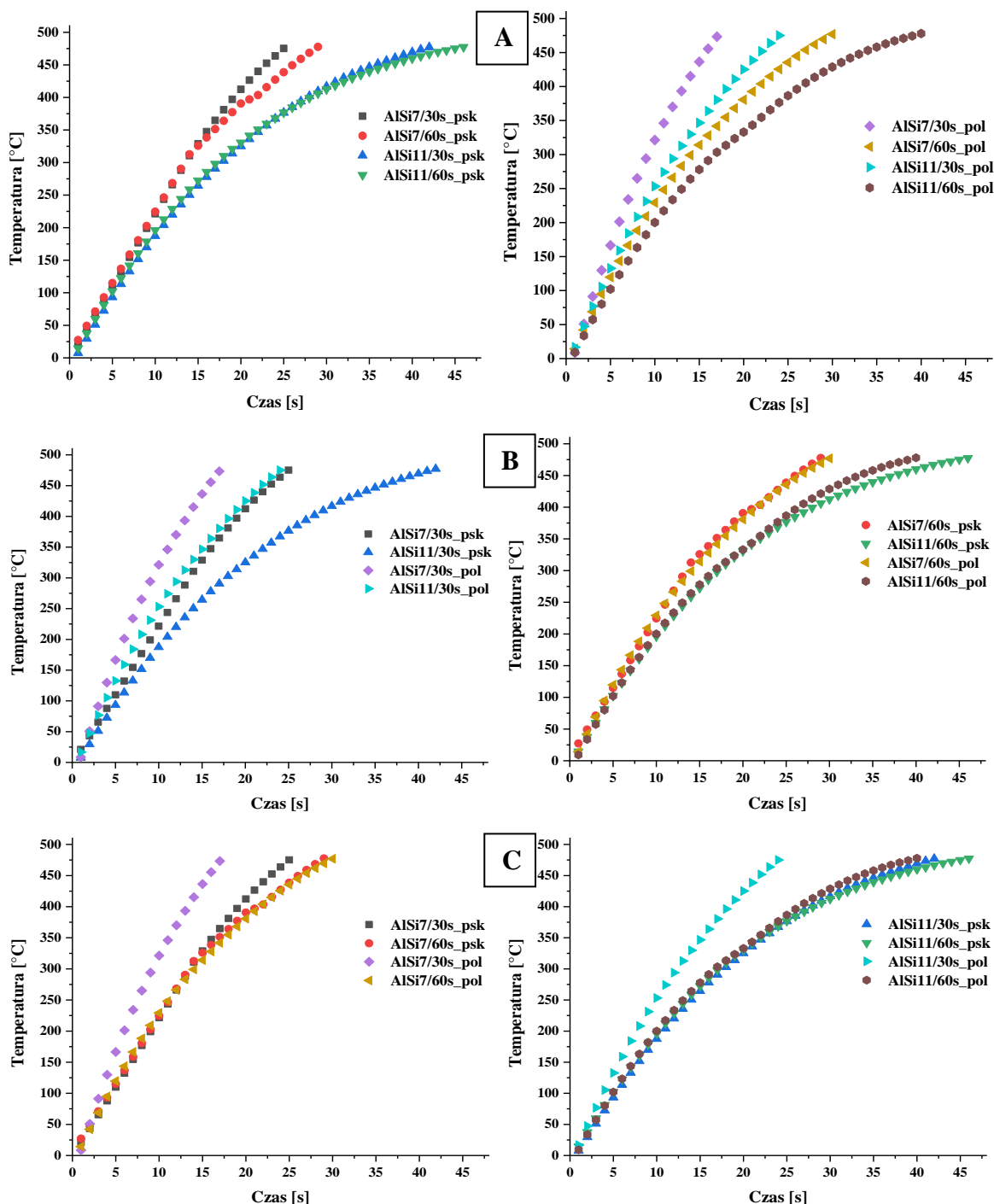
Uzyskanie w powłokach każdej założonej temperatury wymagało ustalenia innego natężenia prądu w obwodzie powłok: 1,5A dla 480°C i 2A dla 600°C. W efekcie inny był również czas nagrzewania do określonej temperatury, który wynosił:

- dla 480°C powłoki zanurzeniowe 18-46s powłoki PVD 11-45s
- dla 600°C powłoki zanurzeniowe 17-31s powłoki PVD 13-14s

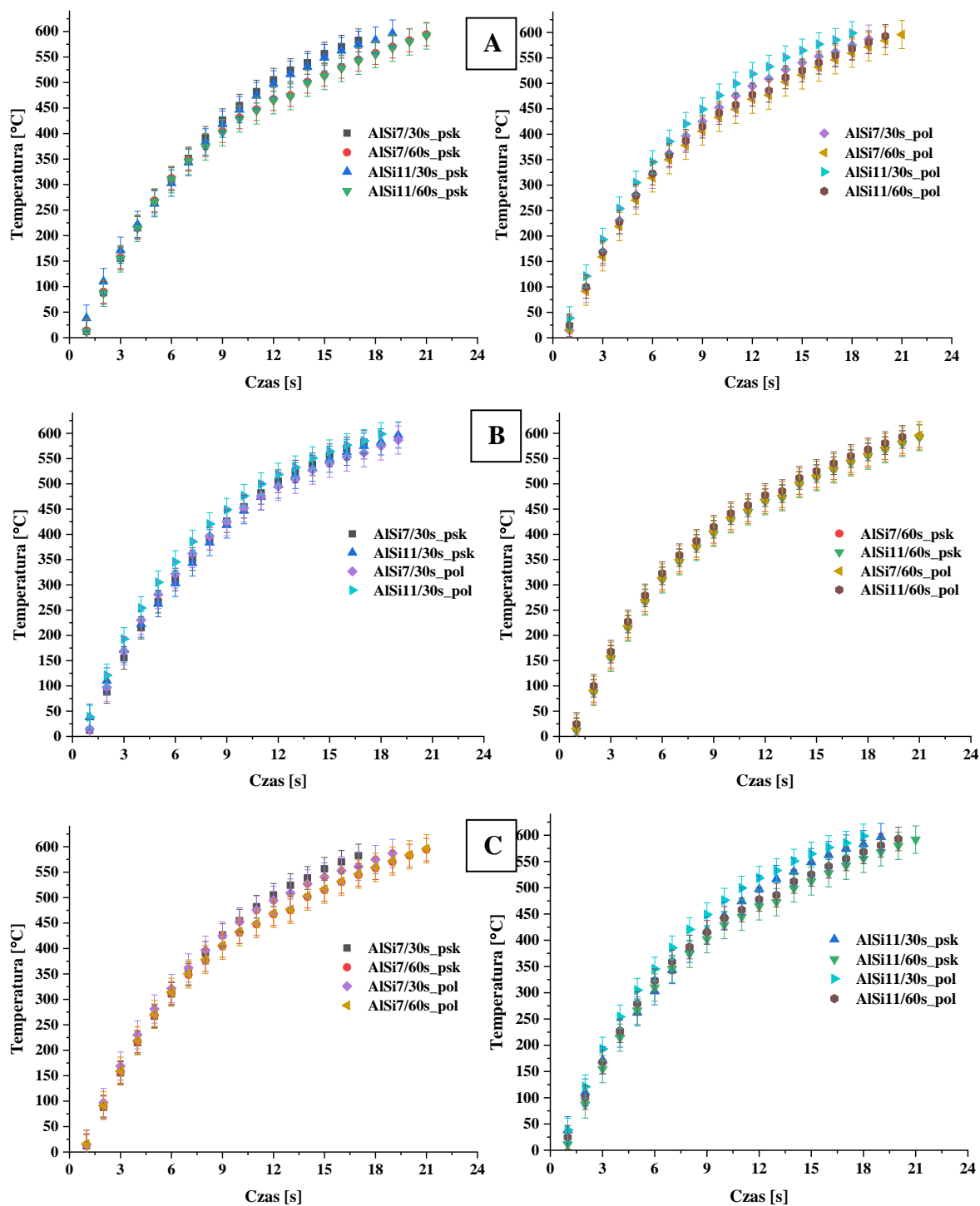
Powłoki zanurzeniowe wymagały dłuższego czasu do ich nagrzania, a więc czas nagrzewania był w korelacji z grubością powłok. Z rysunku 151 wynika ponadto, że szybsze grzanie (do 600°C) dawało podobne charakterystyki wzrostu temperatury w czasie dla całej grupy powłok zanurzeniowych oraz dla obu powłok PVD. Charakterystyki grzania

wolniejszego (do 480°C) były różne dla powłok zanurzeniowych AlSi11 (25-46s) i AlSi7 (18-30s). Również w przypadku powłok PVD wystąpiło takie zróżnicowanie.

Diagramy służące porównaniu wpływu sposobu przygotowania podłoża oraz stężenia krzemu w powłokach na kinetyki ich grzania przedstawiono na rysunku 152 i 153.



Rys. 152. Kinetyki grzania powłok do 480°C: A) wpływ przygotowania podłoża, B) wpływ czasu wytworzenia powłok, C) wpływ stężenia Si



Rys. 153. Kinytyki grzania powłok do 600°C: A) wpływ przygotowania podłoża, B) wpływ czasu wytworzenia powłok, C) wpływ stężenia Si

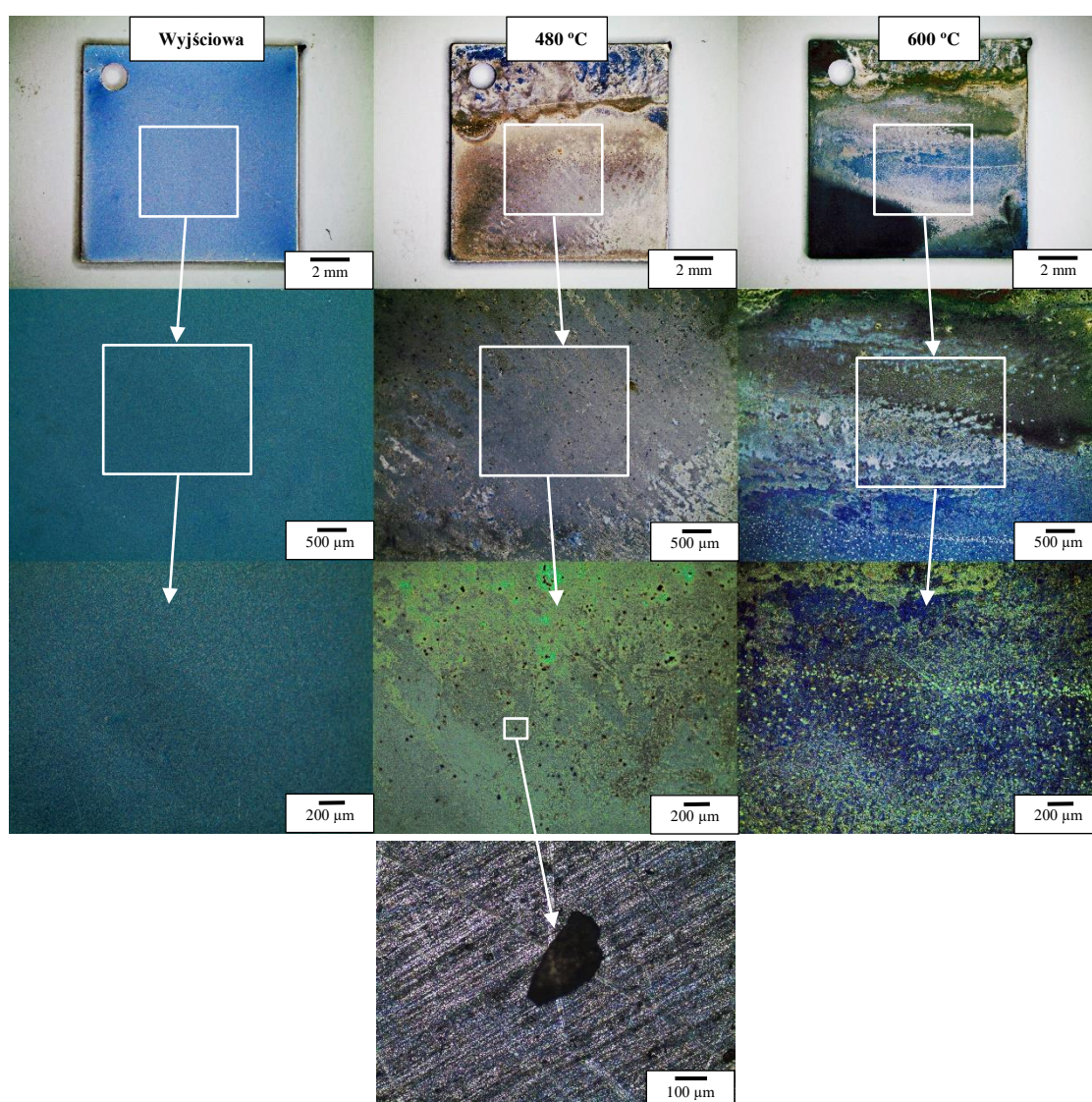
Z porównania kinetyk grzania powłok zanurzeniowych pod kątem przygotowania podłoża i czasu wytworzenia powłok wynika brak wpływu tych czynników. Obserwowana różnica w kinetykach grzania do 480°C wydaje się nie mieć związku ze sposobem wytworzenia powłok. Jak już wspomniano wcześniej, wystąpił jednoznaczny związek kinetyki nagrzewania do 480°C ze stężeniem krzemu w powłokach. Powłoki zanurzeniowe

z mniejszą zawartością Si nagrzewały się szybciej. Bardziej intensywne grzanie powłok przy natężeniu prądu 2A w ich obwodzie zniwelowało również wpływ Si na kinetyki grzania.

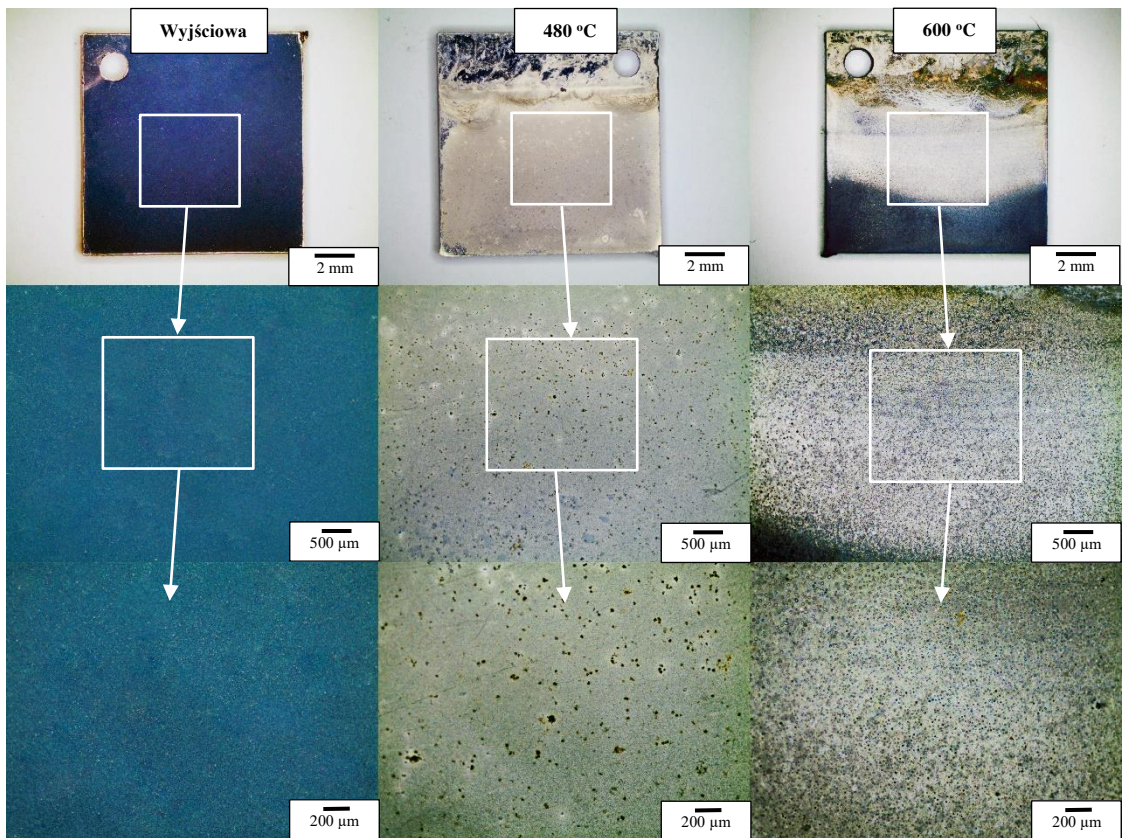
Stan powierzchni powłok po szokach termicznych

Dokumentację makro i mikroskopową próbek z powłokami po badaniu w warunkach szoków termicznych przedstawiono na rysunkach 154-163.

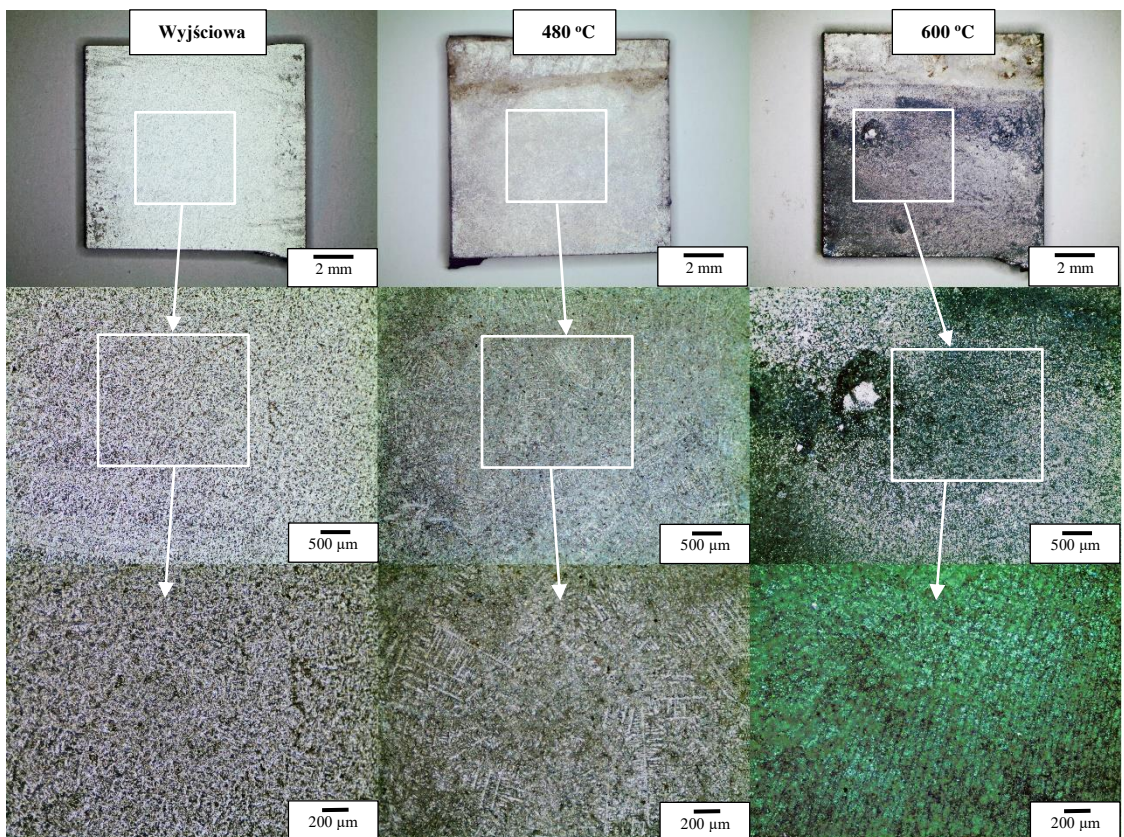
Powierzchnie powłok po szokach termicznych były ogólnie zmatowione w stosunku do stanu początkowego. Na powierzchni powłok zanurzeniowych nie był już widoczny relief powierzchni (Rys. 33) ukształtowany podczas ich wytwarzania, czyli wyciągania powłok zanurzeniowych z cieczy metalicznej.



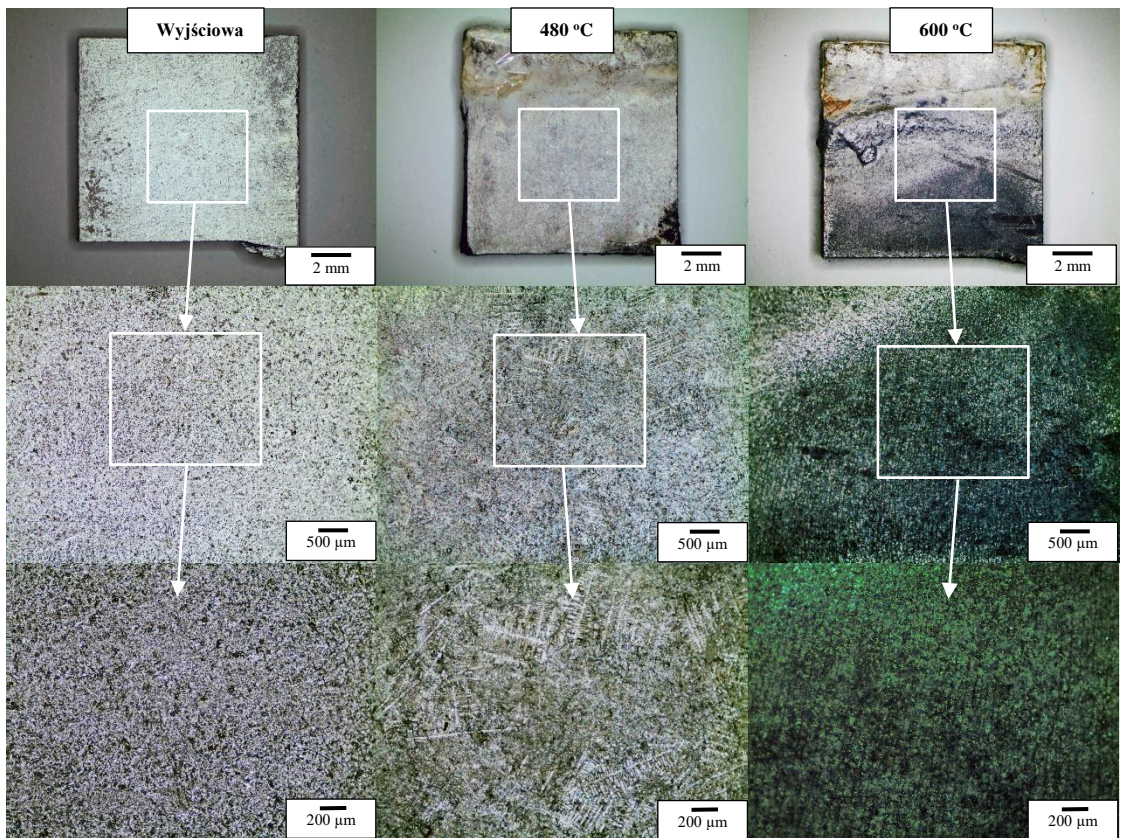
Rys. 154. Powierzchnia powłoki PVD AlSi7/25 po szok teście



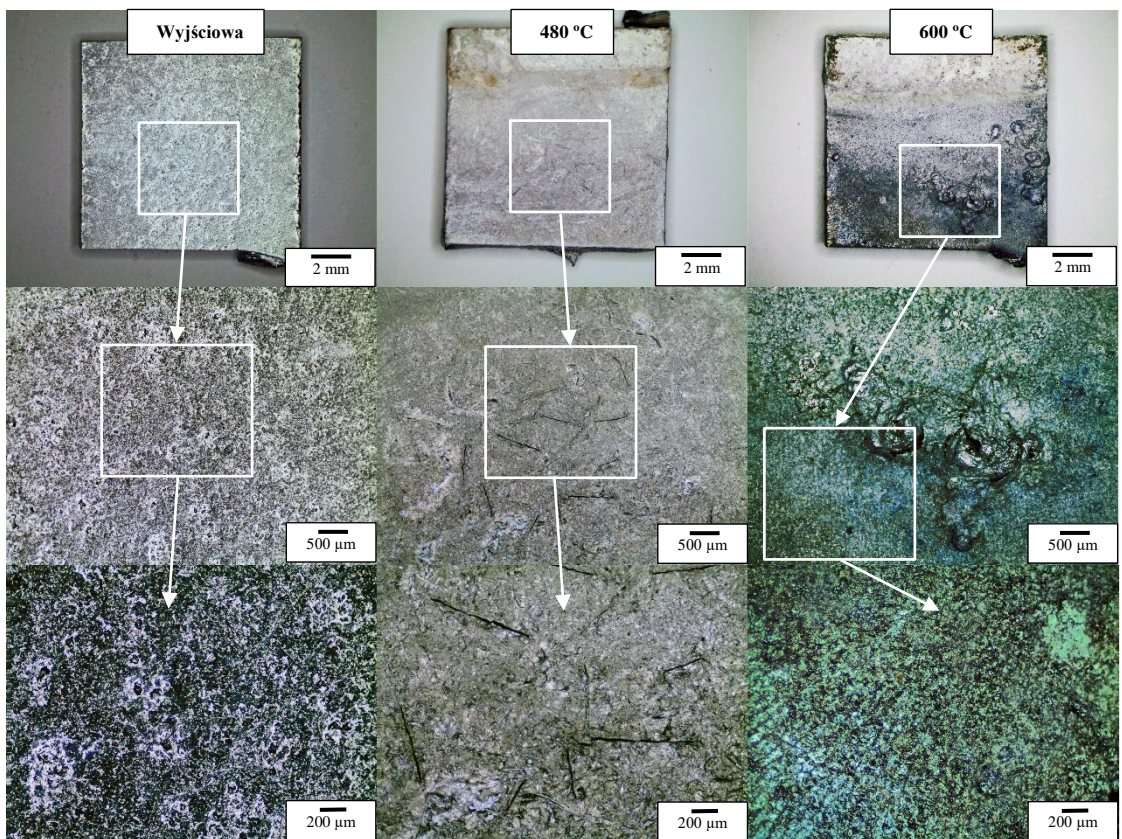
Rys. 155. Powierzchnia powłoki PVD AlSi11/25 po szok teście



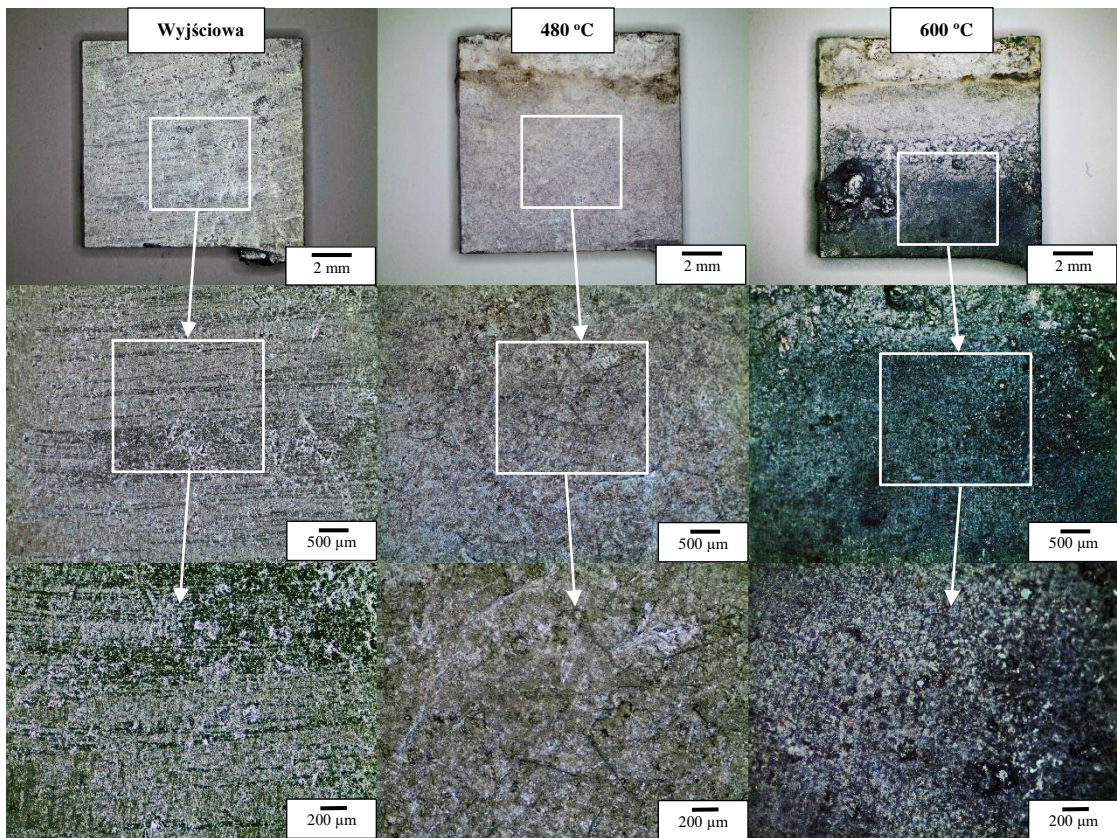
Rys. 156. Powierzchnia powłoki zanurzeniowej AlSi7/30sek_psk po szok teście



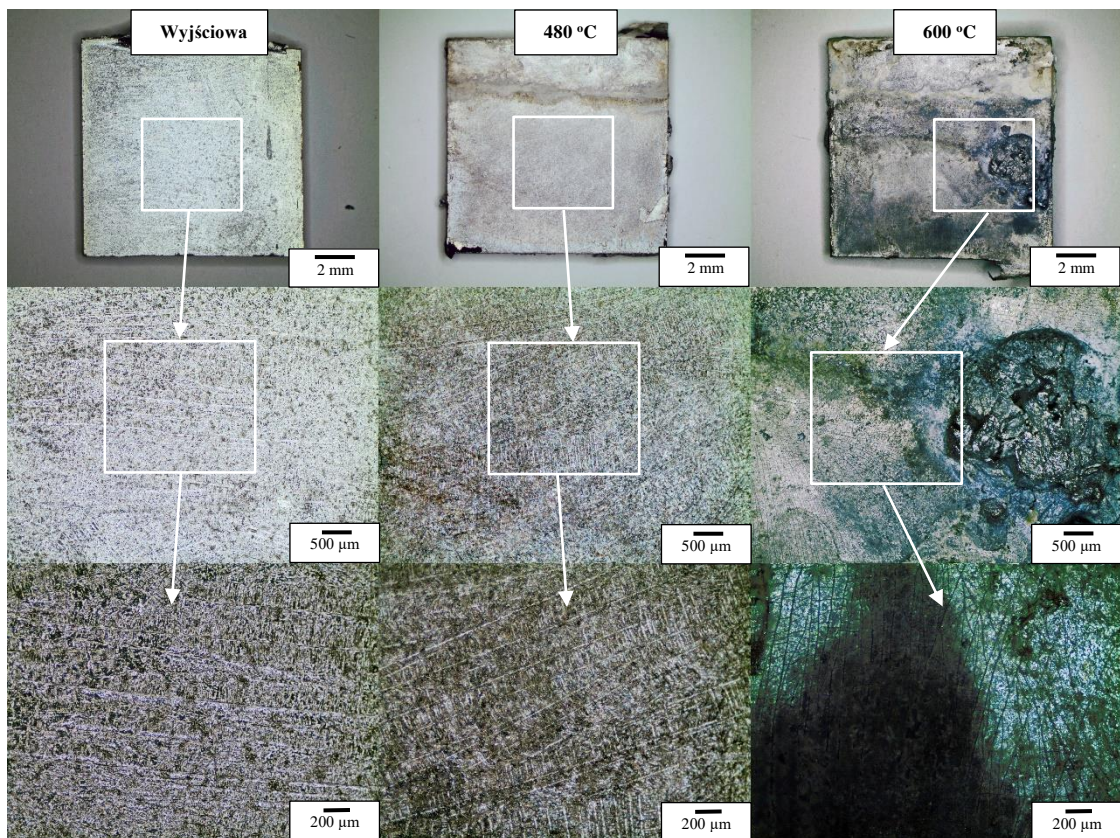
Rys. 157. Powierzchnia powłoki zanurzeniowej AlSi7/60sek_psk po szok teście



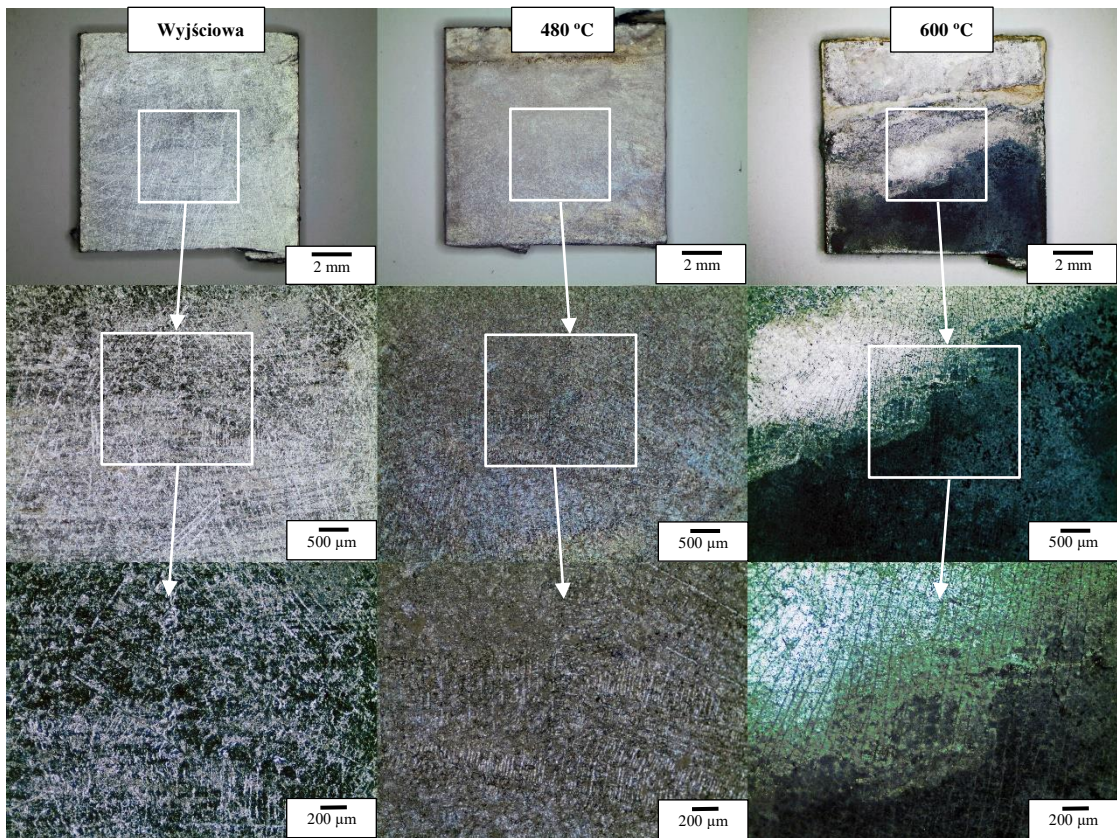
Rys. 158. Powierzchnia powłoki zanurzeniowej AlSi11/30sek_psk po szok teście



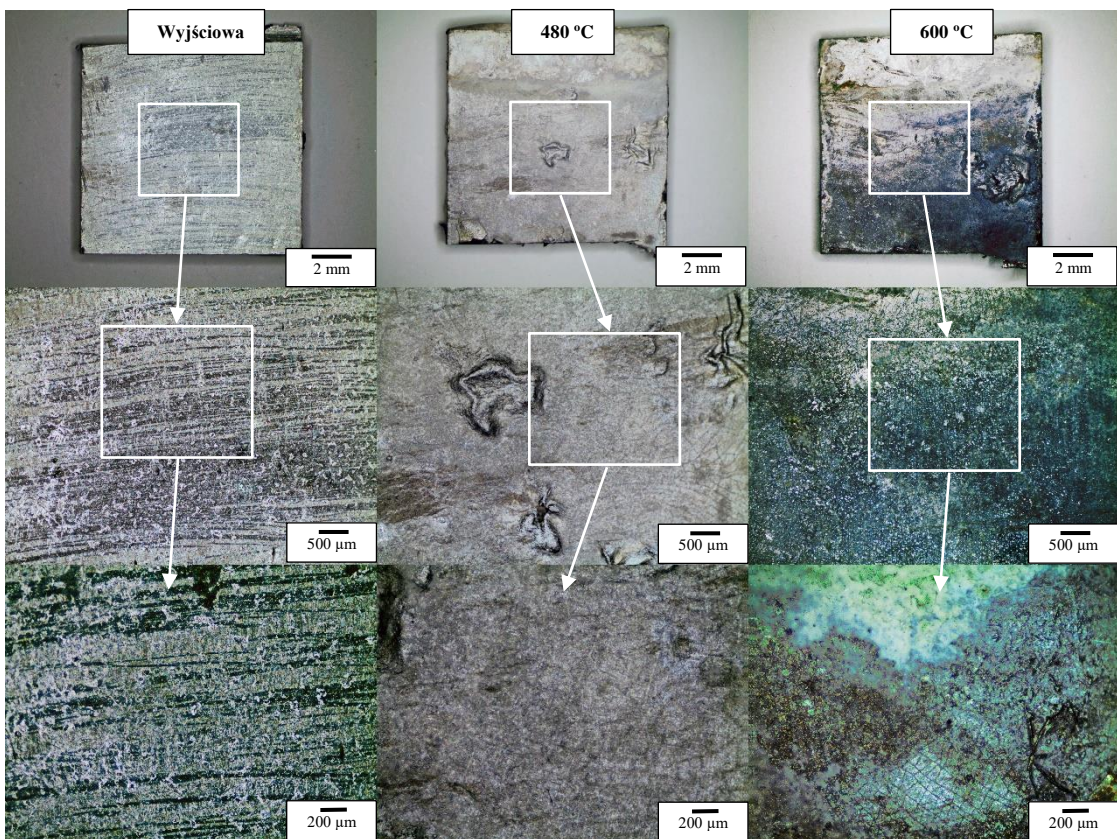
Rys. 159. Powierzchnia powłoki zanurzeniowej AlSi11/60sek_psk po szok teście



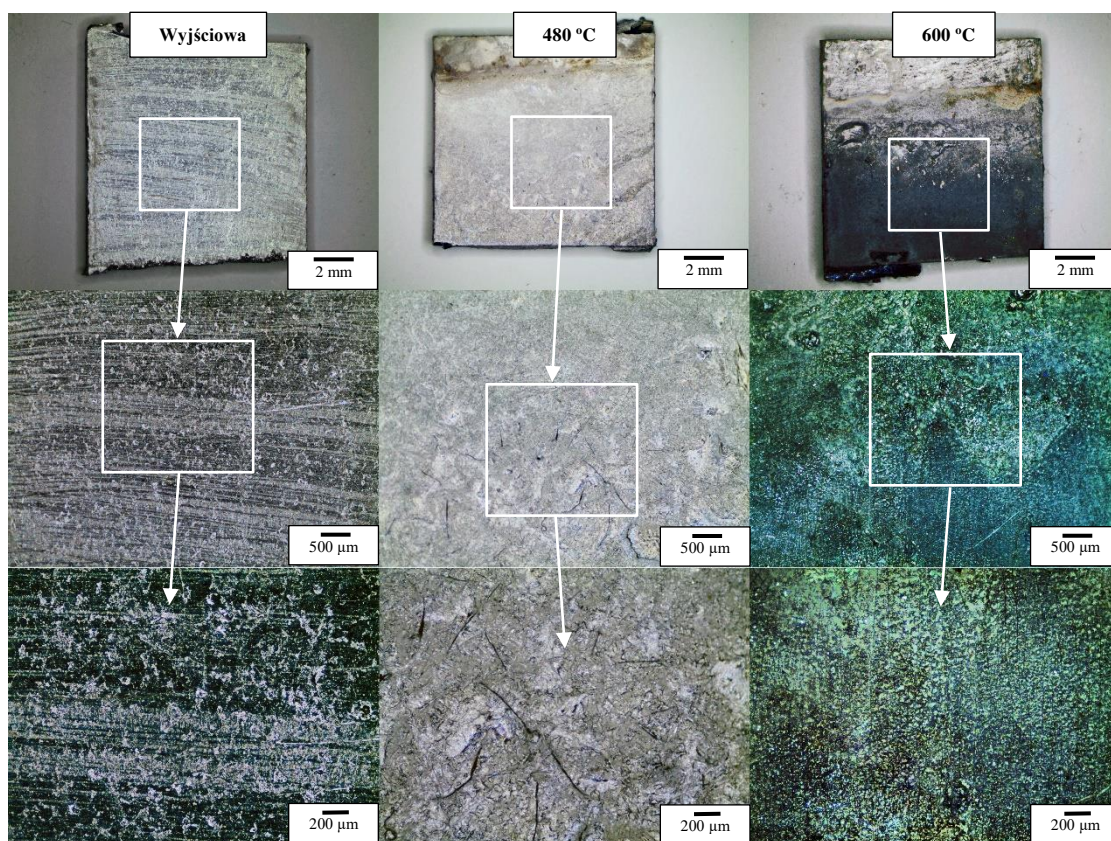
Rys. 160. Powierzchnia powłoki zanurzeniowej AlSi7/30sek_pol po szok teście



Rys. 161. Powierzchnia powłoki zanurzeniowej AlSi7/60sek_pol po szok teście



Rys. 162. Powierzchnia powłoki zanurzeniowej AlSi11/30sek_pol po szok teście

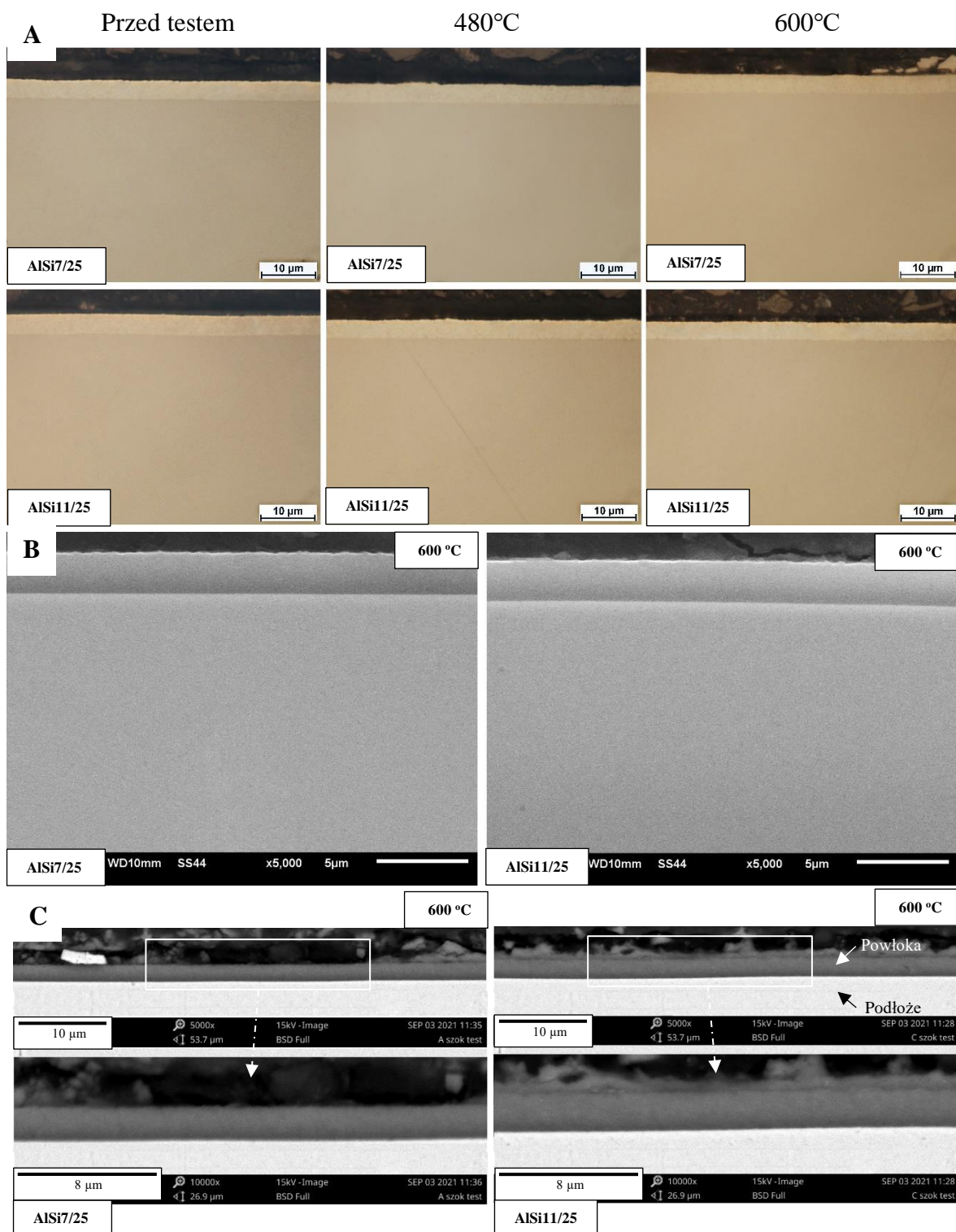


Rys. 163. Powierzchnia powłoki zanurzeniowej AlSi11/60sek_pol po szok teście

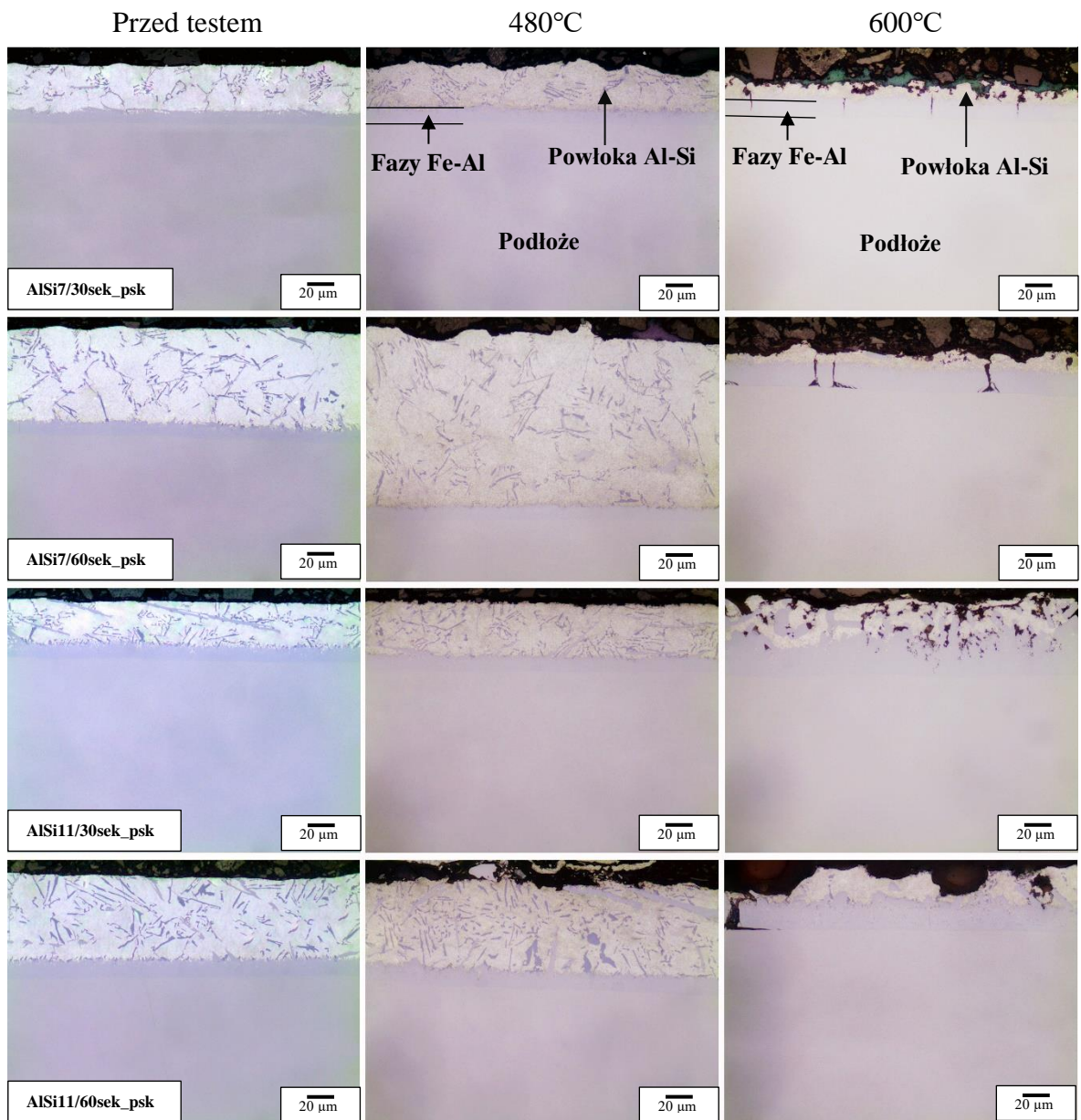
Na powierzchni powłok zanurzeniowych testowanych w 480°C uwidoczniły się cechy ich mikrostruktury. Na powłokach AlSi7 były to dendryty, natomiast w przypadku powłok AlSi11 obserwowano długie igły kryształów Si. Zmiany na powierzchni powłok testowanych w 600°C były bardzo silne. Polegały one na przebarwieniach, nierównościach wynikających z nadtopienia powłoki oraz nalotach/osadach. W tym wypadku nie stwierdzono jednoznacznego rozróżnienia w stanie powierzchni pomiędzy powłokami AlSi7 i AlSi11.

Mniejsze zmiany w porównaniu do powłok zanurzeniowych odnotowano na powierzchni powłok PVD. Wystąpiły one głównie w powłoce AlSi7/25 i miały charakter nalotów/osadów pochodzenia mineralnego (użyto wody wodociągowej) oraz drobin zanieczyszczeń. Nie stwierdzono nadtopienia powłok PVD.

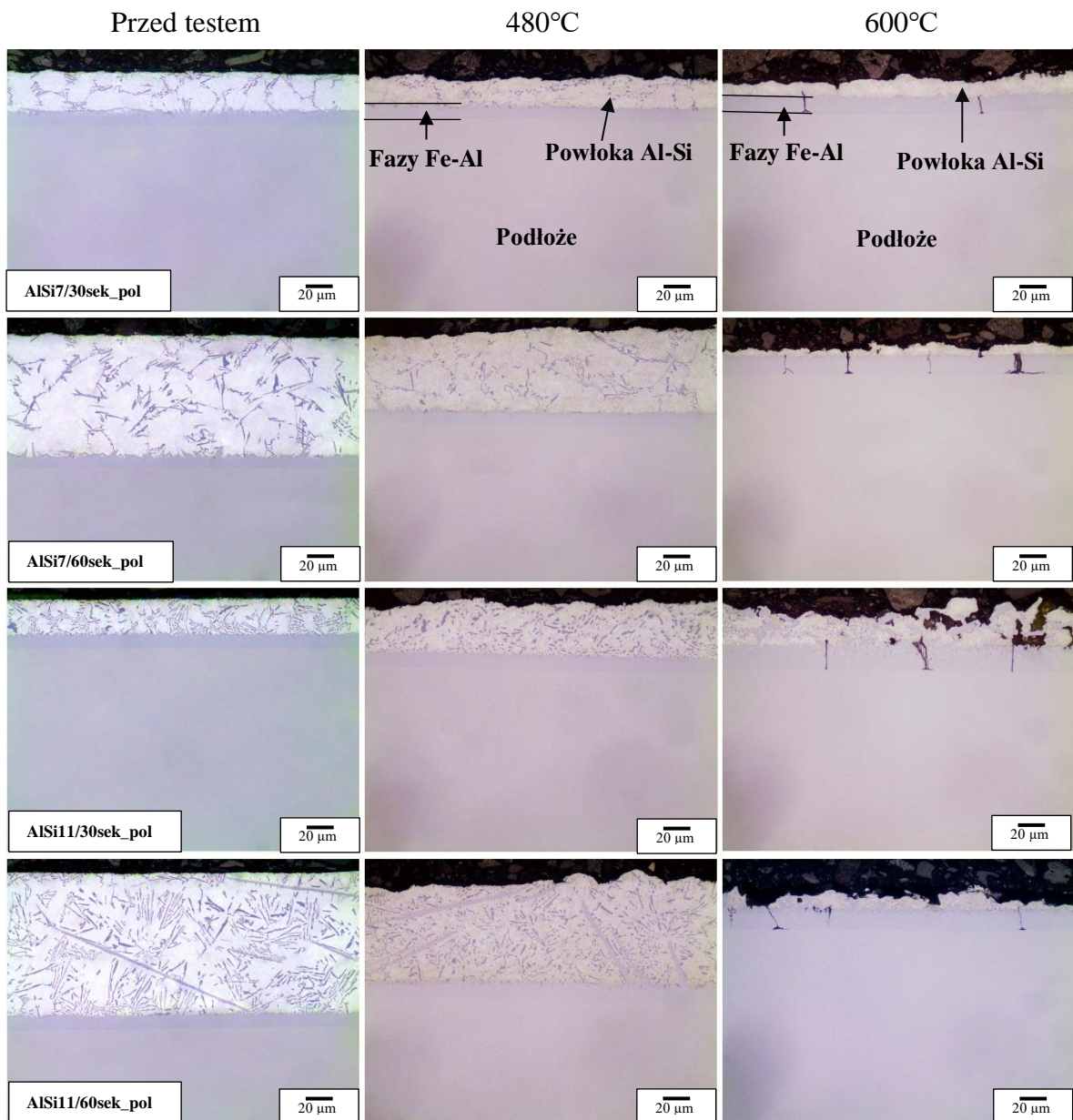
Mikrostruktura powłok



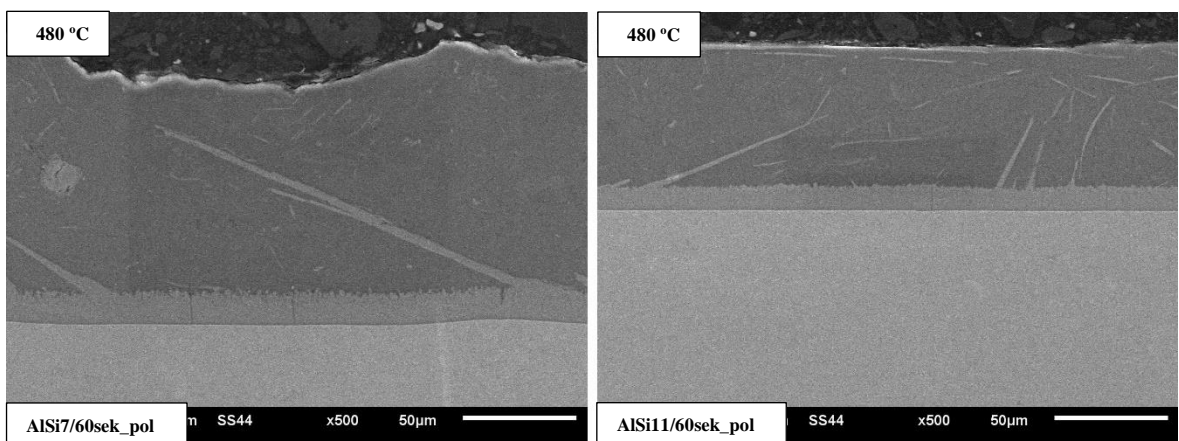
Rys. 164. Przekroje powłok PVD przed i po szok teście: A) mikroskop świetlny, 1000x, B) SEM (JOEL), 5000x, C) SEM (Phenom World), 5000x i 10000x

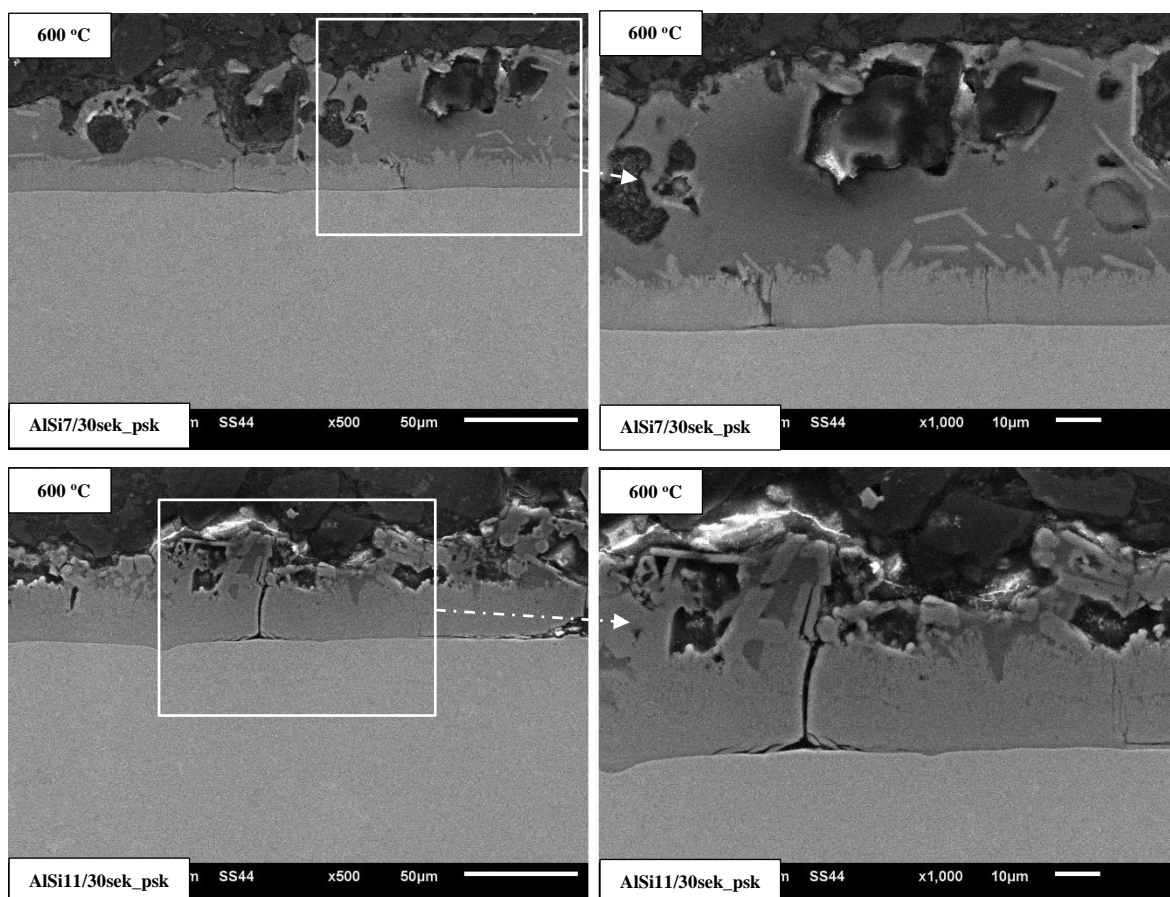


Rys. 165. Mikrostruktura powłok zanurzeniowych na podłożach piaskowanych przed i po szok teście



Rys. 166. Mikrostruktura powłok zanurzeniowych na podłożach polerowanych przed i po szok teście





Rys. 167. Degradacja mikrostruktury wybranych powłok zanurzeniowych po szok teście (SEM)

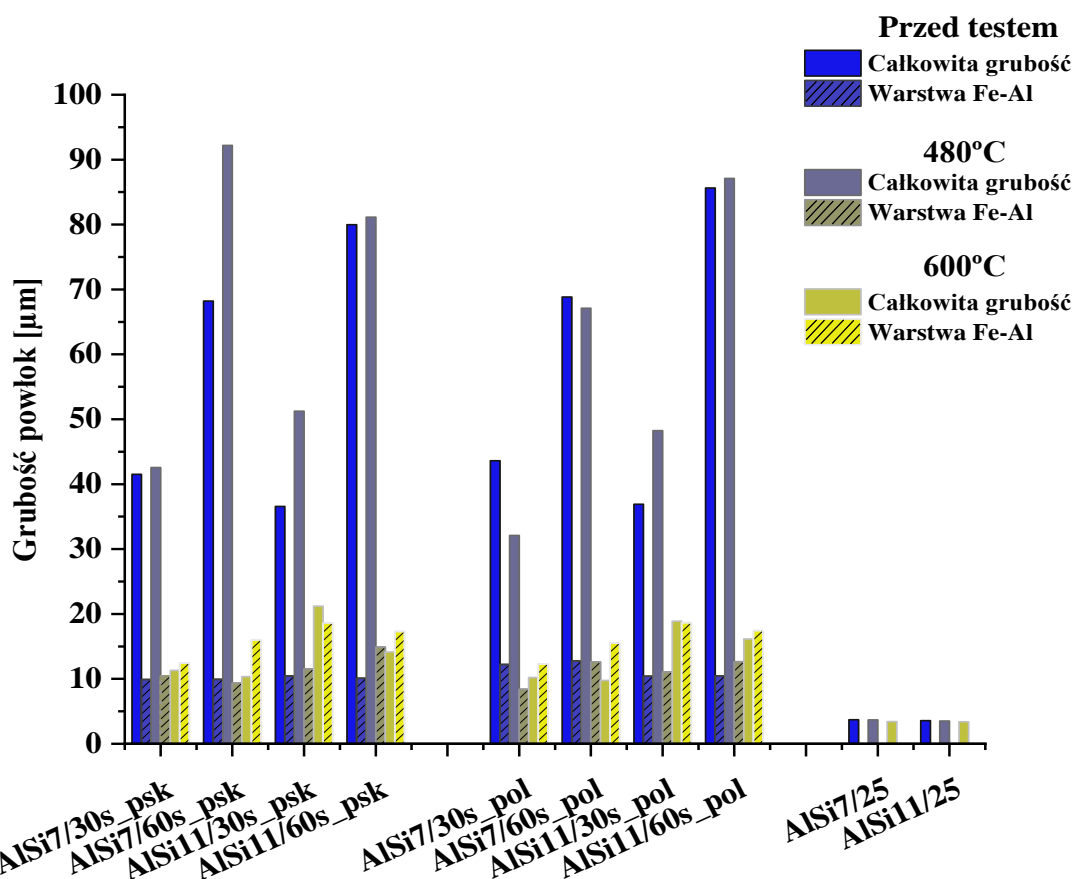
Obserwacje przekrojów poprzecznych testowanych powłok wykazały, że powłoki zanurzeniowe testowane w 480°C uległy pewnym zmianom strukturalnym (Rys. 164-167). Wystąpiły powierzchniowe ubytki powłok, kryształy Si w powłoce uległy defragmentacji, a ich krawędzie wyobleniu.

W powłokach PVD również po testach w temperaturze 600°C zmian strukturalnych nie uwidoczniło nawet w badaniach SEM, mimo że temperatura ta przekraczała temperaturę ich topnienia (ok. 620°C według diagramu równowagi fazowej). Z kolei w powłokach zanurzeniowych testowanych w 600°C nastąpiła silna ich degradacja

W powłokach zanurzeniowych testowanych w 600°C stwierdzono ubytki grubości powłoki od 12% do ok. 36%, i jak wykazano w badaniach SEM obejmowały one tylko aluminiową osnowę, podczas gdy kryształy krzemu zostały nienaruszone (Rys. 165-167). Degradacja występowała tylko w zewnętrznej części powłoki (Al-Si) i nie obejmowała warstwy faz Fe-Al. Z zestawienia grubości powłok określonych przed i po szok-testach wynika, że po 480°C zmianom nie uległy również grubości warstwy międzymetalicznej. Po teście w 600°C warstwy międzymetaliczne zwiększyły swoją grubość o średnio 23% - Tab. 24 i Rys. 168.

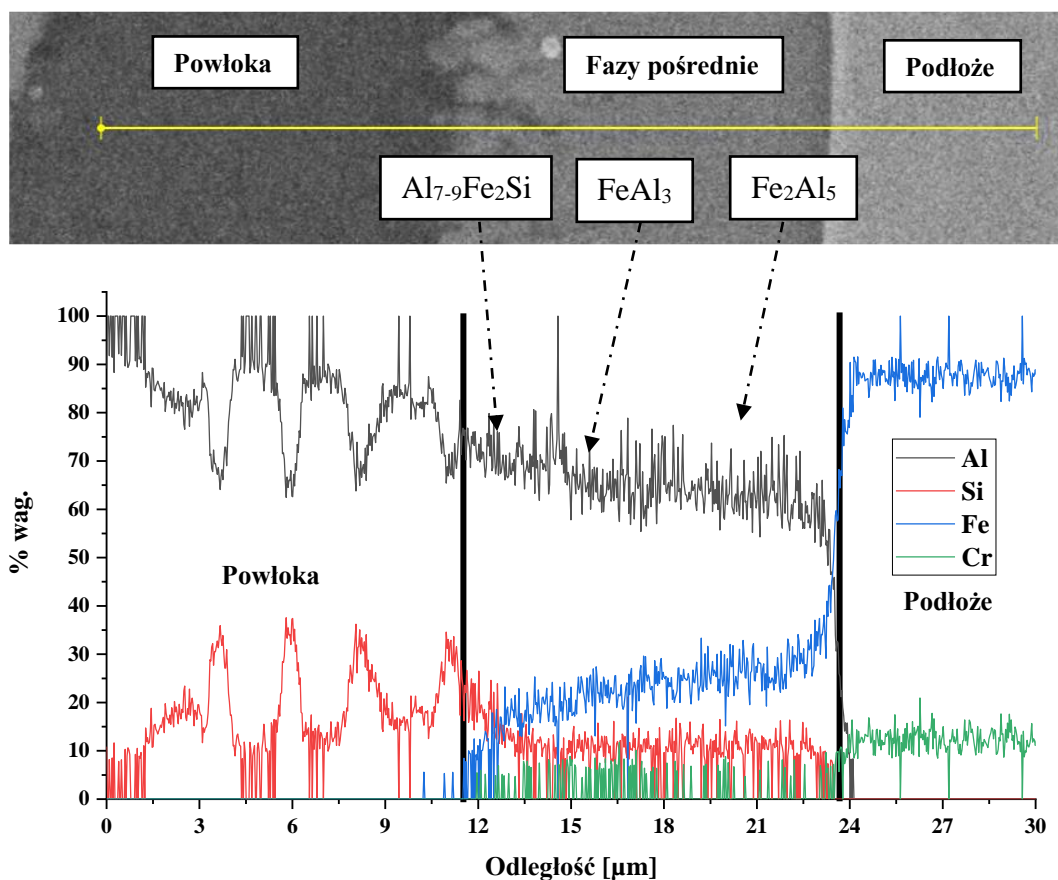
Tabela 24. Wyniki pomiarów grubości powłok zanurzeniowych i PVD po szok teście

Powłoki zanurzeniowe	Grubość powłok [μm]					
	Przed testem		480°C		600°C	
	Całkowita grubość	Warstwa Fe-Al	Całkowita grubość	Warstwa Fe-Al	Całkowita grubość	Warstwa Fe-Al
AlSi7/30s_psk	41,51	9,90	42,55	10,4	11,32	12,45
AlSi7/60s_psk	68,20	9,93	92,20	9,35	10,36	16,02
AlSi11/30s_psk	36,57	10,47	51,25	11,55	21,2	18,61
AlSi11/60s_psk	79,99	10,11	81,15	14,9	14,13	17,31
AlSi7/30s_pol	43,61	12,22	32,10	8,4	10,22	12,31
AlSi7/60s_pol	68,83	12,75	67,10	12,6	9,75	15,52
AlSi11/30s_pol	36,90	10,42	48,25	11,1	18,89	18,67
AlSi11/60s_pol	85,64	10,47	87,10	12,65	16,16	17,44
Powłoki PVD	Grubość powłok [μm]					
	Przed testem		480°C		600°C	
	Całkowita grubość	Warstwa Fe-Al	Całkowita grubość	Warstwa Fe-Al	Całkowita grubość	Warstwa Fe-Al
AlSi7/25	3,70		3,67		3,43	
AlSi11/25	3,55		3,51		3,39	

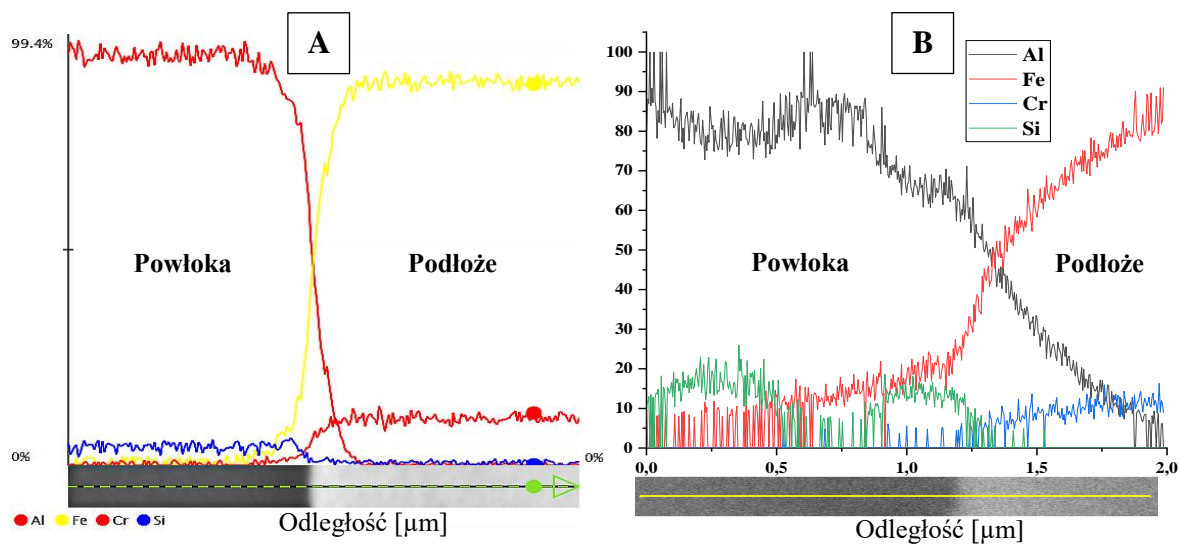


Rys. 168. Porównanie całkowitej grubości powłok oraz warstwy międzymetalicznej przed i po szok teście

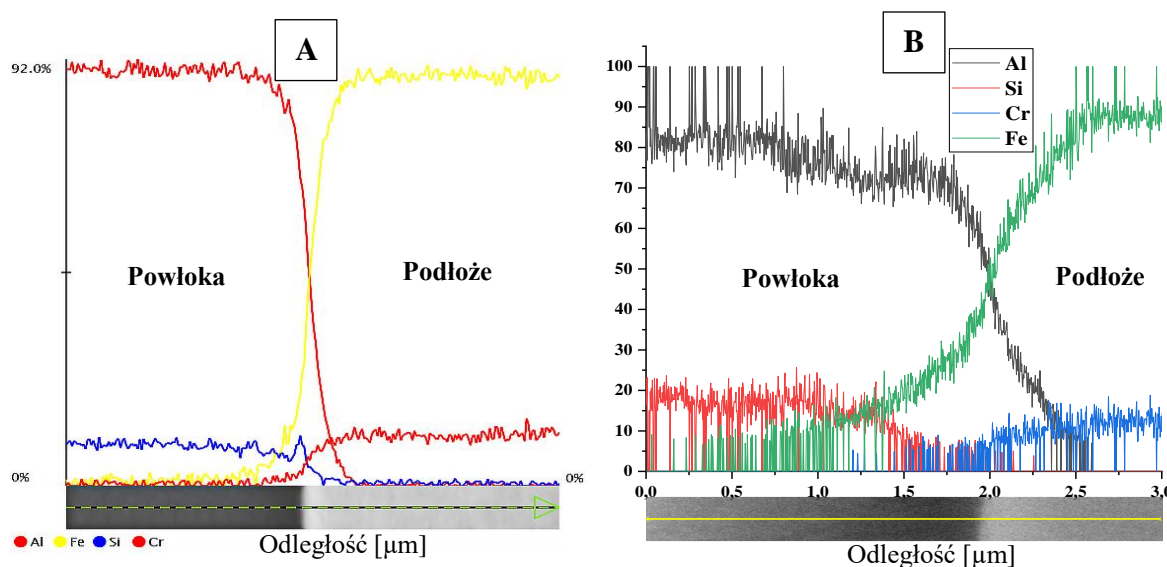
Skład chemiczny w układzie powłoka/podłoże



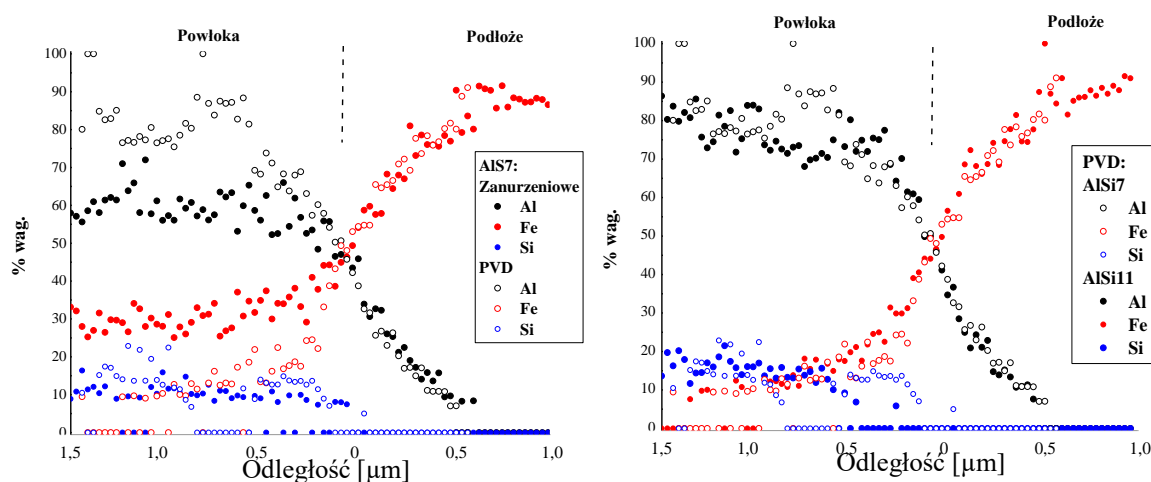
Rys. 169. Analiza liniowa EDS na przekroju powłoki zanurzeniowej AlSi7/30s_psk po szok teście w 600°C



Rys. 170. Analiza liniowa EDS na przekroju PVD AlSi7/25:
A) przed szok testem (Phenom World), B) po szok teście w 600°C (JEOL)



Rys. 171. Analiza liniowa EDS na przekroju powłok PVD AISi11/25:
A) przed szok testem (Phenom World), B) po szok teście w 600°C (JEOL)



Rys. 172. Profile stężeń składników w układzie powłoka/podłoże w powłokach zanurzeniowych i PVD po szok teście w 600°C

Skład chemiczny w układzie powłoka/podłoże

W kolejnym etapie badań wykonano analizy liniowe EDS na przekroju poprzecznym powłok, z uwzględnianiem strefy kontaktu powłoki ze stalowym podłożem.

Kontrolne analizy składu chemicznego powłok po szok-teście na przekrojach poprzecznych powłok zanurzeniowych (poza obszarami degradacji mikrostruktury) wykazały, że nie uległ on zmianom, również w warstwach faz międzymetalicznych. Poziom stężenia Al, Fe i Si kształtował się na takim samym poziomie jak w powłokach przed testem. Oznacza to, że zwiększenie grubości warstwy międzymetalicznej nie spowodowało zmiany jej składu fazowego. Analiza liniowa EDS na przekroju poprzecznym powłok wykazała „ostrą” zmianę składu chemicznego w granicy warstwa faz międzymetalicznych/podłoże, co

potwierdziło brak występowania obszarów roztworowych. Z kolei w obszarze warstwy międzymetalicznej stężenia pierwiastków Al i Fe sukcesywnie, ale łagodnie zmieniały się w kierunku „od podłoża”: dla przypadku powłoki AlSi7/30s – stężenia Al od ok. 45% do ok. 80% wag. przy warstwie Al-Si (Rys. 169). W zakresie warstwy Al-Si nadal występowały iglaste kryształy Si, które w 600°C nie uległy rozтворzeniu, dając na obrazie analizy EDX wysokie piki stężeń. Ze względu na mały przekrój iglastych kryształów i aluminiową osnowę powłoki na analizie EDX ich skład ($\approx 35\%$ Si) był obarczony dużą niepewnością.

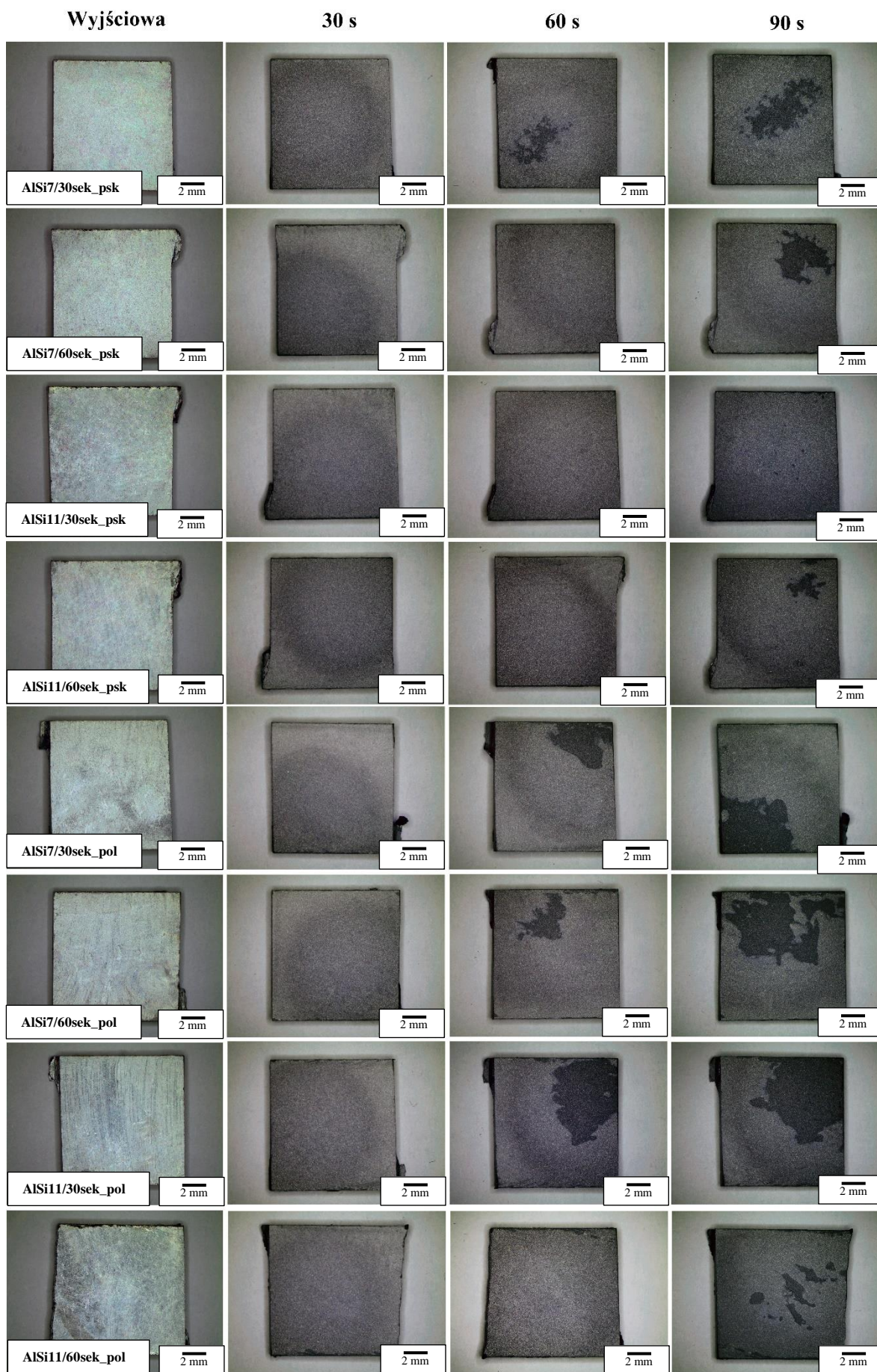
W przypadku powłok PVD, jak już stwierdzono wcześniej, nie wystąpiły żadne zmiany świadczące o ich degradacji w wykonanym szok-teście. Takich zmian nie odnotowano również w ich składzie chemicznym w obszarze powłoka/podłoże. Przebieg linii stężeń Al i Fe był symetryczny względem granicy rozdziału powłoka/podłoże i nie wskazywał na ewentualne formowanie się faz międzymetalicznych, tak jak to miało miejsce w przypadku powłok zanurzeniowych (Rys. 170,171).

19.6 Test odporności na udary mechaniczne (piaskowanie)

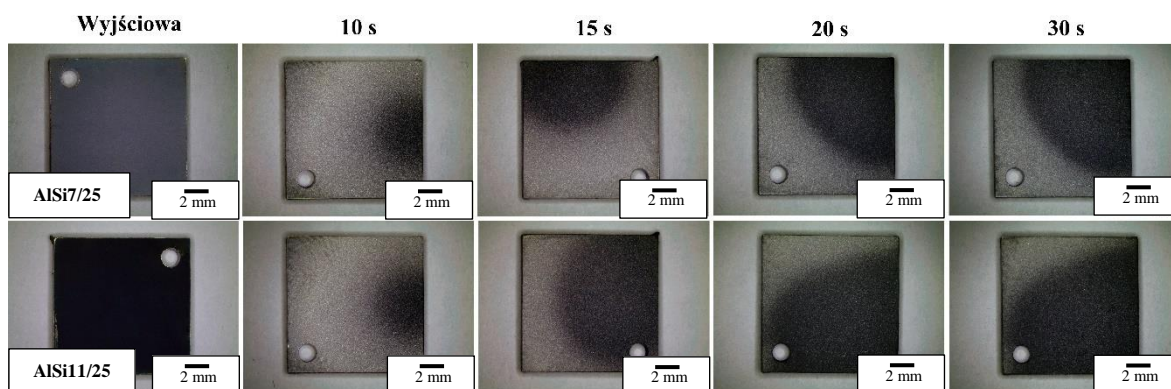
Powierzchnie powłok po piaskowaniu przedstawiono w postaci fotografii makroskopowych na rysunkach 173 i 174 oraz fotografii mikro z przekroju poprzecznego na rysunkach 176-180.

Powierzchnie powłok zanurzeniowych w wyniku 30s piaskowania uległy zmatowieniu, a w dłuższych czasach ekspozycji na udarowe działania drobin piasku miejscowemu odpryskiwaniu. Po 60s piaskowania odpryski wystąpiły na trzech powłokach AlSi7 (AlSi7/30sek_psk, AlSi7/30sek_pol i AlSi7/60sek_pol) oraz jednej AlSi11 (AlSi11/30sek_pol). Po 90s piaskowania odpryski wystąpiły na wszystkich powłokach poza jedną AlSi11/30sek_psk. Spośród pozostałych najmniejsze odpryski były na powłokach AlSi11/60sek_psk, a następnie AlSi11/60sek_pol.

Z punktu widzenia przygotowania podłoża trwalsze okazały się powłoki na podłożach piaskowanych. W powłokach PVD w żadnym z zastosowanych czasów piaskowania odpryski nie wystąpiły, ale podobnie jak w powłokach zanurzeniowych powierzchnie stały się matowe.

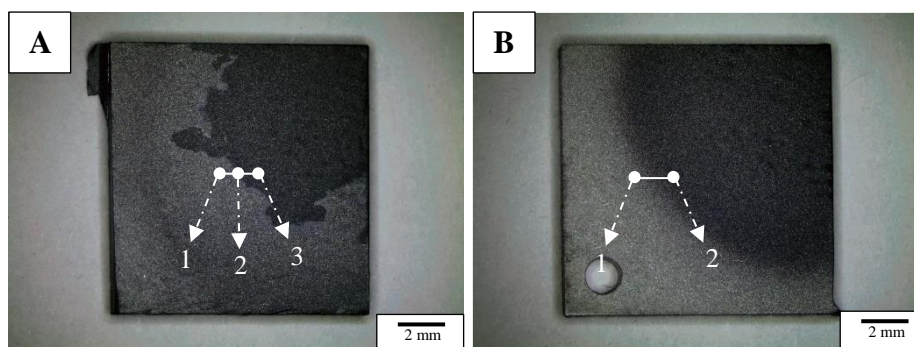


Rys. 173. Powierzchnie powłok zanurzeniowych po piaskowaniu



Rys. 174. Powierzchnia powłok PVD po piaskowaniu

Dokonano kontroli stanu powłok na przekrojach poprzecznych próbek według przykładowego schematu przedstawionego na rysunku 175. Dokonano przecięcia próbek tak, aby cięcie obejmowało strefę najsilniejszej degradacji powłoki oraz jej obrzeże.



Rys. 175. Schemat wykonania fotografii na przekrojach poprzecznych powłok:

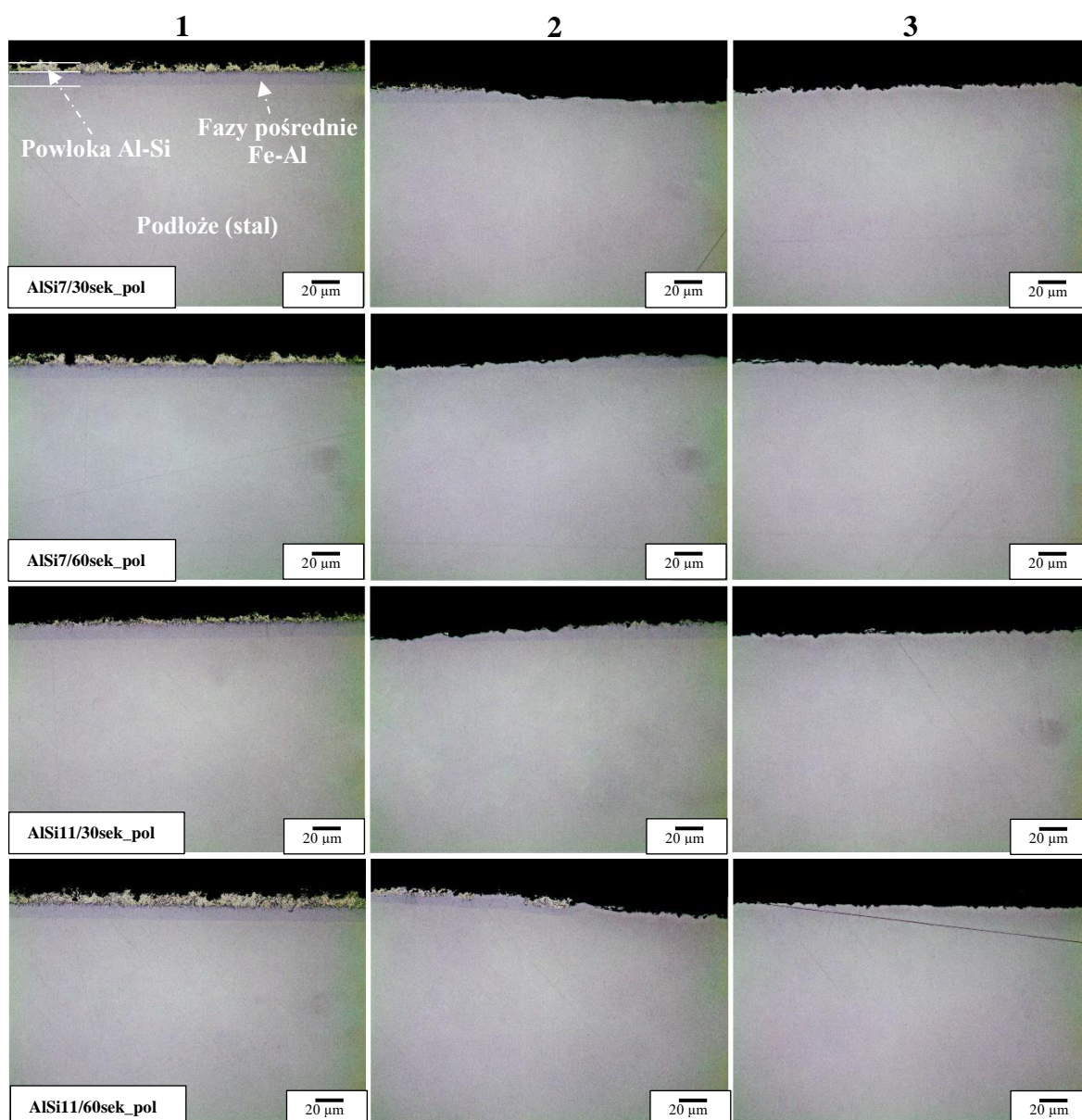
A) zanurzeniowych, B) PVD

Mikrostruktury powłok na ich przekrojach poprzecznych przedstawiały różny stopień degradacji powłok w zależności od miejsca badania. W obszarach 1, poza odpryskami na powierzchniach zanurzeniowych uszkodzeniu uległa tylko warstwa Al-Si. W najbliższej odpryskom strefie warstwa Al-Si (obszar 2) była w większości przypadków całkowicie usunięta i pozostawała tylko warstwa faz międzymetalicznych. Zarówno w pierwszym, jak i w drugim przypadku, linia profilu powierzchni była bardzo nieregularna, poszarpana. W obszarze odprysków (obszar 3) nie było już również warstwy faz międzymetalicznych. Tylko w powłoce AISi11/30sek_psk warstwa faz międzymetalicznych nadal występowała. Dokładna obserwacja powierzchni sugeruje, że w przypadku tej powłoki strumień piasku nie padał centralnie na próbkę, co mogło być powodem takiego stanu rzeczy. Jednakże, całościowa analiza badanych powłok i tak wskazuje, że powłoki AISi11 wykazały większą trwałość.

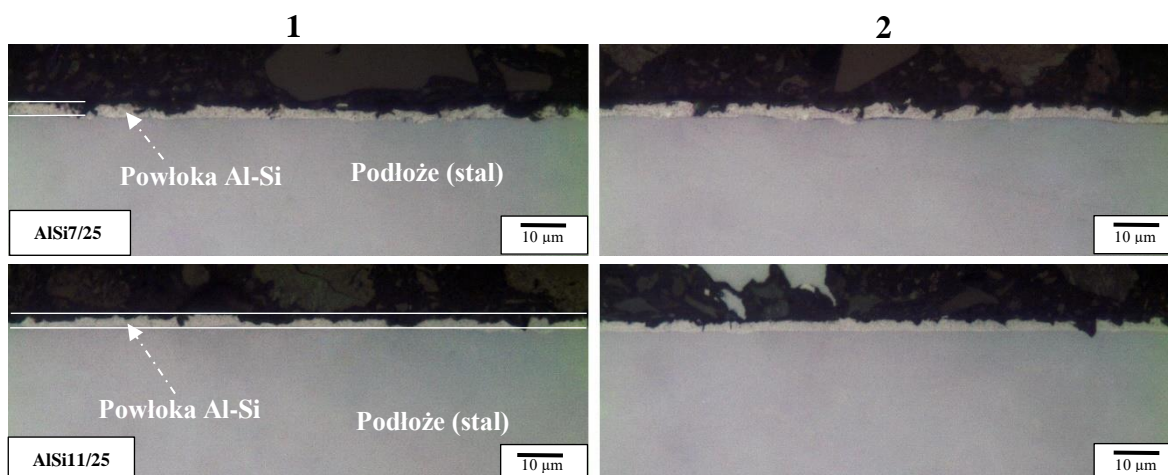
W przypadku powłok PVD różnice w degradacji powłok ze względu na obszar badania były mniejsze. Zarówno w obszarze 1 jak i w obszarze 2 stopień zniszczenia był podobny. Tylko miejscowo, punktowo obejmował całą grubość powłoki.



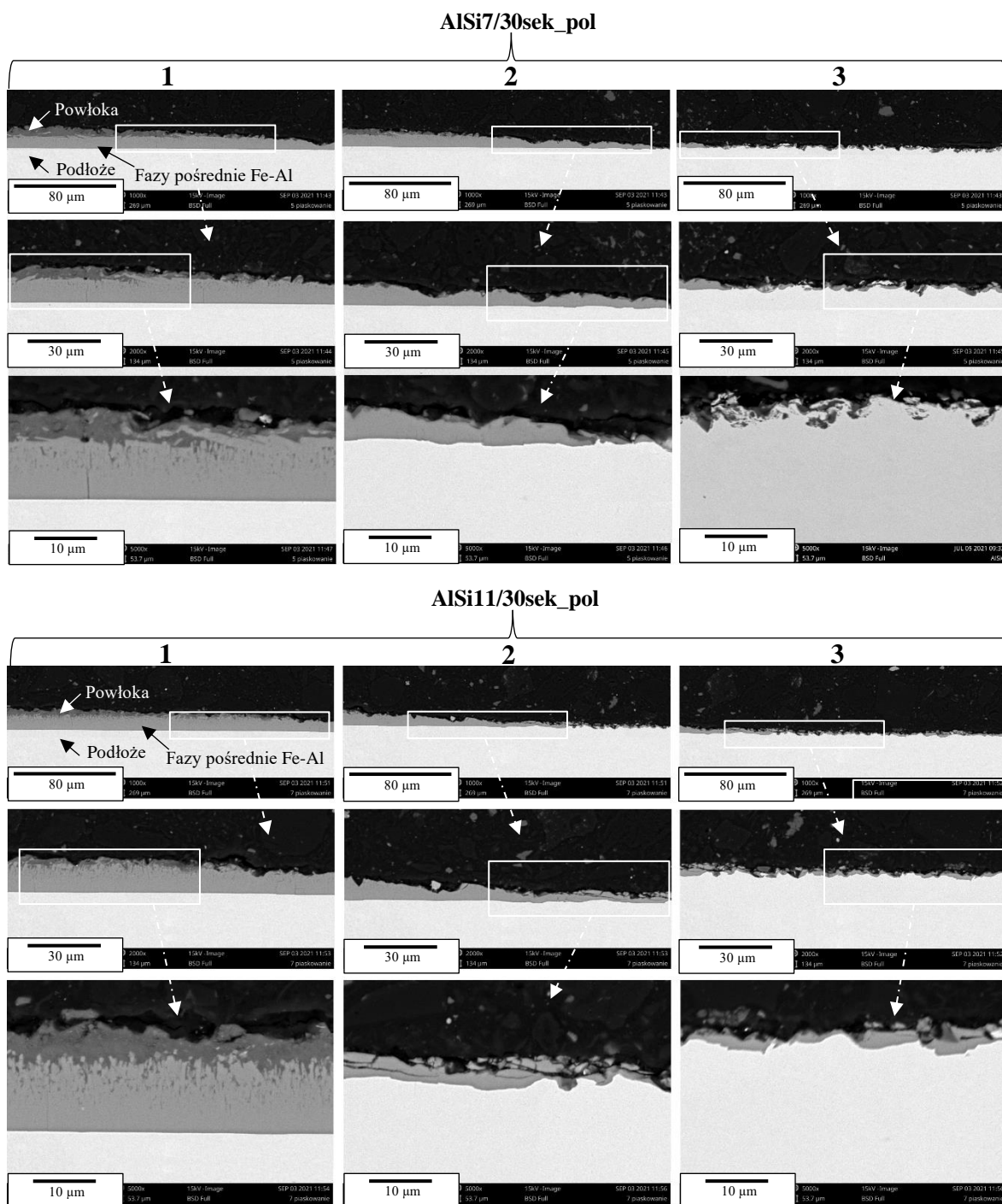
Rys. 176. Przekroje poprzeczne powłok zanurzeniowych na podłożach piaskowanych po uderzeniach mechanicznych w czasie 90s



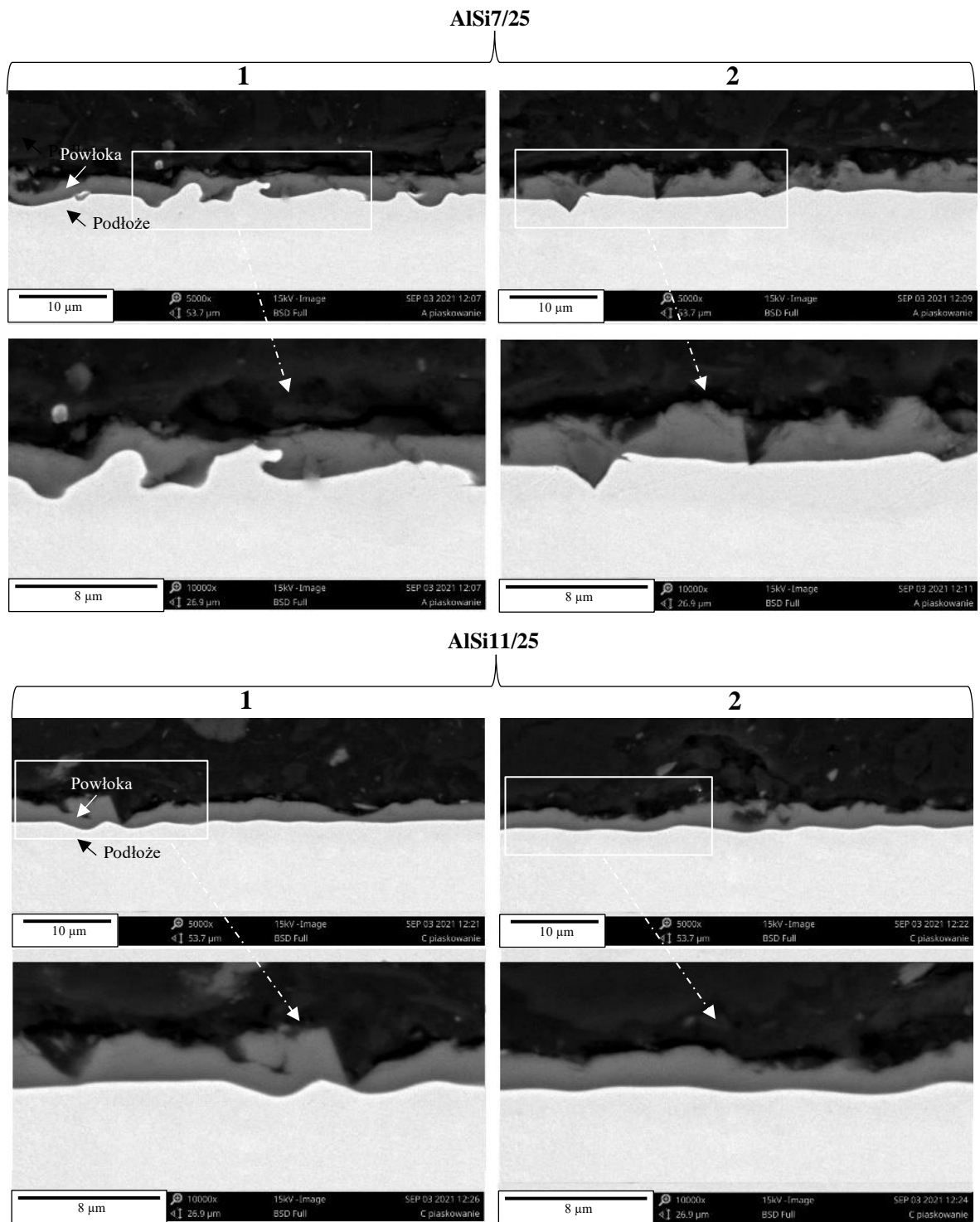
Rys. 177. Przekroje poprzeczne powłok zanurzeniowych na podłożach polerowanych po uderzeniach mechanicznych w czasie 90s



Rys. 178. Przekroje poprzeczne powłok PVD po uderzeniach mechanicznych w czasie 30s



Rys. 179. Degradacja powłok zanurzeniowych AlSi7/30sek_pol i AlSi11/30sek_pol (SEM) po uderzeniach mechanicznych w czasie 90s



Rys. 180. Przekroje poprzeczne powłok PVD AlSi7/25 i AlSi11/25 (SEM) po uderzeniach mechanicznych w czasie 30s

Celem porównania sposobu degradacji powłok zanurzeniowych i PVD w wyniku uderzeń mechanicznych (piaskowania) dokonano obserwacji SEM tych z nich, które były piaskowane w czasie 90s (Rys. 179 i 180).

Z porównania wynika, że w powłoce AlSi7 piaskowanie powodowało częściowe przemieszanie się warstw Al-Si i międzymetalicznej, oraz w najbardziej uszkodzonych

obszarach faz międzymetalicznych również z materiałem podłoża. W powłoce AlSi11 warstwa międzymetaliczna została częściowo zdefragmentowana a jej duże fragmenty zostały nieco wbite w podłoże.

Z analizy wynika, że wszystkie powłoki zanurzeniowe odpryskiwały identycznie, co świadczy o tym, że większa grubość powłok nie decydowała o odporności na udarowe uszkodzenia mechaniczne. Znaczenie natomiast miała metoda przygotowania podłoży dla powłok zanurzeniowych i na jako korzystniejszą wskazano przygotowanie przez piaskowanie.

W przypadku powłok PVD obrazy SEM przekrojów poprzecznych wskazały na zdecydowanie mniejszą degradację powłok i podłoży w porównaniu do powłok zanurzeniowych. Różnice pomiędzy degradacją powłok PVD AlSi7/25 i AlSi11/25 były niewielkie, ale ze wskazaniem na większą trwałość na udary powłoki AlSi11/25.

Ponieważ grubość powłok PVD była mniejsza o ok. 95% od powłok zanurzeniowych, to przy założeniu takiej samej trwałości jak powłoki zanurzeniowe musiałyby odpryskiwać po pierwszych 10s udarów, a zachowały się w znacznej części nawet po 30s udarów.

20 Analiza wyników badań i podsumowanie

20.1 Określenie recyklingu i rentowności stosowania powłok aluminiowych w porównaniu do powłok cynkowych

Zużycie energii jest najważniejszym parametrem ekonomicznego rachunku produkcji cynku i aluminium, wpływającym na koszty produkcji i ich docelową cenę na rynku.

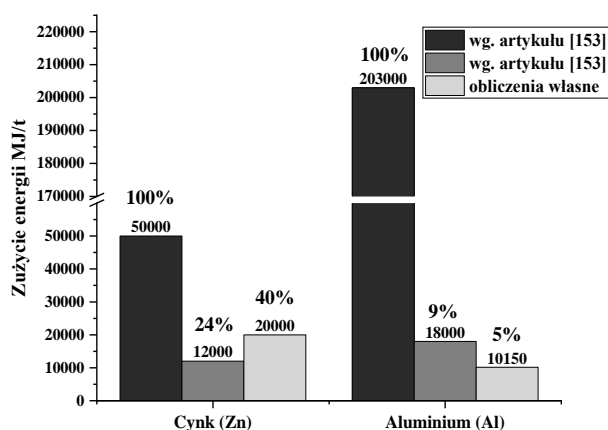
Bazując na danych Huty Bolesław (na portalu Money.pl, 2014), największego w Polsce producenta cynku metodą elektrolityczną, poziom recyklingu cynku wynosi ok. 30% [54]. Na odzyskiwanie cynku wtórnego z recyklingu potrzebne jest ok. 40% energii wymaganej do produkcji cynku pierwotnego [55-56]. Inne źródła, np. [153] przedstawiają światowe szacowania dla zużycia energii, ogólnie, dla wszystkich metod wytwarzania cynku, na poziomie 24%.

W przypadku aluminium, według danych Izby Gospodarczej Metali Nieżelaznych i Recyklingu poziom recyklingu osiąga ok. 90% [57-58]. Na odzyskiwanie aluminium wtórnego za pomocą recyklingu potrzebne jest tylko 5-9% energii wymaganej do produkcji aluminium pierwotnego [55-56, 153].

Niezależnie, podczas produkcji obu metali występują straty energii. Według [153] straty energii w produkcji cynku pierwotnego wynoszą ok. 50 MJ/kg, a wtórnego 12 MJ/kg, natomiast w przypadku aluminium pierwotnego 203 MJ/kg, a aluminium wtórnego 18 MJ/kg.

Ze względu na dodatkowe zainteresowania (ukończenie Nikopol Economic University), Autor rozprawy przeprowadził aktualną analizę rynkową oraz obliczenia własne, z których wynika, że **do wyprodukowania pierwotnego cynku (z rudy)** potrzeba 50000 MJ/t, a **do wyprodukowania pierwotnego aluminium (z boksytów)** - 203000 MJ/t. Ponadto, obliczył, że **do wyprodukowania cynku wtórnego (z recyklingu)**, potrzeba 20000 MJ/t, a **do wyprodukowania aluminium wtórnego** 10150 MJ/t (Rys. 181).

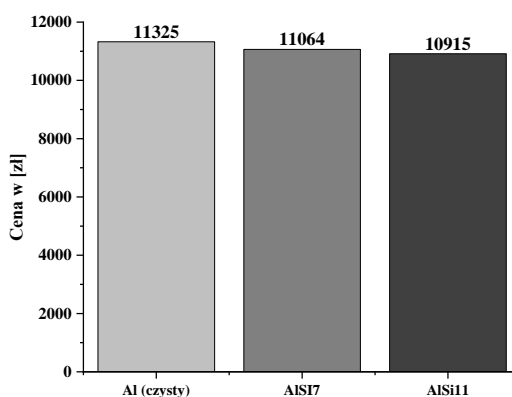
Wyliczone przez Autora aktualne wielkości energii różnią się od podanych w pracy [153], mianowicie, są wyższe dla cynku wtórnego (12000 MJ/t) i niższe dla aluminium wtórnego (18000 MJ/t). Znajduje to obecnie potwierdzenie w cenach metali. Obecnie cena za 1 tonę aluminium wynosi ok. **10433÷12218 zł** [154], a za 1 tonę cynku ok. **13458÷14707 zł** [155], czyli ceny są wzajemnie różne w porównaniu do szacowanych w roku 2012 - za 1 tonę aluminium ok. 7679 zł, a cynku 6498 zł. Wynika stąd, że w warunkach przemysłu w Polsce mniej kosztowne w produkcji staje się aluminium niż cynk.



Rys. 181. Zużycie energii konieczne do wyprodukowania 1 tony Zn i Al

Fakt ten wynika między innymi z wielkości strat materiałowych w produkcji metali z recyklingu. Aby uzyskać 1 tonę aluminium wtórnego z materiałów recyklingowych, trzeba przetopić 1,1 tony złomu aluminium, zatem straty materiału podczas odzysku wynoszą ok. 10%. (100 kg). W przypadku cynku do wyprodukowania 1 tony cynku z materiałów recyklingowych, trzeba przetopić 2,86 tony złomu cynku, zatem straty materiału podczas odzysku wynoszą ok. 65% (1860 kg).

Ponieważ w pracy do wytworzenia powłok zastosowano stopy AlSi7 i dokonano również porównawczego oszacowania ceny zakupu 1 tony Al z dodatkiem Si w porównaniu do 1 tony czystego Al. Aktualna cena na rynku za 1 tonę Si z czystością 98,5% wynosi ok. **7600 zł** [155], zatem cena za 1 tonę AlSi7 wynosi ok. **11 064 zł**, a za 1 tonę AlSi11 wynosi ok. **10 915 zł** (Rys. 182). Można zatem stwierdzić, że dodatek Si o 7% i 11% zmniejsza cenę materiału powłokowego o ok. 1,5-2,5%.



Rys. 182. Szacunkowe ceny za 1 tonę metali

Ponadto, należy dodać, że w planach rentowności czyste aluminium i jego stopy AlSi7 i AlSi11 przewiduje się jako tańsze o ok. 20-23% w porównaniu do cynku (Tabela 25).

Tabela 25. Zestawienie czynników wpływających na określenie rentowności stosowania powłok z cynku i aluminium

Material		Waga materiału [t]	Zużycie energii [MJ/t]	Zużycie energii [%]	Cena (2012r) za 1 t [zł]	Zużycie energii [MJ/t]	Zużycie energii [%]	Cena (2021r) za 1 t [zł]	Recykling materiału z 1 t [%]	Przykładowa produkcja w fabryce [%]	Przykładowa produkcja w fabryce [t]	Straty materiału [t]	Zużycie energii [MJ/t]
Cynk (Zn)	Pierwotny (ruda)	1	50000	100	6498	50000	100	14 082	-	-	-	-	-
	Wtórnny (recykling)	1	12000	24	-	20000	40	-	35	100	2,86	1,86	20000
Aluminium (Al)	Pierwotny (boksyty)	1	203000	100	7679	203000	100	11 325	-	-	-	-	-
	Wtórnny (recykling)	1	18000	9	-	10150	5	-	90-95	100	1,1	0,1	10150

■ - wg pracy [153]

■ - wg analizy własnej

■ - przykładowe obciążenia produkcji

20.2 Dobór parametrów wytwarzania powłok metodą zanurzeniową i PVD

Przygotowanie powłok na potrzeby opracowania rozprawy poprzedzono badaniami wstępnymi, które pozwoliły na określenie rodzaju materiału podłoża, sposobu ich przygotowania oraz parametrów technologii wytworzenia powłok.

Podłoże ze stali 1.4512 (Al-Si 409, X2CrTi12) wybrano zgodnie z analizą literatury oraz rynku, jako najczęściej stosowane w formie blachy pod powłoki aluminiowe, ze względu na dobrą podatność do tłoczenia.

Preparatyka powierzchni stali uznana za najbardziej korzystną pod powłoki zanurzeniowe polegała na dwuetapowej obróbce mechanicznej, szlifowania na papierach ściernych a następnie piaskowaniu). Obróbkę mechaniczną wybrano w badaniach wstępnych spośród innych polegających m.in. na szlifowaniu z polerowaniem na suknie, chemicznym trawieniu oraz złożeniu obu tych obróbek. Powłoki zanurzeniowe wytworzone na wytypowanych powierzchniach (szlifowanych i piaskowanych) wykazały dobry kontakt z podłożem oraz równomierne grubości.

W przypadku preparatyki podłoża pod powłoki PVD przyjęto kryterium opisane w literaturze, mianowicie, że chropowatość powierzchni musi być $\leq 0,03 \mu\text{m}$. Taka chropowatość zapewnia szczelność powłoki, która pozbawiona jest pustek wynikających z kąowego narastania kolumnowych krystalitów na nierównościach podłoża. Taką wymaganą chropowatość podłoża uzyskano w wyniku obróbki mechanicznej polegającej na polerowaniu na suknie z użyciem pasty diamentowej o ziarnistości $3 \mu\text{m}$ a następnie $1 \mu\text{m}$, poprzedzonym szlifowaniem na papierach ściernych o końcowej gradacji 2000.

W zakresie realizacji wytworzenia powłok zanurzeniowych przyjęto temperaturę metalicznej cieczy równą 690°C . Taka temperatura, dokumentowana w pracach innych autorów, jest wyższa od temperatury likwidus użytych stopów o $70\text{-}90^\circ\text{C}$. Zapewnia to, że w kontakcie z podłożami o temperaturze pokojowej ulegną one szybkiemu ogrzaniu, a powłoka będzie wytwarzać się jednorodnie na całej ich powierzchni. W odniesieniu do czasu zanurzenia wykazano, że musi on wynosić co najmniej 30s. W przypadku krótszych czasów zanurzenia powłoka nie uformowała się w sposób ciągły. Wydłużanie czasu zanurzenia powodowało formowanie się coraz grubszych powłok.

W przypadku wytworzenia powłok PVD parametry procesu ustalono według podanych w pracy [94] i z zastosowaniem tego samego urządzenia. Parametry procesów PVD był takie same dla obu rozpylanych stopów AlSi7 i AlSi11 i obejmowały: ciśnienie w komorze $0,27\text{-}0,36 \text{ Pa}$, moc i napięcie na magnetronach odpowiednio $1,5 \text{ kW}$ i $1,5 \text{ A}$,

napięcie polaryzacji 40 V oraz czas osadzania równy 120s. O ile wytworzenie powłok zanurzeniowych różnicowano czasem zanurzenia i przygotowaniem podłoża, o tyle wytwarzanie powłok PVD zróżnicowano podażą gazu obojętnego Ar wynoszącą 20, 25 i 30 cm³/min (tabela 7).

20.3 Wpływ procesu wytwarzania powłok na morfologię powierzchni powłok zanurzeniowych i PVD

W badaniach profilometrem stykowym, AFM oraz SEM wykazano, że wybrane technologie wytwarzania powłok (zanurzeniowa i PVD) generują odmienny stan powierzchni powłok pod względem rozwinięcia ich topograficznych profili. Powierzchnię powłok zanurzeniowych cechował parametr odchylenia profilu od wartości średniej w zakresie $R_a=1,13\div 1,67\ \mu\text{m}$ ($R_{a\ \text{śr}}=1,41\ \mu\text{m}$). Parametr ten był większy w stosunku do powierzchni przygotowanych podłoża: o 5% w przypadku zastosowania piaskowania i o ok. 98% w przypadku zastosowania polerowania. Dodatkowo wykazano, że dłuższy czas zanurzenia podczas aluminiowania powodował zwiększenie chropowatości powłok. W przypadku powłok PVD parametr R_a wynosił $0,009\div 0,012\ \mu\text{m}$ ($R_{a\ \text{śr}}=0,010\ \mu\text{m}$) i w stosunku do chropowatości polerowanych podłoży był 8-krotnie większy (Rys. 31).

W badaniach SEM wykazano, że na chropowatość powierzchni powłok poza stanem podłoża, wpływa morfologia ich budowy. W powłokach zanurzeniowych AlSi7 i AlSi11 występowała typowa mikrostruktura krzepnięcia na którą składały się duże dendryty roztworu stałego Al(Si) oraz podłużne, iglaste kryształy eutektycznego Si. Gruboziarnista mikrostruktura powłok oraz dodatkowo sekwencyjne krzepnięcie powierzchni podczas wyciągania podłoża z kąpeli spowodowały, że chropowatość powłok zanurzeniowych była znacznie większa niż powłok PVD. Powierzchnie powłok PVD w badaniach SEM posiadały globularną morfologię, odzwierciedlającą zwińczenia drobnokrystalicznych, kolumnowych krystalitów wzrastających podczas osadzania z fazy gazowej. Mimo występowania na powierzchni powłok PVD nielicznych wad w postaci dużych cząstek krzemu, pochodzących z nierównomiernego rozpylania targetów, chropowatość powłok PVD była 100-krotnie mniejsza niż powłok zanurzeniowych. Podobnie jak w przypadku powłok zanurzeniowych, również dla powłok PVD nie stwierdzono istotnego wpływu stężenia Si w powłokach na ich powierzchniową chropowatość. Niemniej, szczegółowa analiza obrazów AFM sugerowała, że krystality w powłokach ze stopu AlSi11 posiadały mniejsze rozmiary kolumnowych krystalitów. Nie wykazano jednoznacznego związku

między podażą Ar a chropowatością powłok i tym samym można wnioskować o jego braku.

20.4 Wpływ procesu wytwarzania powłok na grubość i budowę powłok zanurzeniowych i PVD

Mikrostrukturę powłok AlSi7 i AlSi11, jak już wcześniej wspomniano, tworzyły dendryty roztworu stałego α -Al oraz iglaste kryształy eutektycznego krzemu. W powłokach AlSi11, stosownie do diagramu równowagi fazowej, udział eutektyki był większy niż w powłokach AlSi7. Ponadto, w strefie przejściowej, pomiędzy podłożem a powłokami Al-Si występowała warstwa faz międzymetalicznych Fe-Al o równomiernej grubości. Nie stwierdzono znaczącego wpływu przygotowania powierzchni (piaskowanych i polerowanych) na całkowitą grubość powłok i warstw międzymetalicznych. Mimo wszystko wyniki badań AFM na przekrojach poprzecznych powłok sugerowały, że w przypadku powłok na polerowanych podłożach wykazywały one lepsze połączenie (przyleganie) z warstwą faz międzymetalicznych.

W przypadku powłok PVD nie występowały warstwy pośrednie, a powłoka połączona była z podłożem mechanizmem adhezyjnym.

W pomiarach mikroskopowych grubości wszystkich badanych powłok zanurzeniowych wykazano, że ich średnia grubość zależy o czasu wytworzenia (zanurzenia). Wynosiła ona ok. 75,67 μm po 60s, i ok. 39,65 μm po 30s, co oznacza, że wzrastała niemal proporcjonalnie z czasem, czyli z szybkością ok. 1,0 $\mu\text{m/s}$ (61,3 $\mu\text{m/min}$). Nieznacznie mniejsze grubości (o 2 μm) miały powłoki na podłożach piaskowanych oraz ze stopu AlSi7 (o 4 μm) (Rys. 64). Czas zanurzenia nie miał wpływu na grubość warstw pośrednich Fe-Al, która wynosiła 10,0÷11,5 μm . Podobnie jak dla całej grubości powłok była on nieznacznie mniejsza w przypadku podłoży piaskowanych oraz stopu powłokowego AlSi7.

Powłoki PVD po 120s osadzania posiadały średnio grubość ok. 3,6 μm . Grubość powłok AlSi7 była większa o 0,21 μm (ok. 6%) w porównaniu do powłok AlSi11, co potwierdza, że osadzanie powłok ze stopu AlSi11, jako posiadającego więcej trudno rozpylającego się Si, odbywało się nieco wolniej (0,029 $\mu\text{m/min}$) niż podczas rozpylania stopu AlSi7 (0,031 $\mu\text{m/min}$) (Rys. 67). Wnioski te korelują z wynikami autorów *Kucharska, Wróbel-Knysak* [94], gdzie przedstawiono profil powierzchni targetu, z którego wynika, że dendryty Al mogą ulegać intensywniejszemu rozpylaniu.

20.5 Wpływ procesu wytwarzania powłok na skład chemiczny oraz mikrostruktury powłok zanurzeniowych i PVD

Skład chemiczny i fazowy powłok

W badaniach EDX wykazano, że skład chemiczny **powłok zanurzeniowych** odwzorował skład użytej metalicznej kąpieli. Średnie stężenie Si na przekroju poprzecznym warstw Al-Si wynosiło w powłokach AlSi7 8,0% wag., a w powłokach AlSi11 ok. 12,7% wag. Z kolei stężenie Si w warstwach faz międzymetalicznych wszystkich powłok zanurzeniowych było na zbliżonym poziomie 10,2÷10,5% wag. Średni skład chemiczny warstw międzymetalicznych wynosił 10,4% wag. Si, 63,4% wag. Al i 26,2% wag. Fe (Rys. 70). Ponadto, wykazano, że występuje w nich także Cr w ilościach 3,7÷6,3% wag.

Wyniki analiz chemicznych powłok zanurzeniowych skonfrontowano z ich analizą fazową metodami XRD i GIXRD. Wykazano występowanie w powłokach faz wynikających z układów fazowych Al-Si i Fe-Al-Si, mianowicie: roztworu stałego α -Al(Si) i kryształów Si. Na dyfraktogramach stwierdzono ponadto refleksy, które zidentyfikowano jako pochodzące od faz międzymetalicznych Al₇₋₉Fe₂Si, Fe₂Al₅, Fe₃Al, a także tlenków SiO₂ i Al₂O₃ (Rys. 101). Fakt występowania tlenku SiO₂ skojarzono z większym stężeniem Si wykazanym w analizach EDX z powierzchni powłok (odpowiednio 12,5% wag. i 17,3% wag.), w stosunku do analiz z przekrojów poprzecznych powłok, co sugeruje, że tlenek ten formował się na powierzchni powłok.

W przypadku **powłok PVD** w ich składzie chemicznym występowały tylko Al i Si. Średnie stężenie Si w powłokach (w analizach EDX na ich przekrojach poprzecznych) wynosiło 5,2% wag. w powłokach AlSi7 i 9,1% wag. w powłokach AlSi11 (Rys. 81, 83). Było zatem niższe zarówno w stosunku do stężenia w powłokach zanurzeniowych jak i w rozpylanych stopach (targetach). Powodem było mniej intensywne w stosunku do Al rozpylanie się Si (o 20-40% w stosunku do Al).

Analiza fazowa wskazała na jednofazową α -Al(Si) budowę powłok. Bardzo słabe refleksy na dyfraktogramach, skojarzone z Si, prawdopodobnie pochodziły z drobin Si, z nierównomiernego rozpylania targetów i które sporadycznie stwierdzono na powierzchni powłok w badaniach SEM. Zarówno analizy liniowe EDX, jak i mapy rozkładów pierwiastków na przekrojach poprzecznych, potwierdziły, że w strefie powłoka PVD/podłoże nie występują fazy międzymetaliczne, a przebieg profili stężeń Al, Fe i Si w obszarze granicy powłoka/podłoże jest łagodny (Rys. 104). Na podstawie profili stężeń szerokość tego obszaru oceniono na 1,25÷1,30 μ m (Rys. 87). Mając na względzie specyfikę metody PVD, w której osadzanie powłoki może być powiązane z rozpylaniem wtórnym, nie

można wykluczyć, że właśnie ten obszar jest efektem rozpylania wtórnego podłoża w początkowych etapach osadzania powłok.

Parametry sieciowe głównej fazy α -Al(Si) w obu rodzajach powłok były porównywalne. Średnie wartości parametrów wyznaczonych na refleksach 111, 200, 220 i 311 wynosiły: 4,053 Å w powłokach zanurzeniowych i 4,058 Å w powłokach PVD. Nieznacznie większa wartość parametru w powłokach PVD może być zinterpretowana jako świadcząca o większym upakowaniu fazy α -Al(Si) atomami Si niż w powłokach zanurzeniowych.

Rozmiary krystalitów

Ze względu na mikrostrukturę **powłok zanurzeniowych**, z dużym udziałem eutektyki, szacownie rozmiarów krystalitów ograniczono tylko do kryształów Si. Metodą analizy obrazu określano obwód kryształów, który standaryzowano na obwód koła z podaniem jego średnicy D jako średniego rozmiaru. Średnia wielkość kryształów Si (D) w powłokach AlSi7 wynosiła 4,9 μm , a w powłokach AlSi11 5,2 μm , czyli różniła się nieznacznie. Największy wpływ na rozmiar krystalitów miał czas wytwarzania. Powłoki, które zostały wytworzone w dłuższym czasie 60s, posiadały krystality Si o ok. 66% większe w porównaniu do wytworzonych w czasie krótszym 30s – odpowiednio 6,3 μm i 3,8 μm (Rys. 111). Wpływ podłoża był niewielki - o ok. 0,7 μm większe były kryształy Si w powłokach na podłożach polerowanych.

W przypadku **powłok PVD**, gdzie nie występowały możliwe do wyróżnienia mikroskopowo kryształy Si i powłoki były jednofazowe rozmiary krystalitów została oszacowana dwoma metodami: na podstawie obrazów AFM morfologii powierzchni oraz metodą dyfrakcji rentgenowskiej (metodą Scherrera).

W analizie wielkości krystalitów (D) na podstawie obrazów AFM powłok PVD (Rys. 128) wykazano, że średnia wielkość kryształów w powłokach AlSi7 wynosiła 168,0 nm, a w powłokach AlSi11 86,2 nm. Krystality w powłokach AlSi11 były więc średnio 2-krotnie mniejsze w porównaniu tych w powłokach AlSi7 (Rys. 113A). Dodatkowo stwierdzono, że w przypadku powłok AlSi7, wraz ze wzrostem podaży Ar kolumny krystalitów zwiększyły swoje średnie przekroje o ok. 60 nm, a w powłokach AlSi11 odwrotnie – rozmiary się zmniejszyły o ok. 40 nm (Rys. 113B). W tym stanie rzeczy można zatem przypuszczać, że wpływ podaży Ar w zadanych wartościach nie miał jednoznacznego wpływu na rozmiary, a wynikał jedynie z niepewności pomiarów.

W obliczeniu wielkości krystalitów na podstawie dyfraktogramów rentgenowskich za pomocą metody Scherrera wykazano z kolei, że średnio w powłokach wynosiły one około

20 nm. Bardzo podobnymi wielkościami 18,8÷19,3 nm cechowały się krystality we wszystkich powłokach AlSi11. W powłokach AlSi7 rozmiary były nieznacznie zależne od podaży argonu podczas wytwarzania, jednak zróżnicowanie rozmiarów wynosiło zaledwie 5 nm. W analizie wartości uśrednionych mniejsze krystality występowały w powłokach AlSi11 oraz wytworzone przy większej podaży Ar (Rys. 115AB).

Mając na względzie dane literaturowe o złożonej budowie kolumnowych krystalitów w powłokach PVD, można na podstawie uzyskanych rozmiarów szacować, że w powłokach AlSi11 kolumnowe krystality (86,2 nm) zbudowane były z ok. 4 mniejszych sub-krystalitów, a w powłokach AlSi7 (168 nm) z ok. 8 sub-krystalitów o przekroju ok. 20 nm.

Tekstura powłok

W oparciu o obrazy dyfrakcyjne wykazano, że w obu rodzajach powłok (zanurzeniowych i PVD) występuje tekstura. Celem określenia tekstury powłok dokonano analizy porównawczej natężeń linii dyfrakcyjnych na dyfraktogramach a także wykonano figury biegunowe dla płaszczyzn z rodzin $\{011\}$, $\{020\}$ i $\{121\}$.

W analizie dyfraktogramów wykazano, że wśród **powłok zanurzeniowych** silną teksturą fazy α -Al(Si) cechowały się powłoki wytworzone na podłożach polerowanych. Wyrazem tekstury był relatywnie bardzo słaby refleks 111 i anomalnie silny refleks 200, wskazujący, że właśnie płaszczyzny z rodziny $\{100\}$ usytuowane były preferencyjnie równoległe do podłoża, w odróżnieniu do płaszczyzn z rodziny $\{111\}$. Taka sytuacja była związana tylko ze sposobem przygotowania stalowego podłoża. Nie stwierdzono bowiem wpływu stężenia Si w powłokach, ani też czasu ich wytworzenia (zanurzenia). W przypadku powłok zanurzeniowych na podłożach piaskowanych tekstura fazy α -Al(Si) była słaba, ale dotyczyła tych samych płaszczyzn co w powłokach na podłożach polerowanych, a mianowicie $\{100\}$ (Rys. 109).

Powyższe wnioski wynikały również z wykonanych figur biegunowych. Na figurach biegunowych $\{011\}$, $\{020\}$, $\{121\}$ powłok na podłożach piaskowanych bieguny były rozproszone na całym jej obszarze i bez oznak symetrii ich rozłożenia. W przypadku powłok na podłożach polerowanych biegunów rejestrowano mniej, ale były one skupione w pewnych orientacjach.

Należy wspomnieć, że różny sposób przygotowania powierzchni stalowych podłoży powodował różny ich stan pod względem tekstury. Podłoża polerowane wykazywały teksturę, natomiast podłoża piaskowane takiej nie wykazywały. Dość zaskakująco, mając na względzie grubość powłok, okazało się, że prawdopodobnie w przypadku powłok Al-Si, nawet przy ich tak dużej grubości, tekstura podłoża sprzyjała teksturze również

w powłokach. Wynikałoby zatem, że formowaniu się tekstury krystalizacji powłok sprzyjało zarodkowanie i wzrost krystalitów na wypolerowanym podłożu, podczas gdy na podłożach piaskowanych wzrost krystalitów prostopadle do podłoża był w początkowym okresie krystalizacji zaburzony.

W przypadku **powłok PVD** tekstura określona na podstawie relacji natężeń wskazała na teksturę płaszczyzn z rodziny $\{100\}$, podobnie jak to było w powłokach zanurzeniowych. Dodatkowo, stwierdzono zwiększone natężenie refleksów 111. Zdecydowanie większe natężenia miały refleksy od powłoki z większym stężeniem Si (AlSi11). Mimo słabszego natężenia refleksów figury biegunowe od powłok AlSi7 lepiej obrazowały ich teksturę w porównaniu do figur biegunowych powłok AlSi11 (Rys. 108). Z przeprowadzonych nie stwierdzono również wpływu sposobu przygotowania stalowego podłoża na teksturę powłok PVD.

20.6 Wpływ procesu wytwarzania powłok na właściwości powłok zanurzeniowych i PVD

Poziom naprężeń własnych w powłokach

Wytworzenie powłok nie powinno pogarszać właściwości zastosowanych podłoży, które stanowią tzw. składnik nośny konstrukcji filtrowentylacyjnej. Do oceny stanu podłoży wybrano metodę dyfrakcji rentgenowskiej, pozwalającą na wyznaczenie w nich naprężeń własnych bez usuwania powłok.

Poziom naprężeń w podłożach pod powłokami określono na podstawie pomiarów dyfrakcyjnych refleksu 222 i skojarzono z wartością naprężeń w stalowych podłożach przed nałożeniem powłok. Naprężenia były ściskające (ok. - 270 MPa) w podłożach polerowanych i rozciągające (ok. 71 MPa) w podłożach piaskowanych. Stwierdzono, że po nałożeniu **powłok zanurzeniowych** znak naprężeń w podłożach nie uległ zmianie, ale w przypadku podłoży polerowanych nastąpiła co najmniej 2,5-krotna ich redukcja (do średniego poziomu ok. -56 MPa). Wytworzenie powłok odbywało się w krótkim czasie, maksymalnie 60s, ale w dość wysokiej temperaturze 600°C, zatem podłoża uległy odprężeniu.

W podłożach **powłok PVD** naprężenia miały wartości ściskające w zakresie -20÷-86 MPa, co dało średni poziom naprężeń ok. -51 MPa (Rys. 121). Podczas 2 godzinowego procesu PVD również nastąpiła relaksacja naprężeń w polerowanym podłożu, mimo że temperatura w komorze nie przekracza ok. 200°C.

Twardość powłok

Pomiary twardości są najprostszym i najczęściej używanym sposobem określania właściwości mechanicznych materiałów, w tym powłok. W przypadku powłok istotnym w pomiarach twardości jest dobór małego obciążenia, najczęściej z zakresu mikrotwardości.

Twardości **powłok zanurzeniowych** wyznaczono metodą Vickersa HV0,025. Średnia twardość powłok zanurzeniowych wynosiła ok. 78 HV. Twardość powłok AlSi11 była o ok. 5% większa w porównaniu do powłok AlSi7, dla których uzyskano ok. 76 HV (Rys. 124). Mimo że to niewielka różnica twardości, to można uznać, że większy udział Si w powłoce zwiększył twardość powłok zanurzeniowych. Nie stwierdzono wpływu sposobu przygotowania podłoża oraz czasu wytworzenia na twardość powłok.

W przypadku **powłok PVD** pomiary twardości wykonano metodą Olivera & Pharra. Średnia twardość powłok AlSi11 wynosiła 505 HV i była większa o ok. 27% w porównaniu do powłok AlSi7, dla których uzyskano ok. 371 HV (Rys. 128). Wynika zatem, że w przypadku tego rodzaju powłok ilość Si silnie wpływała na twardość. Większą twardość powłok AlSi11 można również skojarzyć z mniejszym rozmiarem krystalitów w tych powłokach. Nie zaobserwowano wpływu podaży Ar na twardość powłok. Z pomiarów wynika, że twardość powłok PVD była zdecydowanie większa (o ok. 80-90%) w porównaniu do powłok zanurzeniowych. Pomimo że nie ma praktycznej możliwości bezpośredniego porównania twardości powłok wyznaczonych obiema metodami, to wiadomo, że twardość w sposób bezpośredni jest powiązana z właściwościami przeciwciernymi i dla powłokach PVD można ich oczekiwać.

Właściwości przeciwcierne powłok

Celem określenia odporności na ścieranie powłok wykonano dwa rodzaje testów: kulotesterem oraz tribotesterem. W 1÷4-minutowym teście odporności na ścieranie z użyciem **kulotestera** najlepsze właściwości wykazały **powłoki zanurzeniowe AlSi11** na obu rodzajach przygotowanych powierzchni. Wytarcia w tych powłokach były średnio o ok. 30% mniejsze w porównaniu do powłok AlSi7 (Rys. 135C). Wyznaczona szybkość ścierania powłok zanurzeniowych AlSi7 kulotesterem wynosiła $0,81 \div 1,02 \mu\text{m}/\text{min}$ (średnio ok. $0,93 \mu\text{m}/\text{min}$), podczas gdy powłoki AlSi11 ścierały się w postępie $0,55 \div 0,77 \mu\text{m}/\text{min}$ (średnio ok. $0,71 \mu\text{m}/\text{min}$).

Powłoki PVD ścierały się ogólnie z szybkością $0,79 \mu\text{m}/\text{min}$ w przypadku powłok AlSi7 i $0,61 \mu\text{m}/\text{min}$ w przypadku powłok AlSi11, czyli wolniej o ok. 14% w porównaniu do powłok zanurzeniowych (Tabela 22). W obserwacjach powierzchni wytarc stwierdzono, że w tych powłokach miały one bardziej regularne krawędzie oraz kształty w porównaniu

do tychże w powłokach zanurzeniowych. Krawędzie wytarc w powłokach zanurzeniowych miały nieregularne kształty i krawędzie, czemu mogło sprzyjać wykruszanie się kryształów Si i dodatkowe nimi żłobienie powłoki. Podsumowując, badanie kulotesterem wykazało ewidentny wpływ stężenia Si w powłokach na ich odporność na ścieranie. Na odporność na ścieranie powłok zanurzeniowych nie wpłynęły ani sposób przygotowania podłoża, ani czas zanurzenia. Jednocześnie należy podkreślić, że ścieranie powłok zanurzeniowych nie obejmowało warstwy faz międzymetalicznych, a więc określone szybkości ścierania odnosiły się tylko do udziału eutektycznych kryształów Si w powłoce. Takie kryształy nie występowały w powłokach PVD zatem w ich przypadku znaczenie należy przypisać nanokrystalicznej, kolumnowej budowie, której wpływ można określić jako silniejszy niż udział Si.

W teście z użyciem **tribotestera** powłoki zostały poddane intensywniejszemu ścieraniu niż w przypadku użycia kulotestera. Zastosowano 1500 obrotów tarczy i trzpienia z próbkami. Okazało się, że w takich warunkach większość powłok uległa całkowitemu zużyciu. Głębokości wytarc wynoszące 48-94 μm były większe niż grubość powłok i obejmowały również stalowe podłoże (Rys. 137). Tylko dwie **powłoki AlSi11/60s_pol** i **AlSi11/60s_psk** zużyły się częściowo. Obie te powłoki miały nie tylko większe stężenie Si, ale również największą grubość. Szybkość ścierania wyznaczona dla tych powłok wynosiła 3,2-3,4 $\mu\text{m}/\text{min}$. Powłoki zanurzeniowe o mniejszej grubości, wykonane w czasie 30s, zużyły się całkowicie nawet jeśli wykonane zostały ze stopu AlSi11. Oznacza to, że grubość powłok, tak jak i udział kryształów Si wpływa na odporność na ścieranie. Analiza uśredniona całości testu dla powłok zanurzeniowych (Rys. 140) nie potwierdziła powyższego stwierdzenia, ze względu na duże zróżnicowanie głębokości wytarc. Należy wspomnieć, że test wykonano poprzez adaptację tradycyjnej metody trzpień-tarcza, wymagającej mocowania próbki na trzpieniu, co powodowało pewną trudność w zapewnieniu ściśle prostopadłego jej ustawienia, a z powodu ograniczonej ilości materiału badawczego nie było możliwości powtórzenia testu przy mniejszej ilości obrotów.

Próbki z **powłokami PVD**, chociaż znacznie cieńszymi od powłok zanurzeniowych uległy wytarcu na mniejsze głębokości. Wytarcia w próbkach z powłokami PVD były mniejsze o 4 i 35 μm w porównaniu do wytarc w próbkach z powłokami PVD (Rys. 140). Ponieważ podłożem powłok PVD była taka sama stal jak pod powłokami zanurzeniowymi, to mniejsza głębokość wytarc świadczy, że powłoki PVD względnie dłużej się ścierały. Zatem ich trwałość w warunkach suchego tribotestu należy uznać za lepszą. Z obliczeń

wynikało, że próbka z powłoką PVD AlSi7/Ar25 ścierała się szybciej (23 $\mu\text{m}/\text{min}$) niż powłoka AlSi11/Ar25 (9,4-9,9 $\mu\text{m}/\text{min}$).

Wartości liczbowe **współczynników tarcia** wyznaczone w taborcie wynosiły odpowiednio: dla powłok zanurzeniowych 0,61-0,72, a dla powłok PVD 0,75-0,84. Wśród powłok zanurzeniowych większe współczynniki miały powłoki AlSi7 (0,69-0,72) w porównaniu do powłok AlSi11 (0,61-0,65) (Rys. 142). Dla powłoki zanurzeniowej AlSi11/60s (zużycie obejmowało tylko powłokę, bez naruszenia podłoża) oraz dla powłoki AlSi7/60s (zużycie podłoża pod powłoką było niewielkie $\leq 14 \mu\text{m}$) współczynnik tarcia wynosił średnio ok. 0,63. Tę wartość uznano jako właściwą powłokom i jest ona zgodna z podanymi w literaturze dla tarcia suchych powierzchni aluminium-stal. W przypadku próbek z powłokami, w których zużycie obejmowało również stalowe podłoża współczynniki tarcia były wyższe ok. 0,66. Z tego powodu dla próbek z powłokami PVD, w których ze względu na małą grubość udział powłoki w całkowitej zużywanej objętości materiału próbki był najmniejszy współczynnik tarcia był największy, ok. 0,8 i odpowiadający tarcu suchemu w układzie stal-stal.

Adhezja powłok z podłożem

Badanie adhezji powłok metodą rysy (scratch test) wykonano w warunkach różnych obciążeń: 50N dla powłok zanurzeniowych najgrubszych (60s), 25N dla powłok zanurzeniowych (30s) i 5N dla najcieńszych powłok PVD (Rys. 144). We wszystkich **powłokach zanurzeniowych** głębokości wykonanych rys były większe niż grubość powłok (powłoka + warstwa międzymetaliczna) i objęły również stalowe podłoża. Wykazano, że głębokość rys na próbkach z powłokami zanurzeniowymi AlSi11 była mniejsza o ok. 27%, w porównaniu do głębokości rys w próbkach z powłokami zanurzeniowymi AlSi7, co oznaczało, że zwiększony udział kryształów Si wpływa korzystnie na zarysowanie powłok. Adhezja powłok była bardzo dobra, a powierzchnia rys była gładka. Powłoki nie odpryskiwały i nie uwidoczniły się granice pomiędzy powłoką, warstwą międzymetaliczną a podłożem. Ponadto wykazano, że kryształy Si z powłoki częściowo ulegają wykruszaniu się pod wpływem żłobienia wgłębniakiem.

W **powłokach PVD** głębokości rys nie przekroczyły grubości powłok. W odróżnieniu od powierzchni rys w powłokach zanurzeniowych, w przypadku powłok PVD na całej długości rys stwierdzono występowanie pęknięć usytuowanych poprzecznie do ich długości. Zauważono, że w powłoce AlSi7/25 pęknięć było mniej, były krótsze i mniej rozwarte, natomiast w powłoce AlSi11/25 poprzeczne pęknięcia obejmowały całą szerokość rys i były regularnie rozmieszczone w odległościach wzajemnych ok. 10 μm . Niektóre z pęknięć

wychodziły poza obręb rysy. Wyraźna różnica w ilości i rozmiarze pęknięć w obu badanych powłokach PVD wskazała na silną zależność odporności na zarysowanie od udziału w nich Si. Stężenie Si wynoszące ok 11% mas. spowodowało podatność powłoki na kruche pękanie podczas rysowania. Niemniej, należy podkreślić, że podczas badania również żadna z powłok PVD nie utraciła adhezji z podłożem.

W próbie standaryzacji wyników scratch testu z wykorzystaniem regresji liniowej określono, że zwiększenie obciążenia o 10N powoduje zwiększenie głębokości rys o ok. 26 mm, tym samym dla określono, że przy założeniu obciążenia 5N podczas badania powłok zanurzeniowych głębokości rys wyniosłyby 8-11 μm , czyli więcej niż w powłokach PVD.

Odporność na szoki termiczne

Ze względu na to, że w układzie filtrowentylacyjnym mogą występować duże gradienty temperatur, dokonano badania odporności powłok na szoki termiczne. Grzane oporowo powłoki do 480°C i 600°C schładzano gwałtownie w wodzie. Kinetyki nagrzewania powłok był w korelacji z grubością powłok i stężeniem Si.

Powłoki zanurzeniowe pod wpływem szoków z temperatury 480°C uległy niewielkim zmianom. Makroskopowo w przypadku powłok PVD stwierdzono tylko ich zmatowienie. W przypadku powłok zanurzeniowych dodatkowo ujawniły się cechy ich mikrostruktury - na powłokach AlSi7 były to dendryty, a na powłokach AlSi11 długie igły kryształów Si. Ujawnienie mikrostruktury było konsekwencją występowania powierzchniowych ubytków powłok, oraz niewielkich zmian morfologicznych kryształów Si przy zachowaniu grubości warstw międzymetalicznych Fe-Al. Po testach w 600°C zmiany degradacyjne były bardzo silne (nadtopenia oraz osady) niezależnie od stężenia Si w powłokach. Ubytki grubości powłok wynosiły od 12% do ok. 36%, obejmowały one tylko aluminiową osnowę w zewnętrznej strefie powłok (Rys. 165-167). Warstwy międzymetaliczne zwiększyły swoją grubość o średnio 23%, z zachowaniem ich składu fazowego.

W **powłokach PVD** również po testach w temperaturze 600°C żadne zmiany strukturalne nie wystąpiły, mimo że temperatura ta przekraczała temperaturę ich topnienia (ok. 620°C według diagramu równowagi fazowej). Nie wystąpiły również zmiany w granicy powłoka/podłoże, wskazujące na zjawiska dyfuzyjne. W tym zakresie odporności na szoki cieplne powłoki PVD były zdecydowanie bardziej odporne od powłok zanurzeniowych, pomimo znacznie mniejszej grubości. Wynika stąd, że mikrostruktura powłok PVD, a z nią związane intensywniejsze formowanie się warstwy tlenku aluminium na powierzchni były bardziej korzystne.

Odporność powłok na udary mechaniczne

Tę właściwość powłok określono w wyniku uderowego działania strumienia drobin piasku. Krótkie piaskowanie (30s) powodowało zaledwie zmatowienie powłok niezależnie od ich wykonania i stężenia Si. W dłuższych czasach piaskowania 60s na trzech **powłokach zanurzeniowych** AlSi7 (AlSi7/30sek_psk, AlSi7/30sek_pol i AlSi7/60sek_pol) oraz jednej AlSi11 (AlSi11/30sek_pol) wystąpiły miejscowe odpryski, które po 90s piaskowania były na wszystkich powłokach poza jedną AlSi11/30sek_psk. W ubytkach powłoki występowało częściowe przemieszanie warstw AlSi z fazami Fe-Al, aż do usunięcia warstwy faz międzymetalicznych włącznie. Spośród pozostałych najmniejsze odpryski były na powłokach AlSi11/60sek_psk, a następnie AlSi11/60sek_pol. Wykazano tym samym, że trwalsze na udary mechaniczne były powłoki z większą ilością Si. W badaniach wykazano, że charakter odprysków był taki sam, co świadczy o tym, że większa grubość powłok nie decydowała o odporności na uderowe uszkodzenia mechaniczne. Znaczenie natomiast miała metoda przygotowania podłoży dla powłok zanurzeniowych i jako korzystniejszą wskazano przygotowanie przez piaskowanie.

W powłokach PVD, podobnie jak w powłokach zanurzeniowych powierzchnie stały się matowe, ale w żadnym z zastosowanych czasów piaskowania odpryski nie wystąpiły. Degradacja powłok była znacznie mniejsza i tylko miejscowo obejmowała całą grubość powłoki (kratery). Różnice pomiędzy degradacją powłok PVD AlSi7/25 i AlSi11/25 były niewielkie, ale ze wskazaniem na większą trwałość na udary powłoki AlSi11/25. Mając na względzie znacznie mniejszą grubość powłok PVD należy podkreślić ich zdecydowanie lepszą trwałość (ok. 3-krotnie w odniesieniu do czasu oddziaływania) na warunki uderów mechanicznych niż powłok zanurzeniowych.

Ze względu na dużą ilość wykonanych badań i uzyskanych wyników dokonano ich syntetycznego zestawienia w tabelach zbiorczych (Tab. 26-28). W tabelach zestawiono rodzaje testów, parametry testów, wyniki liczbowe oraz graficzne komentarze do wyników.

Tabela 26. Zestawienie wyników badań cech budowy powłok

Powłoki wykonane na podłożu ze stali X2CrTi12 (1.4512)	Chropowatość powierzchni powłok R _a [μm]	Grubość powłok [μm]		Szybkość osadzania powłok [μm/min]	Skład chemiczny powłok - na powierzchni [% wag.]			Skład chemiczny powłok - na przekroju poprzecznym [% wag.]			Skład chemiczny warstwy faz międzymetalicznych [% wag.]			Rozdaje faz w powłokach	Rozmiary krystalitów [μm]
		Całkowita	Fe-Al		Al	Si	Fe	Al	Si	Fe	Al	Si	Fe		
Zanurzeniowe	Profilometr														Metalografia ilościowa (krystały Si)
<i>wpływ podłoża</i>															
Piaskowane	1,45	56,57	10,11	61,35	83,03	15,38	1,58	89,98	10,03	-	63,63	10,25	25,98	Al(Si), Si, Al ₂ O ₃ , SiO ₂ , Al _{7,9} Fe ₂ Si, Fe ₂ Al ₅ , Fe ₃ Al	4,69
Polerowane	1,37	58,75	11,47	61,50	84,58	14,38	1,08	89,38	10,63	-	63,13	10,43	26,45		5,41
<i>wpływ stężenia Si</i>															
AlSi7	1,43	55,54	11,20	60,60	86,20	12,45	1,35	92,05	7,95	-	63,28	10,50	26,23		4,90
AlSi11	1,39	59,78	10,37	62,25	81,40	17,30	1,30	87,30	12,70	-	63,48	10,18	26,20		5,20
<i>wpływ czasu</i>															
30 sek.	1,30	39,65	10,75	68,80	83,73	14,98	1,33	89,50	10,50	-	63,68	10,28	26,05		3,80
60 sek.	1,52	75,67	10,82	64,05	83,88	14,78	1,33	89,85	10,15	-	63,08	10,40	26,38		6,30
PVD	AFM	Powłoka			Al	Si	Fe	Al	Si	Fe	Al	Si	Fe		Al(Si)
<i>wpływ stężenia Si</i>															
AlSi7	0,095	3,71	0,031	94,83	5,17	-	92,53	5,03	2,43	-	-	-	-	0,168	0,021
AlSi11	0,095	3,50	0,029	90,87	9,13	-	86,70	9,27	2,03	-	-	-	-	0,086	0,019
<i>wpływ podaży Ar</i>															
20 sccm	0,095	3,63	0,03	92,55	7,45	-	91,35	6,85	1,80	-	-	-	-	0,121	0,021
25 sccm	0,011	3,63	0,03	91,30	8,70	-	87,75	7,15	2,10	-	-	-	-	0,127	0,020
30 sccm	0,09	3,57	0,03	94,70	5,30	-	89,75	7,45	2,80	-	-	-	-	0,132	0,019

■ - cecha korzystna; ■ - cecha niekorzystna; ■ - cecha dyskusyjna;

Tabela 27. Zestawienie wyników badań właściwości mechanicznych powłok

Powłoki na podłożu ze stali X2CrTi12 (1.4512)	Naprężenia własne w powłokach PVD [MPa]	Twardość powłok [HV]		(kulotester) Głębokość wytarc w powłokach [μm]			(kulotester) Szybkość ścierania w powłokach [μm/min] i %		(tribotester) Zużycie powłok [μm]	(tribotester) Szybkość ścierania w powłokach i współczynnik tarcia [μm/min] i U		(scratch test) Głębokość rysy [mm]		
				1 min	2 min	4 min	[μm/min]	% wytarcia odniesieniu do grubości		[μm/min]	U	Głęb. [mm]	Sila F _H	
Zanurzeniowe														
<i>wpływ podłoża</i>		[HV 0,025]												
Piaskowane	56,13	76,73		1,9	2,9	4,5	0,86	9,00	67,17	4,08	0,66	120,38 55,63 (14,06)	50N 30N (5N)	
Polerowane	-72,40	79,15		1,9	3	4,3	0,79	8,03	72,40	9,65 (4,23)	0,67	91,97 45,18 (9,97)	50N 30N (5N)	
<i>wpływ stężenia Si</i>														
AlSi7	-27,18	75,93		2,2	3,6	5,1	0,93	9,63	82,02	9,88 (4,53)	0,66	123,14 58,33 (13,97)	50N 30N (5N)	
AlSi11	10,90	79,95		1,6	2,3	3,7	0,71	7,40	57,55	3,85	0,67	89,21 42,49 (10,05)	50N 30N (5N)	
<i>wpływ czasu</i>														
30 sek.	-14,35	77,68		2	2,9	4,3	0,77	10,80	69,60	10,28	0,70	50,41 (8,40)	30N (5N)	
60 sek.	-1,95	77,95		1,8	3	4,5	0,87	6,23	69,98	3,45	0,63	106,17 51,16 (10,60)	50N 30N (5N)	
PVD														
<i>wpływ stężenia Si</i>		[HV 0,0025]	Modul Younga [E]	1 min	2 min	4 min	[μm/min]	%		[μm/min]	U	Głęb. (mm)	Sila F _H	
AlSi7	-41	370,60	115,30	2,4	3,4	4,8	0,79	66,00	48,80	22,90 (-)	0,75	2,34 pękn.	5N	
AlSi11	-62	505,30	144,40	2,3	3,3	4,2	0,61	61,00	53,30	9,40	0,84	2,90 pękn.		
<i>wpływ podaży Ar</i>														
20 sccm	-53,04	434,90	134,05	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
25 sccm	-53,23	444,55	125,20	2,35	3,35	4,5	0,70	63,5	51,05	16,15	0,80	2,62	5N	
30 sccm	-48,25	434,45	130,30	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	

■ - cecha korzystna; ■ - cecha niekorzystna; ■ - cecha dyskusyjna;

Tabela 28. Zestawienie wyników badań w teście szoków termicznych i uderów mechanicznych

Powłoki na podłożu ze stali X2CrTi12 (1.4512)	(szok test) Kinetyki grzania powłok [°C]/[s]				(szok test) Grubość powłok [μm]				(piaskowanie) Test odporności na udary mechaniczne [s] 480°C
	480°C		600°C		480°C		600°C		
Zanurzeniowe	480°C	s	600°C	s	P+W.p. Al-Si	W.p. Fe-Al	P+W.p. Al-Si	W.p. Fe-Al	90s
<i>wpływ podłoża</i>									
Piaskowane	477	36	591	20	66,78	11,55	14,25	16,10	●/■
Polerowane	476	28	594	20	58,64	11,19	13,76	15,99	■
<i>wpływ stężenia Si</i>									
AlSi7	476	25	590	20	58,49	10,19	10,41	14,08	■
AlSi11	477	38	595	20	66,94	12,55	17,60	18,01	●/■
<i>wpływ czasu</i>									
30 sek.	475	27	591	18	43,54	10,36	15,41	15,51	●/■
60 sek.	478	36	593	21	81,88	12,34	12,60	16,57	■
PVD	480°C	s	600°C	s	480°C		600°C		30s
<i>wpływ stężenia Si</i>					Powłoka		Powłoka		
AlSi7	476	15	598	14	3,67		3,43		●
AlSi11	478	11	599	13	3,51		3,39		●
<i>wpływ podaży Ar</i>									
20 sccm	-	-	-	-	-		-		-
25 sccm	477	13	599	14	3,59		3,41		●
30 sccm	-	-	-	-	-		-		-

■ - cecha korzystna; ● – wynik pozytywny; ■ wynik negatywny; ●/■ – wynik częściowo pozytywny

Stwierdzenia i wnioski

Ogół wykonanych badań i przedstawione w niniejszej pracy wyniki pozwalają na sformułowania następujących wniosków.

1. Analiza ekonomiczno-ekologiczna wytwarzania powłok ochronnych wskazuje, że powłoki ze stopów Al-Si mogą stanowić alternatywę dla powłok cynkowych w ochronie stali przed korozją w urządzeniach przemysłu filtrowentylacyjnego. Koszty wytworzenia i recyklingu zanurzeniowych powłok Al-Si, a także szkodliwe oddziaływanie produkcji na środowisko są mniejsze w porównaniu do występujących przy wytwarzaniu powłok cynkowych tą samą metodą.
2. Powłoki ze stopów AlSi7 i AlSi11 wytworzone metodą zanurzeniową w $690\pm 5^\circ\text{C}$ na podłożu stali X2CrTi12 wzrastają proporcjonalnie do czasu z szybkością ok. $61\ \mu\text{m}/\text{min}$. W czasie zanurzenia 30-60s grubość warstwy Fe-Al ($\text{Al}_{7-9}\text{Fe}_2\text{Si}$, Fe_2Al_5 , Fe_3Al) nie uległa zmianom (śr. $10,8\ \mu\text{m}$). Sposób przygotowania podłoża ($R_a\sim 1,4\ \mu\text{m}$) oraz skład chemiczny kąpieli nie wpływają znacząco na całkowitą grubość powłok.
3. Szybkość osadzania powłok PVD ze stopów Al-Si wynosi ok. $0,03\ \mu\text{m}/\text{min}$. Dłuższy czas wytworzenia powłok PVD w stosunku do metody zanurzeniowej kompensowany jest brakiem warstwy dyfuzyjnej oraz jednofazową Al(Si), nanokrystaliczną (20-130 nm) budową. Powłoki zanurzeniowe były dwufazowe (Al(Si) i Si), a iglaste kryształy Si miały rozmiary mikrometryczne. Różnice morfologiczne faz w powłokach skutkowały różną chropowatością powłok na zdecydowaną korzyść powłok PVD ($R_a < 0,1\ \mu\text{m}$).
4. Wytwarzanie powłok Al-Si na stali metodami zanurzeniową oraz PVD, wpływa na stan naprężeń podłoża. W podłożach polerowanych (naprężenia ściskające) następuje co najmniej 2,5÷3-krotna redukcja powierzchniowych naprężeń własnych (w czasie 30-60s zanurzenia oraz 2h osadzania). W podłożach piaskowanych (naprężenia rozciągające) poziom naprężeń zmienia się nieznacznie.

5. Ze względu na nanokrystaliczną budowę powłoki PVD posiadają większą twardość (śr. 438 HV_{0,025}) w porównaniu do twardości powłok zanurzeniowych (śr. 78 HV_{0,025}), wykazując w efekcie lepszą odporność na ścieranie (szybkość ścierania ok. 0,7 μm/min) w porównaniu do powłok zanurzeniowych (ok. 0,8 μm/min). Niezależnie od metody wytworzenia większą twardość i odporność na ścieranie wykazują powłoki AlSi11.

6. Zarówno powłoki zanurzeniowe, jak i PVD, wykazują bardzo dobrą adhezję z podłożem w testach rysy. Mimo, że w powłokach PVD głębokości rys są mniejsze to ulegają one pękaniu na skutek kolumnowej budowy. W warunkach udarów mechanicznych oraz szoków termicznych (600°C) odporność powłok PVD jest lepsza mimo mniejszej grubości.

Podsumowując całość wykonanych obliczeń i badań można stwierdzić, że powłoki PVD ze stopów Al-Si (szczególnie AlSi11) można uznać za spełniające postawione cele pracy, mianowicie stanowić alternatywę dla powłok cynkowych do zastosowań w przemyśle filtrowentylacyjnym. Wykazują bardzo dobrą odporność na ścieranie, udary mechaniczne drobin stałych oraz szoki termiczne aż do 600°C.

Technologia PVD spełnia kryteria technologii ekologicznej (brak emisji) w przeciwieństwie do technologii zanurzeniowej. Ponadto, 1 tona czystego Al jest tańsza niż 1 tona Zn, poziom recyklingu Al sięga 90% a na odzyskiwanie aluminium wtórnego za pomocą recyklingu potrzebne jest tylko 10150 MJ/t w porównaniu do 20000 MJ/t zużywanych przy recyklingu Zn i większych stratach materiałowych.

Propozycje dalszych kierunków badań

Niniejsza praca, chociaż prezentująca szeroki zakres badań porównawczych powłok Al-Si wykonanych metodą zanurzeniową oraz PVD, nie wyczerpuje całości problematyki podjętego tematu rozprawy. Szczególnie istotne dla celów aplikacyjnych powłok w przemyśle filtrowentylacyjnym i proponowane do realizacji w dalszych etapach badań byłyby testy w warunkach realnego zastosowania oraz badania nad tańszą wersją stalowego podłoża.

W odniesieniu do badań laboratoryjnych byłoby niezbędne porównanie odporności korozyjnej powłok w środowiskach wodnych, odzwierciedlających występowanie wilgoci w przemieszczającym się w układach wentylacyjnych medium.

Jak wynika z wykonanych badań metodą rysy, powłoki Al-Si, podobnie jak i inne wytwarzane technologią PVD mogą w warunkach sił poprzecznych ulegać pękaniu. Prace naukowo-aparaturowe zmierzające do znalezienia rozwiązań umożliwiających kształtowanie morfologii budowy takich powłok są prowadzone w wielu ośrodkach naukowych.

Spis ilustracji

Rys. 1. Emisja gazów cieplarnianych w UE: ogółem, w tym emisje z lotnictwa międzynarodowego (emisje historyczne w latach 1990–2018, emisje prognozowane z istniejącymi i dodatkowymi środkami na lata 2019–2030) oraz cele w zakresie ograniczenia emisji [3]	8
Rys. 2. Trajektoria emisji gazów cieplarnianych dla UE w scenariuszu 1,5°C [3,5].....	9
Rys. 3. Podział rodzajów wentylacji [12].....	10
Rys. 4. Schemat urządzenia odciągu miejscowego w przemyśle (opracowanie własne na podstawie kompilacji zdjęć)	12
Rys. 5. Schemat odciągu powietrza wywiewanego z linii cynkowania [26].....	13
Rys. 6. Schemat budowy samochodowego układu wydechowego [30].....	14
Rys. 7. Udział w produkcji różnych powłok nanoszonych ogniowo w UE [59,60]	19
Rys. 8. Mechanizm ochrony podłoża przez powłokę: A) anodową (z cynku), B) katodową (z miedzi); 1 - środowisko korozyjne, 2 - podłoże (stal), 3,4 - powłoki [78].....	22
Rys. 9. Schemat rozmieszczenia urządzeń w ciągłej linii technologicznej aluminiowania blach: 1 - rozwijarki; 2 - nożyce do cięcia; 3 - zgrzewarka; 4,16 - nożyce okrawające; 5,7 – podpory rolkowe; 6 - rolki prowadzące; 8 - piec z atmosferą utleniającą; 9 - piec z atmosferą redukującą; 10 – rynna pochylona; 11 - kąpiel aluminiowa; 12 – rolki; 13 – chłodzenie pierwotne powietrzem; 14 –chłodzenie wtórne powietrzem; 15 - chromianowanie blachy; 17 – nawijarka [91]	26
Rys. 10. Schematyczna ilustracja procesu fizycznego osadzania z fazy gazowej	29
Rys. 11. Układ fazowy Al-Si [101]	32
Rys. 12. Układ fazowy Al-Fe [105] i schemat formowania się faz międzymetalicznych podczas aluminiowania zanurzeniowego [106].....	33
Rys. 13. Fazy międzymetaliczne w stopach Fe-Al-Si: A) na tle diagramu fazowego [107], B) na przekroju powłoki zanurzeniowej AlSi7 [106]	34
Rys. 14. Wpływ dodatku Si na strukturę i grubość powłoki Al-Si [106].....	34
Rys. 15. Modele budowy strefowej powłok PVD: A) wg J.A. Thorthona, B) wg A.P. Messiera [75,73].....	36
Rys. 16. Model struktury strefowej powłok wg Andersa [118].....	36
Rys. 17. A) Mikrostruktury powłok AlSi7 i AlSi20 na przekroju [94], B) Mikrostruktura próbki Ti48Al2Cr2Nb z powłoką Al-Si na przekroju, gdzie: 1) Ti – 53,18, Al – 42,81, Nb – 2,42, Cr – 1,59, 2) Ti – 41,05, Al – 55,20, Nb – 1,28, Cr – 1,00, Si – 1,47, 3) Ti - 44,74, Al – 34,70, Nb – 1,24, Cr -1,00, Si – 1,47, 4) Ti - 34,49, Al – 57,90, Nb – 1,18, Cr – 1,02, Si – 5,41 [119]	37
Rys. 18. Przyczyny występowania uszkodzeń powłok [126].....	38
Rys. 19. Chropowatość powierzchni stali C45 po różnych obróbkach (wg tabeli 3)	39

Rys. 20. Struktura powłoki na powierzchni stali C45 przygotowanej: A) obróbką mechaniczną, B) obróbką mechaniczno-chemiczną, C) obróbką chemiczną [badania własne]	40
Rys. 21. Powłoki AlSi7 wytworzone zanurzeniowo w temperaturze 690°C w czasie: (A) 10s, (B) 20s, (C) 30s, (D) 60s [badania własne].....	40
Rys. 22. Wpływ dodatku Si na warstwę międzymetaliczną w powłokach [badania własne]	41
Rys. 23. Grubość powłok wytworzonych zanurzeniowo (690°C/30s/C45) [badania własne]	41
Rys. 24. Obszary analizy EDX na przykładzie powłok: A) Al, B) AlSi7 [badania własne].....	42
Rys. 25. Analiza EDX powłok, rozkład stężenia składników: A) Al B) AlSi0,5 C) AlSi3 D) AlSi7 E) AlSi11 F) AlSi20 [badania własne]	42
Rys. 26. Dyfraktogramy powłok zanurzeniowych Al i AlSi7 (690°C/30s/C45) [badania własne] ..	43
Rys. 27. Graficzny plan badań.....	46
Rys. 28. Podłoża pod powłoki zanurzeniowe: A) wymiary podłoży, B) widok ogólny podłoży przygotowanych przez: 1 – polerowanie, 2 – piaskowanie oraz 3 – stan wyjściowy	48
Rys. 29. Chropowatość powierzchni podłoży pod powłoki zanurzeniowe	49
Rys. 30. Rodzaje podłoży pod powłoki PVD: A) wymiary, B) widok ogólny: 1 – bez obróbki, 2 - po polerowaniu	50
Rys. 31. A) Chropowatość powierzchni podłoży pod powłoki PVD, B) przykładowy obraz AFM powierzchni podłoża polerowanego	50
Rys. 32. Wytworzenie powłok zanurzeniowych: A) widok z góry tygła z ciekłym stopem Al-Si stosowanym w badaniach, B) warunki wytworzenia na tle układu fazowego Al-Si.....	51
Rys. 33. Powłoki wytworzone zanurzeniowo: A) na podłożach piaskowanych, B) na podłożach polerowanych.....	52
Rys. 34. Widok ogólny powierzchni powłok zanurzeniowych	52
Rys. 35. Urządzenie do osadzania powłok metodą PVD: 1) komora, 2) szafa sterownicza, 3) pompa, 4) butla z argonem, 5) zasilacz, 6) rejestrator ciśnienia w komorze, 7) sterownik podaży gazów, 8) regulator napięcia - polaryzacja	53
Rys. 36. Widok wnętrza osadzania komory: 1) magnetron z targetem Al-Si, 2) bęben z próbkami; 3) podłoże pod powłoki; 4) ściana komory; 5) doprowadzenia chłodzenia wodnego	53
Rys. 37. Schemat kształtu targetów ze stopów Al-Si.....	54
Rys. 38. Wpływ podaży argonu na ciśnienie w komorze osadzania w trakcie procesu PVD	54
Rys. 39. Widok ogólny powłok po procesie PVD: 1) powłoki AlSi7, 2) powłoki AlSi11	55
Rys. 40. Zasada pomiaru chropowatości powierzchni profilometrem stykowym [129].....	56
Rys. 41. Schematu pomiaru w mikroskopie AFM [130].....	57
Rys. 42. Porównanie grubości powłoki AlSi7/30s_psk w stanie: A) po wytworzeniu, B) po ścienianiu do pomiarów GIXRD.....	59
Rys. 43. Schemat pomiarów RTG w geometrii: A) Bragga-Brentano (XRD) i B) stałego kąta badania (GIXRD)	59

Rys. 44. Przykład dyfraktogramu powłoki AlSi7 porównanego z dyfraktogramem wzorcowym Al (96-901-2003)	60
Rys. 45. A) Przykłady figur biegunowych {110} powłok PVD (na bazie stali 310S) [134], B) zasada projekcji stereograficznej [135]	60
Rys. 46. A) Przykład refleksu {222} od powłoki AlSi7/60s_pol, B) przykładowa zależność odległości międzypłaszczyznowych d_n w funkcji $\sin^2\psi$	61
Rys. 47. Wgłębniki do pomiaru twardości: A) Olivera & Pharra, B) Vickersa [139,140].....	62
Rys. 48. Schemat pomiaru kulotesterem [142].....	64
Rys. 49. A) Triboterster T-01 typu trzpień-tarcza, B) umiejscowienie powłok w badaniu [145,146].....	64
Rys. 50. Zasada pomiaru w scratch teście [147].....	66
Rys. 51. Urządzenie do testu odporności na szoki termiczne oraz schemat rejestru temperatury	67
Rys. 52. Piaskarka SANDBLAST RL7FV [149]	68
Rys. 53. Powierzchnia powłok zanurzeniowych (SEM): A) powłoka AlSi7/30s_psk, B) powłoka AlSi11/30s_psk	70
Rys. 54. Chropowatość powierzchni powłok zanurzeniowych: A) przykładowe profile, B) wartości parametru R_a	71
Rys. 55. Chropowatość powierzchni powłok zanurzeniowych w zależności od: A) wpływ przygotowania podłoża, B) wpływ stężenia Si, C) wpływ czasu wytworzenia powłok	72
Rys. 56. Morfologia powierzchni powłok PVD (SEM): A) AlSi7/25, B) AlSi11/25.....	73
Rys. 57. Morfologia powierzchni powłok PVD (AMF) 2D: A) AlSi7/25, B) AlSi11/25, w badaniach na obszarach 100×100 , 20×20 i $5\times 5 \mu\text{m}$	73
Rys. 58. Morfologia powierzchni powłok PVD (AMF) 3D: A) AlSi7/25, B) AlSi11/25, w badaniach na obszarach 100×100 , 20×20 i $5\times 5 \mu\text{m}$	74
Rys. 59. Morfologia powierzchni powłok PVD (AMF) 3D w badaniach na obszarze $3\times 3 \mu\text{m}$	75
Rys. 60. Chropowatość powierzchni powłok PVD.....	76
Rys. 61. Chropowatość powierzchni powłok PVD: A) wpływ stężenia Si, B) wpływ podaży Ar...76	76
Rys. 62. Mikrostruktura powłok zanurzeniowych na ich przekroju poprzecznym.....	78
Rys. 63. Grubość powłok zanurzeniowych	78
Rys. 64. Porównanie średniej grubości powłok zanurzeniowych: A) wpływ przygotowania podłoża, B) wpływ stężenia Si, C) wpływ czasu wytworzenia powłok.....	79
Rys. 65. Szybkość wzrostu powłok zanurzeniowych w ciekłej kąpeli stopów AlSi7 i AlSi11.....	80
Rys. 66. Przekroje poprzeczne powłok PVD (Phenom World).....	80
Rys. 67. Grubość powłok PVD.....	81
Rys. 68. Szybkość osadzania powłok PVD.....	81
Rys. 69. Przykład obszarów na których wykonano analizy chemiczne powłok zanurzeniowych: A) na powierzchni, B) na przekroju poprzecznym	82
Rys. 70. Skład chemiczny powłok zanurzeniowych (analiza z powierzchni)	83

Rys. 71. Skład chemiczny powłok zanurzeniowych (analiza z powierzchni): A) wpływ przygotowania podłoża, B) wpływ stężenia Si, C) wpływ czasu wytworzenia powłok	84
Rys. 72. Skład chemiczny powłok zanurzeniowych (analiza z p. poprz. warstwy AlSi).....	84
Rys. 73. Skład chemiczny powłok zanurzeniowych (analiza z p. poprz. warstwy AlSi): A) wpływ przygotowania podłoża, B) wpływ stężenia Si, C) wpływ czasu wytworzenia powłok	85
Rys. 74. Skład chemiczny warstwy międzymetalicznej w powłokach zanurzeniowych (analiza z p. poprz).....	85
Rys. 75. Składu chemiczny warstwy faz międzymetalicznych w powłokach zanurzeniowych (analiza z p. poprz.): A – wpływ przygotowania podłoża, B – wpływ stężenia Si, C – wpływ czasu wytworzenia powłok	86
Rys. 76. Schemat wykonania sekwencyjnej analizy EDX na przekrojach powłok zanurzeniowych.....	86
Rys. 77. Skład chemiczny powłok zanurzeniowych określony według schematu na rysunku 76....	87
Rys. 78. Mapy rozłożenia pierwiastków na przekroju poprzecznym powłok zanurzeniowych	88
Rys. 79. Przykład obszarów na których wykonano analizy chemiczne powłok PVD: A) na powierzchni, B) na przekroju poprzecznym	89
Rys. 80. Skład chemiczny powłok PVD (analiza z powierzchni)	90
Rys. 81. Porównanie składu chemicznego powłok PVD (analiza z powierzchni): A) wpływ stężenia Si, B) wpływ podaży Ar	90
Rys. 82. Skład chemiczny powłok PVD (analiza z p. poprz.).....	91
Rys. 83. Porównanie składu chemicznego powłok PVD (analiza z p. poprz.): A) wpływ stężenia Si, B) wpływ podaży Ar.....	91
Rys. 84. Porównanie średniego stężenia krzemu w powłokach i w stopach rozpylanych	92
Rys. 85. Zależność stężeń Si i Al w targetach do faktycznej ich ilości w powłokach PVD	92
Rys. 86. Linia analizy EDX na przekroju powłok PVD	93
Rys. 87. Analiza liniowa EDX stężenia składników w granicy powłoka PVD/podłoże.....	93
Rys. 88. Mapy rozproszenia pierwiastków na przekroju poprzecznym powłok PVD (Phenom World).....	94
Rys. 89. Morfologia powłok zanurzeniowych na przekroju poprzecznym 2D (AMF).....	95
Rys. 90. Morfologia powłok zanurzeniowych na przekroju poprzecznym 3D (AMF) 100×100 μm.....	96
Rys. 91. Morfologia powłok zanurzeniowych na przekroju poprzecznym 3D (AMF) 20×20 μm...97	
Rys. 92. Morfologia faz powierzchni powłok PVD 2D (AMF) 1×1 μm	98
Rys. 93. Morfologia powierzchni powłok PVD 3D (AMF) 1×1 μm.....	99
Rys. 94. A) Odległości międzypłaszczyznowe, B) parametry sieciowe aluminium (α -Al(Si)) w powłokach zanurzeniowych wyznaczone na podstawie dyfraktogramów.....	101
Rys. 95. A) Odległości międzypłaszczyznowe i B) parametry sieciowe aluminium (α -Al(Si)) w powłokach PVD wyznaczone na podstawie dyfraktogramów	102

Rys. 96. Dyfraktogram powłoki zanurzeniowej AlSi7/60s_psk (θ - θ)	103
Rys. 97. Dyfraktogramy powłok zanurzeniowych (θ - θ)	104
Rys. 98. Dyfraktogram powłoki zanurzeniowej AlSi7/60s_psk (GIXRD, $\alpha = 9^\circ$).....	105
Rys. 99. Dyfraktogramy powłok zanurzeniowych (GIXRD $\alpha = 9^\circ$).....	105
Rys. 100. Dyfraktogram powłoki zanurzeniowej AlSi7/30s_psk, (GIXRD $\alpha = 1^\circ$).....	106
Rys. 101. Porównanie dyfraktogramów powłoki AlSi7/30s_psk zarejestrowanych w różnych geometriach pomiarów	107
Rys. 102. Dyfraktogram powłoki PVD AlSi7/20 (θ - θ).....	108
Rys. 103. Dyfraktogramy powłok PVD (θ - θ).....	109
Rys. 104. Porównanie dyfraktogramów powłok AlSi7/25 i AlSi11/25 zarejestrowanych w różnych geometriach pomiarów θ - θ i GIXRD	110
Rys. 105. Zestawienie natężeń refleksów od Al na dyfraktogramach (θ - θ) powłok zanurzeniowych.....	111
Rys. 106. Zestawienie natężeń refleksów od Al na dyfraktogramach (θ - θ) powłok PVD.....	111
Rys. 107. Figury biegunowe {011}, {020} i {121} stali podłoża wyznaczone techniką dyfrakcji rentgenowskiej	112
Rys. 108. Figury biegunowe {111}, {020} i {022} powłok PVD wyznaczone techniką dyfrakcji rentgenowskiej	113
Rys. 109. Figury biegunowe {111}, {020} i {022} powłok zanurzeniowych wyznaczone techniką dyfrakcji rentgenowskiej.....	114
Rys. 110. Przykład digitalizacji mikrostruktury z powłoki AlSi11/60s_psk (na p. poprzecznym)	116
Rys. 111. Rozmiary eutektycznych kryształów Si w powłokach zanurzeniowych: A) wpływ przygotowania podłoża, B) wpływ stężenia Si, C) wpływ czasu wytworzenia powłok.....	117
Rys. 112. Przykład digitalizacji obrazu AFM powierzchni powłoki AlSi7/20	118
Rys. 113. Średnia wielkość kolumnowych kryształitów w powłokach PVD oszacowana na podstawie obrazów AFM powierzchni powłok: A) wpływ stężenia Si, B) wpływ podaży Ar.....	119
Rys. 114. Średnie rozmiary kryształitów w powłokach PVD wyznaczona metodą rentgenowską..	120
Rys. 115. Średnie rozmiary kryształitów w powłokach PVD wyznaczone metodą rentgenowską: A) wpływ stężenia Si, B) wpływ podaży Ar.....	120
Rys. 116. Refleksy {222} zarejestrowane w pomiarach rentgenowskich do wyznaczenia naprężeń własnych w podłożu powłoki zanurzeniowej AlSi7/30s_psk	121
Rys. 117. Przykład zależności $d_{222}\text{-sin}^2\psi$ dla podłoża powłoki zanurzeniowej AlSi7/30s_psk.....	123
Rys. 118. Naprężenia własne w podłożach powłok zanurzeniowych.....	123
Rys. 119. Refleksy {222} zarejestrowane w pomiarach rentgenowskich do wyznaczenia naprężeń własnych w podłożu powłoki PVD AlSi7/25.....	124
Rys. 120. Przykład zależności $d_{222}\text{-sin}^2\psi$ dla podłoża powłoki PVD AlSi7/25	126
Rys. 121. Naprężenia własne w podłożach powłok PVD	126

Rys. 122. Głębokość pomiaru twardości HV0,025 w powłokach zanurzeniowych w odniesieniu do grubości powłok	127
Rys. 123. Twardość powłok zanurzeniowych	128
Rys. 124. Twardość powłok zanurzeniowych: A) wpływ przygotowania podłoża, B) wpływ stężenia Si, C) wpływ czasu wytworzenia powłok.....	128
Rys. 125. Przykładowe krzywe wgłębnikowania w pomiarach twardości powłok PVD metodą Olivera & Pharra	129
Rys. 126. Moduł Younga powłok PVD	130
Rys. 127. Twardość powłok PVD	130
Rys. 128. Twardość powłok PVD: A) wpływ stężenia Si, B) wpływ podaży Ar.....	131
Rys. 129. Wytarcia w powłokach PVD po teście ścierania kulotesterem (w skali makro).....	132
Rys. 130. Powierzchnie z wytarcz wykonanych w teście ścierania kulotesterem w powłokach PVD	133
Rys. 131. Wytarcia w powłokach zanurzeniowych po teście ścierania kulotesterem (w skali makro).....	134
Rys. 132. Powierzchnie wytarcz wykonanych w teście ścierania kulotesterem w powłokach zanurzeniowych.....	134
Rys. 133. Głębokość wytarcz wykonanych kulotesterem w powłokach zanurzeniowych i PVD....	135
Rys. 134. Porównanie głębokości wytarcz po 4 min testu kulotesterem z grubością powłok	136
Rys. 135. Głębokość wytarcz powstałych w teście kulotesterem w powłokach zanurzeniowych i PVD: A) wpływ przygotowania podłoża, B) wpływ czasu wytworzenia powłok, C) wpływ stężenia Si	136
Rys. 136. Szybkość ścierania powłok zanurzeniowych i PVD w teście kulotesterem: A) wpływ przygotowania podłoża, B) wpływ czasu wytworzenia powłok, C) wpływ stężenia Si.....	137
Rys. 137. Krzywe zużycia powłok zanurzeniowych w badaniach tribotesterem	139
Rys. 138. Krzywe zużycia powłok PVD w badaniach tribotesterem.....	139
Rys. 139. Porównanie zużycia powłok zanurzeniowych i PVD po badaniach tribotesterem	140
Rys. 140. Zużycie powłok zanurzeniowych i PVD w badaniu tribotesterem: A) wpływ przygotowania podłoża, B) wpływ czasu wytworzenia powłok, C) wpływ stężenia Si.....	141
Rys. 141. Szybkość ścierania w powłokach zanurzeniowych i PVD w zależności od: A) wpływ przygotowania podłoża w (wartości z uwzględnieniem luzu w kontakcie powłoki z tarczą w pierwszych sekundach testu), B) wpływ czasu wytworzenia powłok, C) wpływ stężenia Si w (wartości z uwzględnieniem luzu w kontakcie powłoki z tarczą w pierwszych sekundach testu).	142
Rys. 142. Współczynnik tarcia U powłok	143
Rys. 143. Fotografie makro powierzchni w obszarach zużycia powłok zanurzeniowych i powłok PVD po triboteście	144
Rys. 144. Głębokości rys wykonanych w teście rysy na powłokach zanurzeniowych i PVD	145

Rys. 145. Widok ogólnych przykładowych rys na powłokach (ramkami wskazano obszary odpowiadające przejściu wgłębnika przez całą grubość powłoki).....	146
Rys. 146. Korelacja głębokości rys z grubością powłok.....	146
Rys. 147. Powierzchnia rys w powłokach zanurzeniowych: A) AlSi7/30s_psk, B) AlSi7/30s_pol.....	147
Rys. 148. Powierzchnia rys w powłokach PVD: A) AlSi7/25, B) AlSi11/25.....	148
Rys. 149. Test rysy powłok - zależność siły stycznej F_s siły normalnej F_N	150
Rys. 150. Temperatura grzania w szok-teście na tle diagramu fazowego Al-Si.....	151
Rys. 151. Kinetyki grzania powłok do temperatury 480°C i 600°C.....	151
Rys. 152. Kinetyki grzania powłok do 480°C: A) wpływ przygotowania podłoża, B) wpływ czasu wytworzenia powłok, C) wpływ stężenia Si.....	152
Rys. 153. Kinetyki grzania powłok do 600°C: A) wpływ przygotowania podłoża, B) wpływ czasu wytworzenia powłok, C) wpływ stężenia Si.....	153
Rys. 154. Powierzchnia powłoki PVD AlSi7/25 po szok teście.....	154
Rys. 155. Powierzchnia powłoki PVD AlSi11/25 po szok teście.....	155
Rys. 156. Powierzchnia powłoki zanurzeniowej AlSi7/30sek_psk po szok teście.....	155
Rys. 157. Powierzchnia powłoki zanurzeniowej AlSi7/60sek_psk po szok teście.....	156
Rys. 158. Powierzchnia powłoki zanurzeniowej AlSi11/30sek_psk po szok teście.....	156
Rys. 159. Powierzchnia powłoki zanurzeniowej AlSi11/60sek_psk po szok teście.....	157
Rys. 160. Powierzchnia powłoki zanurzeniowej AlSi7/30sek_pol po szok teście.....	157
Rys. 161. Powierzchnia powłoki zanurzeniowej AlSi7/60sek_pol po szok teście.....	158
Rys. 162. Powierzchnia powłoki zanurzeniowej AlSi11/30sek_pol po szok teście.....	158
Rys. 163. Powierzchnia powłoki zanurzeniowej AlSi11/60sek_pol po szok teście.....	159
Rys. 164. Przekroje powłok PVD przed i po szok teście: A) mikroskop świetlny, 1000x, B) SEM (JOEL), 5000x, C) SEM (Phenom World), 5000x i 10000x.....	160
Rys. 165. Mikrostruktura powłok zanurzeniowych na podłożach piaskowanych przed i po szok teście.....	161
Rys. 166. Mikrostruktura powłok zanurzeniowych na podłożach polerowanych przed i po szok teście.....	162
Rys. 167. Degradacja mikrostruktury wybranych powłok zanurzeniowych po szok teście (SEM).....	163
Rys. 168. Porównanie całkowitej grubości powłok oraz warstwy międzymetalicznej przed i po szok teście.....	164
Rys. 169. Analiza liniowa EDS na przekroju powłoki zanurzeniowej AlSi7/30s_psk po szok teście w 600°C.....	165
Rys. 170. Analiza liniowa EDS na przekroju PVD AlSi7/25: A) przed szok testem (Phenom World), B) po szok teście w 600°C (JEOL).....	165
Rys. 171. Analiza liniowa EDS na przekroju powłok PVD AlSi11/25: A) przed szok testem (Phenom World), B) po szok teście w 600°C (JEOL).....	166

Rys. 172. Profile stężeń składników w układzie powłoka/podłoże w powłokach zanurzeniowych i PVD po szok teście w 600°C	166
Rys. 173. Powierzchnie powłok zanurzeniowych po piaskowaniu	168
Rys. 174. Powierzchnia powłok PVD po piaskowaniu.....	169
Rys. 175. Schemat wykonania fotografii na przekrojach poprzecznych powłok: A) zanurzeniowych, B) PVD	169
Rys. 176. Przekroje poprzeczne powłok zanurzeniowych na podłożach piaskowanych po uderzeniach mechanicznych w czasie 90s.....	170
Rys. 177. Przekroje poprzeczne powłok zanurzeniowych na podłożach polerowanych po uderzeniach mechanicznych w czasie 90s.....	171
Rys. 178. Przekroje poprzeczne powłok PVD po uderzeniach mechanicznych w czasie 30s.....	171
Rys. 179. Degradacja powłok zanurzeniowych AlSi7/30sek_pol i AlSi11/30sek_pol (SEM) po uderzeniach mechanicznych w czasie 90s.....	172
Rys. 180. Przekroje poprzeczne powłok PVD AlSi7/25 i AlSi11/25 (SEM) po uderzeniach mechanicznych w czasie 30s.....	173
Rys. 181. Zużycie energii konieczne do wyprodukowania 1 tony Zn i Al	176
Rys. 182. Szacunkowe ceny za 1 tonę metali.....	176

Spis tabel

Tabela 1. Gaz odpadowy z ogrzewania kąpeli cynkowej i aluminiowej	18
Tabela 2. Klasyfikacja warstw powierzchniowych i procesów ich wytwarzania [73].....	25
Tabela 3. Obróbki powierzchni podłoża ze stali C45 pod powłoki.....	39
Tabela 4. Skład chemiczny stali 1.4512 (Al-Si 409, X2CrTi12) użytej na podłoża powłok.....	47
Tabela 5. Obróbki mechaniczne powierzchni podłoża pod powłoki zanurzeniowe	48
Tabela 6. Wykaz oznakowania wytworzonych powłok zanurzeniowych	51
Tabela 7. Parametry procesu PVD zastosowane do wytworzenia powłok.....	54
Tabela 8. Wykaz i oznakowanie wytworzonych powłok PVD	55
Tabela 9. Skład chemiczny powłok zanurzeniowych, %wag.	82
Tabela 10. Skład chemiczny powłok PVD, %wag.	90
Tabela 11. Przykładowy rentgenogram liczbowy faz uzyskany z dyfraktogramu powłoki AlSi7/30s_psk	100
Tabela 12. Odległości międzypłaszczyznowe fazy α -Al(Si) w powłokach zanurzeniowych	101
Tabela 13. Parametry sieciowe fazy α -Al(Si) w powłokach zanurzeniowych	101
Tabela 14. Odległości międzypłaszczyznowe aluminium w powłokach PVD.....	102
Tabela 15. Parametry sieciowe aluminium w powłokach PVD	102
Tabela 16. Tabela wynikowa analizy mikrostruktur programem ImageJ2x	117
Tabela 17. Analiza wielkości krystalitów w powłokach PVD	118
Tabela 18. Tabela (a) wynikowa pomiarów rentgenowskich (refleksów {222}) do wyznaczenia naprężeń własnych w podłożu powłoki zanurzeniowej AlSi7/30s_psk	122
Tabela 19. Tabela (b) wynikowa pomiarów rentgenowskich (refleksów {222}) do wyznaczenia naprężeń własnych w podłożu powłoki zanurzeniowej AlSi7/30s_psk	122
Tabela 20. Tabela (a) wynikowa pomiarów rentgenowskich (refleksów {222}) do wyznaczenia naprężeń własnych w podłożu powłoki PVD AlSi7/25.....	125
Tabela 21. Tabela (b) wynikowa pomiarów rentgenowskich (refleksów {222}) do wyznaczenia naprężeń własnych w podłożu powłoki PVD AlSi7/25.....	125
Tabela 22. Głębokość i szybkość wytarcia w powłokach zanurzeniowych i PVD.....	137
Tabela 23. Tabela wynikowa tribotestu w powłokach zanurzeniowych i PVD	140
Tabela 24. Wyniki pomiarów grubości powłok zanurzeniowych i PVD po szok teście.....	164
Tabela 25. Zestawienie czynników wpływających na określenie rentowności stosowania powłok z cynku i aluminium.....	177
Tabela 26. Zestawienie wyników badań cech budowy powłok.....	190
Tabela 27. Zestawienie wyników badań właściwości mechanicznych powłok.....	191
Tabela 28. Zestawienie wyników badań w teście szoków termicznych i udarów mechanicznych	192

LITERATURA

1. IPCC, "Special Report, Global Warming of 1.5 °C", <https://www.ipcc.ch/sr15/> [19.11.2020];
2. Luboińska U., „Emisja gazów cieplarnianych. Wybrane zagadnienia dotyczące emisji CO₂ w Polsce”, Opracowania tematyczne OT-683, Kancelaria Senatu, Warszawa (2020);
3. Dokument Komisji Europejskiej, Sprawozdanie komisji dla Parlamentu Europejskiego i Rady „Przygotowanie podstaw do zwiększenia długoterminowych ambicji i sprawozdanie z postępów w działaniach UE na rzecz klimatu za 2019 r.”, Bruksela, 31.10.2019 r, COM(2019) 559;
4. Rozporządzenie (UE) 2018/842 „W sprawie wiążących rocznych redukcji emisji gazów cieplarnianych przez państwa członkowskie od 2021 r. do 2030 r. przyczyniających się do działań na rzecz klimatu w celu wywiązania się z zobowiązań wynikających z Porozumienia paryskiego oraz zmieniające rozporządzenie (UE) nr 525/2013”, <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/PL/TXT/PDF/?uri=CELEX:32018R0762&from=EN>, [19.11.2020];
5. Dz.U. 1996 nr 53 poz. 238, „Ramowa konwencja Narodów Zjednoczonych w sprawie zmian klimatu”, Nowy Jork, 9 maja 1992 r;
6. Raport UE, „Wspólny wysiłek redukcyjny: cele redukcji emisji dla państw członkowskich”, https://ec.europa.eu/clima/policies/effort_pl [19.11.2020];
7. Raport UE, „Transport drogowy: Zmniejszenie emisji CO₂ z pojazdów”, https://ec.europa.eu/clima/policies/transport/vehicles_en [19.11.2020];
8. Raport UE, „Fluorowane gazy cieplarniane”, https://ec.europa.eu/clima/policies/f-gas_en [19.11.2020];
9. WP AUTOKULT, „UE nie chce małych, tanich samochodów. Na normach wygrażą te cięższe i droższe”, <https://autokult.pl/36868,ue-nie-chce-malych-tanich-samochodow-normy-faworyzuja-te-ciezsze-i-drozsze> [19.11.2020];
10. Ministerstwo Energii, „Krajowy plan na rzecz energii i klimatu na lata 2021-2030”, Założenia i cele oraz polityki i działania, PROJEKT – w. 3.1 z 04.01.2019;
11. Raport UE, „Wspólny wysiłek redukcyjny w latach 2021–2030: cele i elastyczność”, https://ec.europa.eu/clima/policies/effort/regulation_pl [19.11.2020];
12. Pelech A., Wentylacja i klimatyzacja – podstawy, Oficyna Wydaw. Politechniki Wrocławskiej, Wrocław (2009);

13. Świątkowska B., Hanke W., Choroby zawodowe w Polsce w 2016 roku, *Medycyna Pracy*, 69(6), (2018) 643-650;
14. Malicki M., *Wentylacja i klimatyzacja*, PWN, Warszawa (1980);
15. GEO-EKO, „Filtrowentylacja”, <http://wentylacja.info/pl/oferta/filtrowentylacja> [19.10.2020];
16. TRUBA.UA, „Okap wydechowy”, <https://ru.all.biz/vytyazhka-promyshlennaya-g7527580> [19.10.2020];
17. Goodfellow H. D., *Industrial Ventilation Design Guidebook*, Elsevier USA California (2001);
18. Proc., “Industrial Ventilation: A Manual of Recommended Practice for Design”, American Conference of Governmental Industrial Hygienists, USA California (2013), <https://www.acgih.org/>.
19. Logachev K.I., Ziganshin A.M., Averkova O.A., Logachev A.K., On the resistance of a round exhaust hood, shaped by outlines of the vortex zones occurring at its inlet, *Building and Environment*, 151, (2019), 338-347;
20. Huang Y., Lu K., Guo J., Wang Y., Zhao C., Zhai Y., Study on ventilation performance of lateral exhaust hood under the influence of two high-temperature buoyant jets, *Building and Environment*, 177, (2020), 107572;
21. Zhang J., Wang J., Gao J., Cao C., Lv L., Xie M., Zeng L., Critical velocity of active air jet required to enhance free opening rectangular exhaust hood, *Energy and Buildings*, 225, (2020), 110316;
22. Huang Y., Wang Y., Liu L., Nielsen P.V., Jensen R.L., Yan F., Reduced-scale experimental investigation on ventilation performance of a local exhaust hood in an industrial plant, *Build. Environ.*, 85 (2015), 94-103;
23. Chakroun W., Quadri M.M.A., Flow characteristics of A local exhaust system, *Build. Eng.*, 109 (2003);
24. FILTREKO, „Filtrowentylacja”, https://filtreko.com/nasze-produkty/filtrowentylacja/?gclid=CjwKCAjwq832BRA5EiwACvCWsf5JIjKv7Tfa4_so3xB17VvxmBpMaqHCvcORcEKuI776K8rV2StIyx0Cp90QAvD_BwE [19.10.2020];
25. TRUBA.UA, „Okap wydechowy”, <https://ru.all.biz/vytyazhka-promyshlennaya-g7527580> [19.10.2020];
26. WIEGEL, „Oczyszczanie powietrza wywiewanego z linii cynkowania”, <https://wiegel.cz/zivotni-prostredi/aktivni-ochrana-zivotniho-prostredi/cistenio-dpadniho-vzduchu-ze-zinkovaci-linky/> [19.10.2020];

27. AVTOTACHKI, „Budowa i zasada działania układu wydechowego samochodu”, <https://avtotachki.com/chto-takoe-vyhlopnaya-sistema-avtomobilya/> [19.10.2020];
28. AUTOUSTROISTVO.RU, „Układ wydechowy samochodu”, <http://autoustroistvo.ru/dvigatel-dvs/sistema-vypuska-otrabotavshih-gazov/> [19.10.2020];
29. TEXAUTOPORT, „Jak działa układ wydechowy”, <https://techautoport.ru/dvigatel/vypusknaya-sistema/sistema-vypuska-otrabotavshih-gazov.html> [19.10.2020];
30. KAINER, „Układ wydechowy”, <http://kainer.pl/index-2.htm> [19.10.2020];
31. INFOSAMOCHODY, „Budowa układu wydechowego”, https://www.info-samochody.pl/arttykul,id_m-53,t-budowa_ukladu_wydechowego.html [19.10.2020];
32. GSAVTO, „Układ wydechowy pojazdu”, <http://gsavto.ru/ustroystvo-vyhlopnoy-sistemy> [19.10.2020];
33. TWÓJ TŁUMIK NAPRAWA UKŁADU WYDECHOWEGO, „Układ wydechowy pojazdu”, <http://vash-glushitel.ru/vykhlopnaya-sistema> [19.10.2020];
34. AUTO EDMAR, „Serwis twojego samochodu”, http://www.autoedmar.pl/uklad_wydechowy.html [19.10.2020];
35. DRIVITRIBE, „How the exhaust system works”, <https://drivetribe.com/p/how-the-exhaustsystemworksfDvyZtqNTdiePkbHJbrQag?iid=Y2tYL8IGQFaWKBI3cfdO1Q> [19.10.2020];
36. Kandylas I.P., Stamatelo A.M., Engine exhaust system design based on heat transfer computation, *Energy Conversion & Management*, 40, (1999), 1057-1072;
37. Wróbel A., Kucharska B., Materiały na elementy samochodowych układów wydechowych - dawniej i dziś, *Materiały Konferencyjne nr 15, XII Międzynarodowej Konferencji Naukowej, Nowe Technologie i Osiągnięcia w Metalurgii i Inżynierii Materiałowej, Politechnika Częstochowska*, (2011), 533-537;
38. AUTOBLOG, „Jaki samochód jest najpopularniejszy w Polsce? Starcie rankingów Yanosika i Rankomatu”, <https://spidersweb.pl/autoblog/najpopularniejsze-samochody-w-polsce/> [19.10.2020];
39. Brzeziński K., „Jakie uprawnienia daje gwarancja na samochód?”, *AUTO ŚWIAT*, https://www.onet.pl/?utm_source=www.auto-swiat.pl_viasg_auto-swiat&utm_medium=referral&utm_campaign=leo_automatic&srcc=ucs&pid=9a8b33a9-8c02-5687-825f-f44714fbecce&sid=b9b33d49-b4b1-42af-a1ec-7e65a89beb8d&utm_v=2 [19.10.2020];
40. Moskwa K., Mazurkiewicz B., Bisztyga M., Szklarz Z., *Ochrona przed korozją*, Wydawnictwo AGH dydaktyka, Kraków (2015), 1-8;

41. Maślanka M., Waś J., Badania odporności na korozję wyrobów dla motoryzacji, Część 1: Komora solna, Ochrona przed korozją, 54, 7, (2011) 437-439;
42. ASMET, <https://asmet.com.pl/> [19.10.2020];
43. ULTER-SPORT, <https://ulter.com.pl/> [19.10.2020];
44. TENNECO, <https://www.tenneco.com/> [19.10.2020];
45. Drabiik, D., Analiza możliwości obniżenia zużycia paliwa w samochodach osobowych, Eksploatacja i testy, Autobusy, 6, (2017), 615;
46. Dz.U. 2002 nr 19 poz. 192, „Rozporządzenie Ministra Gospodarki z dnia 19 lutego 2002 r. w sprawie bezpieczeństwa i higieny pracy przy procesach galwanotechnicznych”;
47. ISO 14001, „Systemy Zarządzania Środowiskowego”;
48. ALNOR SYSTEMY WENTYLACJI SP. Z O.O., <https://www.alnor.com.pl/> [19.11.2020];
49. BERLINERLUFT.TECHNIK SP. Z O.O, <https://www.berlinerluft.pl/> [19.11.2020];
50. CIECHOLEWSKI-WENTYLACJE SP. Z O.O, <http://www.wentylacje.pl/> [19.11.2020];
51. AKSTEEL, “Aluminized steel type 1 stainless 409 and 439”, <https://www.aksteel.com/sites/default/files/2019-04/aluminized-409-439-stainless.pdf> [19.10.2020];
52. CIECHOLEWSKI-WENTYLACJE, „Przewody kształtki kołowe”, http://www.wentylacje.pl/upload/pl/Oferta/pdf/PPS_PPBI.pdf [19.11.2020];
53. ALNOR SYSTEMY WENTYLACJI, „Karta techniczna - Trójnik wentylacyjny”, <https://www.alnor.com.pl/assets/files/strony-produktowe/PL/TPC-PL-Trojniki-wentylacyjne-segmentowe-Alnor.pdf> [19.11.2020];
54. MONEY.PL, „ZGH Bolesław światowym liderem recyklingu cynku”, <https://tech.money.pl/przemysl/artukul/zgh-boleslaw-swiatowym-liderem-recyklingu,68,0,1658436.html> [1.12.2020];
55. WNP.PL/HUTNICTWO, „Puszki to nie wszystko. W recyklingu aluminium wiele jest do zrobienia”, <https://www.wnp.pl/hutnictwo/puszki-to-nie-wszystko-w-recyklingu-aluminium-wiele-jest-do-zrobienia,399447.html> [1.12.2020];
56. FUNDACJA RECAL, „Opakowania aluminiowe”, <https://recal.pl/> [1.12.2020];
57. IZBA GOSPODARCZA METALI NIEŻELAZNYCH I RECYKLINGU, „Znaczenie recyklingu złomów metali dla polskiej gospodarki”, https://www.senat.gov.pl/gfx/senat/userfiles/_public/k8/komisje/2012/kgm/prezentacje/66a.pdf [1.12.2020];

58. ODPADY.NET.PL, „Czy można jeszcze zwiększyć poziomy odzysku aluminium – branża prezentuje mapę drogową”, <https://odpady.net.pl/2020/06/09/czy-mozna-jeszcze-zwiekszyc-poziomy-odzysku-aluminium-branza-prezentuje-mape-drogowa/> [1.12.2020];
59. EKOPORTAL, „Dokumentem referencyjnym BREF, Przemysł przetwórstwa metali żelaznych część 4 B”, https://ekoportal.gov.pl/fileadmin/Ekoportal/Pozwolonia_zintegrowane/BREF/17d_Dokument_referencyjny_BREF_Przemysl_przetworstwa_metali_zelaznych_czesc_4.pdf [19.11.2020];
60. EUROFER CC, „Europejska Konfederacja Przemysłu Żelaza i Stali”, <https://www.hiph.org/WSPOLPRACA/eurofer.php> [19.11.2020];
61. Das D., Majumdar G., Sen R. S., Ghosh B. B., The Effects of Thermal Barrier Coatings on Diesel Engine Performance and Emission, Journal of The Institution of Engineers, Series C, 95, (2014), 63-68;
62. IMPACT COATINGS, „About PVD technology”, <https://impactcoatings.com/pvd-technology/> [1.12.2020];
63. KLOECKNER METALS, „PVD As an environmentally friendly alternative process”, <https://www.kloecknermetals.com/blog/pvd-as-an-environmentally-friendly-alternative-process/> [1.12.2020];
64. Raport Komisji Europejskiej, CORDIS, Wyniki badań wspierających przez UE, “Design and develop a new generation of color PVD coatings for decorative applications, Final Report Summary - NANO4COLOR (Design and develop a new generation of color PVD coatings for decorative applications)”, <https://cordis.europa.eu/project/id/315286/reporting/pl> [1.12.2020];
65. TECNO VACUUM s.r.l., “SPUTTERING, Tecnomet Combi MV/MO Combimet MC”, <http://www.tecnovacuum.it/pl/files/SPUTTERING-POL-web.pdf> [1.12.2020];
66. KOLZER, „Vacuum coating PVD experts”, <https://www.kolzer.com/> [1.12.2020];
67. SEMICORE, „Co to jest powłoka PVD?”, <http://www.semicore.com/what-is-pvd-coating> [20.12.2020];
68. ARCEO, „Physical Vapor Deposition (PVD) technology”, https://www.arceo-eng.com/en/news/48_physical-vapor-deposition-pvd-technology [20.12.2020];
69. Loktev, D., Yamashkin E., Metody i sprzęt do nakładania powłok odpornych na ścieranie, Nanoprzemysł, 4, (2007), 18-24;
70. PN-M-04250:1987, „Warstwa wierzchnia”;

71. Zaleski K., Matuszak J., Zaleski R., Metrologia warstwy wierzchniej, Wyd. Politechniki Lubelskiej, Lublin (2018);
72. Burakowski T., Wierzchoń T., Inżynieria powierzchni metali, WNT, Warszawa (1995);
73. Dobrzański A., Kształtowanie struktury i własności powierzchni materiałów inżynierskich i biomedycznych, Prace Instytutu Materiałów Inżynierskich i Biomedycznych Politechniki Śląskiej w Gliwicach, Gliwice (2009), 1-166;
74. Lobanov, M. L., Kardonina, N. I., Rossina, N. G., Yurovskikh A. S., Powłoki ochronne, Instruktaż, Wydawnictwo Ural University, Jekaterynburg (2014);
75. TECHNOLOGIE NIEKONWENCJONALNE, „Badania cienkich warstw i powłok metalicznych”, http://zis.wip.pw.edu.pl/dydaktyka/pomoce/tnkmw_1.pdf [20.12.2020];
76. EN ISO 8044:1999 „Korozja metali i stopów - Podstawowe terminy i definicje”;
77. Schwartz M., Encyclopedia and Handbook of Materials, Parts and Finishes, Published online on: 06 Jun 2016;
78. NETREGS, “Coating to prevent rust: non-metallic coating”, <https://www.netregs.org.uk/environmental-topics/materials-fuels-and-equipment/materials-used-by-metal-fabrication-and-finishing-businesses/non-metallic-coating-to-prevent-rust/> [10.12.2020];
79. ENGINEERING NOTES, “Coating of Metals: Metallic and Non-Metallic Metallurgy”, <https://www.engineeringenotes.com/metallurgy/coating/coating-of-metals-metallic-and-non-metallic-metallurgy/43858> [10.12.2020];
80. BACKERS, “Types of coatings, Coatings are specified as organic or inorganic according to the nature of their binder. Organic coatings are those that have an organic binder. Inorganic coatings are those that have an inorganic binder such as a silicate”, <https://www.beckers-group.com/en/knowledge/technology/types-of-coatings#> [10.12.2020];
81. INŻYNIERIA MATERIAŁOWA, „Powłoki ochronne”, http://matved.ru/pokrutiya_zaschitnuye [10.12.2020];
82. Bala H., Korozja materiałów - teoria i praktyka, Prace Dydaktyczne Wydziału Inżynierii Procesowej, Materiałowej i Fizyki Stosowanej, Seria: Inżynieria Materiałowa, Nr 5, Wyd. Politechniki Częstochowskiej, Częstochowa (2002);
83. Shreira L.L., Korozja, Tom II Ochrona przed korozją, WNT, Warszawa (1963);

84. Bala H., Korozja jako negatywne zjawisko w technice; sposoby jej zapobiegania, tendencje światowe, miejsce Polski - stan obecny i perspektywy, „Materiały Seminarium, Antykorozja w Górnictwie Odkrywkowym”, Bełchatów (1999), 1-9;
85. Dobosz K., Matysiak A., Powłoki ochronne w pojazdach samochodowych, Wydawnictwa Komunikacji i Łączności, Warszawa (1986);
86. Bąk Ł., Śliwiński T., Powłoki ochronne - ich zadania i zastosowanie w przemyśle motoryzacyjnym, Wyd. Politechniki Śląskiej, Zeszyty Naukowe. Transport/ Politechnika Śląska, 78, (2013), 5-12;
87. Liberski P., Fizykochemiczne podstawy racjonalnego kształtowania zanurzeniowych powłok aluminiowych na żelazie, Zeszyty naukowe, Hutnictwo nr 64, Wydawnictwo Politechniki Śląskiej, Gliwice (2002);
88. Tkaczyk S., i inni (Praca zbiorowa), Powłoki ochronne, Wyd. Politechniki Śląskiej, Gliwice (1997);
89. GRÄNGES KONIN S.A., <http://www.impexmetal.com.pl/>, [20.12.2020];
90. EXPLOMET, <https://www.explomet.pl/>, [20.12.2020];
91. INŻYNIERIA MECHANICZNA, „Aluminiowanie blach stalowych”, <https://dlja-mashinostroitelja.info/proizvodstvo-prokata/3-aljuminirovanie/> [20.12.2020];
92. Mattox M. D., The foundations of vacuum coating technology, Publ. in the United States of America by Noyes, William Andrew Publishing, New Mexico (2003);
93. Kula P., Inżynieria warstwy wierzchniej, Wydawnictwo Politechniki Łódzkiej, Łódź (2000);
94. Kucharska B., Wróbel-Knysak A., Mechaniczne właściwości powłok AlSi wykonanych technologią PVD, Mechanik nr 1/2017, 66–67;
95. Górny Z., Odlewnicze stopy metali nieżelaznych, WNT, Warszawa (1992);
96. Warmuzek M., Dendritic microstructures in cast Al-Si alloys - an analysis of dispersion factors, Prace Instytutu Odlewnictwa, T. XLVIII, Z. 1-2, (1998), 54-73;
97. Nikanorov S.P., Kardashev B.K., Korczunow B.N., Osipov V.N., Golyandin S.N., Struktura i właściwości fizyko-mechaniczne stopów Al-Si, Fizyka Techniczna, 80, wyd. 4, (2010);
98. KERONITE, “A comparison of aluminium alloy surface coating options”, <https://blog.keronite.com/a-comparison-of-aluminium-alloy-surface-coating-options> [10.12.2020];
99. SOZOSFERA.PL, „Ochrona środowiska - rzetelne źródło wiedzy, Niezbędne metale kolorowe”, <https://sozosfera.pl/srodowisko-i-gospodarka/niezbedne-metale-kolorowe/> [1.12.2020];

100. Gaetano P., Smart coatings for corrosion protection by adopting microcapsules, *Physical Sciences Reviews*, 1 Issue 5, (2016), pp. 20150006;
101. Djurdjević M. B., Manasijević S., Odanović Z., Dolić N., Calculation of Liquidus Temperature for Aluminum and Magnesium Alloys Applying Method of Equivalency, *Advances in Materials Science and Engineering*, Vol (2013), 1-8;
102. Kucharska B., Wróbel A, Kulej E., Nitkiewicz Z., The X-ray measurement of the thermal expansibility of Al-Si alloy in the form of cast and a protective coating on steel, *Solid State Phenomena*, 163 (2010), 286-290;
103. Wróbel A., Kucharska B., Materiały na elementy samochodowych układów wydechowych - dawniej i dziś, *Mater. Konferencyjne nr 15, XII Międzynarodowej Konferencji Naukowej, Nowe Technologie i Osiągnięcia w Metalurgii i Inżynierii Materiałowej*, Politechnika Częstochowska, (2011), 533-537;
104. Lin B-M., Wang C-J., Microstructure and high temperature oxidation behavior of hot-dip aluminized coating on high silicon ductile iron, *Surface and Coating Technology*, 10, (2010), 1220-1224;
105. Agudo L., Weber S., Pinto H., Arenholz E., Wagner J., Hackl H., Bruckner J., Pyzalla A., Study of Microstructure and Residual Stresses in dissimilar Al/Steels welds produced by Cold Metal Transfer, *Materials Science Forum*, 571-572 (2008), 347-353;
106. Żaba K., Wpływ powłoki Al-Si na proces wytwarzania i jakość zgrzewanych aluminiowanych rur stalowych, *AKAPIT*, Kraków (2013);
107. Xunhua Y., Qifu Z., Evolution of the microstructure of the Al-10% Si hot coating during austenitization of 22MnB5 steel for hot stamping, *Acta Metall Sinica* 2017, 53 (11), (2017), 1495–1503;
108. Wróbel A., Kucharska B., Modyfikacja kryształów krzemu w powłoce Al-Si na drodze obróbki cieplnej, *XXXVII Szkoła Inżynierii Materiałowej Kraków-Krynica 29 IX – 2 X* (2009), 210–213;
109. Wróbel A., Kucharska B., Nitkiewicz Z., Influence of heat treatment on the phase composition of Al-Si coat on X2CrTi12 high chromium steel, *Inżynieria Materiałowa* 6, (166) XXIX, (2008), 960-962;
110. Jacobs M., Bodart F., Terwagne G., „Proc. ‘Le Vide: science technique et applications’”, 284, (1997), 334;
111. Jacobs M., Terwagne G., Roquiny Ph., Bodart F., Unbalanced magnetron sputtered Si–Al coatings: plasma conditions and film properties versus sample bias voltage, *Surface and Coatings Technology*, Vol 116 - 119, (1999), 735-741;

112. Bauer P. P., Laska N., Swadźba R., Increasing the oxidation resistance of γ -TiAl by applying a magnetron sputtered aluminum and silicon based coating, *Intermetallics*, 133, (2021), 107177;
113. Tillmann W., Kokalj D., Stangier D., Fu Q., Kruis F. E., Influence of the PVD process conditions on the incorporation of TiN nanoparticles into magnetron sputtered CrN thin films, *Surface and Coatings Technology*, 409, (2021), 126935;
114. Lin Y., Zhu Q., Zheng B., Hu F., Yang L., Song Z., Xu C., Li Z. F., Effect of titanium addition on structure, corrosion resistance and mechanical properties of aluminum coatings on NdFeB by ion-beam-assisted magnetron sputtering, *Vacuum*, 181, (2020), 109642;
115. Baptista A., Silva F.J.G., Porteiro J., Míguez J.L., Pinto G., Fernandes L., On the Physical Vapour Deposition (PVD): Evolution of Magnetron Sputtering Processes for Industrial Applications, *Procedia Manufacturing*, 17, (2018), 746-757;
116. Lofaj F., Kabátová M., Kvetková L., Dobrovodský J., Girman V., Hybrid PVD-PECVD W-C:H coatings prepared by different sputtering techniques: The comparison of deposition processes, composition and properties, *Surface and Coatings Technology*, 375, (2019), 839-853;
117. Liang Y., Liu F., Wang Q., Dai W., Structure and properties of TiB_x coatings deposited via magnetron sputtering with ion source etching, *Ceramics International*, 47, 11, (2021), 16009-16017;
118. Anders A., A structure zone diagram including plasma-based deposition and ion etching, *Thin Solid Films* 518 (2010), 4087-4090;
119. Swadźba L., Moskal G., Hetmańczyk M., Mendala B., Jarczyk G., Longterm cyclic oxidation of Al-Si diffusion coatings deposited by Arc-PVD on TiAlCrNb alloy. *Surf Coat Tech.* 184, (2004), 93–101.
120. INŻYNIERIA POWIERZCHNI, „Powłoki otrzymywane metodą PVD”, http://labchem.zut.edu.pl/fileadmin/instrukcje/powloki/Instrukcja_laboratoryjna_Powloki_otrzymywane_metoda_PVD.pdf, [10.12.2020];
121. PN-EN 10088-2:2005, „Stale odporne na korozję -- Część 2”, Warunki techniczne dostawy blach grubych, blach cienkich i taśm ze stali nierdzewnych ogólnego przeznaczenia;
122. PN-H 04045., „Analiza chemiczna surówki, żeliwa i stali” - Oznaczanie zawartości węgla, manganu, krzemu, fosforu, siarki, chromu, niklu, miedzi, molibdenu, wanadu, gliny i niobu w stalach węglowych i niskostopowych metodą spektrometrii emisyjnej;

123. FARBY ANTYKOROZYJNE PRODYS, „Przygotowanie powierzchni”, [www.prodys.pl /index /php/ porady/ przygotowanie -powierzchni](http://www.prodys.pl/index.php/porady/przygotowanie-powierzchni) (20.02.2019r) [10.01.2020];
124. VOESTALPINE ONE STEP AHEAD VOESTALPINE HIGH PERFORMANCE METALS POLSKA, „Powłoki PVD”, - technologia Eifeler, „[www.voestalpine.com /highperformancemetals/pl/pl/home/uslugi/\[powloki-pvd](http://www.voestalpine.com/highperformancemetals/pl/pl/home/uslugi/[powloki-pvd)”, [10.01.2020];
125. Kotnarowska D., Sirak M., „Metoda oceny adhezji powłoki akrylowej do stalowego podłoża, TTS Technika Transportu Szynowego, R. 22, 12, (2015), 825-829;
126. Isiko B. M., Aune R., Akhtar S., „Aluminizing Of Plain Carbon Steel – Effect of temperature on coating and alloy phase morphology at constant holding time, M.Eng. thesis, Norwegian University of Science and Technology, NTNU-Trondheim, (2012), 7.
127. Yon J.G., Lee J.H., Kwak S.Y., Kang C.Y., Microstructural Evolution of Intermetallic Compound Formed in Boron Steel Hot-Dipped in Al-7%Ni Alloy, Metals, 7, (2017), 393;
128. PN-87/M-04250 „Warstwa wierzchnia. Terminologia”;
129. Posmyk A., Chmielik I. P., Wpływ metody pomiarowej chropowatości materiałów kompozytowych na ocenę powierzchni”, Wyd. Politechniki Częstochowskiej, Kompozyty, Tom R. 10, 3, (2010), 229-234;
130. Nowoczesne Techniki Analizy Instrumentalnej – Laboratorium, Mikroskop sił atomowych (AMF) w analizie powierzchni materiałów, „<http://www.chemia.uni.lodz.pl/kai/podstrony/pol/dydaktyka/2015/analizyka/AFM.pdf>”, [20.01.2021];
131. Mikroskop sił atomowych (AFM), „[http://home.agh.edu.pl/~kmr/ instrukcje/afm.pdf](http://home.agh.edu.pl/~kmr/instrukcje/afm.pdf)”, [20.01.2021];
132. Niemiec W., Analiza Strukturalna Materiałów, Mikroskopia Sił Atomowych, Badanie topografii powierzchni mikroskopią sił atomowych, „<https://kckizw.ceramika.agh.edu.pl/new/pl/files/courses/8/AFM%20-%20Instrukcja%20do%20%C4%87wiczenia.pdf>”, [20.01.2021];
133. Dul M., Bażela W., Określenie struktury krystalicznej oraz wielkości ziaren nanokrystalicznych próbek związku $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$, Wyd. Nauki podstawowe czasopismo techniczne, 1, (2010), 72-91;
134. Kucharska B., Powłoki PVD ze stali chromowo-niklowej modyfikowane dodatkami Al, Ir, Re i Ru, Seria: Monografia Nr 21, Wydział Inżynierii Procesowej, Materiałowej i Fizyki Stosowanej, Częstochowa (2011);

135. Wierzbanowski K., „Tekstura krystalograficzna”, <http://www.ftj.agh.edu.pl/~wierzbanowski/Tekstura.pdf>, [10.02.2021];
136. Pachutko B., Samolczyk J., Meller G., Nieniszczące badania naprężeń własnych i grubości warstwy azotowanej w matrycy do kucia pierścieni synchronizatorów przed oraz po eksploatacji, Vol.24, 1, Obróbka Plastyczna Metali, (2013), 15-29;
137. PN-EN ISO 6507-1 – Metale, „Pomiar twardości sposobem Vickersa”, Część 1: Metoda badania;
138. PN-EN ISO 14577-1:2005, „Metale - Instrumentalna próba wciskania wgłębnika do określania twardości i innych własności materiałów” - Część 1: Metoda badania;
139. Materiały informacyjne, Zakładu inżynierii biomedycznej, „Pomiary twardości”, http://www.biomech.pwr.wroc.pl/wpcontent/uploads/2019/02/POMIARY_TWARDO%C5%9ACI_.pdf, [20.03.2021];
140. TECHNOLUTIONS, „Twardość instrumentalna”, <https://technolutions.pl/badania-szkla/>, [20.03.2021];
141. ŚWIAT KLIMATYCZNY, „Obliczanie prędkości powietrza w kanale online”, <https://mir-klimata.info/raschjot-skorosti-vozduha-v-vozduhovode/>, [20.03.2021];
142. Wróbel-Knysak A., Kucharska B., The abrasion of Al-Si coatings with different silicon crystal morphology, applied in automotive silencers, Tribologia, 5, (2006), 209-218;
143. Williams J. A., Analytical models of scratch hardness, in Tribology, Vol.29, 8, Elsevier Science Ltd, (1996), 675-694;
144. ISO 20808:2004, Fine ceramics (advanced ceramics, advanced technical ceramics) — Determination of friction and wear characteristics of monolithic ceramics by ball-on-disc method;
145. TRIBONET ABOUT TRIBOLOGY, „Tribometer”, <https://www.tribonet.org/tribometer/>, [20.03.2021];
146. Chronowska-Przywara K., Kot M., Zimowski S., Techniki badawcze w analizie właściwości mechanicznych i tribologicznych cienkich warstw i powłok, Transport, Zeszyty naukowe, Politechniki Śląskiej, 83, (2014), 39-49;
147. TECHNOLUTION, „Anton Paar, Testery zarysowania”, <https://technolution.s.pl/testery-zarysowan/>, [20.03.2021];
148. ALFATECH, „Pomiary pirometrami”, <https://www.alfatech.eu/porady/15-pomiary-pirometrami/>, [20.03.2021];
149. UNISTORE, „Piaskarka SANDBLAST RL7FV”, <https://dentline.pl/piaskarka-sandblast-rl7fv-p-4739.html>, [20.07.2021];

150. Terwagne G., Bodart F., Aluminium and silicon determination on two SiAl sputter targets used for magnetron sputtering, *Nucl. Instrum. Meth. B* 158, (1999), 683–688;
151. Messier R., Giri A. P., Roy A. R., Revised structure zone model for thin film physical structure, *Journal of Vacuum Science and Technology, A* 2(2), (1984), 500-503;
152. Tomaszewski P. E., Wzór Scherrera: stulecie błędnych praktyk, *Wiadomości Chemiczne*, T. 67,9-10, (2013), 929-942;
153. Ostrowska-Popielska, P., Sorek, A., Przegląd i wstępny dobór technologii odzysku cynku ze szlamów i pyłów stalowniczych, *Prace Instytutu Metalurgii Żelaza*, T. 64, 4, 2012, 39-46;
154. MONEY.PL, „Aluminium” <https://www.money.pl/gielda/surowce/dane,aluminium,4.html>, [23.11.2021];
155. MONEY.PL, „Cynk” <https://www.money.pl/gielda/surowce/dane,cynk,1.html>, [23.11.2021];
156. ALIBABA.COM, „Price of silicon metal” <https://www.alibaba.com/showroom/price-of-silicon-metal.html>.

Streszczenie

Rozprawa dotyczy powłok Al-Si na elementy układów filtrowentylacyjnych i wydechowych. Wybór przedmiotu badań w niniejszej rozprawie uwzględnia potrzeby społeczne, ekologiczne i ekonomiczne. Mając na względzie brak złóż boksytu w Polsce i produkcję wyrobów aluminiowych lub aluminiowanych opartą wyłącznie na imporcie i recyklingu, istotnym jest nie zwiększać ilościowego zapotrzebowania na aluminium, między innymi poprzez wytwarzanie cienkich powłok i ekologicznymi technologiami, jaką jest na przykład metoda PVD.

Celem pracy była kompleksowa analiza wpływu warunków wytwarzania powłok Al-Si dwiema technologiami: ogniową (zanurzeniową) i fizycznego osadzania z fazy gazowej (PVD) na cechy mikrostruktury i wybrane właściwości powłok pod kątem zastosowania w przemyśle motoryzacyjnym i filtrowentylacyjnym. Celem nadrzędnym pracy było określenie możliwości poprawy właściwości powłok AlSi wytworzonych ogniowo i rozpatrzenia ewentualnej dla nich alternatywy w postaci powłok wytworzonych metodą PVD, jako bardziej ekonomicznie uzasadnionych.

W części literaturowej, uzupełnionej o wnioski z badań wstępnych przedstawiono podstawy teoretycznych właściwości i mikrostruktury powłok Al-Si oraz ich zastosowania w przemyśle motoryzacyjnym i filtrowentylacyjnym. Przedstawiono również aktualną problematykę recyklingu i emisji gazowych w produkcji powłok Al-Si metodą: ogniową (zanurzeniową) i fizycznego osadzania z fazy gazowej (PVD).

W części badawczej wykonano szeroki zakres badań w warunkach laboratoryjnych. Zastosowane techniki badawcze zaprezentowano i opisano w części metodycznej. Obejmowały one: analizę składu chemicznego (EDX), cech powierzchni (profilometr, SEM), mikrostruktury i tekstury (mikroskopia świetlna, XRD, GIXRD). Wśród badań właściwości powłok i podłoży wykonano badania naprężeń ($\sin^2\psi$), twardości (HV, nanotwardość), adhezji (test rysy), odporności na ścieranie (kulotester, tribotester), a także na udary mechaniczne i szoki cieplne.

Wszystkie zaprezentowane wyniki badań zostały poddane komparatywnej analizie. Podsumowując całość wykonanych badań oraz wykonanego rachunku kosztowego można stwierdzić, że powłoki PVD ze stopów Al-Si (szczególnie AlSi11) można uznać za spełniające postawione im cele w pracy. Mogą one bowiem stanowić alternatywę dla powłok zanurzeniowych (cynkowych i aluminiowych) do zastosowań w przemyśle

filtrów wentylacyjnych. Wykazują bardzo dobrą odporność na ścieranie, udary mechaniczne drobin stałych oraz szoki termiczne aż do 600°C.

Technologia PVD spełnia kryteria technologii ekologicznej (brak emisji) w przeciwieństwie do technologii zanurzeniowej. Ponadto, 1 tona czystego Al jest tańsza niż 1 tona Zn. Poziom recyklingu Al sięga 90%, a na odzyskiwanie aluminium wtórnego za pomocą recyklingu potrzebne jest tylko 10150 MJ/t w porównaniu do 20000 MJ/t zużywanych przy recyklingu Zn i większych stratach materiałowych.

Summary

The dissertation concerns Al-Si coatings for elements of filtering and exhaust systems. The choice of the research subject in this dissertation takes into account social, ecological and economic needs. Considering the lack of bauxite deposits in Poland and the production of aluminum or aluminized products, which is based only on import and recycling, it is important not to increase the quantitative demand for aluminum, including through the production of thin coatings and environmentally friendly technologies, such as the PVD method.

The aim of the work was to comprehensively analyze the influence of Al-Si coatings manufacturing conditions using two technologies: hot-dip and physical vapor deposition (PVD) on microstructure features and selected coating properties for use in the automotive and filtering industry. The main aim of the study was to determine the possibilities of improving the properties of AlSi coatings produced by hot-dip and considering possible alternatives for them in the form of coatings produced by the PVD method as more economically justified.

In the literature part, supplemented with conclusions from preliminary research is presented the basics of theoretical properties and microstructure of Al-Si coatings as well as their application in the automotive and filter ventilation industries. It also shows the current issues of recycling and gaseous emissions in the production of Al-Si coatings by the hot-dip and physical vapor deposition (PVD) methods.

In the research part, a wide range of tests was performed in laboratory conditions. The applied research techniques are presented and described in the methodological part. They included: analysis of chemical composition (EDX), surface characteristics (roughness gauge, SEM), microstructure and texture (light microscopy, XRD, GIXRD). Among the tests of the properties of coatings and substrates, included stress testing ($\sin^2\psi$), hardness (HV,

nanohardness), adhesion (scratch test), abrasion resistance (ball abrasion, tribotester), as well as mechanical shocks and thermal shocks.

All the presented research results have been subject to comparative analysis. Summarizing all the tests performed and the cost calculation performed, it can be concluded that PVD coatings made of Al-Si alloys (especially AlSi11) can be considered as meeting the goals set for them in the study. They can be an alternative to dip coatings (zinc and aluminum) for use in the filtering industry. They show a very good resistance to abrasion, mechanical impacts of solid particles and thermal shocks up to 600°C.

PVD technology meets the criteria of green technology (no emissions) in contrast to hot-dip technology. Moreover, 1 ton of pure Al is cheaper than 1 ton of Zn. The recycling rate of Al is up to 90%, and only 10150 MJ/t is needed for the recovery of secondary aluminum through recycling, compared to the 20000 MJ/t used in the recycling of Zn and higher material losses.