

WALDEMAR SERBIŃSKI

WARSTWY POWIERZCHNIOWE
(Mn-N-S) I (Mn-N-O)
WYTWARZANE NA ALUMINIUM
I JEGO STOPACH

POLITECHNIKA GDAŃSKA

monografie

36

POLITECHNIKA GDAŃSKA

WALDEMAR SERBIŃSKI

WARSTWY POWIERZCHNIOWE
(Mn-N-S) I (Mn-N-O)
WYTWARZANE NA ALUMINIUM
I JEGO STOPACH



GDAŃSK 2003

PRZEWODNICZĄCY KOMITETU REDAKCYJNEGO
WYDAWNICTWA POLITECHNIKI GDAŃSKIEJ

Romuald Szymkiewicz

REDAKTOR PUBLIKACJI NAUKOWYCH

Janusz T. Cieśliński

REDAKTOR SERII

Janusz T. Cieśliński

RECENZENCI

Jan Sieniawski

Andrzej Zieliński

PROJEKT OKŁADKI

Jolanta Cieślawska

Wydano za zgodą
Rektora Politechniki Gdańskiej

Wydawnictwa PG można nabywać w księgarni PG (Gmach Główny)
i zamawiać listownie lub pocztą elektroniczną pod adresem:
Wydawnictwo Politechniki Gdańskiej
ul. G. Narutowicza 11/12, 80-952 Gdańsk, tel. (0-58) 347 22 99
e-mail: wydaw@pg.gda.pl, www.pg.gda.pl/Wydawnictwo PG

© Copyright by
Wydawnictwo Politechniki Gdańskiej
Gdańsk 2003

ISBN 83-7348-040-4

WYDAWNICTWO POLITECHNIKI GDAŃSKIEJ

Wydanie I. Ark. wyd. 6,3. Ark. druku 6,0
Zamówienie nr 42/2003

Druk: Zakład Poligrafii Politechniki Gdańskiej
ul. G. Narutowicza 11/12, 80-952 Gdańsk, tel. 347 25 35

SPIS TREŚCI

WYKAZ WAŻNIEJSZYCH OZNACZEŃ	5
WSTĘP	7
1. METODY WYTWARZANIA I KLASYFIKACJA TECHNOLOGICZNYCH WARSTW POWIERZCHNIOWYCH NA ALUMINIUM I JEGO STOPACH	9
1.1. Metody wytwarzania technologicznych warstw powierzchniowych na aluminium i jego stopach	9
1.2. Klasyfikacja warstw powierzchniowych wytwarzanych na stopach aluminium	9
2. ZASTOSOWANIE WARSTW POWIERZCHNIOWYCH W MODYFIKACJI WŁAŚCIWOŚCI UŻYTKOWYCH WYBRANYCH ELEMENTÓW ZE STOPÓW ALUMINIUM	12
2.1. Warstwy powierzchniowe modyfikujące właściwości tribologiczne oraz stabilność cieplną i korozyjną	12
2.2. Warstwy powierzchniowe zwiększające cechy estetyczne	20
2.3. Warstwy wierzchnie i powłoki zwiększające wytrzymałość zmęczeniową	21
2.4. Powłoki zwiększające przewodność elektryczną	22
2.5. Warstwy powierzchniowe wytwarzane w procesie regeneracji	22
3. TENDENCJE ROZWOJU INŻYNIERII POWIERZCHNI STOPÓW ALUMINIUM	23
4. NOWA KONCEPCJA TWORZENIA WARSTW POWIERZCHNIOWYCH (Mn-N-S) I (Mn-N-O) NA ALUMINIUM I JEGO STOPACH	25
4.1. Charakterystyka i analiza fizycznych modeli tworzenia warstw powierzchniowych (Mn-N-S) i (Mn-N-O)	25
4.2. Modele matematyczne kinetyki tworzenia warstw (Mn-N-S) i (Mn-N-O)	30
4.3. Weryfikacja i ocena możliwości opisu matematycznego kinetyki procesów dyfuzyjnych tworzenia warstw powierzchniowych (Mn-N-S) i (Mn-N-O)	33
4.3.1. Warstwy powierzchniowe (Mn-N-S)	34
4.3.2. Warstwy powierzchniowe (Mn-N-O)	42
4.3.3. Ocena możliwości opisu kinetyki procesów dyfuzyjnych	43
4.4. Algorytm projektowania i tworzenia warstw powierzchniowych (Mn-N-S) i (Mn-N-O)	43
5. WYTWARZANIE WARSTW POWIERZCHNIOWYCH (Mn-N-S) I (Mn-N-O) NA ALUMINIOWYM PODŁOŻU Z WYKORZYSTANIEM OPRACOWANEGO ALGORYTMU	45
5.1. Charakterystyka podłoża warstw	45
5.2. Wytwarzanie warstw (Mn-N-S) i (Mn-N-O)	46
6. MORFOLOGIA WYTWORZONYCH WARSTW POWIERZCHNIOWYCH (Mn-N-S) I (Mn-N-O)	48
6.1. Mikrostruktura warstw (Mn-N-S) i (Mn-N-O)	48
6.2. Rozkład stężenia pierwiastków w warstwach (Mn-N-S) i (Mn-N-O)	53
6.3. Skład fazowy i morfologia mikrostruktury wytworzonych warstw	57
7. WŁAŚCIWOŚCI UŻYTKOWE WYTWORZONYCH WARSTW POWIERZCHNIOWYCH (Mn-N-S) I (Mn-N-O)	61
7.1. Pryczepność warstw	61

7.2. Mikrotwardość	61
7.3. Właściwości tribologiczne	62
7.4. Właściwości korozyjne	67
7.5. Stabilność cieplna warstw	71
7.6. Charakterystyka właściwości użytkowych wytworzonych warstw	80
8. PODSUMOWANIE, WNIOSKI ORAZ PROPONOWANE KIERUNKI	
PRZYSZŁYCH PRAC	82
8.1. Wnioski poznawcze	83
8.2. Wnioski użytkowe	84
8.3. Proponowane kierunki przyszłych prac	84
PODZIĘKOWANIE	85
BIBLIOGRAFIA	86
Streszczenie w języku polskim	95
Streszczenie w języku angielskim	95

WYKAZ WAŻNIEJSZYCH OZNACZEŃ

$c_1'(x, t)$	– powierzchniowe stężenie azotu w warstwie (Mn–N–S)
$c_1(x, t)$	– rozkład stężenia azotu na przekroju poprzecznym warstwy (Mn–N–S)
$c_2'(x, t)$	– powierzchniowe stężenie siarki w warstwie (Mn–N–S)
$c_2(x, t)$	– rozkład stężenia siarki na przekroju poprzecznym warstwy (Mn–N–S)
$c_{Al}(x, t)$	– rozkład stężenia aluminium w strefie połączenia dyfuzyjnego warstwy (Mn–N–S) z podłożem
$c_{Mn}(x, t)$	– rozkład stężenia manganu w strefie połączenia dyfuzyjnego warstwy (Mn–N–S) z podłożem
$c_1'(x, t_1)$	– powierzchniowe stężenie tlenu w powłoce manganowej po procesie tlenoazotowania w czasie t_1
$c_1'(x, t_1+t_2)$	– powierzchniowe stężenie tlenu w warstwie (Mn–N–O) po procesie tlenoazotowania w czasie $(t_1 + t_2)$
$c_1(x, t_1)$	– rozkład stężenia tlenu na przekroju poprzecznym powłoki manganowej po procesie tlenoazotowania w czasie t_1
$c_1(x, t_1+t_2)$	– rozkład stężenia tlenu na przekroju poprzecznym warstwy (Mn–N–O)
$c_2'(x, t_2)$	– powierzchniowe stężenie azotu w warstwie (Mn–N–O)
$c_2(x, t_2)$	– rozkład stężenia azotu na przekroju poprzecznym warstwy (Mn–N–O)
$c_{Al}(x, t_1)$	– rozkład stężenia aluminium w strefie połączenia dyfuzyjnego powłoki manganowej z podłożem po procesie tlenoazotowania w czasie t_1
$c_{Al}(x, t_1+t_2)$	– rozkład stężenia aluminium w strefie połączenia dyfuzyjnego warstwy (Mn–N–O) z podłożem
$c_{Mn}(x, t_1)$	– rozkład stężenia manganu w strefie połączenia dyfuzyjnego powłoki manganowej z podłożem po procesie tlenoazotowania w czasie t_1
$c_{Mn}(x, t_1+t_2)$	– rozkład stężenia manganu w strefie połączenia dyfuzyjnego warstwy (Mn–N–O) z podłożem
D_{ij}^r	– współczynniki dyfuzji wzajemnej zależne od stężenia składników
D_i	– współczynniki dyfuzji wzajemnej i-tego składnika
\tilde{D}_{ij}^r	– współczynniki dyfuzji wzajemnej niezależne od stężenia składników
\tilde{D}_{11}^3	– efektywny współczynnik dyfuzji azotu w warstwie (Mn–N–S)
\tilde{D}_{22}^3	– efektywny współczynnik dyfuzji siarki w warstwie (Mn–N–S)
\tilde{D}_{12}^3	– efektywny współczynnik dyfuzji azotu pod wpływem gradientu stężenia siarki w warstwie (Mn–N–S)
\tilde{D}_{21}^3	– efektywny współczynnik dyfuzji siarki pod wpływem gradientu stężenia azotu w warstwie (Mn–N–S)
D_{Al}	– współczynnik dyfuzji aluminium w manganie
D_{Mn}	– współczynnik dyfuzji manganu w aluminium
M_1, \dots, M_r	– masy molowe składników
N_1 i N_2	– ułamki molowe składników
pH	– kwasowość roztworu
Q_A	– wydatek NH_3 w procesie azotonasiarczania i tlenoazotowania
Q_W	– wydatek H_2O podczas utleniania w procesie tlenoazotowania
R_a	– średnie arytmetyczne odchylenie profilu chropowatości
t	– czas azotonasiarczania
t_1	– czas utleniania w procesie tlenoazotowania
t_2	– czas azotowania w procesie tlenoazotowania
$(t_1 + t_2)$	– całkowity czas tlenoazotowania

T_S	– temperatura ciekłej siarki w procesie azotonasiarczania
X	– odległość od powierzchni w warstwie (Mn–N–S), gdzie stężenie S wynosi $c'_2/2$
$y = \Delta m/S$	– względny przyrost masy
μ	– współczynnik tarcia ślizgowego
ρ_i	– gęstości składników ($i = 1, \dots, r$)

WSTĘP

Rozwój wielu dziedzin techniki wywołuje wzrastające zainteresowanie lekkimi tworzywami metalowymi oraz metodami poprawy ich właściwości użytkowych. Do grupy materiałów metalowych spełniających kryterium zmniejszenia masy konstrukcji należą przede wszystkim aluminium i jego stopy. W przypadku elementów konstrukcyjnych pracujących w warunkach dużych obciążeń statycznych i dynamicznych, środowiska korozyjnego, wysokich temperatur oraz tarcia (np. cylindry i tłoki silników spalinowych) istnieją ograniczone możliwości bezpośredniego wykorzystania stopów aluminium. Dlatego też doskonalą się znane oraz proponuje nowe metody objętościowego oraz powierzchniowego umacniania aluminium i jego stopów. Topografia powierzchni, morfologia mikrostruktury i właściwości tribologiczne warstwy wierzchniej są istotnym i częstym kryterium oceny użyteczności wykorzystania elementów wykonywanych ze stopów aluminium.

Inżynieria powierzchni oferuje wiele metod umacniania powierzchniowego aluminium i jego stopów. Najczęściej stosuje się metody mechaniczne, cieplno-mechaniczne, cieplne, cieplno-chemiczne, elektrochemiczne, chemiczne i fizyczne [12]. Przeprowadzona analiza użyteczności przedstawionych metod powierzchniowego umacniania wyrobów ze stopów aluminium wykazała, iż tylko nieliczne znalazły zastosowanie w praktyce przemysłowej. Większość z nich znajduje się w fazie laboratoryjnych eksperymentów i badań, jest ciągle doskonalona oraz wzbogacana w nowe rozwiązania technologiczne. Stąd badania własne nad nowymi metodami [108], a także opracowanie koncepcji z zastosowaniem fizycznych i matematycznych modeli w procesie projektowania i tworzenia nowych wieloskładnikowych warstw powierzchniowych zawierających mangan, azot i siarkę (Mn–N–S) oraz mangan, azot i tlen (Mn–N–O) na elementach maszyn wykonywanych ze stopów aluminium. W tworzeniu tych warstw metodą hybrydową wykorzystano możliwości elektrolitycznego osadzenia na aluminiowym podłożu powłoki manganowej i jej późniejszego, dyfuzyjnego nasycenia azotem i siarką lub tlenem i azotem w procesach azotonasiarczenia i tlenoazotowania. Opracowano także algorytm projektowania warstw powierzchniowych przyjmując odpowiednie modele fizyczne i matematyczne po ich weryfikacji na podstawie wyników prowadzonych eksperymentów oraz wcześniejszych badań własnych.

Trafność przyjętych modeli fizycznych i matematycznych oraz opracowanych algorytmów oceniano przede wszystkim na podstawie analizy wyników badań morfologii mikrostruktury i właściwości użytkowych wytworzonych warstw powierzchniowych (Mn–N–S) oraz (Mn–N–O) na aluminiowym podłożu.

Przeprowadzone rozważania teoretyczne oraz otrzymane wyniki badań eksperymentalnych pozwoliły opracować wnioski poznawcze i wskazać potencjalne możliwości użytecznego wykorzystania właściwości tribologicznych warstw powierzchniowych (Mn–N–S) i (Mn–N–O) w skojarzeniach ciernych elementów maszyn wykonywanych ze stopów aluminium.

Rozdział 1

METODY WYTWARZANIA I KLASYFIKACJA TECHNOLOGICZNYCH WARSTW POWIERZCHNIOWYCH NA ALUMINIUM I JEGO STOPACH

Do wyrobu wielu elementów maszyn i urządzeń, szczególnie w budownictwie [3, 177, 181], elektrotechnice i elektronice [16, 88], transporcie oraz przemyśle okrętowym [17, 47], motoryzacyjnym [45, 182, 183] i lotniczym [180] w coraz szerszym zakresie stosuje się stopy aluminium. Na szczególną uwagę zasługuje przemysł motoryzacyjny i lotniczy, gdzie na elementy karoserii lub konstrukcji nośnej samolotów, korpusy silników spalinowych, głowice i tłoki, a także na elementy sprzężarek, układy hamulcowe, obudowy oraz pokrywy najczęściej używa się stopów aluminium [179, 184]. Trudne i złożone warunki pracy cylindrów i tłoków (wysoka temperatura, gazy spalinowe, środowisko korozyjne oraz tarcie) inspirują do poszukiwań różnorodnych rozwiązań materiałowo-technologicznych umożliwiających zastosowanie stopów aluminium oraz wydłużenie okresu ich eksploatacji [53, 59]. Możliwości sprostania tym wymaganiom stwarza umiejętne wykorzystanie metod wytwarzania warstw powierzchniowych zwiększających trwałość eksploatacyjną maszyn i urządzeń wykonywanych ze stopów aluminium.

1.1. Metody wytwarzania technologicznych warstw powierzchniowych na aluminium i jego stopach

Metody wytwarzania technologicznych warstw powierzchniowych na tworzywach metalowych (w tym także aluminiowych) można ogólnie podzielić na mechaniczne, cieplno-mechaniczne, cieplne, cieplno-chemiczne, chemiczne, elektrochemiczne, fizyczne i hybrydowe (mieszane) [11, 12, 63, 108–111].

W pracy pominięto opis metod wytwarzania warstw powierzchniowych przedstawionych w tablicy 1.1. Podstawą ich adaptacji w obróbce powierzchniowej stopów aluminium stały się wcześniejsze opracowania i ich wdrożenia w obróbce powierzchniowej innych materiałów, głównie stopów żelaza [11, 12, 63, 64, 98].

Wykorzystując znane metody (tabl. 1.1), można na elementach wykonywanych ze stopów aluminium wytwarzać warstwy powierzchniowe (warstwy wierzchnie lub powłoki) o określonej grubości oraz różnorodnych i często złożonych właściwościach eksploatacyjnych.

1.2. Klasyfikacja warstw powierzchniowych wytwarzanych na stopach aluminium

W literaturze brak jest klasyfikacji technologicznych warstw powierzchniowych wytwarzanych na stopach aluminium, uwzględniającej jednocześnie ich skład chemiczny, strukturę, grubość, właściwości i metodę wytwarzania. W aspekcie ciągłego i dynamicznego rozwoju nowoczesnych metod i technologii inżynierii powierzchni taka klasyfikacja

wymagałyby ciągłych zmian i uaktualnień. Dla uporządkowania rozważań dotyczących klasyfikacji warstw powierzchniowych w modyfikacji właściwości użytkowych elementów wykonywanych ze stopów aluminium, przyjęto ogólny [63] podział warstw powierzchniowych na:

- adhezyjne,
- dyfuzyjne,
- wytwarzane z częściowym nadtopieniem podłoża,
- wieloskładnikowe, kompozytowe i wielowarstwowe (multipleksowe).

Tablica 1.1

Metody wytwarzania warstw powierzchniowych na aluminium i jego stopach

METODY WYTWARZANIA WARSTW POWIERZCHNIOWYCH			
MECHANICZNE Nagniatanie naporowe: – krążkowanie, – kulkowanie, – rolkowanie Nagniatanie udarowe: – kulowanie, – młotkowanie Malowanie zanurzeniowe, pneumatyczne i hydrodynamiczne CIEPLNO-MECHANICZNE Natryskiwanie cieplne: – płomieniowe (konwencjonalne, poddźwiękowe, nadźwiękowe), – łukowe, – plazmowe Platerowanie: – nawalcowywanie, – skurczowe, – wybuchowe Utwardzanie: – laserowe, – elektronowe, – detonacyjne	CIEPLNE Nadtapianie: – płomieniowe, – plazmowe, – laserowe, – elektronowe Napawanie: – łukowe, – plazmowe, – laserowe Platerowanie: – odlewnicze, – laserowe, – elektronowe, – elektroiskrowe Techniki zanurzeniowe CIEPLNO-CHEMICZNE Obróbki dyfuzyjne: – proszkowe, – jarzeniowe, – jonowe, – metody CVD (Chemical Vapour Deposition) Stopowanie: – laserowe, – elektronowe	CHEMICZNE – polerowanie, – trawienie, – osadzanie powłok monometalicznych, stopowych, kompozytowych, – wytwarzanie powłok konwersyjnych ELEKTRO-CHEMICZNE – polerowanie, – trawienie, – osadzanie powłok monometalicznych, stopowych, kompozytowych – elektrolityczno-plazmowe wytwarzanie warstw tlenkowych, – wytwarzanie powłok konwersyjnych, – malowanie elektroforetyczne i elektrostatyczne	FIZYCZNE Implantacja jonów Metoda PVD (Physical Vapour Deposition) Metoda PLD (Pulsed Laser Deposition) HYBRYDOWE Kombinacja znanych lub nowych metod zmierzających do wytworzenia powłok wielowarstwowych (multipleksowych) lub warstw powierzchniowych o niekonwencjonalnych właściwościach

Warstwy powierzchniowe w każdej grupie mogą charakteryzować się różnymi lub wspólnymi metodami ich wytwarzania oraz procesami kształtowania mikrostruktury i właściwościami użytkowych.

Analiza eksploatacyjnych przyczyn zużycia elementów maszyn i urządzeń wskazuje, iż ok. 50% części ulega zużyciu ściernemu, 15% zużyciu adhezyjnemu, 8% erozji, 8%

frettingowi, 5% zużyciu w wyniku korozji i ok. 14% łącznemu oddziaływaniu wymienionych procesów zużycia [107].

Najbardziej adekwatną klasyfikacją, odnoszącą się bezpośrednio do właściwości użytkowych (funkcjonalnych) warstw powierzchniowych, jest podział na warstwy wierzchnie i powłoki, selektywnie lub kompleksowo modyfikujące takie właściwości elementów wytwarzanych ze stopów aluminium, jak:

- odporność na zużycie tribologiczne, stabilność cieplną i korozyjną,
- estetykę (cechy dekoracyjne),
- wytrzymałość zmęczeniową,
- przewodność elektryczną.

Wśród warstw powierzchniowych najliczniejszą grupę stanowią powłoki, które mogą być wytwarzane jako jednoskładnikowe i wieloskładnikowe, jednowarstwowe i wielowarstwowe (multipleksowe), niemetalowe, metalowe, ceramiczne, metalowo-ceramiczne lub kompozytowe [63].

Ze względów ekonomicznych i ekologicznych warstwy powierzchniowe znalazły także zastosowanie w regeneracji zużytych elementów maszyn i urządzeń wykonanych ze stopów aluminium [55].

Rozdział 2

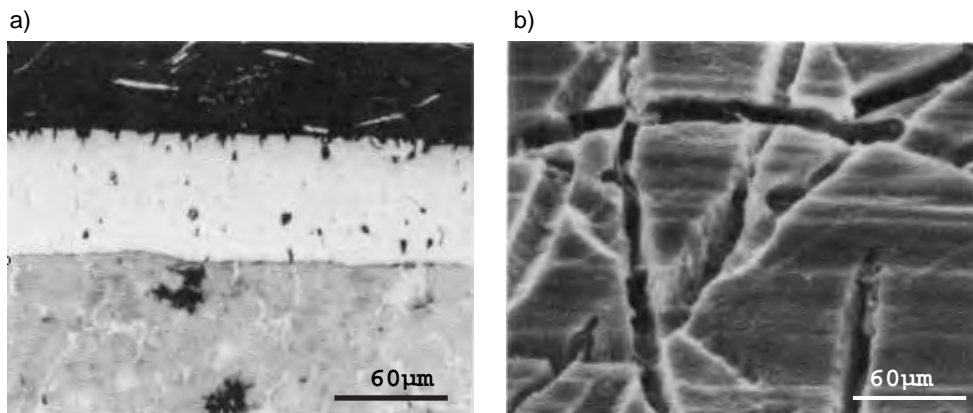
ZASTOSOWANIE WARSTW POWIERZCHNIOWYCH W MODYFIKACJI WŁAŚCIWOŚCI UŻYTKOWYCH WYBRANYCH ELEMENTÓW ZE STOPÓW ALUMINIUM

Rozwój techniki wymusza zapotrzebowanie na coraz doskonalsze pod względem funkcjonalnym, technologicznym, ekonomicznym i ekologicznym warstwy powierzchniowe. Ich znajomość pozwala na właściwy dobór warstw wierzchnich lub powłok do określonych warunków eksploatacyjnych. Analiza dotychczasowych osiągnięć w tym zakresie umożliwia także wskazanie perspektyw dalszych prac badawczych w rozwoju inżynierii powierzchni elementów maszyn i urządzeń wykonywanych ze stopów aluminium.

2.1. Warstwy powierzchniowe modyfikujące właściwości tribologiczne oraz stabilność cieplną i korozyjną

Wdrożono wiele technologii oraz przedstawiono wyniki wielu prac eksperymentalnych dotyczących wytwarzania warstw powierzchniowych zwiększających twardość, odporność na zużycie tribologiczne, stabilność cieplną i korozyjną stopów aluminium. W odniesieniu do wyrobów przemysłu motoryzacyjnego i lotniczego (samochodów, motocykli oraz samolotów) obserwuje się trend do obniżania całkowitej masy pojazdów, a w konsekwencji zwiększenia mocy użytecznej i poprawy ekologii środowiska. Zastąpienie tradycyjnych, żeliwnych korpusów silników spalinowych korpusami wytwarzanymi ze stopów aluminium spowodowało ponadpięćdziesięcioprocentowe zmniejszenie masy silnika [45]. Jednocześnie wprowadzenie aluminiowych korpusów wymagało zwiększenia odporności na zużycie cylindrów współpracujących ciernie z pierścieniami tłoków aluminiowych oraz zmniejszenia ich skłonności do zatarcia. Pierwsze prace, rozpoczęte w latach dwudziestych ubiegłego stulecia, polegały na wciskaniu żeliwnych tulei w aluminiowe korpusy [67]. Kolejne rozwiązania obejmowały technologie wytwarzania korpusów bimetalicznych przez ustawienie w metalowej formie odlewniczej żeliwnych lub stalowych tulei i zalanie ich stopem aluminium [59]. Obecnie wyłącznie w produkcji małych korpusów silników chłodzonych powietrzem stosuje się unowocześnioną wersję tej technologii. Wprowadzono także ciśnieniowe (metody Al-Fin oraz BMI) zamiast grawitacyjnego zalewanie formy odlewniczej [59]. Podstawową wadą tego rozwiązania jest różna rozszerzalność i przewodność cieplna żeliwnych lub stalowych tulei oraz aluminiowego korpusu silnika. Zmniejsza to sztywność połączenia tulei w korpusie oraz pogarsza warunki chłodzenia silnika.

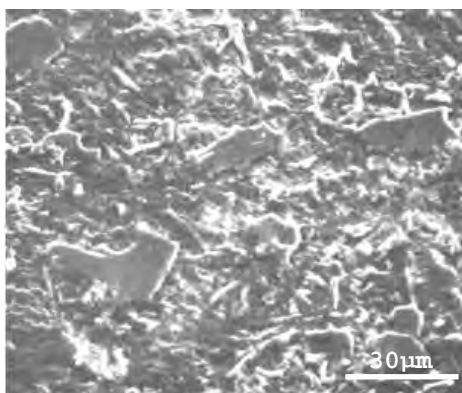
Następnym etapem w aplikacji aluminiowych korpusów silników spalinowych było wykorzystanie elektrolitycznego chromowania do obróbki powierzchniowej gładzi cylindrów. Metodę tę najszerszej stosowano w lotniczych i motocyklowych silnikach spalinowych. Powłoka chromowa charakteryzuje się dużą stabilnością cieplną, odpornością na działanie gazów spalinowych zawierających SO_2 oraz ma większy współczynnik przewodności cieplnej niż żeliwo. Właściwości tribologiczne zależą natomiast od twardości i morfologii mikrostruktury powłoki chromowej. Dowiedziono, iż najlepsze właściwości tribologiczne wykazują twarde (800–1000 HV) porowate powłoki chromowe (rys. 2.1) [185].



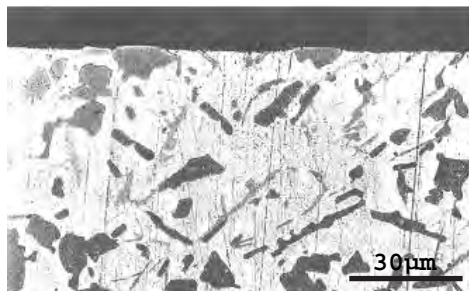
Rys. 2.1. Morfologia elektrolitycznej powłoki chromowej (SEM) [185]: a) przekrój, b) powierzchnia

Mikropęknięcia powłoki chromowej w postaci „siatki” umożliwiają dobre utrzymanie smaru na powierzchni cylindrów, które zmniejsza współczynnik tarcia (chrom porowaty po żelazie: $\mu = 0,15-0,16$) i przeciwdziała zacieraniu silnika w momencie jego rozruchu. Wadą powłok chromowych jest zmniejszenie twardości w temperaturze powyżej 350°C [2, 33]. Dlatego wytworzone na stopach aluminium elektrolityczne powłoki chromowe często azotuje się implantacyjnie [157] lub jarzeniowo [37], względnie poddaje się azotonawęglaniu [79] w temperaturach nieprzekraczających 540°C . Elementy hydrauliczne podwozi samolotów wykonywanych ze stopów aluminium w celu zwiększenia ich właściwości tribologicznych i antykorozyjnych pokrywane są powłokami elektrolitycznymi złożonymi z błyszczącej, przylegającej bezpośrednio do podłoża warstwy Cu ($2,5\ \mu\text{m}$), matowej warstwy Cu ($25\ \mu\text{m}$) i warstwy twardego chromu o grubości $76\ \mu\text{m}$ [6].

Inne rozwiązanie wprowadzono w roku 1971 w samochodzie Chevrolet Vega, który wyposażono w aluminiowy korpus silnika z gładziami cylindrowymi ALUSIL i tłoki pokryte wielowarstwową powłoką FERROCOAT [68]. W tym przypadku korpus silnika wykonano z nadeutektycznego stopu Al-Si (16–18% Si), a gładzie honowano i następnie elektrolitycznie trawiono celem obniżenia o ok. 1 do $2\ \mu\text{m}$ osnowy aluminiowej względem twardych kryształów krzemu (rys. 2.2 i 2.3) [24, 153].



Rys. 2.2. Powierzchnia cylindra z gładzią ALUSIL [24]



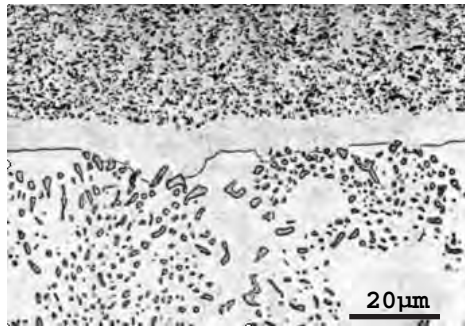
Rys. 2.3. Mikrostruktura przekroju poprzecznego cylindra z gładzią ALUSIL [153]

Powłoki FERROCOAT złożone są z warstwy cynku ($0,1 \mu\text{m}$) przylegającej bezpośrednio do powierzchni tłoka, następnie miedzi ($2,5 \mu\text{m}$), twardego (ok. $450 \text{HV}_{0,1}$) żelaza ($18 \mu\text{m}$) oraz przeciwzatarciowej warstwy cyny ($2,5 \mu\text{m}$). Wadą skojarzenia ciernego ALUSIL–FERROCOAT jest wykruszanie się kryształów krzemu z aluminiowej osnowy gładzi cylindrów, mogące prowadzić do uszkodzenia silników. Stwierdzono, że gdy rozmiary pierwotnych kryształów krzemu wynoszą od 30 do $80 \mu\text{m}$, zjawisko to nie występuje [24]. Takie rozwiązanie stosuje się w silnikach spalinowych zarówno o małej, jak i dużej pojemności (do $5,6 \text{dm}^3$) [176].

Jednocześnie trwały rozpoczęte w latach sześćdziesiątych [165] intensywne prace nad wytwarzaniem powłok kompozytowych złożonych z metalicznej osnowy (metale i stopy) i cząstek o dużej dyspersji. Prowadzone badania dotyczyły przede wszystkim opracowania w skali laboratoryjnej warunków i parametrów chemicznego lub elektrochemicznego procesu pokrywania kompozytami elementów wykonywanych ze stali, w znacznie mniejszym stopniu z miedzi i aluminium. W literaturze spotyka się wiele informacji o zastosowaniu chromu [78, 85, 161], kobaltu [32, 50, 146], miedzi, srebra i złota [26, 38, 39, 104, 155], cynku [62], żelaza [66, 78], manganu [112–114], niklu [10, 13, 28, 51, 52, 72, 73, 93, 100, 102, 131, 140–143, 154, 159, 163], niklu z fosforem [4, 5, 30, 35, 44, 89, 101, 149] lub niklu z borem [29, 34, 36, 74, 75] jako osnowy powłok kompozytowych. Wymagane właściwości tribologiczne, stabilność cieplną oraz współczynnik tarcia tych powłok uzyskuje się poprzez dobór kształtu, wielkości, ilości i rozmieszczenia cząstek dyspersyjnych, którymi mogą być metale (np. Cr, W, V, Mo, Ti, Zr, Al), węgliki (np. SiC, B_4C , Cr_3C_2 , NbC, WC, VC, TaC, TiC, ZrC), tlenki (np. Al_2O_3 , B_2O_3 , CdO_2 , CeO_2 , Cr_2O_3 , Fe_2O_3 , SiO_2 , TiO_2 , ZrO_2 , Y_2O_3), azotki (np. Si_3N_4 , TiN, ZrN), borki (np. TiB_2 , TaB_2 , ThB_2 , WB_5 , ZrB_2), fluorki (np. CaF_2), krzemki (np. TiSi_2 , WSi_2), siarczany (np. BaSO_4 , SrSO_4), krzem, a także syntetyczny lub naturalny diament. Spośród materiałów miękkich, zmniejszających współczynnik tarcia powłok kompozytowych, stosuje się przede wszystkim α -BN, BaF_2 , MgF_2 , MoS_2 , WS_2 lub grafit. W tym samym celu podjęto próby aplikacji cząstek z tworzyw sztucznych (PTFE – politetrafluoroetylen, żywic akrylowych itp.), a także kapsulek wypełnionych olejem lub smarem. Znaczącym osiągnięciem firmy Mahle [70] w produkcji korpusów silników spalinowych różnej wielkości wykonywanych ze stopów aluminium było umocnienie gładzi cylindrów za pomocą powłok kompozytowych pod nazwą NIKASIL. Są to elektrolityczne powłoki niklowe z równomiernie rozmieszczonymi cząstkami SiC o wielkości ok. $2,5 \mu\text{m}$ i udziale masowym w zakresie od $2,5$ do $5,0\%$ (rys. 2.4) [76].

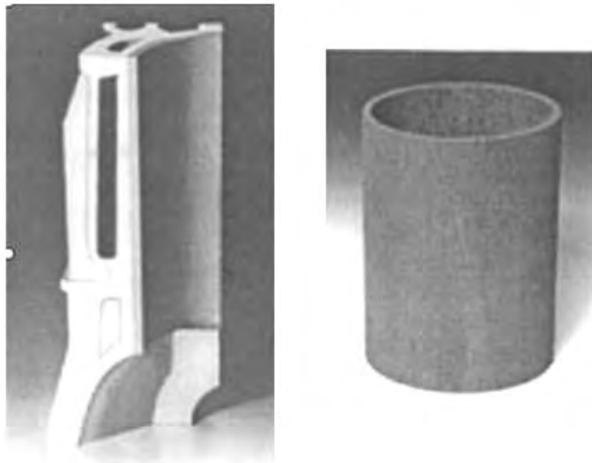
Grubość powłok Nikasil po szlifowaniu i honowaniu wynosi zwykle od $0,06$ do $0,08 \text{mm}$, a twardość w stanie nieobrobionym cieplnie (400 – 600) HV. Powłoki te znacząco polepszają właściwości tribologiczne oraz stabilność cieplną i korozyjną powierzchni gła-

dzi cylindrów korpusów silników wykonanych ze stopów aluminium. Ich wadą jest jednak większe zużycie pierścieni i tłoków w porównaniu do gładzi chromowanych. Możliwości ograniczenia tego zużycia oraz zmniejszenia współczynnika tarcia istnieją w jednoczesnym osadzeniu w powłoce niklu, fosforu oraz środka smarującego (MoS_2 , PTFE lub grafitu) [80, 142]. Dotychczas brak jest danych o stosowaniu takich powłok w praktyce.



Rys. 2.4. Mikrostruktura przekroju poprzecznego powłoki NIKASIL wytworzonej na odlewniczym stopie AlSi12Mg1CuNi [76]

Firmy Kolbenschmidt AG i Porsche AG opracowały technologię wytwarzania w aluminiowych korpusach silników spalinowych gładzi cylindrowych o podobnych właściwościach użytkowych – LOKASIL (I, II) [27, 60, 198]. Wdrożona technologia LOKASIL II polega na umieszczaniu tulei „Silitec” w otworach cylindrów korpusów silników spalinowych w procesie ich odlewania z podutektycznego stopu aluminium z krzemem i miedzią (rys. 2.5) [197].

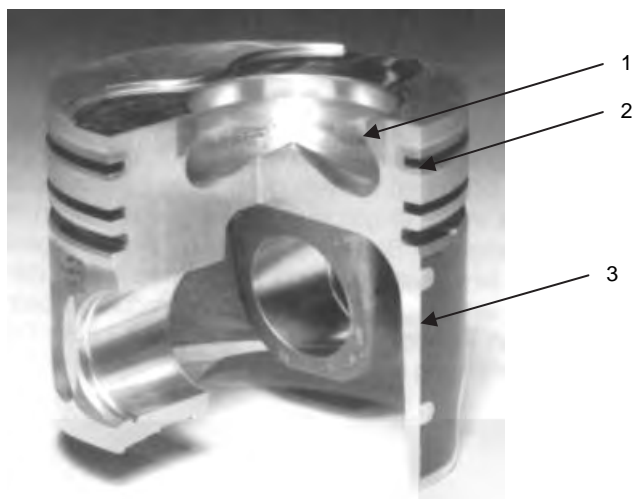


Rys. 2.5. Przekrój aluminiowego korpusu silnika spalinowego z tuleją „Silitec” [197]

Spiekane tuleje mikroporowate „Silitec” zawierają ok. 25% Si [7]. Skojarzenie czarnej takiej tulei cylindrowej z tłokiem pokrytym powłoką FERROCOAT spowodowało zmniej-

szenie zużycia powierzchni roboczych tłoka, pierścieni tłokowych, paliwa i oleju oraz toksyczności spalin w silnikach samochodów Porsche Boxter [7] i Mercedes-Benz [199].

Szczególnie silnie obciążone silniki Diesla z wtryskiem bezpośrednim wymagają dodatkowego zabezpieczenia korony tłoka przed oddziaływaniem gazów spalinowych, wysokiej temperatury i przed procesami tribologicznymi przebiegającymi w tych warunkach. Ilość ciepła przejmowanego przez denko tłoka ograniczono za pomocą barier cieplnych wytworzonych z odpowiednio profilowanych wkładek z żeliwa austenitycznego, stali Cr-Ni, materiałów ceramicznych na osnowie ZrO_2 lub kompozytów metalowo-ceramicznych Ni- Al_2O_3 , bądź stopów specjalnych na osnowie Ni i Co [77, 82]. W silnikach spalinowych z tulejami cylindrów pokrytymi warstwą twardego chromu, zaleca się stosowanie tłoków aluminiowych o powierzchni bocznej anodowanej i nasyconej koloidalnym grafitem w celu zmniejszenia współczynnika tarcia (głównie w momencie rozruchu) oraz przeciwdziałaniu zatarciu tłoków i cylindrów. Przykład zmodyfikowanych powierzchni roboczych tłoka opisanymi technikami przedstawiono na rys. 2.6 [94].



Rys. 2.6. Tłok silnika wysokoprężnego z umocnionymi: 1 – komorą spalania, 2 – rowkiem pierwszego pierścienia, 3 – powierzchnią boczną [94]

Również skuteczną metodą ochrony cieplnej korony tłoka oraz utwardzenia rowków pierścieni jest wytworzenie twardych (350–450 HV) powłok anodowych o grubości około 0,05 mm [1]. Zwiększenie twardości i odporności na zużycie tribologiczne otrzymano także poprzez miejscowe elektronowe oraz laserowe stopowanie warstwy wierzchniej rowków pierścieni przy użyciu stopu NiCu30 [49]. W wyniku tych procesów w rowkach pierścieniowych wytworzono warstwę o grubości 1–2 mm i twardości 170–190 HV. Twardość materiału tłoka przed stopowaniem wynosiła 80–90 HV.

Duże możliwości umocnienia powierzchniowego elementów maszyn i urządzeń ze stopów aluminium stwarzają powłoki natryskiwane cieplnie. W zależności od stosowanej metody, rodzaju materiału dodatkowego, warunków prowadzenia procesu natryskiwania oraz sposobu przygotowania powierzchni można kształtować właściwości wytwarzanych powłok. Podczas natryskiwania może wystąpić mechaniczne lub adhezyjne, a w pewnych wypadkach dyfuzyjne połączenie materiału natryskiwanej powłoki z aluminiowym podłożem. Połączenie to podczas

natryskiwania płomieniowego z prędkością poddźwiękową tworzy się przede wszystkim w wyniku zakleszczania mechanicznego cząstek, natomiast z prędkością naddźwiękową w wyniku procesu adhezyjnego lub dyfuzyjnego. Natryskiwanie łukowe i plazmowe (szczególnie w próżni) pozwala otrzymać powłoki o szczególnie dobrej przyczepności do aluminiowego podłoża.

Porowatość i zawartość tlenków w natrykiwanych cieplnie powłokach zależą także od rodzaju natrykiwanego materiału oraz stosowanej metody. Najmniejszą porowatość (bliską zeru) i największą czystość metalurgiczną materiału powłoki uzyskuje się przez natryskiwanie płomieniowe z prędkością poddźwiękową i naddźwiękową na gorąco, natryskiwanie plazmowe w próżni lub atmosferze ochronnej. Porowatość (5–10%) i zawartość tlenków do 10% obserwuje się w powłokach wytwarzanych za pomocą natryskiwania łukowego. Największą, dochodzącą nawet do 12% porowatością cechują się powłoki natryskiwane płomieniowo z prędkością poddźwiękową na zimno.

Przykłady zastosowania powłok natrykiwanych cieplnie na elementach maszyn i urządzeń wykonanych ze stopów aluminium przedstawiono w tabl. 2.1.

Tablica 2.1

Powłoki natryskiwane cieplnie na wybrane elementy maszyn i urządzeń ze stopów aluminium [40, 55, 71, 84, 192]

Powłoka	Postać i skład chemiczny materiału natrykiwanego	Fizyczne i mechaniczne właściwości powłoki	Zastosowanie
1	2	3	4
Natrykiwana płomieniowo (konwencjonalnie)	Drut: 92% Al + (4,5–6)% Si	95 HRH Tt = 632°C	Cylindry silników lotniczych, naprawa odlewów Al
	Drut proszkowy: – powłoka pośrednia 80% Ni + 20% Al, – powłoka robocza 94% Al + 6% Si	(50-60) HRC (60-80) HR15Y	Obudowa turbiny Airbus 320 ze stopu Al
	Pręt ceramiczny: – powłoka pośrednia 80% Ni + 20% Al, – powłoka robocza 98,55% Al ₂ O ₃	– (50-60) HRC	
Natrykana płomieniowo z prędkością poddźwiękową na zimno	Proszek: Fe + 0,03% C max, 0,8% Si; 0,2% Cr, 2,5% Mo, 10% Ni	250 HV30, Tp ≤ 450°C, mały współcz. tarcia	Regeneracja powierzchni ślizgowych tłoków Al
	Proszek: Fe + 10% Cr, 3% Si, 1% B	340 HV10, mały współcz. tarcia, odporna na zużycie ściernie, żaroodporna	
	Proszek: Fe + 25% Cr, 8% Al	180 HV10, Tp ≤ 450°C, odporna na zużycie ściernie, korozję i żaroodporna	
	Proszek: Cu + 10% Al, 0,6% Si, 2%Fe	210 HV10, Tp ≤ 370°C, mały współcz. tarcia, odporna na zużycie ściernie i korozję	

cd. tabl. 2.1

1	2	3	4
Natryskiwana płomieniowo z prędkością poddźwiękową na gorąco	Proszek: Ni + 0,5% C, 12% Cr, 2,5%Fe, 2% B, 3% Si	310 HV30, Tp ≤ 800°C, mały współcz. tarcia, odporna na zużycie ścierne, kwasoodporna	Regeneracja powierzchni ślizgowych tłoków Al
	Proszek: Ni + 0,8% C, 13% Cr, 3,5% Fe, 2,5% B, 4% Si	400 HV30, Tp ≤ 800°C, mały współcz. tarcia, odporna na zużycie ścierne i kwasoodporna	
	Proszek: Ni + 0,6% C, 15% Cr, 4% Fe, 6% (B + Si)	690 HV30, Tp ≤ 700°C, mały współcz. tarcia, odporna na zużycie ścierne, kwasoodporna	
Natryskiwana płomieniowo z prędkością poddźwiękową na gorąco	Proszek: Co + (Ni + Cr + B + Si)	690 HV30, Tp ≤ 700°C, odporna na zużycie ścierne, żaroodporna	Regeneracja powierzchni ślizgowych tłoków Al
Natryskiwana płomieniowo z prędkością naddźwiękową palnikiem HVOF	Proszek: 83% WC + 17% Co	Odporna na zużycie ścierne, wzrost wytrzymałości zmęczeniowej podłoża	Element ze stopu AlMg1SiCu
Natryskana płomieniowo z prędkością naddźwiękową palnikiem HP/HVOF	Proszek ceramiczny: 10% Ni + 90% WC	62 HRC, odporna na zużycie ścierne i korozję	Powierzchnia robocza tłoków Al
	Proszek ceramiczny: 12% Co + 88% WC	66 HRC, odporna na zużycie ścierne i korozję	
Natryskiwana łukowo	Drut proszkowy Duralcan: Al + 10% Al ₂ O ₃	Tp ≤ 540°C, duży współcz. tarcia	Aluminiowe maty przeciwślizgowe (duży współczynnik tarcia μ) lądowiska lotniskowców. Pięciokrotne zmniejszenie zużycia dotychczas stosowanych powłok polimerowych i koszty niższe o 20%
Natryskiwana plazmowo w atmosferze powietrza	Proszek ceramiczny: ZrO ₂	Odporna na zużycie ścierne, bariera cieplna	Denko tłoka i pokrywy alternatora z Al
	Proszek: Mo + (Ni + B + Si)	Odporna na zużycie ścierne i zacieranie	Powierzchnie ślizgowe aluminiowych bloków cylindrowych silników spalinowych (technologia firmy Sulzer Metco)

cd. tabl. 2.1

1	2	3	4
Natryskiwana plazmowo w atmosferze powietrza	Proszek: – powłoka pośrednia: NiCrAl, – powłoka robocza: CaZrO ₃	Bariera cieplna	Część robocza głowicy silnika Diesla
	Proszek: – powłoka pośrednia: NiCrAl, – powłoka robocza: MgZrO ₃	Bariera cieplna	Denko tłoka silnika Diesla
	Proszek: – powłoka pośrednia: FeCr25Al9 lub NiCr20Al5 – powłoka robocza: Al ₂ O ₃ /3% TiO ₂	Odporna na zużycie ścierne, bariera cieplna	Stop AISi21CuNi (próba laboratoryjna)
	Proszek: – powłoka robocza (natryskana i zgrzewana z podłożem): NiCr20Al5	Odporna na zużycie ścierne, bariera cieplna	Stop AISi13Mg1CuNi (próba laboratoryjna)
	Proszek w postaci kapsulek: – FFS: powłoka kapsulek ze stali nierdzewnej 434 lub Ni, rdzeń kapsulek z heksagonalnego BN, – M1: powłoka kapsulek z Fe, rdzeń kapsulek tlenki Fe	Odporne na zużycie ścierne, mały współcz. tarcia, bariera cieplna	Powierzchnie ślizgowe aluminiowych korpusów silników spalinowych (Ford Motor Co. we współpracy z Sulzer Metco, Inc.)
Natryskiwana plazmowo w próżni	Proszki: Al + 50% Si, lub Al + 17% Si + 15% Fe	(200-240) HV (450-530) HV	Powierzchnia elementu ze stopu AlMgSi
Natryskiwana plazmowo i następnie płomieniowo z prędkością naddźwiękową (gazodetonacyjnie)	Proszek: – powłoka pośrednia (nanoszona plazmowo): NiAl 70/30, – powłoka robocza (nanoszona gazodetonacyjnie): ZrO ₂ + 8% Y ₂ O ₃	Odporna na zużycie ścierne, bariera cieplna, antykorozyjna	Stop AlCu2MgNi1 (próba laboratoryjna)
Natryskiwana płomieniowo z prędkością naddźwiękową (gazodetonacyjnie)	Proszek: ZrO ₂ + 8% Y ₂ O ₃ + + (30% Al ₂ O ₃ /TiO ₂ 87/13)		
Oznaczenia: Tp – temperatura pracy, Tt – temperatura topnienia materiału powłoki, HVOF – High Velocity Oxy Fuel, HP/HVOF – High Pressure/High Velocity Oxy Fuel			

Oryginalnym rozwiązaniem jest zastosowanie powłok ceramicznych natryskiwanych plazmowo na powierzchnie trące aluminiowych tarcz hamulcowych samochodów i moto-

cykli [200] oraz wykorzystanie powłok metalowo-ceramicznych w ochronie przeciwpożarowej nadbudówek statku, wykonanych ze stopu aluminium [8].

Właściwości użytkowe elementów konstrukcji maszyn ze stopów aluminium, między innymi twardość, odporność na zużycie tribologiczne oraz stabilność korozyjną można również zwiększyć w wyniku nagniatania ich powierzchni [54, 136]. Dużym ograniczeniem zastosowania umocnionych w ten sposób elementów jest niska temperatura rekrytalizacji stopów aluminium [150]. Stąd temperatura eksploatacji elementów maszyn wykonywanych ze stopów aluminium umocnionych nagniataniem musi być znacznie niższa od ich temperatury rekrytalizacji.

Odporność korozyjną stopów aluminium do przeróbki plastycznej (np. AlMg4,5Mn, AlZn5Mg1) stosowanych w okrętownictwie oraz lotnictwie i kosmonautyce (Al–Cu–Mg–Si–Mn), zwiększa się przez platerowanie technicznie czystym aluminium Al99,7 [178].

Podobnie, głównie dla elementów maszyn odlewanych, tłoczonych lub kutych ze stopów aluminium, stosuje się napawanie celem wytworzenia warstw powierzchniowych, których głównym składnikiem stopowym jest krzem (np. Al + 12%Si, Al + 12%Si + 0,6%Fe + 0,1%Zn + 0,01%Ti, Al + 5%Si + 0,1%Ti) lub magnez (np. Al + 5%Mg, Al + 5%Mg + 0,5%Mn + 0,3%Cr, Al + 4,5%Mg + 0,2%Si + 0,15%Ti + 0,15%Cr + 0,15%Zn + 0,8%Mn) [55]. Warstwy powierzchniowe o podobnym składzie chemicznym i właściwościach można również wytwarzać metodami napawania plazmowego i laserowego [55, 147].

2.2. Warstwy powierzchniowe zwiększające cechy estetyczne

Wśród warstw powierzchniowych zwiększających cechy estetyczne (także właściwości antykorozyjne) elementów wykonywanych ze stopów aluminium największe zastosowanie znajdują barwione warstwy tlenkowe, elektrolityczne powłoki metalowe oraz powłoki malarskie. W mniejszym zakresie wykorzystuje się powłoki emalierskie oraz warstwy wierzchnie polerowane mechanicznie, chemicznie lub elektrochemicznie [6].

Warstwa tlenku aluminium na aluminiowych elementach maszyn otrzymana metodą elektrolityczną (anodowe utlenianie) charakteryzuje się bezbarwną i mikroporowatą budową. Stwarza to możliwość adsorbowania organicznych lub nieorganicznych substancji uszczelniających, nadających warstwie tlenkowej różną kolorystykę (np. żółtą, zieloną, brązową, niebieską, czerwoną lub czarną). Barwione warstwy tlenkowe o grubości od 0,002 do 0,025 mm oprócz cech estetycznych zwiększają twardość, odporność na ścieranie oraz korozję stopów aluminium [195]. Prowadzone obecnie badania dotyczą głównie wprowadzania nowej generacji nisko toksycznych, przyjaznych środowisku naturalnemu elektrolitów (o dużej zawartości wody destylowanej) i doboru do nich warunków prowadzenia procesu anodowego utleniania stopów aluminium [196].

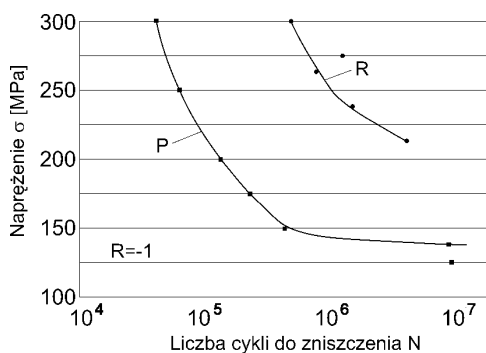
Dekoracyjno-ochronne elektrolityczne powłoki wielowarstwowe (Cu–Ni–Cr) o grubości warstw np. Cu–2,5 μm, Ni–51 μm, Cr–0,8 μm stosuje się w produkcji aluminiowych zderzaków i obręczy kół samochodów osobowych, części pistoletów do metalizacji natrikowej, sprężarek itp. Wyroby jubilerskie z aluminium pokrywa się wstępnie elektrolityczną powłoką (Cu–Zn) o grubości 8 μm i ostatecznie warstwą złota o grubości 0,25 μm [6].

W inżynierii powierzchni elementów malowanych, wykonywanych ze stopów aluminium stosowanych w transporcie i motoryzacji [23, 48, 96], większość problematyki aplikacyjnej dotyczy poprawy adhezji powłok malarskich do aluminiowego podłoża (wytwarzanie cynkowej, niklowej lub konwersyjnej przejściowej strefy przypowierzchniowej), ich właściwości korozyjnych, estetycznych, erozyjno-ściernych, fizycznych i mechanicznych

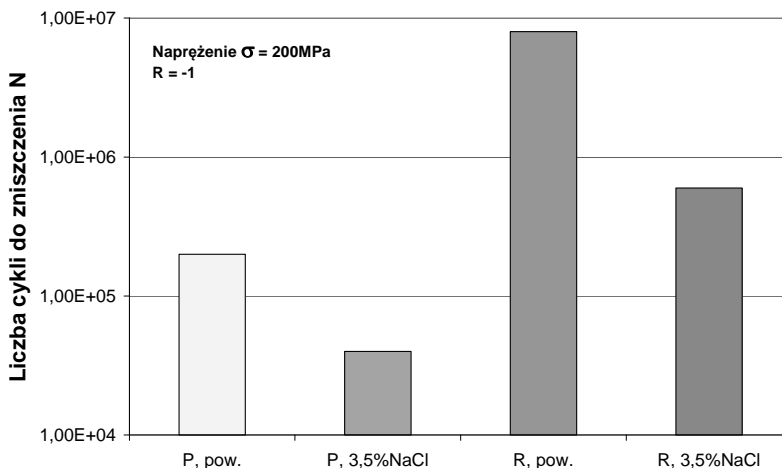
[105, 148, 194]. Podstawowymi problemami stały się również efektywność (automatyzacja i robotyzacja) oraz ekologia technologii nakładania (eliminowanie toksycznych rozpuszczalników organicznych). Najszersze zastosowanie znalazły powłoki wytwarzane za pomocą farb wodno-rozpuszczalnych, poliesterowych materiałów z pigmentami szklanymi w kształcie płatków, farb proszkowych inhibitowanych oraz z pyłem cynkowym [164, 190, 191].

2.3. Warstwy wierzchnie i powłoki zwiększające wytrzymałość zmęczeniową

Nagniatanie powierzchniowe elementów maszyn wykonywanych ze stopów aluminium do przeróbki plastycznej i stopów odlewniczych, oprócz zwiększenia twardości i poprawy odporności na ścieranie, zmniejsza chropowatość powierzchni oraz podwyższa wytrzymałość zmęczeniową w powietrzu (rys. 2.7) oraz środowisku korozyjnym (rys. 2.8) [9, 136].



Rys. 2.7. Wartość naprężenia w funkcji liczby cykli do zniszczenia w powietrzu stopu AlCu4Mg1 w zależności od stanu powierzchni: P – polerowanie elektrolityczne, R – nagniatanie rolkowe [136]



Rys. 2.8. Liczba cykli do zniszczenia w powietrzu oraz 3,5% roztworze wodnym NaCl stopu AlCu4Mg1 w zależności od stanu powierzchni: P – polerowanie elektrolityczne, R – nagniatanie rolkowe [136]

Stwierdzono natomiast niekorzystny wpływ na wytrzymałość zmęczeniową stopów aluminium mikroporowatych warstw utlenianych anodowo [8]. Warstwy te są twarde i kruche, łatwo pękające pod wpływem czynników mechanicznych. Pęknięcia w powłoce są koncentratorami naprężeń i potencjalnym źródłem inicjacji pęknięcia zmęczeniowego materiału podłoża. Powłoki chromowe, niklowe i miedziane również zmniejszają wytrzymałość zmęczeniową elementów maszyn i konstrukcji aluminiowych, szczególnie w przypadku zbyt intensywnego trawienia w roztworze wodnym NaOH, poprzedzającego proces nakładania tych powłok. Intensywne trawienie powierzchni prowadzi do znacznego jej rozpuszczania, powstawania karbów i nasycenia wodorem [67]. Dodatni wpływ na zwiększenie wytrzymałości zmęczeniowej stopów aluminium mają natomiast elektrolityczne powłoki kompozytowe (np. Ni–SiC, Ni–P–SiC) lub natryskiwane cieplnie (np. 83% WC+17% Co) [44, 55].

2.4. Powłoki zwiększające przewodność elektryczną

Poprawę przewodności elektrycznej elementów ze stopów aluminium uzyskuje się najczęściej przez stosowanie elektrolitycznych powłok cynowych lub cynowo-olowianych nakładanych na warstwę pośrednią wykonaną z miedzi. Zaleca się w niektórych przypadkach przed cynowaniem wykonać cienką powłokę niklową na warstwie pośredniej z miedzi celem utworzenia bariery dyfuzyjnej między cyną i miedzią w procesie lutowania. Przed nałożeniem pośredniej powłoki miedzianej można również wykonać powłokę kadmową lub cynkową, zwiększającą przyczepność powłoki miedzianej do aluminiowego podłoża. W produkcji zacisków i szyn przewodzących prąd elektryczny stosuje się powłoki srebrne, złote lub rodowe [6]. Blachy aluminiowe o dużych powierzchniach można pokrywać wymienionymi materiałami przez platerowanie wybuchowe [193].

W celu wyeliminowania zjawiska iskrzenia styków aluminiowych w urządzeniach elektrycznych stosowanych w kopalniach węgla kamiennego, wytwarza się dyfuzyjnie warstwy powierzchniowe składające się głównie z kadmu oraz cynku i aluminium [90].

2.5. Warstwy powierzchniowe wytwarzane w procesie regeneracji

Celem regeneracji zużytych elementów maszyn i urządzeń jest odtworzenie ich pierwotnych wymiarów oraz właściwości użytkowych. W praktyce przemysłowej elementy wykonane ze stopów aluminium mogą być regenerowane za pomocą powłok monometalicznych, stopowych lub kompozytowych wytwarzanych metodami:

- chemicznego lub elektrolitycznego osadzania,
- natryskiwania cieplnego,
- napawania łukowego, plazmowego lub laserowego.

Elektrolityczne powłoki niklowe, chromowe i żelazowe uważa się za standardowe w technice regeneracyjnej elementów aluminiowych. W wielu przypadkach nanosi się także elektrolityczne powłoki stopowe (np. Ni–P, Ni–Cr, Ni–Fe) oraz kompozytowe (np. Ni–SiC, Ni–P–SiC, Ni–Cr₂O₃). Jednak przy uwzględnieniu kryterium technologicznego i ekonomicznego, największe możliwości regeneracji stwarzają powłoki wytwarzane przez natryskiwanie cieplne lub napawanie, w których wykorzystuje się zarówno materiały metalowe, jak i metalowo-ceramiczne (tabl. 2.1) [55].

W regeneracji można również stosować metodę hybrydową stanowiącą połączenie najczęściej dwóch lub więcej metod wykorzystywanych w inżynierii powierzchni elementów maszyn i urządzeń wykonywanych ze stopów aluminium.

Rozdział 3

TENDENCJE ROZWOJU INŻYNIERII POWIERZCHNI STOPÓW ALUMINIUM

Postęp w inżynierii powierzchni elementów aluminiowych determinowany jest poszukiwaniem i wdrażaniem do praktyki przemysłowej nowych metod i technologii wytwarzania warstw powierzchniowych o coraz lepszych właściwościach użytkowych. Ciągłe aktualną i wiodącą w przyszłości tematyką prowadzonych badań naukowych jest aplikacja wyrobów ze stopów aluminium z niekonwencjonalnymi warstwami powierzchniowymi o dobrych właściwościach tribologicznych (mały współczynnik tarcia i duża odporność na zużycie ścierne) do danych warunków eksploatacyjnych.

Oczekiwać zatem należy zainteresowania przemysłu modyfikacją warstwy wierzchniej elementów aluminiowych pracujących w warunkach tarcia przy użyciu twardych tlenkowych warstw powierzchniowych (Al_2O_3) wytwarzanych za pomocą obróbki elektrolitycznej z wykorzystaniem plazmy [86, 160]. Proces wytwarzania warstw tą metodą nie wymaga kontroli temperatury elektrolitu, prowadzi się go wyłącznie w wodzie (jest ekologiczny) i przebiega w znacznie skróconym czasie w porównaniu do konwencjonalnej technologii wytwarzania elektrolitycznych powłok tlenkowych.

Duże możliwości rozwoju warstw powierzchniowych stwarzają opracowane w badaniach własnych autora elektrolityczne powłoki stopowe (Mn–Ni), (Mn–Fe) i (Mn–Cu) oraz kompozytowe (Mn– Cr_2O_3) i (Mn– MoS_2), znacznie zwiększające twardość, a przede wszystkim właściwości tribologiczne stopów aluminium w skojarzeniu ciernym z żeliwem szarym perlitycznym [103, 112–114].

Szczególne znaczenie aplikacyjne mają powłoki wielowarstwowe, złożone z warstwy pośredniej (np. NiAl70/30 natryskiwanej plazmowo) oraz roboczej (np. $\text{ZrO}_2+8\% \text{Y}_2\text{O}_3$ natryskiwanej detonacyjnie). Oprócz dużej odporności na zużycie ścierne i korozyjne, stanowią one bariery cieplne na powierzchniach elementów ze stopów aluminium pracujących w podwyższonej temperaturze i środowisku gazów spalinowych [40, 84]. Dobre wyniki badań laboratoryjnych otrzymano także w przypadku powłok natryskiwanych plazmowo z wykorzystaniem metalowych kapsulek (np. Fe, Ni, stal nierdzewna 434), wypełnionych materiałem smarnym, którym może być heksagonalny BN lub Fe_2O_3 , a także MoS_2 , BaF_2 i CaF_2 [192]. Rozwijane będą także metody i technologie wytwarzania natryskiwanych powłok kompozytowych na osnowie Ni, Cr, Al, Co, Fe lub ich stopów z dyspersyjnymi cząstkami węglików, azotków i tlenków [55].

Ważnym etapem w inżynierii powierzchni stopów aluminium były badania bezpośredniego ich azotowania lub azotonawęglania metodami implantacji jonowej lub obróbki jarzeniowej [14, 69]. Grubość uzyskanych warstw od kilkunastu nanometrów (implantacja jonowa) do 1–2 μm (azotowanie jarzeniowe) nie stwarza jednak szerokiego spektrum aplikacji tych metod w produkcji np. aluminiowych korpusów lub łożek silników spalinowych.

Badania prowadzono także nad wykorzystaniem metod CVD i PVD w procesach wytwarzania powłok TiN, TiC, Ti(C,N), TiO_2 , Al_2O_3 , ZrO_2 , Si_3N_4 [25, 46, 83, 151, 156] oraz powłok diamentopodobnych DLC (Diamond Like Carbon) [97], podwyższających odporność na zużycie ścierne, korozję i tworzących bariery cieplne lub MoS_2 czy heksago-

nalny BN [152], zmniejszających współczynnik tarcia. Powłoki złożone z azotków, węglików lub tlenków charakteryzują się bardzo dużą twardością (do 3000 HV), a powłoki DLC (z wodorem) mogą przekraczać twardość diamentu. Są więc kruche i mają mały współczynnik rozszerzalności cieplnej w porównaniu do aluminium i jego stopów. W przypadku pracy silnika spalinowego (cylinder, tłok), przy małej adhezji nastąpić może pękanie i odpryskiwanie tych powłok od aluminiowego podłoża. Stąd podjęto prace w kierunku wytwarzania powłok wielowarstwowych (multipleksowych), złożonych z określonej liczby cienkich warstw o dużej adhezji, rozszerzalności cieplnej zbliżonej do aluminium, prognozowanych naprężeniach w poszczególnych warstwach oraz wymaganych właściwościach użytkowych.

Przedmiotem badań jest również proces wytwarzania powłok na podłożu aluminiowym metodą zol-żel. Powłoki kompozytowe (Si + SiO₂) o grubości od 5 do 10 μm uzyskane tą metodą na stopach AlMgSi1 i AlMg3 zwiększyły znacznie odporność na korozję i zużycie ściernie tych stopów [106]. Interesujące wydaje się wytworzenie na Al_{99,5} oraz stopie AlCu₄MgMn twardych, odpornych na ścieranie warstw z faz międzymetalicznych Al-Ni metodą dyfuzyjną [145]. Jednak metody te nie znajdują jeszcze zastosowania w praktyce przemysłowej.

Intensywne badania naukowe i próby ich utylitarnego wykorzystania skoncentrowano także w problematyce wytwarzania tribologicznych warstw powierzchniowych metodami obróbki laserowej. Opracowana na podstawie badań własnych autora metoda powierzchniowego przetapiania wiązką lasera CO₂ stopu AlSi13Mg1CuNi w warunkach kriogenicznych pozwala na uzyskanie dobrych właściwości użytkowych wytworzonej warstwy wierzchniej [115]. Dotychczasowe badania dowiodły, iż w wyniku laserowego nadtapiania i ultraszybkiej krystalizacji znacząco wzrosła mikrotwardość oraz odporność na zużycie ściernie i korozyjne stopu AlSi13Mg1CuNi [116–118].

W szerokim zakresie prowadzi się badania nad wykorzystaniem metody ablacji i osadzania laserem impulsowym PLD (Pulsed Laser Deposition) w procesach wytwarzania tribologicznych warstw powierzchniowych na elementach maszyn wykonywanych ze stopów aluminium. Metodą PLD wytworzono zarówno na stopie aluminium, jak i na kompozycie aluminiowym Al7Si tribologiczną powłokę WS₂ o małym współczynniku tarcia [83]. Przewiduje się, iż przydatne będą wytwarzane metodą PLD cienkie powłoki z TiN, TiC, TiB₂, BN, BC, BCN, CN_x, SiC, WC lub DLC, a także powłoki wielowarstwowe i kompozyty o budowie nanokrystalicznej [68].

Duże możliwości wykorzystania dla stopów aluminium ze względu na unikatowe właściwości tribologiczne mają przedstawione w pracy, wytwarzane metodą hybrydową, warstwy powierzchniowe złożone z manganu, azotu i siarki (Mn-N-S) lub manganu, azotu i tlenu (Mn-N-O) [130, 168–170].

Rozdział 4

NOWA KONCEPCJA TWORZENIA WARSTW POWIERZCHNIOWYCH (Mn–N–S) I (Mn–N–O) NA ALUMINIUM I JEGO STOPACH

Mangan charakteryzuje się zblizoną wartością współczynnika cieplnej rozszerzalności liniowej ($22,3 \cdot 10^{-6}$ 1/K) do aluminium ($23,2 \cdot 10^{-6}$ 1/K) oraz ma zdolność tworzenia azotków, siarczków i tlenków, natomiast z aluminium roztworów stałych lub faz międzymetalicznych. Umożliwia to nasycenie manganu azotem, siarką i tlenem oraz połączenie dyfuzyjne połączenie manganu z aluminium.

Przedstawione cechy charakterystyczne manganu, a także wyniki dotychczasowych badań autora [119, 120] wskazują na możliwość opracowania hybrydowej metody wytwarzania na aluminium podłożu warstw powierzchniowych złożonych z manganu, azotu i siarki (Mn–N–S) oraz manganu, azotu i tlenu (Mn–N–O). W procesie wytwarzania tych warstw wyróżnia się dwa etapy:

- I – elektrolityczne osadzenie powłoki manganowej,
- II – dyfuzyjne nasycenie powłoki manganowej azotem i siarką w procesie azotonasiarczania – tworzenie warstwy (Mn–N–S) lub azotem i tlenem w procesie tlenoazotowania – tworzenie warstwy (Mn–N–O). W trakcie tego etapu następuje również dyfuzyjne połączenie powłoki manganowej z aluminium podłożem.

Rozważania teoretyczne i weryfikacja doświadczalna metod elektrolitycznych wytwarzania powłoki manganowej na aluminium podłożu stanowiły temat wcześniejszych prac autora [167] i nie będą szczegółowo rozważane w niniejszej pracy. Właściwości użytkowe warstw powierzchniowych (Mn–N–S) i (Mn–N–O), kształtowane są na etapie obróbki cieplno-chemicznej powłoki manganowej – procesach azotonasiarczania i tlenoazotowania. Dlatego podjęto się opracowania modeli fizycznych oraz jakościowego i ilościowego (matematycznego) opisu procesów dyfuzyjnych, szczególnie istotnych w projektowaniu i tworzeniu warstw powierzchniowych (Mn–N–S) i (Mn–N–O) na aluminium i jego stopach.

4.1. Charakterystyka i analiza fizycznych modeli tworzenia warstw powierzchniowych (Mn–N–S) i (Mn–N–O)

W fizycznym modelu tworzenia warstw powierzchniowych (Mn–N–S) na aluminium podłożu uwzględniono przede wszystkim kinetykę procesów dyfuzyjnych zachodzących w trakcie azotonasiarczania (jednoczesnego nasycania azotem i siarką) elektrolitycznej powłoki manganowej. W literaturze brak jest danych opisujących jednoczesną dyfuzję azotu i siarki w manganie. Wyniki badań własnych kinetyki tych procesów [121] oraz analiza azotonasiarczania stali i żeliwa przedstawiona przez Hasia, Gramsza, Niemirowskiego i Kulę [41, 63] umożliwiła przyjęcie hipotezy, że podczas obróbki cieplno-chemicznej powłoki manganowej (w temp. 520–540°C) w ośrodku zawierającym pary siarki (S_g) i częściowo zdysocjowany amoniak (NH_3), tworzenie się warstwy (Mn–N–S) zostaje zainicjowane na powierzchni reaktywną dyfuzją siarki i manganu, w wyniku czego powstaje siarczek manganawy α -MnS.

Mrowec oraz Danielewski [18, 81] opisali budowę i zdolności transportowe siarczku α -MnS o strukturze typu NaCl. Prędkość nasiarczania manganu w zakresie temperatury 400–527°C determinuje dyfuzja atomów metalu po granicach ziaren tworzącej się drobno-krystalicznej zgorzeli. Niedomiary manganu w siarczku α -MnS powoduje powstanie luk kationowych w sieci krystalicznej, które umożliwiają jednoczesną migrację azotu w głąb powłoki manganowej i tworzenie, w zależności od jego zawartości, faz zgodnych z układem równowagi Mn–N (roztwór stały α , azotki: Mn_4N i Mn_2N) [120].

Stwierdzono eksperymentalnie, iż przyrost grubości strefy nasyconej siarką w powłoce manganowej jest wielokrotnie mniejszy w porównaniu do obszaru nasyconego azotem [188]. Ponadto dowiedziono [186], że jednocześnie z opisanymi procesami dyfuzyjnymi przy powierzchni, w strefie połączenia elektrolitycznej powłoki manganowej z podłożem zachodzi dyfuzja wzajemna manganu i aluminium, sprzyjająca tworzeniu roztworu stałego α (układ równowagi fazowej Mn–Al). W rezultacie tworzy się warstwa powierzchniowa, która składa się z warstwy zawierającej mangan, azot i siarkę (Mn–N–S) oraz strefy połączenia dyfuzyjnego warstwy z aluminiowym podłożem (rys. 4.1) [122].

W modelu fizycznym (rys. 4.1a) i rozkładzie stężenia azotu $c_1(x, t)$, siarki $c_2(x, t)$, manganu $c_{Mn}(x, t)$ oraz aluminium $c_{Al}(x, t)$ (rys. 4.1b), przyjęto graniczny czas (t) izotermicznego azotonasiarczania ($T = \text{const}$), w którym spotykają się przeciwie zorientowane względem siebie fronty dyfuzji aluminium $c_{Al}(x, t)$ oraz azotu $c_1(x, t)$ w powłoce manganowej. Stężenia azotu oraz siarki na powierzchni azotonasiarczanej powłoki manganowej w czasie (t) osiągają wartości odpowiednio $c_1'(x, t)$ i $c_2'(x, t)$.

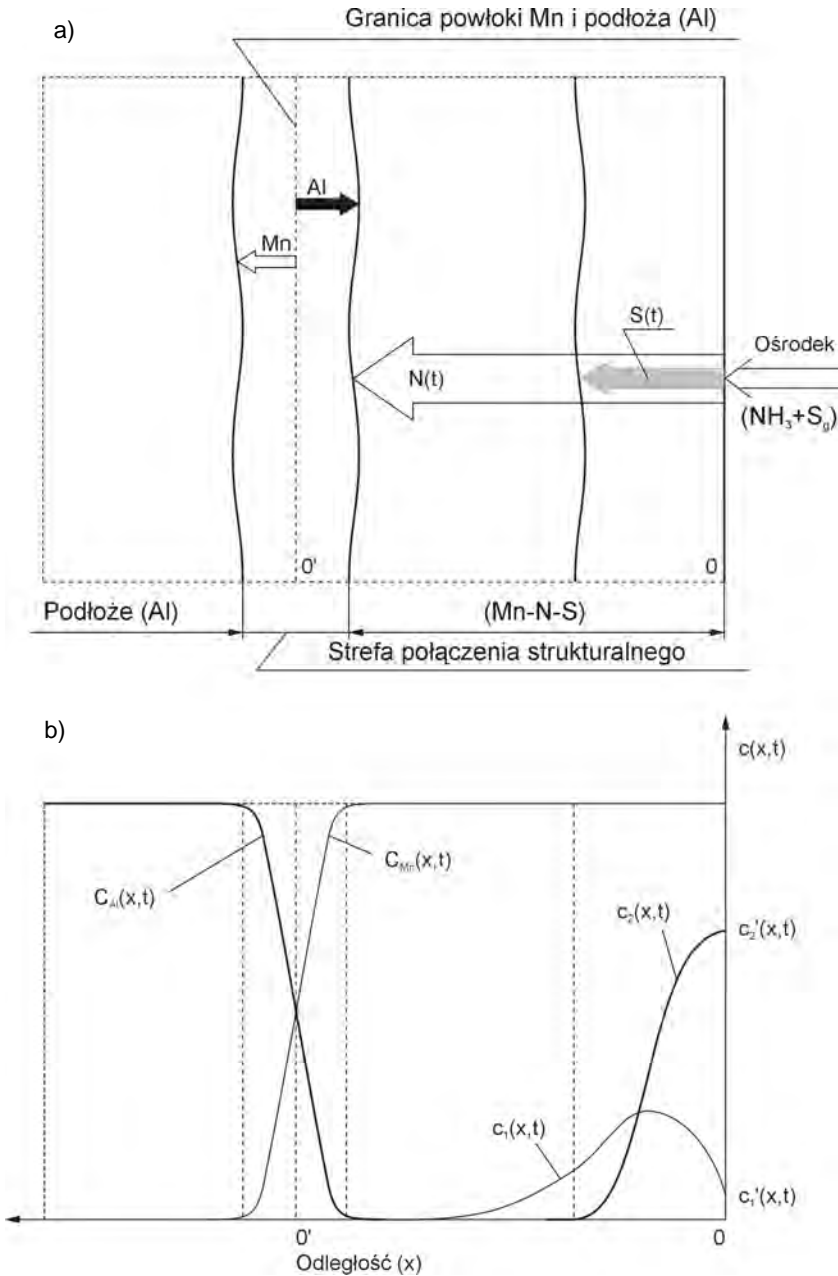
Azotonasiarczanie powłoki manganowej w czasie dłuższym od granicznego (t) umożliwia dyfuzję azotu w głąb powstałej strefy połączenia dyfuzyjnego warstwy (Mn–N–S) z aluminiowym podłożem. Azotonasiarczanie w czasie krótszym od czasu granicznego (t) powoduje, że część powłoki manganowej przyległej do strefy połączenia dyfuzyjnego pozostanie nienasycona azotem, a na powierzchni warstwy (Mn–N–S) wystąpi mniejsze od prognozowanego stężenie azotu $c_1'(x, t)$ i siarki $c_2'(x, t)$ w manganie.

Podstawą modelu fizycznego tworzenia warstw powierzchniowych (Mn–N–O) na aluminiowym podłożu były wyniki badań mechanizmów oraz kinetyki procesów dyfuzyjnych podczas tlenoazotowania elektrolitycznej powłoki manganowej naniesionej na aluminiowe podłoże.

Technologię tlenoazotowania stosuje się przede wszystkim do zwiększenia trwałości i właściwości użytkowych narzędzi ze stali szybko tnącej. Panasiuk i Szyszka [91, 92] przedstawili mechanizm oraz efekty tlenoazotowania prowadzonego w jednym urządzeniu, w temperaturze 520–540°C. Po utlenianiu krótkotrwałym narzędzi w parze wodnej następuje bezpośrednie azotowanie w atmosferze zdysocjowanego amoniaku. Stwierdzono, że w trakcie tlenoazotowania transport azotu w głąb stali szybko tnącej odbywa się głównie wzdłuż granic węglików w utlenionej strefie przypowierzchniowej obrabianych narzędzi.

Mrowec [81] wykazał, iż w trakcie utleniania manganu powstają na jego powierzchni tlenki $Mn_{1-y}O$. Ruchliwość defektów, głównie wakansów kationowych w tlenku, jest mniejsza niż w siarczku. Występuje więc efekt kompensacyjny powodujący, że szybkość dyfuzji manganu w obu fazach jest porównywalna. Rozważania teoretyczne i badania własne [123] dowiodły również, iż w pierwszej fazie procesu tlenoazotowania (utlenianiu) elektrolitycznej powłoki manganowej na aluminium tworzą się w strefie przypowierzchniowej tlenki $Mn_{1-y}O$. Z powodu znacznego zdefektowania nie stanowią one bariery dla migracji atomów azotu w głąb powłoki manganowej oraz tworzenia faz zgodnych z układem równowagi fazowej (Mn–N). Tlen zawarty w tlenkach $Mn_{1-y}O$ w trakcie drugiej fazy procesu tlenoazo-

towania (azotowaniu) dyfunduje jednocześnie z azotem od powierzchni powłoki manganowej w głąb tworzącej się warstwy (Mn–N–O).



Rys. 4.1. Fizyczny model tworzenia warstwy powierzchniowej (Mn–N–S) na aluminium (a) oraz rozkład stężenia dyfundujących pierwiastków (N, S, Mn i Al) podczas azotonasarczania powłoki manganowej (b)

Podobnie, jak w przypadku tworzenia warstw (Mn–N–S), dowiedziono [188], iż z przedstawionymi procesami dyfuzyjnymi przy powierzchni, zachodzi także dyfuzja wzajemna manganu i aluminium w strefie połączenia elektrolitycznej powłoki manganowej z aluminium podłożem, sprzyjająca tworzeniu się roztworu stałego α układu równowagi fazowej (Mn–Al). Tworzenie warstwy (Mn–N–O) (rys. 4.2a) rozpoczyna się więc procesem izotermicznego ($T = \text{const}$) utleniania powłoki manganowej w atmosferze pary wodnej (H_2O) w czasie (t_1). Powłoka manganowa zostaje nasycona tlenem $c_1(x, t_1)$ oraz połączona dyfuzyjnie z aluminium podłożem (rys. 4.2b). Rozkład stężenia manganu i aluminium po utlenianiu w czasie (t_1) osiąga wartości odpowiednio $c_{\text{Mn}}(x, t_1)$ i $c_{\text{Al}}(x, t_1)$. Po zakończeniu utleniania rozpoczyna się proces azotowania powłoki manganowej w atmosferze częściowo zdysocjowanego amoniaku (NH_3) w czasie (t_2).

Przyjęto, iż czas utleniania i azotowania (t_1+t_2) jest czasem granicznym procesu tlenoazotowania, po którym spotykają się przeciwnie zorientowane względem siebie fronty dyfuzji aluminium $c_{\text{Al}}(x, t_1+t_2)$ oraz tlenu $c_1(x, t_1+t_2)$ i azotu $c_2(x, t_2)$ w powłoce manganowej. Rozkład stężenia azotu i tlenu na powierzchni wytworzonej warstwy (Mn–N–O) po tlenoazotowaniu powłoki manganowej w czasie (t_1+t_2), odpowiada wartości odpowiednio $c_2'(x, t_2)$ i $c_1'(x, t_1 + t_2)$. W tym samym czasie w strefie połączenia dyfuzyjnego, stężenie aluminium osiąga wartość $c_{\text{Al}}(x, t_1 + t_2)$, natomiast manganu $c_{\text{Mn}}(x, t_1 + t_2)$.

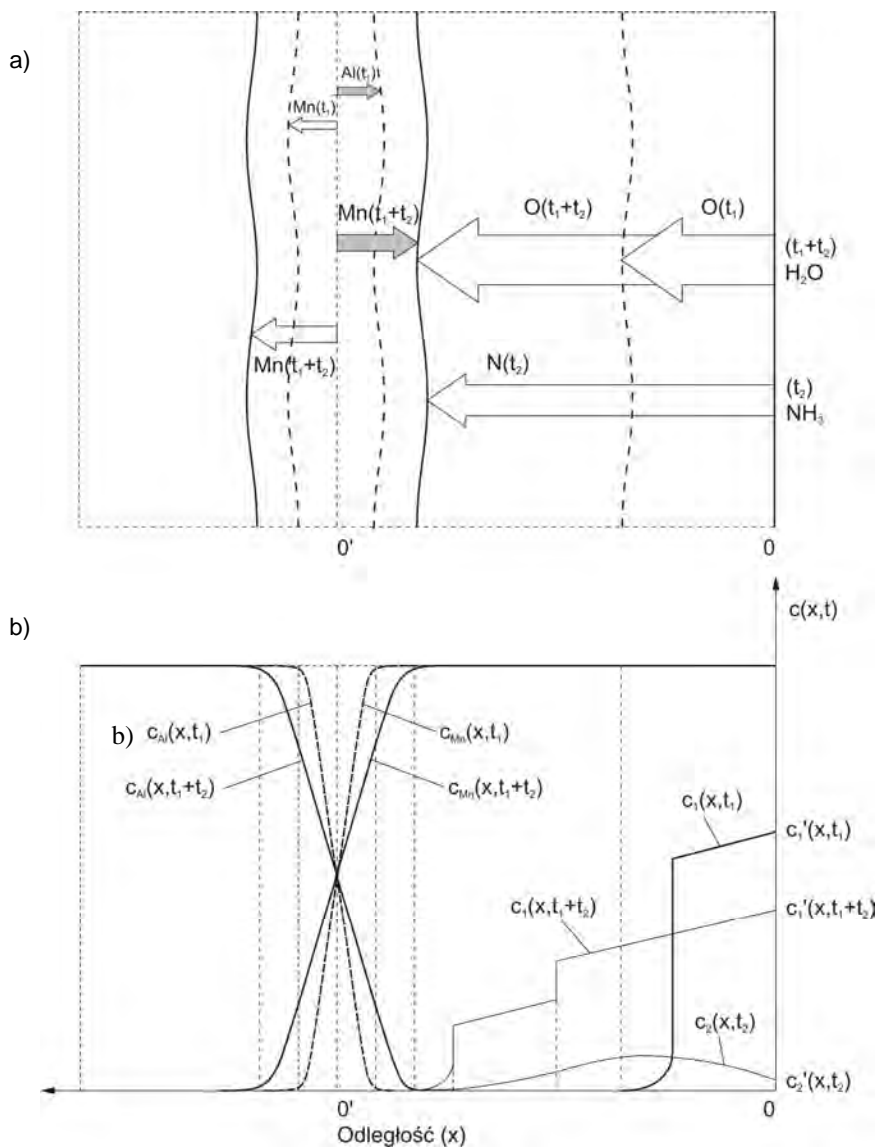
Wydłużenie czasu tlenoazotowania ponad wartość graniczną ($t_1 + t_2$) może spowodować migrację azotu oraz tlenu w strefę połączenia dyfuzyjnego warstwy (Mn–N–O) z aluminium podłożem. Natomiast skrócenie tego czasu skutkuje pozostawieniem części powłoki manganowej nienasyconej azotem i tlenem, a także zmniejszeniem stężenia tych pierwiastków na powierzchni wytworzonej warstwy (Mn–N–O).

Efektem tych procesów dyfuzyjnych jest wytworzenie warstwy powierzchniowej zawierającej mangan, azot i tlen (Mn–N–O), charakteryzującej się dyfuzyjnym połączeniem z aluminium podłożem. Za grubość końcową warstwy powierzchniowej uważa się sumę grubości warstwy (Mn–N–O) i strefy jej połączenia dyfuzyjnego z aluminium podłożem.

Analiza fizycznych modeli tworzenia warstw powierzchniowych (Mn–N–S) i (Mn–N–O) na aluminium podłożu wykazała, iż przy określonej grubości nałożonej elektrolitycznej powłoki manganowej, czynnikiem determinującym ich morfologię jest rozkład i wielkość stężenia pierwiastków, zarówno w całej objętości powłoki manganowej, jak i w strefie jej dyfuzyjnego połączenia z podłożem. Zmiana stężenia pierwiastków w powłoce manganowej i w strefie połączenia dyfuzyjnego z podłożem zależy od rodzaju i prędkości procesów dyfuzyjnych zachodzących podczas azotonasarczenia lub tlenoazotowania.

Kinetykę tworzenia i kształtowanie morfologii mikrostruktury warstw (Mn–N–S) i (Mn–N–O) na aluminium podłożu, należy dla przyjętych modeli fizycznych (rys. 4.1 i 4.2) rozpatrywać oddzielnie, w obrębie strefy powierzchniowej obrabianej cieplnochemicznie elektrolitycznej powłoki manganowej oraz na granicy jej rozdziału z aluminium podłożem. Prognozowanie morfologii mikrostruktury warstw (Mn–N–S) i (Mn–N–O) utrudnia brak trójskładnikowych wykresów równowagi fazowej Mn–N–S i Mn–N–O.

Możliwość przyjęcia do opisu matematycznego złożonych zjawisk dyfuzyjnych w opracowanych modelach fizycznych kinetyki tworzenia warstw powierzchniowych wymaga dalszej analizy zagadnień teoretycznych i weryfikacji znanych modeli matematycznych, opisujących procesy dyfuzji wzajemnej, zachodzące w układach wieloskładnikowych [19, 22, 87].



Rys. 4.2. Fizyczny model tworzenia warstwy powierzchniowej (Mn–N–O) na aluminium (a) oraz rozkład stężenia dyfundujących pierwiastków (N, O, Mn i Al) podczas tlenoazotowania powłoki manganowej (b)

Przy rozpatrywaniu procesów zachodzących w elektrolitycznej powłoce manganowej podczas azotonasarczania, a także tlenoazotowania, można przyjąć, iż procesy dyfuzji wzajemnej azotu i siarki oraz azotu i tlenu przebiegają w jednowymiarowym układzie, ograniczonym grubością powłoki manganowej i przestrzenią ośrodka dyfuzyjnego o stałej wydajności. Założono także, że dyfuzja wzajemna manganu i aluminium w strefie połączenia powłoki z podłożem odbywa się w jednowymiarowym układzie skończonym, ograniczonym z jednej strony grubością powłoki manganowej, z drugiej zaś grubością aluminiowego podłoża.

Przedstawione założenia umożliwiają ograniczenie analizy teorii procesów dyfuzji wzajemnej do obszaru rozważań dotyczącego modeli matematycznych w układach skończonych, z pominięciem szerokiej teorii dyfuzji wzajemnej w układach nieskończonych.

4.2. Modele matematyczne kinetyki tworzenia warstw (Mn–N–S) i (Mn–N–O)

Przyjęte wyżej założenia określające, iż rozpatrywane procesy dyfuzji wzajemnej podczas tworzenia warstw powierzchniowych (Mn–N–S) i (Mn–N–O) zachodzą w jednowymiarowym układzie skończonym (zamkniętym), zawężają obszar rozważań do teorii fenomenologicznej Onsagera [87], Darkena [22] oraz uogólnionego modelu dyfuzji wzajemnej Danielewskiego i współpracowników [19–21, 42, 43], będącego rozszerzeniem teorii Darkena.

■ Teoria i model matematyczny Onsagera

Podstawą fenomenologii zaproponowanej przez Onsagera jest termodynamika procesów nieodwracalnych, zakładająca liniową zależność strumienia masy (dyfuzję) od gradientów potencjału chemicznego składników przy niewielkim odchyleniu od stanu równowagi termodynamicznej w warunkach izotermicznych [87].

W teorii dyfuzji zamiast potencjału chemicznego w przypadku roztworów rozcieńczonych łatwiej jest używać stężenia składników. Zatem strumienie dyfundujących składników w układzie skończonym wg Onsagera opisuje równanie:

$$J_i = \sum_{j=1}^{r-1} D_{ij}^r \cdot \partial c_j(x, t) / \partial x \quad (i = 1, 2, \dots, r-1) \quad (4.1)$$

gdzie współczynniki D_{ij}^r są funkcją stężeń składników (r) i tworzą macierz $(r-1) \times (r-1)$ współczynników dyfuzji wzajemnej [87].

Do określenia czasowej i geometrycznej zależności stężeń w procesie dyfuzji – $c_i(x, t)$ dla ($i = 1, 2, \dots, r$) przyjęto, iż w jednowymiarowym układzie skończonym można pominąć ruch środka masy, a strumień masy jest w przybliżeniu równy strumieniowi dyfuzyjnemu. Ponadto, jeżeli w układzie nie zachodzą reakcje chemiczne, to równanie (4.1) można przedstawić w postaci układu $(r-1)$ równań różniczkowych cząstkowych:

$$\partial c_i(x, t) / \partial t = \sum_{j=1}^{r-1} \partial / \partial x [D_{ij}^r \cdot \partial c_j(x, t) / \partial x] \quad (4.2)$$

Układ równań (4.2) stanowi podstawę do wyznaczenia współczynników dyfuzji wzajemnej (D_{ij}^r), jeżeli znane są rozkłady stężeń składników $c_i(x, t)$ w zadanym położeniu i czasie dla określonego modelu fizycznego dyfuzji wieloskładnikowej [87].

■ Teoria i model matematyczny Darkena

Oryginalną definicję strumienia dyfuzji zaproponował Darken [22]. Dyfuzją według tej teorii jest tylko ruch składników układu mierzony względem „idealnego” markera oraz punktów znajdujących się w niewielkiej odległości od markera. Strumień mierzony w każdym takim miejscu względem markera jest dokładnie strumieniem dyfuzyjnym i można go określić za pomocą zależności podanej po raz pierwszy przez Ficka:

$$j_{i,d}(y, t) = -D_i \cdot \partial c_i(y, t) / \partial y \quad (4.3)$$

gdzie początek układu współrzędnych położenia $y = 0$, znajduje się w pozycji markera.

Współczynnik D_i w równaniu (4.3) jest współczynnikiem dyfuzji i -tego składnika.

Dla zewnętrznego obserwatora strumień składnika (j_i), przepływający przez nieruchomą względem niego, ustaloną w punkcie x płaszczyznę, jest sumą strumienia dyfuzyjnego ($j_{i,d}$) i strumienia unoszenia ośrodka ($c_i \cdot v$), którego prędkość (v) jest równa prędkości markera w punkcie x :

$$j_i(x, t) = -D_i \cdot \partial c_i(x, t) / \partial x + c_i(x, t) \cdot v \quad (4.4)$$

Strumienie w zewnętrznym układzie odniesienia „ x ” i wewnętrznym układzie odniesienia „ y ” są sobie równe:

$$-D_i \cdot \partial c_i(x, t) / \partial x = -D_i \cdot \partial c_i(y, t) / \partial y \quad (4.5)$$

Stąd można stwierdzić, iż strumień i -tego składnika jest równy sumie strumieni: dyfuzyjnego oraz unoszenia i -tego składnika i przedstawić w postaci równania:

$$j_i(x, t) = -D_i \cdot \partial c_i(x, t) / \partial x + c_i(x, t) \cdot v \quad (4.6)$$

Darken [26] wykazał, że proces dyfuzji wzajemnej w stopie dwuskładnikowym, w którym $c_1 + \dots + c_r = \text{const}$, można opisać dwojako:

- współczynnikami dyfuzji składników D_1 i D_2 oraz prędkością ruchu markera lub
- współczynnikiem D , nazwanym przez Darkena współczynnikiem dyfuzji wzajemnej:

$$D = N_2 \cdot D_1 + N_1 \cdot D_2 \quad (4.7)$$

gdzie: N_1 i N_2 – ułamki molowe składników.

Koncepcja teorii Darkena podziału arbitralnego strumienia składnika na część dyfuzyjną i unoszenia była punktem wyjścia oraz podstawowym postulatem nowego uogólnionego modelu dyfuzji wieloskładnikowej [19].

■ Uogólniony model dyfuzji wzajemnej

Uogólniony model teoretyczny dyfuzji wzajemnej, opracowany przez Danielewskiego, Holly’ego oraz Filipka [19–21, 42, 43], w ujęciu matematycznym opisywany jest równaniem (4.8), które stanowi rozszerzenie klasycznego modelu Darkena (4.6) [22].

$$j_i = \rho_i v_i = -D_i \frac{\partial \rho_i}{\partial x} + \rho_i v \quad (4.8)$$

gdzie: $-D_i \frac{\partial \rho_i}{\partial x}$ – strumień dyfuzji Ficka,

D_i – współczynniki dyfuzji składników,

$\rho_i = \rho_i(t, x)$ – czasoprzestrzenne rozkłady gęstości składników ($i = 1, \dots, r$),

$v(t, x)$ – prędkość unoszenia (translacji).

Wprowadzono jednocześnie równanie stanu – suma stężeń składników układu w dowolnym punkcie i dowolnej chwili jest taka sama:

$$\frac{1}{M_1} \rho_1 + \dots + \frac{1}{M_r} \rho_r = c = \text{const} \quad (4.9)$$

gdzie: c jest całkowitym stężeniem składników układu.

Podstawą uogólnienia matematycznego modelu Darkena było rozdzielenie dynamiki (prędkości unoszenia) od dyfuzji. Umożliwiło to transformację zagadnienia do układów skończonych [20].

Tablica 4.1

Porównanie modelu dyfuzji wzajemnej Darkena z modelem uogólnionym [31]

Element modelu	Model Darkena	Model uogólniony
Liczba składników	dwa składniki $r = 2$	dowolna liczba składników $r \geq 2$
Prawo zachowania masy	$\frac{\partial \rho_i}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial x}(\rho_i v_i) = 0, \quad i = 1; 2$	$\frac{\partial \rho_i}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial x}(\rho_i v_i) = 0, \quad i = 1, \dots, r$
Równanie stanu	$\frac{1}{M_1} \rho_1 + \frac{1}{M_2} \rho_2 = c = \text{const}$	$\frac{1}{M_1} \rho_1 + \dots + \frac{1}{M_r} \rho_r = c = \text{const}$
Równanie ruchu (Naviera-Stokesa)	nie uwzględnia	$\rho \left(\frac{\partial u}{\partial t} + u \frac{\partial u}{\partial x} \right) = \nu \frac{\partial^2 u}{\partial x^2} - \frac{\partial p}{\partial x} \rho b$ lub inne równanie ruchu
Strumień i-tego składnika	$j_i = \rho_i v_i = -D_i \frac{\partial \rho_i}{\partial x} + \rho_i v$	
Współczynniki dyfuzji	mogą być funkcją stężeń składników	
Warunki początkowe	1. $\lambda_1(0) = -\infty, \lambda_2(0) = \infty$, gdzie indeksy 1 i 2 oznaczają lewy i prawy brzeg układu (układ o nieskończonej grubości); 2. stały, znany, początkowy rozkład gęstości składników: $\left. \begin{array}{l} \rho_i(0, x < 0) = \rho_i^1 = \text{const} \\ \rho_i(0, x > 0) = \rho_i^2 = \text{const} \end{array} \right\} i = 1; 2,$ spełniający równanie stanu.	1. $\lambda_1(0) = -\Lambda, \lambda_2(0) = -\Lambda$, gdzie indeksy 1 i 2 oznaczają lewy i prawy brzeg układu (układ o skończonej grubości); 2. dowolny, znany, początkowy rozkład gęstości składników: $\rho_i(0, x) = \rho_i^0(x), \quad i = 1, \dots, r$ spełniający równanie stanu.
Warunki brzegowe	$\lambda_1(t) = -\infty, \lambda_2(t) = \infty$, $\frac{\partial \rho_i}{\partial x}(t, \pm \infty) = 0$ $\rho_i(t, -\infty) = \text{const}, \rho_i(t, \infty) = \text{const}$, dla $i \in \{1, 2\}$	strumień $(\rho_i(v_i - u))(t, \lambda_j(t))$ jest zadany ($1 \leq i, j \leq 2$); brzegi układu mogą się poruszać: $\dot{\lambda}_j(t) = u(t, \lambda_j(t)) \quad (j = 1; 2)$
Dane	współczynniki dyfuzji, masy atomowe składników, początkowe rozkłady stężeń	współczynniki dyfuzji, masy atomowe składników, początkowe rozkłady stężeń, brzegowe strumienie masy, współczynnik lepkości, pęd początkowy, siły zewnętrzne

Model Danielewskiego stanowi znaczne rozszerzenie modelu Darkena w analizie procesów dyfuzji wzajemnej w układach wieloskładnikowych, a mianowicie:

- umożliwia rozwiązywanie zagadnień dyfuzyjnych w układach skończonych, a w szczególności nadaje się do opisu dyfuzji wzajemnej w cienkich warstwach,
- uwzględnia dowolne początkowe rozkłady gęstości (lub stężeń) składników,

- jest adekwatny dla dowolnej skończonej liczby składników; barierą rozwiązania problemu może być wyłącznie nieznanostwo współczynników dyfuzji D_1, \dots, D_r ,
- zakłada, iż współczynniki dyfuzji zależą w dowolny sposób od stężenia składników,
- ma jedyne rozwiązanie (jest słuszne dla nieskończonej długości czasów),
- umożliwia łatwe przejście do rozwiązania przybliżonego i otrzymanie rozwiązania numerycznego problemów dyfuzyjnych,
- uwzględnia równanie ruchu, które determinuje możliwość przeniesienia jednowymiarowego układu dyfuzji do układów przestrzennych,
- dopuszcza rozwiązywanie zagadnień dyfuzyjnych w ośrodkach anizotropowych, w których współczynniki dyfuzji składników zależą od kierunku przebiegu procesu dyfuzyjnego.

Uogólnionego modelu dyfuzji wzajemnej nie można stosować w przypadku, kiedy równanie stanu nie jest zachowane, tzn. brak jest stałości objętości molowej [19].

Syntetyczne porównanie klasycznego modelu Darkena z uogólnionym modelem dyfuzji wzajemnej Danielewskiego i współpracowników przedstawiono w tabl. 4.1 [31].

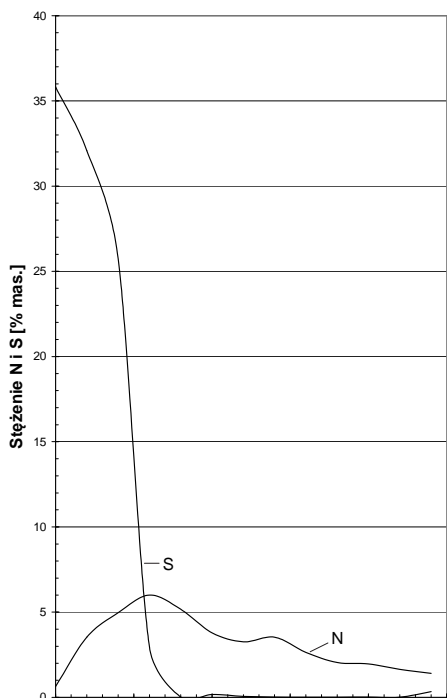
Do wyznaczenia stałych współczynników dyfuzji wzajemnej w skończonym układzie wieloskładnikowym, z zastosowaniem modelu Danielewskiego, wymagany jest tylko jeden eksperyment – wyżarzanie pary dyfuzyjnej przeprowadzone w czasie (t). Znanostwo rozkładu stężeń składników w parze dyfuzyjnej pozwala obliczyć wartość przyjętej w tej metodzie funkcji błędu: $err(D)$ [31]. Następnie dowolną metodą poszukuje się takich argumentów $D = (D_1, \dots, D_r)$, dla których przyjęta funkcja błędu osiąga minimum. W praktyce wyznaczenie współczynników dyfuzji składników jest zagadnieniem aproksymacji średniokwadratowej dla rozwiązania przybliżonego, uzyskanego metodą Faedo-Galerkina [38]. W swoich pracach Danielewski i współpracownicy dokonali minimalizacji przyjętej funkcji błędu metodą gradientową, która w każdym następnym kroku zbliża coraz bardziej do szukanych wartości D_1, \dots, D_r [31]. Konsekwencją przyjętej metodyki wyznaczania współczynników dyfuzji w skończonych układach wieloskładnikowych było opracowanie programu komputerowego „WSPDYF” [31].

W prowadzonych rozważaniach ustalono, iż fenomenologiczne modele matematyczne stosowane w teorii dyfuzyjnych wieloskładnikowych układów skończonych opracowane przez Onsagera oraz Danielewskiego (model uogólniony) są przydatne i stanowiąc będą przedmiot weryfikacji w aspekcie możliwości opisu matematycznego procesów zachodzących podczas tworzenia warstw powierzchniowych (Mn–N–S) i (Mn–N–O) na aluminiowym podłożu.

4.3. Weryfikacja i ocena możliwości opisu matematycznego kinetyki procesów dyfuzyjnych tworzenia warstw powierzchniowych (Mn–N–S) i (Mn–N–O)

Jednowymiarowy model fizyczny i matematyczny kinetyki procesów dyfuzyjnych, szczególnie w układach wieloskładnikowych, jest zawsze idealizacją rzeczywistego zjawiska. Jednak właściwie opracowany, chociażby jednowymiarowy, model fizyczny oraz adekwatnie do niego dobrana poprawna formuła matematyczna umożliwiają projektowanie i prognozowanie morfologii mikrostruktury, niektórych właściwości, a także kinetyki tworzenia określonych warstw powierzchniowych.

Opracowane modele fizyczne oraz znanostwo ilościowego rozkładu pierwiastków w warstwach powierzchniowych (Mn–N–S) i (Mn–N–O) pozwoliły dokonać doboru oraz



Rys. 4.3. Stężenie azotu i siarki w warstwie²⁵ powierzchniowej (Mn–N–S) wytworzonej na technicznie czystym aluminium Al99,0

weryfikacji i oceny możliwości opisu matematycznego kinetyki procesów dyfuzyjnych zachodzących w trakcie ich tworzenia.

4.3.1. Warstwy powierzchniowe (Mn–N–S)

Warstwy powierzchniowe (Mn–N–S) wytworzono metodą hybrydową, polegającą na izotermicznym azotonasiarczaniu elektrolitycznej powłoki manganowej osadzonej na aluminiowym podłożu. W procesie azotonasiarczenia zachodziły dwa procesy: dyfuzyjne nasycenie powłoki manganowej azotem i siarką oraz dyfuzyjne łączenie powłoki manganowej z aluminiowym podłożem.

Dlatego opis matematyczny kinetyki obu tych procesów wymaga ich rozdzielenia i odrębnego modelowania, przyjmując kryterium jakościowego i ilościowego rozkładu stężenia azotu, siarki oraz manganu i aluminium w tworzących się warstwach powierzchniowych (Mn–N–S). W tym celu wykorzystano wyniki prowadzonych wcześniej badań, dotyczących ilościowego rozkładu stężenia pierwiastków w warstwach powierzchniowych (Mn–N–S) na aluminium, wytworzonych pod-

czas azotonasiarczenia powłoki manganowej w temperaturze 520°C i czasie 3 h (rys. 4.3) [124].

Szczerbiedinskij i inni [137, 138] podali matematyczny opis kinetyki procesów jednoczesnego nasycania dyfuzyjnego krzemem i węglem żelaza. Otrzymali podobne do rozkładu azotu i siarki w warstwach (Mn–N–S) profile stężenia węgla i krzemu w wytworzonej wieloskładnikowej warstwie wierzchniej (Fe–Si–C). Przyjęty matematyczny opis procesu dyfuzji wieloskładnikowej w tym eksperymencie wykorzystuje podstawy fenomenologicznej teorii Onsagera, sformułowanej układem równań (4.2).

Obecnie przyjmuje się równania fenomenologiczne różniczkowe cząstkowe dyfuzji uzyskane przy założeniu, iż strumienie dyfundujących pierwiastków są proporcjonalne nie tylko do gradientów własnych stężeń, ale również gradientów stężeń innych pierwiastków biorących udział w procesie dyfuzji wzajemnej [133, 134, 162]. Dla układów trójskładnikowych w obszarze jednowymiarowych roztworów stałych przyjmuje się następujący układ równań:

$$\begin{aligned}
 I_1 &= -\tilde{D}_{11}^3 \frac{\partial c_1}{\partial x} - \tilde{D}_{12}^3 \frac{\partial c_2}{\partial x} - \tilde{D}_{13}^3 \frac{\partial c_3}{\partial x} \\
 I_2 &= -\tilde{D}_{21}^3 \frac{\partial c_1}{\partial x} - \tilde{D}_{22}^3 \frac{\partial c_2}{\partial x} - \tilde{D}_{23}^3 \frac{\partial c_3}{\partial x} \\
 I_3 &= -\tilde{D}_{31}^3 \frac{\partial c_1}{\partial x} - \tilde{D}_{32}^3 \frac{\partial c_2}{\partial x} - \tilde{D}_{33}^3 \frac{\partial c_3}{\partial x}
 \end{aligned} \tag{4.10}$$

gdzie: c_1, c_2, c_3 – stężenia dyfundujących pierwiastków,
 I_1, I_2, I_3 – strumienie dyfundujących pierwiastków,

- $\tilde{D}_{11}^3, \tilde{D}_{22}^3, \tilde{D}_{33}^3$ – współczynniki dyfuzji charakteryzujące strumienie pierwiastków pod działaniem własnych gradientów stężenia,
 $\tilde{D}_{12}^3, \tilde{D}_{13}^3, \tilde{D}_{21}^3$ – współczynniki dyfuzji charakteryzujące strumienie jednego pierwiastka pod działaniem gradientów stężenia innych,
 $\tilde{D}_{23}^3, \tilde{D}_{31}^3, \tilde{D}_{32}^3$ – współczynniki dyfuzji charakteryzujące strumienie dwóch pierwiastków pod działaniem gradientów stężenia innych.

Równania (4.10) upraszczają się przy założeniu, że $c_1 + c_2 + c_3 = 1$ (równanie stanu), i wówczas można przejść do równań różniczkowych, które przyjmują postać:

$$\begin{aligned} \frac{\partial c_1}{\partial t} &= \tilde{D}_{11}^3 \frac{\partial^2 c_1}{\partial x^2} + \tilde{D}_{12}^3 \frac{\partial^2 c_2}{\partial x^2} \\ \frac{\partial c_2}{\partial t} &= \tilde{D}_{21}^3 \frac{\partial^2 c_1}{\partial x^2} + \tilde{D}_{22}^3 \frac{\partial^2 c_2}{\partial x^2} \end{aligned} \quad (4.11)$$

Równania (4.11) są podstawą do ilościowego określenia przebiegu procesów dyfuzyjnych w układzie trójskładnikowym dla rzeczywistych warunków brzegowych [139].

Dla modelu fizycznego tworzenia warstw powierzchniowych (Mn–N–S), przed określeniem warunków brzegowych (rys. 4.1) i rozwiązaniem układu równań (4.11) należy przyjąć następujące założenia:

- warstwę manganową nasyconą azotem i siarką traktuje się jako jednowymiarowy quasi-roztwór potrójny,
- współczynniki \tilde{D}_{11}^3 , \tilde{D}_{12}^3 , \tilde{D}_{22}^3 i \tilde{D}_{21}^3 są rozpatrywane jako współczynniki niezależne od stężenia, opisujące w sposób makroskopowy (fenomenologiczny) procesy dyfuzji wzajemnej w układzie równowagi fazowej Mn–N–S i nazywane są współczynnikami efektywnymi dyfuzji w tym układzie,
- współczynniki \tilde{D}_{11}^3 , \tilde{D}_{12}^3 , \tilde{D}_{22}^3 i \tilde{D}_{21}^3 charakteryzują intensywność makroskopowych strumieni (I_1 , I_2 , I_3) azotu, siarki i manganu w uśrednionych makroskopowych przedziałach (x) na grubości warstwy (Mn–N–S),
- nie rozpatruje się lokalnych strumieni wewnątrz warstwy dyfuzyjnej.

Założenia te umożliwiają przyjęcie dla modelu fizycznego (rys. 4.1) oraz uzyskanego z badań rozkładu stężenia azotu i siarki w warstwie (Mn–N–S) (rys. 4.3), następujących warunków brzegowych niezbędnych do rozwiązania układu równań (4.11):

$$\begin{aligned} c_1(\infty, t) = c_1(x, 0) = c_1^0 = 0 \quad \text{dla } x > 0; \quad c_1(0, t) = c_1', \\ c_2(\infty, t) = c_2(x, 0) = c_2^0 = 0 \quad \text{dla } x > 0; \quad c_2(0, t) = c_2' \end{aligned}$$

Rozwiązaniem tak przedstawionego zadania przy założeniu, że: $\tilde{D}_{11}^3 > \tilde{D}_{22}^3 > \tilde{D}_{21}^3$, jest układ równań (4.12) w postaci:

$$\begin{aligned} c_1(x, t) &= \left[c_1' - c_1^0 + \frac{\tilde{D}_{12}^3 (c_2' - c_2^0)}{\tilde{D}_{11}^3} \right] \operatorname{erfc} \frac{x}{2\sqrt{\tilde{D}_{11}^3 t}} - (c_2' - c_2^0) \frac{\tilde{D}_{12}^3}{\tilde{D}_{11}^3} \operatorname{erfc} \frac{x}{2\sqrt{\tilde{D}_{22}^3 t}} + c_1^0 \\ c_1(x, t) &= c_2^0 + (c_2' - c_2^0) \operatorname{erfc} \frac{x}{2\sqrt{\tilde{D}_{22}^3 t}} \end{aligned} \quad (4.12)$$

gdzie: \tilde{D}_{11}^3 – efektywny współczynnik dyfuzji N w warstwie (Mn–N–S),

\tilde{D}_{22}^3 – efektywny współczynnik dyfuzji S w warstwie (Mn–N–S),

\tilde{D}_{12}^3 – efektywny współczynnik dyfuzji N w warstwie (Mn–N–S) pod wpływem gradientu stężenia S.

W galwanicznej warstwie manganowej, zgodnie z przyjętymi warunkami brzegowymi $c_1^0 = 0$ i $c_2^0 = 0$. Po podstawieniu tych warunków brzegowych, układ równań (4.12) przyjmie postać:

$$c_1(x, t) = \left(c_1' + \frac{\tilde{D}_{12}^3 c_2'}{D_{11}} \right) \operatorname{erfc} \frac{x}{2\sqrt{\tilde{D}_{11}^3 t}} - c_2' \frac{\tilde{D}_{12}^3}{\tilde{D}_{11}^3} \operatorname{erfc} \frac{x}{2\sqrt{\tilde{D}_{22}^3 t}} \quad (4.13)$$

$$c_2(x, t) = c_2' \operatorname{erfc} \frac{x}{2\sqrt{\tilde{D}_{22}^3 t}} \quad (4.14)$$

Wyznaczenie efektywnych współczynników \tilde{D}_{11}^3 , \tilde{D}_{12}^3 i \tilde{D}_{22}^3 sprowadza się więc do rozwiązania układu równań (4.13) i (4.14) na podstawie danych eksperymentalnych rozkładu stężenia w warstwie azotu – $c_1(x, t)$ i siarki – $c_2(x, t)$.

Dla rozwiązania tego problemu przy dwóch równaniach (4.13) i (4.14) oraz konieczności wyznaczenia \tilde{D}_{11}^3 , \tilde{D}_{12}^3 i \tilde{D}_{22}^3 wprowadzono następujące procedury:

- określono adekwatny przedział wartości (x) i odpowiednie wartości stężenia siarki $c_2(x, t)$, niezbędne do wyznaczenia efektywnego współczynnika dyfuzji siarki \tilde{D}_{22}^3 w warstwie (Mn–N–S),
- sprawdzono, czy równanie (4.14) jest funkcją najlepiej opisującą rozkład stężenia siarki – $c_2(x, t)$ w warstwie (Mn–N–S),
- dokonano aproksymacji danych eksperymentalnych ilościowego rozkładu stężenia azotu $c_1(x, t)$ w warstwach (Mn–N–S) za pomocą wielomianu 5. stopnia,
- wyznaczono rozkład stężenia azotu $c_1(x, t)$ po aproksymacji wielomianem 5. stopnia i przyjęto te dane do obliczeń efektywnych współczynników dyfuzji wzajemnej \tilde{D}_{11}^3 i \tilde{D}_{12}^3 ,
- ustalono przedział wartości (x) i odpowiednie stężenia azotu $c_1(x, t)$ oraz obliczono efektywne współczynniki dyfuzji \tilde{D}_{11}^3 i \tilde{D}_{12}^3 za pomocą zmodyfikowanej metody graficzno-analitycznej.

Metoda graficzno-analityczna była pomocna do wyznaczania współczynnika \tilde{D}_{11}^3 równania (4.13). Pozwoliło to w dalszej kolejności na analityczne obliczenie współczynnika dyfuzji wzajemnej \tilde{D}_{12}^3 w warstwach (Mn–N–S) tworzonych na aluminium. Dla prowadzonych rozważań dokonano modyfikacji metody opisanej w pracach [61, 144].

Zmodyfikowana metoda graficzno-analityczna polega na sprowadzeniu równania (4.13) do postaci:

$$\omega = \frac{c_1' - c_1(x, t)}{c_1'} = (1 + B) \operatorname{erf} z - B \cdot \operatorname{erf} k \cdot z \quad (4.15)$$

przy założeniu, iż \tilde{D}_{11}^3 przyjmuje wartość większą co najmniej o dwa rzędy od \tilde{D}_{22}^3 ; wówczas:

$$k = \sqrt{\frac{\tilde{D}_{11}^3}{\tilde{D}_{22}^3}} \geq 10 \quad (4.16)$$

oraz:

$$B = \frac{\tilde{D}_{12}^3 \cdot c'_2}{\tilde{D}_{11}^3 \cdot c'_1} \quad (4.17)$$

Metodyka wyznaczania współczynników dyfuzji wzajemnej \tilde{D}_{11}^3 i \tilde{D}_{12}^3 na podstawie zależności (4.15) i (4.17) była następująca:

- oblicza się wartości ω_i dla określonych wartości stężeń $c_1(x_i, t)$ i c'_1 po aproksymacji wielomianem 5. stopnia,
- równanie $y_i = (1+B) \operatorname{Erf} z_i - B \operatorname{Erf} k z_i = \omega_i$ dla różnych wartości B i z_i oraz $k \geq 10$, przedstawia się w postaci rodziny krzywych $y_i = f(B, z_i)$,
- przyjmuje się krzywą y_i spełniającą równanie (4.15) dla minimalnej wartości B ,
- na podstawie krzywej y_i przy określonej wartości B , dla poszczególnych wartości ω_i określa się odpowiednie wartości z_i (równe lub większe 0,3), przyporządkowane również zadany wartościom x_i ,
- ustala się równanie prostej $z_i = mx_i + b$ na podstawie aproksymacji liniowej,
- znając współczynnik m oraz t (czas) oblicza się współczynnik dyfuzji \tilde{D}_{11}^3 z zależności:

$$\tilde{D}_{11}^3 = \frac{1}{4 \cdot m^2 \cdot t} \quad (4.18)$$

- z równania (4.17) oblicza się efektywny współczynnik dyfuzji wzajemnej \tilde{D}_{12}^3 na podstawie danych wartości c'_1 , c'_2 , B i \tilde{D}_{11}^3 .

Wyznaczenie efektywnych współczynników dyfuzji wzajemnej azotu (\tilde{D}_{11}^3) i siarki (\tilde{D}_{22}^3) w tworzonej warstwie (Mn–N–S) przeprowadzono dla otrzymanych danych eksperymentalnych ilościowego rozkładu stężenia podanych w tablicy 4.2.

Kolejność operacji wyznaczania współczynników \tilde{D}_{11}^3 i \tilde{D}_{22}^3 była następująca:

- obliczono numerycznie (program komputerowym Mathematica 3.0) współczynnik dyfuzji \tilde{D}_{22}^3 na podstawie równania (4.19), które umożliwia dokładniejszy opis fenomenologiczny kinetyki procesu dyfuzji siarki w warstwie (Mn–N–S) w porównaniu z równaniem (4.14):

$$c_2(x, t) = (c'_2/2) (1 + \operatorname{erf} [G/2 (\tilde{D}_{22}^3 t)^{0.5}]) \quad (4.19)$$

$$G = X - x$$

gdzie: X – wartość graniczna odległości od powierzchni x , odpowiadająca stężeniu siarki $c_2(x, t) = c'_2/2$. Ustalono, że $X = 4,45951 \mu\text{m}$ i stąd obliczenia \tilde{D}_{22}^3 prowadzono dla wartości $x = 2, 3$ i $4 \mu\text{m}$,

- przeprowadzono aproksymację danych eksperymentalnych rozkładu stężenia azotu $c_1(x, t)$ w warstwie (Mn–N–S) za pomocą wielomianu 5. stopnia (rys. 4.4),
- dla dowolnie wybranych wartości B i z_i obliczono wartości funkcji $y_i = (1 + B) \operatorname{Erf} z_i - B \operatorname{Erf} k \cdot z_i$ [124],

Tablica 4.2

Stężenia aluminium, manganu, azotu i siarki w warstwie (Mn–N–S)
wytworzonej na technicznym aluminium Al99,0

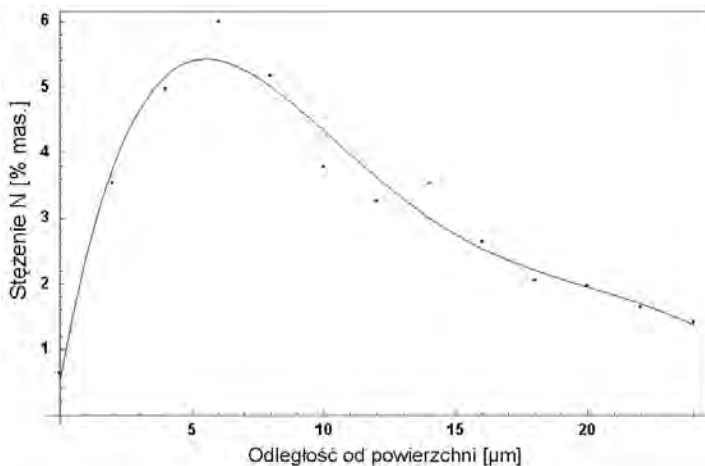
Pierwiastek	Odległość od powierzchni w μm									
	0	2	4	6	8	10	12	14	16	18
Al	0,02	0,19	0,09	0,14	0,23	0,24	0,15	0,21	0,17	0,36
Mn	63,25	58,63	64,3	89,41	94,53	94,75	93,97	95,78	96,82	96,82
N	0,64	3,53	4,97	6	5,17	3,79	3,26	3,53	2,64	2,05
S	35,83	32,08	25,75	2,95	0,02	0,17	0,06	0,02	0,01	0,01
Pierwiastek	Odległość od powierzchni w μm									
	20	22	24	26	28	30	32	34	36	38
Al	0,3	0,29	1,94	97,35	98,2	98,34	98,38	99,23	99,44	99,31
Mn	95,65	97,46	94,98	1,33	0,58	0,53	0,35	0,42	0,33	0,21
N	1,96	1,65	1,41							
S	0,02	0,01	0,34	0,02	0,02	0,18	0,27	0,1	0,08	0,03

- obliczono poszczególne wartości $\omega_i = [c'_1 - c_1(x, t)]/c'_1$ dla danych eksperymentalnych rozkładu stężenia azotu odpowiadających wartościom x_i od 12 do 24 μm (tabl. 4.3),
- na podstawie analizy wartości funkcji y_i [124] dla poszczególnych wartości ω_i określono minimalną wartość B ($B = 12$), spełniającą równanie y_i (tabl. 4.3),
- określono poszczególne wartości z_i dla ω_i w zakresie x_i od 12 do 24 μm przy $B = 12$ (tabl. 4.3),
- wyznaczono równanie prostej $z_i = mx_i + b$, dla stężeń azotu w warstwie w przedziale od 12 do 24 μm (rys. 4.4),
- obliczono z równania (4.18) efektywny współczynnik dyfuzji azotu \tilde{D}_{11}^3 w warstwie (Mn–N–S), znając wartość m oraz czas procesu dyfuzji ($t = 3$ h),
- wyznaczono efektywny współczynnik dyfuzji wzajemnej azotu i siarki \tilde{D}_{12}^3 w warstwie (Mn–N–S) dla $c'_1 = 0,64\%$, $c'_2 = 35,83\%$, $B = 12$ i \tilde{D}_{11}^3 na podstawie zależności (4.17).

Tablica 4.3

Zestawienie obliczonych wartości ω_i oraz z_i na podstawie danych $c_1(x, t)$
po aproksymacji wielomianem 5. stopnia i $B = 12$

Odległość od powierzchni (x_i) [μm]	$\omega_i = [c'_1 - c_1(x_i, t)]/c'_1$	$\text{erf } z_i = (\omega_i + B)/(1+B)$	z_i
12	-5,85227	0,472902	0,447204
14	-4,68750	0,562500	0,549013
16	-3,80303	0,630536	0,634613
18	-3,17424	0,678905	0,701598
20	-2,69508	0,715763	0,757205
22	-2,21969	0,752332	0,817437
24	-1,60795	0,799388	0,904963



Rys. 4.4. Stężenie azotu $c_1(x, t)$ w warstwie powierzchniowej (Mn–N–S) – aproksymacja wielomianem 5. stopnia

W pracy [124] określono współczynniki \tilde{D}_{11}^3 i \tilde{D}_{12}^3 dla innych wartości B przy tym samym współczynniku $\tilde{D}_{22}^3 = 3,85642 \cdot 10^{-16}$ [m²/s]. Rezultaty tych obliczeń wykazały większą rozbieżność symulowanych stężeń azotu w warstwie, w porównaniu do danych eksperymentalnych.

Ostateczne wartości efektywnych współczynników dyfuzji wzajemnej azotu \tilde{D}_{11}^3 , \tilde{D}_{12}^3 i siarki \tilde{D}_{22}^3 , wyznaczonych metodą graficzno-analityczną w warstwach (Mn–N–S) wytworzonych na technicznie czystym aluminium Al99,0, przedstawiono w tabl. 4.4.

Tablica 4.4

Wartości efektywnych współczynników dyfuzji \tilde{D}_{11}^3 , \tilde{D}_{12}^3 i \tilde{D}_{22}^3 (T = 520°C) w warstwach (Mn–N–S) wyznaczone metodą graficzno-analityczną

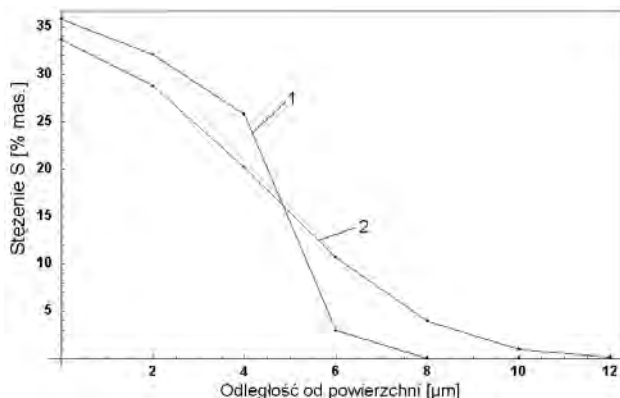
Część wykresu (rys. 4.4)	\tilde{D}_{11}^3 [m ² /s]	\tilde{D}_{12}^3 [m ² /s]	\tilde{D}_{22}^3 [m ² /s]	$\tilde{D}_{12}^3 / \tilde{D}_{11}^3$
x = od 12 do 24 μm	$1,75687 \cdot 10^{-14}$	$3,10675 \cdot 10^{-15}$	$3,85642 \cdot 10^{-16}$	0,1768343

W celu weryfikacji przyjętych do określenia kinetyki procesów dyfuzji wzajemnej modeli matematycznych – równania (4.13) i (4.19) oraz metod ich rozwiązania, zestawiono na rys. 4.5 i 4.6 rozkłady stężenia siarki i azotu uzyskane na podstawie przeprowadzonych badań eksperymentalnych i obliczeń numerycznych.

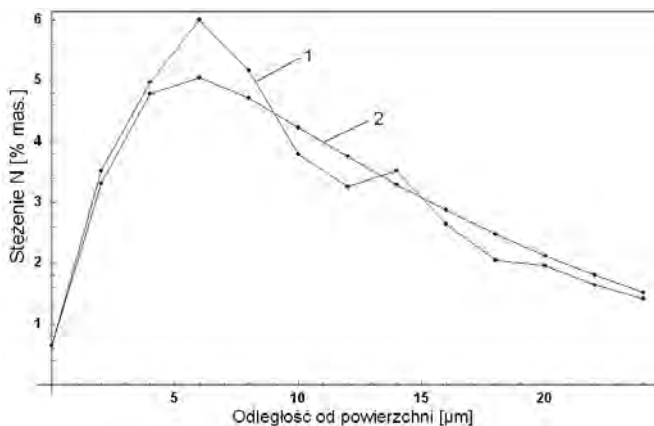
Obliczenie współczynników dyfuzji wzajemnej manganu i aluminium w strefie połączenia dyfuzyjnego elektrolitycznej powłoki manganowej z technicznie czystym aluminium Al99,0 w tworzącej się warstwie (Mn–N–S) podczas procesu azotonasiarczania przeprowadzono, wykorzystując uogólniony model dyfuzji wzajemnej Danielewskiego [19] oraz program „WSPDYF” [31]. Użycie tego programu do wyznaczenia stałych współczynników dyfuzji wzajemnej Mn i Al w strefie dyfuzyjnej wymagało:

— ustalenia czasu izotermicznego procesu dyfuzyjnego,

- określenia rozkładu stężenia (lub gęstości) manganu i aluminium w strefie połączenia dyfuzyjnego,
- określenia szerokości jednowymiarowego obszaru dyfuzyjnego,
- wprowadzenia do programu tzw. „startowych” (abstrakcyjnych) współczynników dyfuzji wzajemnej D_{Mn} i D_{Al} ,
- obliczenia wartości stężenia roztworu dwuskładnikowego (Mn–Al) powstałego w strefie połączenia dyfuzyjnego.



Rys. 4.5. Rozkład stężenia siarki w warstwie powierzchniowej (Mn–N–S): 1 – eksperyment, 2 – obliczenia numeryczne

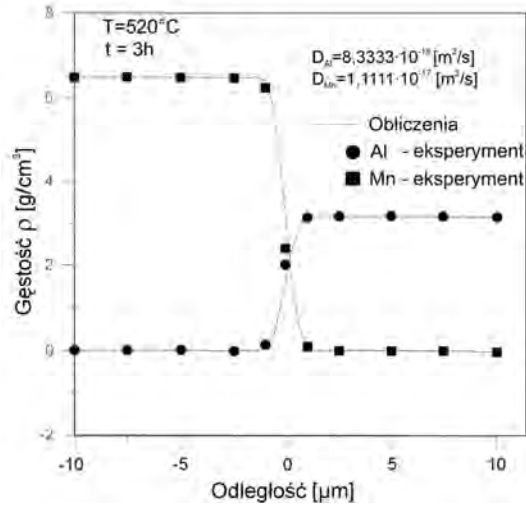


Rys. 4.6. Rozkład stężenia azotu w warstwie powierzchniowej (Mn–N–S): 1 – eksperyment, 2 – obliczenia numeryczne

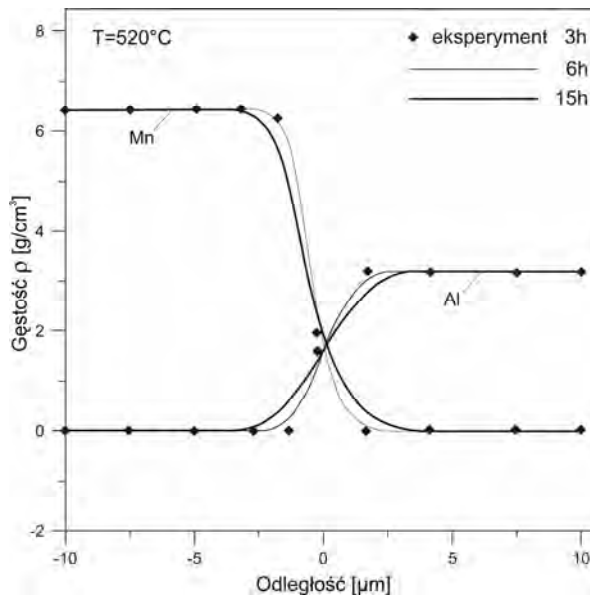
W wyniku przeprowadzonych obliczeń numerycznych [124] na przykładzie pliku „WSP-TEST.IN” [31], określono wartość współczynników dyfuzji ($T = 520^{\circ}\text{C}$) manganu w aluminium $D_{Mn} = 1,1111 \cdot 10^{-17} \text{ m}^2/\text{s}$ oraz aluminium w manganie $D_{Al} = 8,3333 \cdot 10^{-18} \text{ m}^2/\text{s}$. Porównanie obliczonych i uzyskanych z badań eksperymentalnych rozkładów gęstości Mn i Al w strefie połączenia dyfuzyjnego powłoki manganowej z aluminium podłożem (rys. 4.7) wskazuje na prawidłowy wybór modelu dyfuzyjnego oraz programu „WSPDYF” do wyznaczania współczynników dyfuzji wzajemnej manganu i aluminium

podczas tworzenia warstw powierzchniowych (Mn–N–S) na technicznie czystym aluminium Al99,0.

Dokonano również symulacji zmiany rozkładu gęstości Mn i Al w zależności od czasu w strefie dyfuzyjnego łączenia warstwy (Mn–N–S) z technicznie czystym aluminium Al99,0 (rys. 4.8).



Rys. 4.7. Eksperymentalna i obliczona gęstość manganu i aluminium w strefie połączenia dyfuzyjnego warstwy powierzchniowej (Mn–N–S) z technicznie czystym aluminium Al99,0

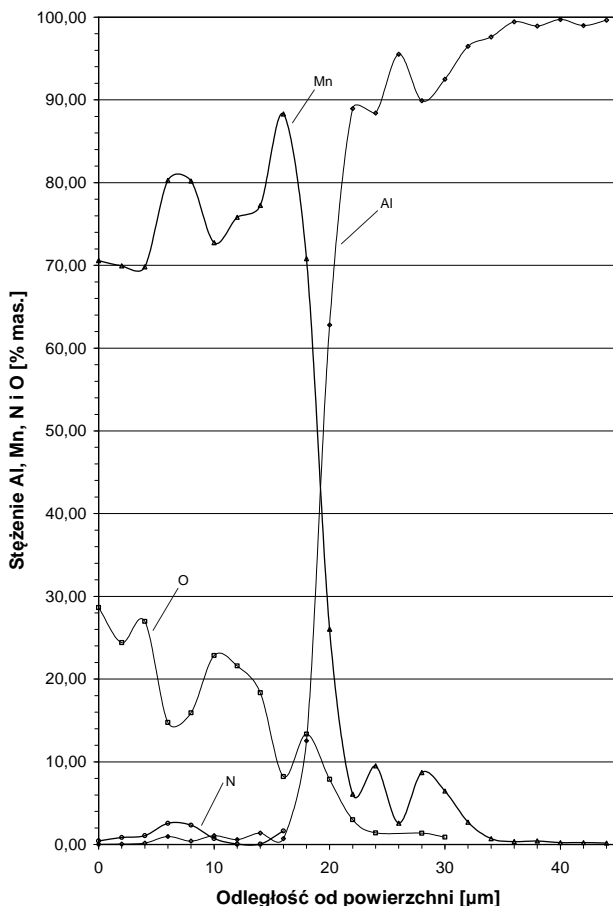


Rys. 4.8. Symulacja rozkładu gęstości manganu i aluminium w strefie połączenia dyfuzyjnego warstwy (Mn–N–S) z technicznie czystym aluminium Al99,0 w zależności od czasu procesu azotonasiarczania w temperaturze 520°C

4.3.2. Warstwy powierzchniowe (Mn–N–O)

Warstwy powierzchniowe (Mn–N–O) wytworzono również metodą hybrydową – izotermicznego tlenoazotowania elektrolitycznej powłoki manganowej osadzonej na aluminiowym podłożu. W procesie tlenoazotowania prowadzonego w temperaturze 520°C, złożonego z izotermicznego utleniania w czasie $t_1 = 0,5$ h i następnie azotowania ($t_2 = 2$ h), zachodzi dyfuzyjne nasycenie powłoki manganowej tlenem (t_1) i azotem (t_2) oraz dyfuzyjne łączenie powłoki manganowej z aluminiowym podłożem w czasie ($t_1 + t_2$).

Matematyczny opis kinetyki obu tych procesów wymaga ich rozdzielenia i odrębnego modelowania przyjmując kryterium jakościowego i ilościowego rozkładu stężenia azotu i tlenu oraz manganu i aluminium w tworzących się warstwach powierzchniowych (Mn–N–O). W tym celu wykorzystano wyniki prowadzonych wcześniej badań, dotyczących ilościowego rozkładu stężenia pierwiastków w warstwach powierzchniowych (Mn–N–O) wytworzonych na technicznie czystym aluminium Al99,0 (rys. 4.9) [188].



Rys. 4.9. Rozkład stężenia azotu, tlenu, manganu i aluminium w warstwie powierzchniowej (Mn–N–O) wytworzonej na technicznie czystym aluminium Al99,0

Rozkład stężenia azotu i tlenu w eksperymentalnie wytworzonej warstwie powierzchniowej (Mn-N-O) (rys. 4.9) wskazuje na reaktywny mechanizm dyfuzji wzajemnej tych pierwiastków podczas tlenoazotowania powłoki manganowej. Obecność tlenu w strefie połączenia dyfuzyjnego warstwy (Mn-N-O) z technicznie czystym aluminium Al99,0 świadczy o tym, że proces tlenoazotowania przeprowadzono w czasie przekraczającym wartość graniczną, przyjętą w fizycznym modelu tworzenia warstwy (Mn-N-O) (rys. 4.2). W strefie tej zachodzą procesy dyfuzji tlenu w tworzącym się od strony manganu roztworze stałym aluminium w manganie oraz od strony aluminium w fazach międzymetalicznych o wzorach stechiometrycznych zgodnych z układem równowagi fazowej (Al-Mn). W literaturze brak jest modeli matematycznych opisujących i umożliwiających rozwiązanie tak złożonych zagadnień, jak reaktywna dyfuzja wzajemna tlenu i azotu w manganie i jego fazach międzymetalicznych z aluminium. Stwarza to przesłanki do podjęcia szczegółowej analizy tej problematyki oraz wskazuje interesujący kierunek przyszłych prac w tym zakresie.

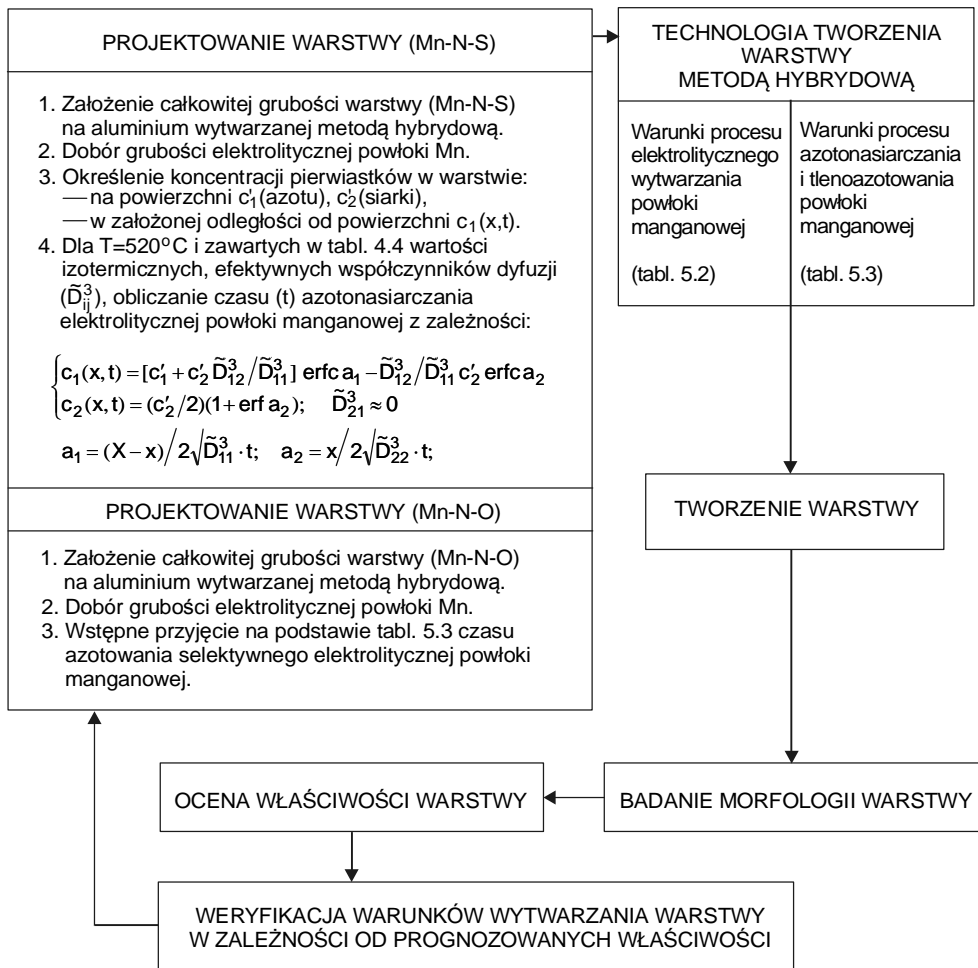
4.3.3. Ocena możliwości opisu kinetyki procesów dyfuzyjnych

Rozważania dotyczące opisu matematycznego kinetyki procesów dyfuzji wzajemnej zachodzących podczas tworzenia warstw (Mn-N-S) oraz (Mn-N-O) wymagają indywidualnego modelowania tych procesów zarówno w strefie ich dyfuzyjnego nasycania azotem i siarką lub azotem i tlenem, jak i połączenia powłoki manganowej z aluminiowym podłożem. Możliwość użycia określonych modeli matematycznych, opisujących te procesy dyfuzyjne w warstwach powierzchniowych (Mn-N-S), uwarunkowana jest przyjęciem wielu założeń uwzględniających fenomenologię kinetyki tych procesów. Wykazano, że opracowana metoda pozwala wyznaczyć efektywne współczynniki dyfuzji wzajemnej azotu i siarki oraz określać zmiany ich stężenia w trakcie tworzenia warstw (Mn-N-S). Dowiedziono, iż za pomocą uogólnionego modelu dyfuzji wzajemnej i programu komputerowego „DYFSYM”, można także symulować procesy dyfuzji manganu i aluminium w strefie dyfuzyjnego połączenia warstw (Mn-N-S) z aluminiowym podłożem. Stwierdzono również, że procesy dyfuzyjne zachodzące w trakcie wytwarzania warstw (Mn-N-O) determinowane są złożonymi mechanizmami reaktywnej dyfuzji wzajemnej azotu, tlenu, manganu i aluminium, i nie można ich opisać za pomocą dotychczas znanych modeli matematycznych. Procedurą, w której można wykorzystać wyniki końcowe przeprowadzonej weryfikacji modeli matematycznych, jest algorytm przydatny w projektowaniu i tworzeniu warstw powierzchniowych (Mn-N-S) i (Mn-N-O) na aluminium i jego stopach.

4.4. Algorytm projektowania i tworzenia warstw powierzchniowych (Mn-N-S) i (Mn-N-O)

Opracowany model fizyczny i jego interpretacja oraz przyjęty model matematyczny, wyniki rozwiązań i ich analiza umożliwiły opracowanie ogólnego algorytmu dotyczącego projektowania, a także tworzenia warstw powierzchniowych (Mn-N-S) na aluminium i jego stopach (rys. 4.10).

Jednocześnie, wobec braku w opracowanym algorytmie modeli matematycznych opisujących poprawnie złożone procesy wzajemnej dyfuzji reaktywnej podczas tlenoazotowania powłoki manganowej na aluminium i tworzenia warstw powierzchniowych (Mn-N-O), proces projektowania warstw ograniczono do przyjęcia eksperymentalnych warunków wytwarzania tych warstw (tabl. 5.2 i 5.3) i późniejszej ich weryfikacji (rys. 4.10).



Rys. 4.10. Algorytm projektowania i tworzenia warstw powierzchniowych (Mn–N–S) i (Mn–N–O) na aluminium i jego stopach

W przedstawionym algorytmie projektowania warstw (Mn–N–S) nie wprowadzono również konieczności obliczania czasu uwzględniającego proces dyfuzji wzajemnej Mn i Al zachodzący w strefie połączenia dyfuzyjnego powłoki manganowej z podłożem. Przyjęto, że czas jego trwania jest także czasem nasycania powłoki manganowej azotem i siarką. Jednocześnie dane literaturowe wskazują, że najkorzystniejsze właściwości połączenia dyfuzyjnego mają warstwy powierzchniowe charakteryzujące się minimalną szerokością strefy tego połączenia i będące jednorodnymi roztworami stałymi.

Dla projektowanych warstw powierzchniowych na podłożu technicznie czystego aluminium Al99,0 przyjęto temperaturę procesu ($T = 520^\circ\text{C}$), niepowodującą odkształcania i nadtopienia aluminium, natomiast zapewniającą wystarczającą prędkość procesu dyfuzji podczas azotonasiarczenia i tlenoazotowania powłoki manganowej.

Rozdział 5

WYTWARZANIE WARSTW POWIERZCHNIOWYCH (Mn–N–S) I (Mn–N–O) NA ALUMINIOWYM PODŁOŻU Z WYKORZYSTANIEM OPRACOWANEGO ALGORYTMU

Warstwy powierzchniowe (Mn–N–S) i (Mn–N–O) jakościowo należące do nowej generacji warstw na aluminium i jego stopach, tworzone są metodą hybrydową złożoną z dwóch operacji: nakładania elektrolitycznej powłoki manganowej i następnie jednoczesnego nasycania powłoki manganowej azotem i siarką (azotonasiarczanie) lub tlenem i azotem (tlenoazotowanie). Sposób prowadzenia procesu technologicznego determinuje ostateczną morfologię mikrostruktury i właściwości użytkowe wytworzonych warstw powierzchniowych na określonym podłożu.

5.1. Charakterystyka podłoża warstw

Materiał podłoża dla warstw (Mn–N–S) oraz (Mn–N–O) wybrano w aspekcie kryterium ich użytkowego użycia na powierzchniach elementów wykonanych z aluminium lub jego stopów, pracujących w trudnych warunkach tribologicznych i korozyjnych. Do nich należy zaliczyć powierzchnie cylindrów i tłoków silników spalinowych oraz sprężarek wykonywanych z odlewniczych stopów aluminium zawierających krzem, miedź, magnez i nikiel. Celem weryfikacji modelu matematycznego, dokonanego rozwiązania i opracowanego algorytmu projektowania oraz tworzenia warstw (Mn–N–S) z uwzględnieniem ich morfologii i właściwości, w badaniach użyto technicznie czystego aluminium Al99,0 – podobnie jak w prowadzonych pierwszych eksperymentach badawczych (tabl. 5.1). Z grupy odlewniczych stopów aluminium wybrano natomiast modyfikowany, przesycony i starzony stop AlSi13Mg1CuNi, stosowany w produkcji tłoków silników spalinowych (tabl. 5.1).

Tablica 5.1

Skład chemiczny technicznie czystego aluminium Al99,0 i stopu AlSi13Mg1CuNi

Materiał	Zawartość pierwiastków [% mas.]					
	Si	Cu	Mg	Ni	Inne	Al
Al99,0	0,11	0,00	0,11	0,04	Mn = 0,50	99,24
AlSi13Mg1CuNi	12,02	1,35	0,71	0,26	Ti = 0,07 Cr = 0,03 Fe = 0,07 Co = 0,06 Pb = 0,10	85,33

Z materiałów tych wykonano próbki o wymiarach 15×15×7 mm, na których wytworzono warstwy powierzchniowe (Mn–N–S) i (Mn–N–O).

5.2. Wytwarzanie warstw (Mn–N–S) i (Mn–N–O)

Wytwarzanie warstw powierzchniowych na aluminiowym podłożu (tabl. 5.1) rozpoczęto, zgodnie z opracowanym algorytmem, od elektrolitycznego osadzenia powłoki manganowej. Aluminium i jego stopy w powietrzu i roztworach wodnych bardzo szybko pokrywają się cienką warstwą tlenku. Stanowi to, szczególnie w przypadku wytwarzania powłok, poważne utrudnienie, ograniczając ich przyczepność do aluminiowego podłoża. Staranne usunięcie warstwy tlenków jest podstawowym warunkiem wytworzenia powłok o dużej adhezji, a także możliwości ich dyfuzyjnego łączenia z podłożem, i może być realizowane poprzez szlifowanie, polerowanie, obróbkę strumieniowo-ścierną, chemiczną i elektrochemiczną lub rozpylanie katodowe w wyładowaniu jarzeniowym [6].

Usunięcie tlenków z powierzchni (trawienie) technicznie czystego aluminium Al99,0 i stopu AlSi13Mg1CuNi wykonano metodą chemiczną, natomiast osadzanie powłok manganowych o grubości 20–25 μm przeprowadzono metodą elektrolityczną (tabl. 5.2) [167].

Tablica 5.2

Warunki przygotowania powierzchni (trawienia) i manganowania elektrolitycznego technicznie czystego aluminium Al99,0 oraz stopu AlSi13Mg1CuNi [167]

Proces	Skład roztworu	Zawartość	Gęstość prądu [A/m ²]	Temp. [° C]	pH
trawienie Al99,0	HCl MnSO ₄ ·5H ₂ O H ₂ O	0,58 [l] 7 [g] 1,76 [l]	–	37	–
trawienie AlSi13Mg1CuNi	HNO ₃ HF	75 [%] obj. 25 [%] obj.	–	20	–
manganowanie elektrolityczne	MnSO ₄ ·5H ₂ O (NH ₄)SO ₄	200 [g/l] 75 [g/l]	1000 – 1500	10	7,0

Powłoki manganowe poddano następnie azotonasiarczaniu [41, 63] oraz tlenoazotowaniu [91, 92]. Azotonasiarczanie przeprowadzono w mieszaninie par siarki i częściowo zdysocjowanego amoniaku (NH₃), natomiast tlenoazotowanie wykonano w dwóch etapach: krótkookresowe utlenianie w parze wodnej i następujące natychmiast po utlenianiu azotowanie w atmosferze zdysocjowanego amoniaku.

Wyniki pierwszych badań procesu azotonasiarczania i tlenoazotowania powłoki manganowej wykazały, że temperatura 520°C (modelowa dla technicznie czystego aluminium Al99,0) jest za wysoka dla stopu AlSi13Mg1CuNi (temp. topnienia ok. 575°C), wystąpiły odkształcenia próbek i zaszła konieczność obniżenia temperatury do 480°C. Ostatecznie przyjęte warunki laboratoryjne w procesie azotonasiarczania i tlenoazotowania powłoki manganowej osadzonej na tych materiałach podano w tablicy 5.3.

Wyniki dalszych badań warstw (Mn–N–S) i (Mn–N–O), wytworzonych na technicznie czystym aluminium Al99,0 zgodnie z ustalonymi warunkami (tabl. 5.3), były porównywane z warstwami, dla których stężenia azotu i siarki oraz azotu i tlenu przyjęto jako wyjściowe do weryfikacji fizycznych i matematycznych modeli dyfuzji wzajemnej (p. 4.3). Były one także, wspólnie z warstwami wytworzonymi na stopie AlSi13Mg1CuNi, przedmiotem analiz i oceny wpływu warunków procesu azotonasiarczania i tlenoazotowania na

morfologię mikrostruktury i właściwości użytkowe tworzonych warstw powierzchniowych (Mn-N-S) i (Mn-N-O) na aluminium i jego stopach.

Tablica 5.3

Warunki azotonasiarczania i tlenoazotowania elektrolitycznej powłoki manganowej osadzonej na technicznie czystym aluminium Al99,0 i stopie AlSi13Mg1CuNi

Materiał podłoża	Azotonasiarczanie				Tlenoazotowanie					
	T [°C]	t [h]	T _S [°C]	Q _A [dm ³ /h]	utlenianie			azotowanie		
					T [°C]	t [h]	Q _W [dm ³ /h]	T [°C]	t [h]	Q _A [dm ³ /h]
Al99,0	520	3,0	110	200	520	0,5	0,9	520	2,0	200
AlSi13Mg1CuNi	480	3,0	110	200	500	0,5	0,9	480	2,0	200

gdzie: T_S – temp. ciekłej siarki, Q_A – wydatek NH₃, Q_W – wydatek H₂O

Rozdział 6

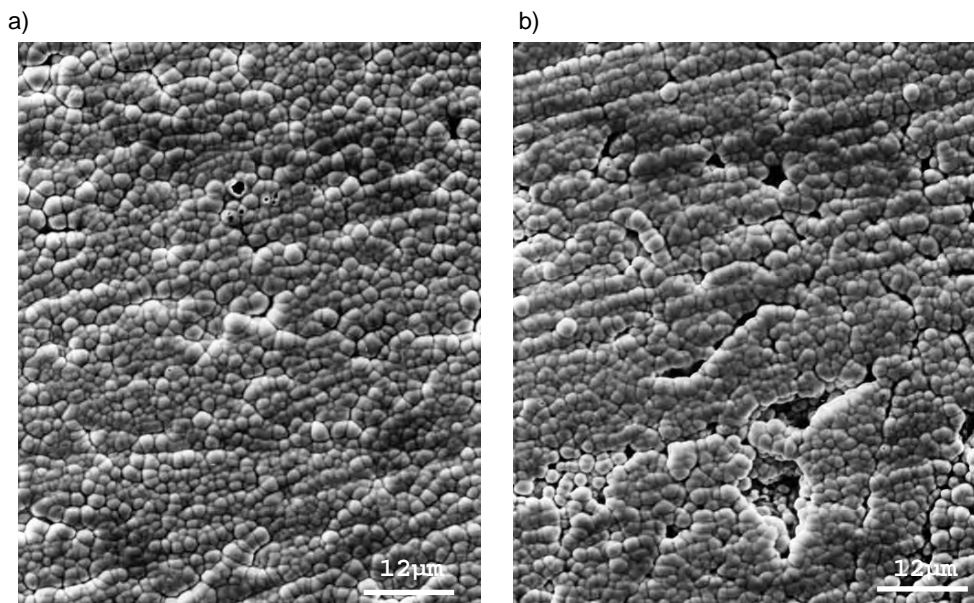
MORFOLOGIA WYTWORZONYCH WARSTW POWIERZCHNIOWYCH (Mn–N–S) I (Mn–N–O)

Ustalono, że badania i opis mikrostruktury powierzchni i przekroju, rozkładu i stężenia pierwiastków, jak też ich składu fazowego są niezbędne w analizie morfologii oraz prognozowaniu i ocenie właściwości użytkowych warstw powierzchniowych (Mn–N–S) i (Mn–N–O), wytworzonych na technicznie czystym aluminium Al99,0 oraz stopie AlSi13Mg1CuNi.

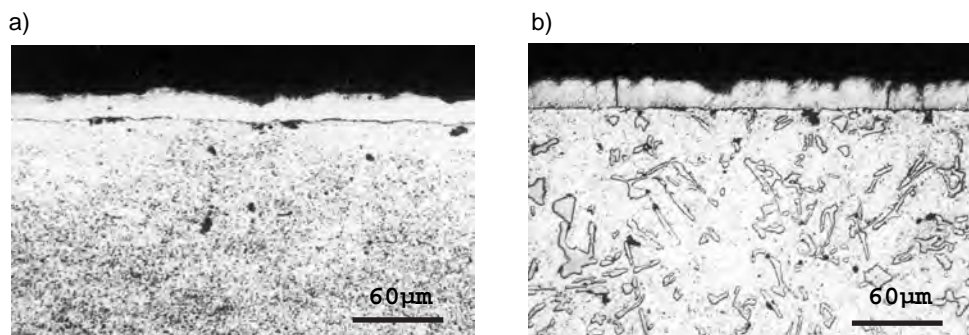
6.1. Mikrostruktura warstw (Mn–N–S) i (Mn–N–O)

Wyjściowym etapem tworzenia warstw powierzchniowych (Mn–N–S) oraz (Mn–N–O) (p. 4.4) było wytworzenie powłoki manganowej metodą elektrolityczną.

Charakterystyczną mikrostrukturę powierzchni i przekroju elektrolitycznych powłok manganowych, wytworzonych na technicznie czystym aluminium Al99,0 oraz stopie AlSi13Mg1CuNi, przedstawiono na rys. 6.1 i 6.2.

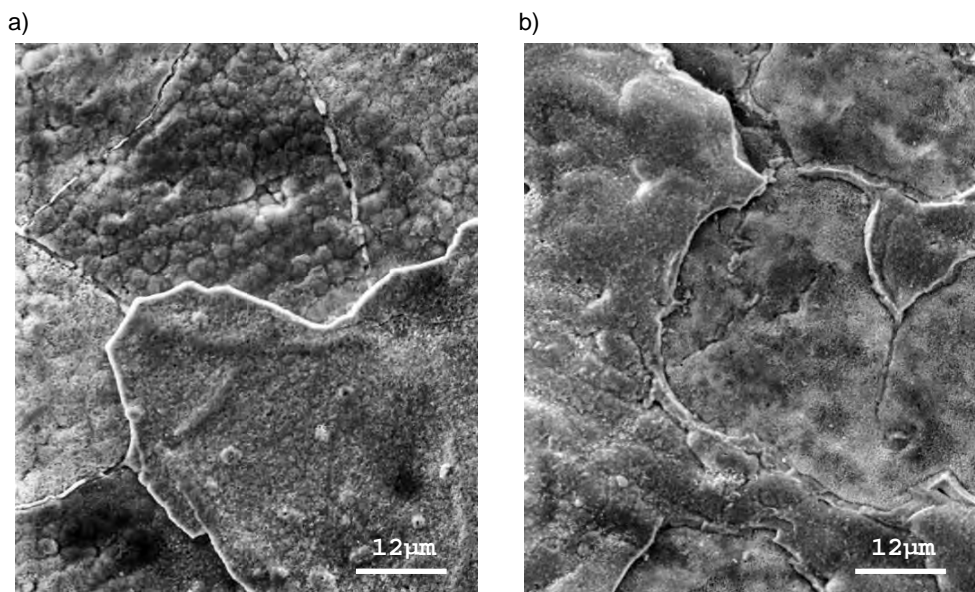


Rys. 6.1. Obraz (SEM) powierzchni powłoki manganowej osadzonej elektrolitycznie na:
a) technicznie czystym aluminium Al99,0; b) stopie AlSi13Mg1CuNi

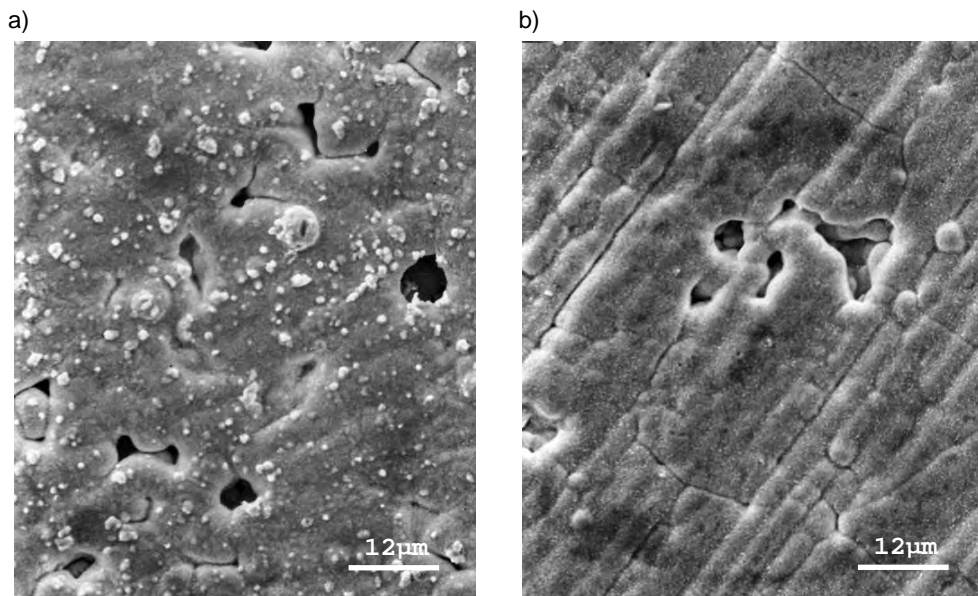


Rys. 6.2. Mikrostruktura (LM) przekroju powłoki manganowej osadzonej elektrolitycznie na: a) technicznie czystym aluminium Al99,0; b) stopie AlSi13Mg1CuNi

Powłoki manganowe osadzone zarówno na technicznie czystym aluminium Al99,0, jak i na stopie AlSi13Mg1CuNi (zawierającym eutektyczny Si), mają bardzo zbliżoną mikrostrukturę. W wyniku analizy obrazu powierzchni powłok manganowych (rys. 6.1) stwierdzono, że powłoki osadzone na technicznie czystym aluminium Al99,0 charakteryzują się jednak mniejszą porowatością od powłok osadzonych na stopie AlSi13Mg1CuNi. W wyniku nasycenia azotem i siarką (azotonasiarczanie) lub tlenem i azotem (tlenoazotowanie) następuje wyraźna transformacja mikrostruktury (w tym zmiana porowatości) elektrolitycznie wytworzonej powłoki manganowej – tworzenie warstw powierzchniowych (Mn–N–S) lub (Mn–N–O) (rys. 6.3 i 6.4). Efekty transformacji są najbardziej wyraźne w przypadku warstw powierzchniowych wytwarzanych w temperaturze 520°C na podłożu technicznie czystym aluminium Al99,0.

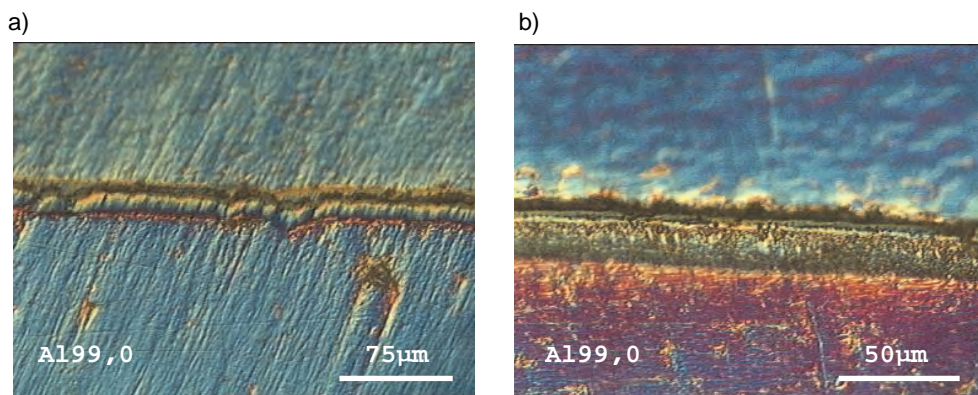


Rys. 6.3. Obraz (SEM) powierzchni warstw wytworzonych na technicznie czystym aluminium Al99,0: a) warstwa (Mn–N–S), b) warstwa (Mn–N–O)

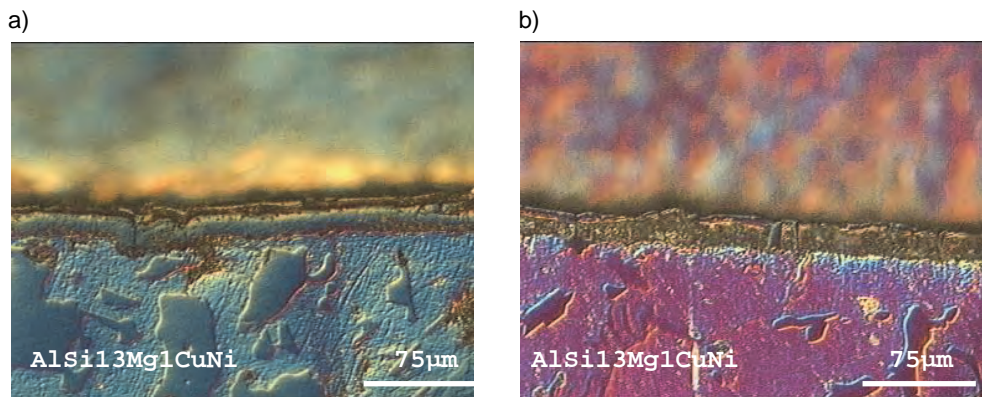


Rys. 6.4. Obraz (SEM) powierzchni warstw wytworzonych na AlSi13Mg1CuNi:
a) warstwa (Mn-N-S), b) warstwa (Mn-N-O)

Charakterystyczne cechy mikrostruktury warstw powierzchniowych zauważono przede wszystkim podczas obserwacji ich morfologii w przekrojach. Obserwacje dokonane za pomocą mikroskopu optycznego OLYMPUS PMG 3 w kontraście Nomarskiego (rys. 6.5 i 6.6) ujawniły strefową budowę warstw (Mn-N-S) i (Mn-N-O), co między innymi także potwierdza słuszność opracowanych modeli fizycznych tworzenia tych warstw.

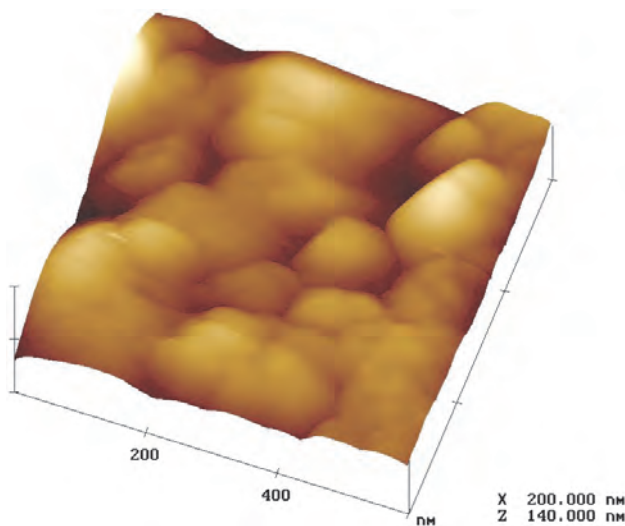


Rys. 6.5. Mikrostruktura przekroju warstw na technicznie czystym aluminium Al99,0 (kontrast Nomarskiego): a) warstwa (Mn-N-S), b) warstwa (Mn-N-O)



Rys. 6.6. Mikrostruktura przekroju warstw na stopie AlSi13Mg1CuNi (kontrast Nomarskiego):
a) warstwa (Mn-N-S), b) warstwa (Mn-N-O)

Strukturę w strefach zawierających azot i siarkę w warstwie (Mn-N-S) oraz azot i tlen w warstwie (Mn-N-O) na technicznie czystym aluminium Al99,0 (rys. 6.7 i 6.8), obserwowano za pomocą mikroskopu siły atomowej (AFM) firmy DIGITAL INSTRUMENTS.

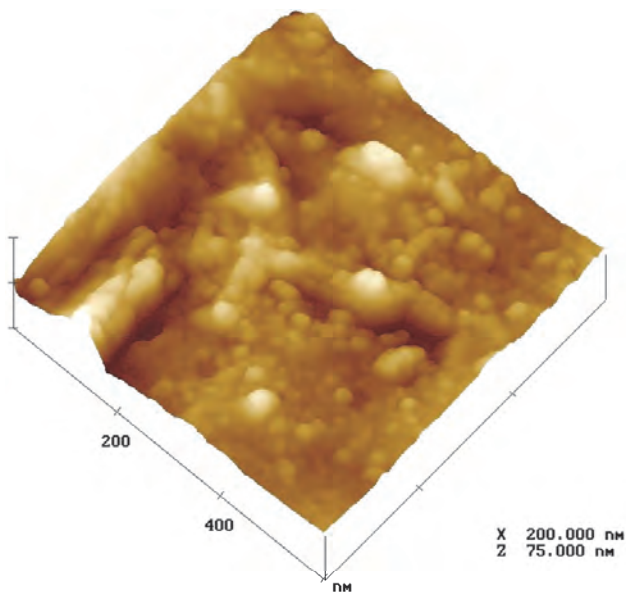


Rys. 6.7. Obraz (AFM) strefy przypowierzchniowej warstwy (Mn-N-S) na technicznie czystym aluminium Al99,0

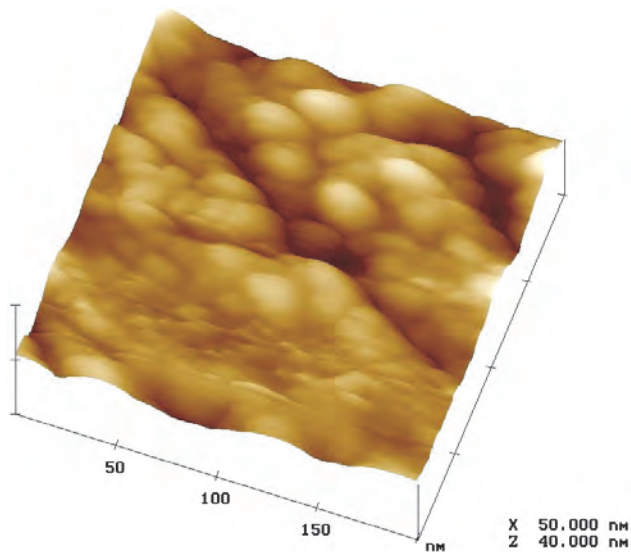
Podobnych badań dokonano także w strefach połączenia dyfuzyjnego warstw z podłożem (rys. 6.9 i 6.10).

Badania prowadzone za pomocą mikroskopu siły atomowej ujawniły występowanie różnych struktur w strefie przypowierzchniowej oraz w obszarze połączenia dyfuzyjnego tworzonych wieloskładnikowych warstw powierzchniowych. Obserwowano wielokrotnie mniejsze rozmiary ziarna w strefie przypowierzchniowej warstw (Mn-N-O) w porównaniu do warstw (Mn-N-S) wytworzonych na technicznie czystym aluminium Al99,0. Nie za-

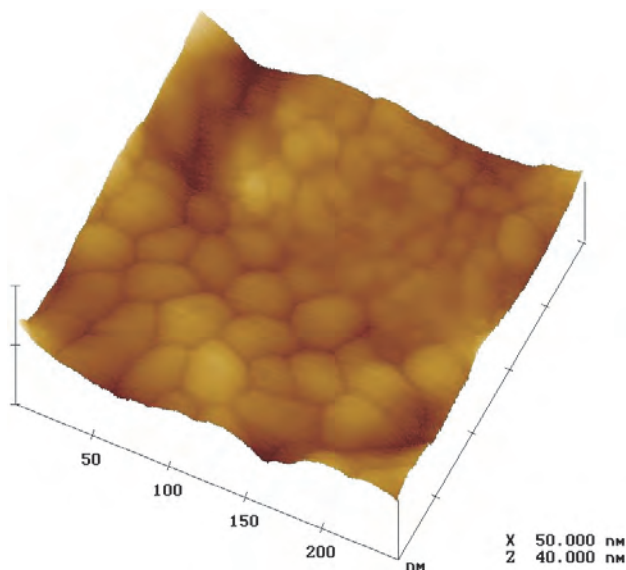
uważano natomiast istotnych różnic w rozmiarach ziaren obserwowanej mikrostruktury stref połączenia dyfuzyjnego warstw (Mn-N-S) i (Mn-N-O) z aluminiowym podłożem (Al99,0).



Rys. 6.8. Obraz (AFM) strefy przypowierzchniowej warstwy (Mn-N-O) na technicznie czystym aluminium Al99,0



Rys. 6.9. Obraz (AFM) strefy połączenia dyfuzyjnego warstwy (Mn-N-S) z technicznie czystym aluminium Al99,0



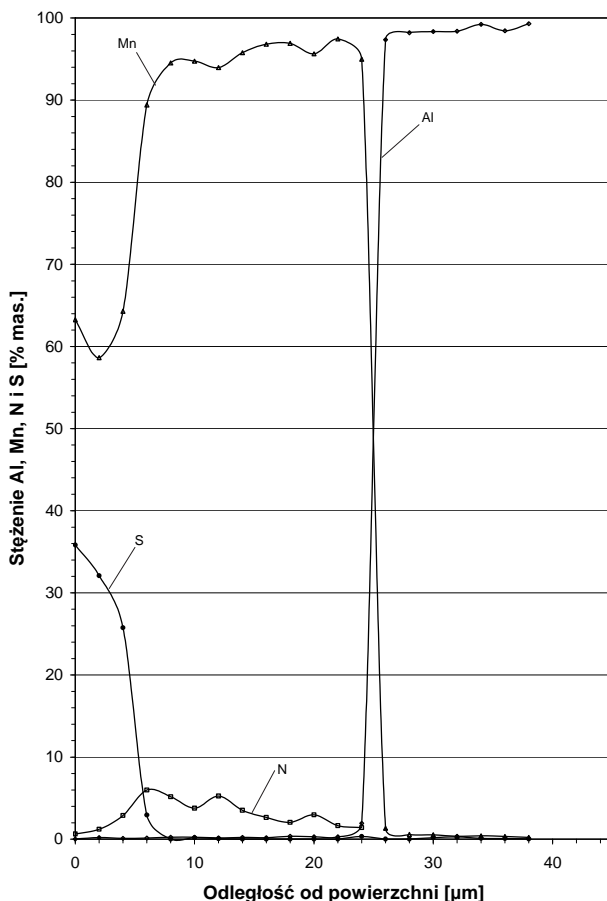
Rys. 6.10. Obraz (AFM) strefy połączenia dyfuzyjnego warstwy (Mn-N-O) z technicznie czystym aluminium Al99,0

6.2. Rozkład stężenia pierwiastków w warstwach (Mn-N-S) i (Mn-N-O)

Analiza morfologii mikrostruktury, w tym ilościowego i jakościowego rozkładu stężenia pierwiastków w wytworzonych warstwach (Mn-N-S) i (Mn-N-O) na aluminiowym podłożu, oraz ocena ich właściwości użytkowych stanowią końcową procedurę ich weryfikacji zgodnie z opracowanym algorytmem (rys. 4.10). Stąd wynika również, iż rozkład stężenia azotu i siarki w warstwach (Mn-N-S) wytworzonych na podłożu technicznie czystego aluminium Al99,0 (tabl. 5.2, 5.3) powinien być zbliżony do obliczonego na podstawie efektywnych współczynników dyfuzji wzajemnej (tabl. 4.4) oraz równań (4.13) i (4.14). Gęstości Mn i Al w strefie dyfuzyjnego połączenia tych warstw z podłożem (technicznie czyste aluminium Al99,0) także powinny przyjmować wartości zbliżone do gęstości określonych numerycznie (rys. 4.6) – program komputerowy „DYFSYM” [31].

Dla weryfikacji przedstawionych hipotez przeprowadzono badania ilościowego rozkładu stężenia azotu, siarki, manganu i aluminium w warstwach (Mn-N-S) oraz azotu, tlenu, manganu i aluminium w warstwach (Mn-N-O), wytworzonych na technicznie czystym aluminium Al99,0 zgodnie z warunkami podanymi w tabl. 5.2 i 5.3. Badania wykonano za pomocą mikroanalizatora rentgenowskiego JXA-50A firmy JEOL. W analizie użyto linii $K\alpha$ promieniowania charakterystycznego badanych pierwiastków. Kąt odbioru promieniowania wynosił 35° , a czas zliczania liczby impulsów promieniowania 20 s. W pomiarach stężenia manganu i aluminium stosowano wzorce czystych metali. Dla azotu użyto szeregu wzorców, złożonych z azotowanych folii elektrolitycznego żelaza. Wzorec tlenu stanowiła krzemionka SiO_2 , a siarki – siarczek żelaza FeS . Dla uzyskania wartości liczbowych stężeń badanych pierwiastków poddano otrzymane wyniki pomiarów procedurze obliczeniowej, uwzględniając poprawkę na czas martwy układów zliczających. Wprowadzono także poprawki wynikające z oddziaływania wiązki elektronowej z materią, stosując

tw. procedury korekcyjne ZAF. Ilościowy rozkład stężenia pierwiastków w warstwach (Mn-N-S) utworzonych na Al99,0 przedstawiono na rys. 6.11.



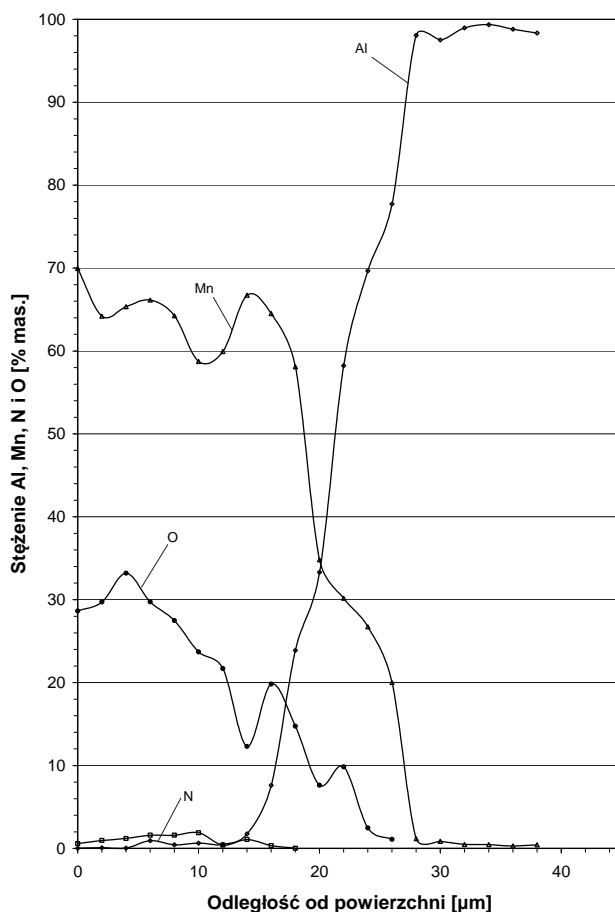
Rys. 6.11. Stężenie azotu, siarki, manganu i aluminium w warstwach (Mn-N-S) utworzonych na technicznie czystym aluminium Al99,0 (tabl. 5.2, 5.3)

Analiza rezultatów doświadczalnych (rys. 6.11) i modelowego rozkładu stężenia pierwiastków (tabl. 4.2) wykazała dość istotną różnicę w zawartości azotu w strefie przypowierzchniowej o największej koncentracji siarki warstwy (Mn-N-S). Przypuszcza się, iż o rozkładzie stężenia azotu w tej strefie decydują przede wszystkim mechanizmy dyfuzji wzajemnej siarki i manganu w aspekcie chwilowych wahań zdefektowania tworzącego się siarczku $Mn_{y-1}S$ i jego zdolności transportowych. Rozkład ilościowy Mn i Al w badanej warstwie jest natomiast bardzo zbliżony do modelowego. W strefach przypowierzchniowych warstw modelowej i badanej, zawierających głównie siarkę i w mniejszym stopniu azot (rys. 6.11), obserwowano zmniejszenie stężenia Mn w porównaniu do pozostałych stref występujących w warstwach (Mn-N-S). Stwierdzono przeciwny kierunek dyfuzji manganu w przypowierzchniowej strefie elektrolitycznej powłoki manganowej, w porównaniu z kierunkiem dyfuzji azotu i siarki w tworzącej się warstwie (Mn-N-S) podczas

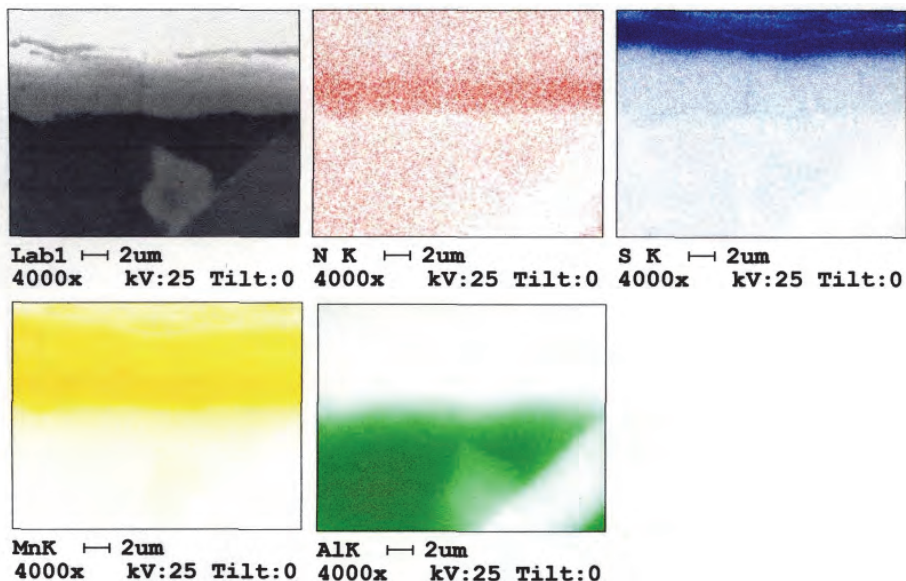
procesu azotonasiarczania. Podobny mechanizm dyfuzji obserwowano w manganie podczas jego siarkowania [18] oraz żelaza w trakcie azotonasiarczania stali [63].

Na podstawie analizy wyników badań stężenia pierwiastków w strefie połączenia dyfuzyjnego warstwy (Mn-N-S) z technicznie czystym aluminium Al99,0 stwierdzono, iż rozkład stężenia Mn i Al (rys. 6.11) jest charakterystyczny jakościowo dla procesów dyfuzji wzajemnej, zachodzącej w dwuskładnikowych jednowymiarowych roztworach ciągłych.

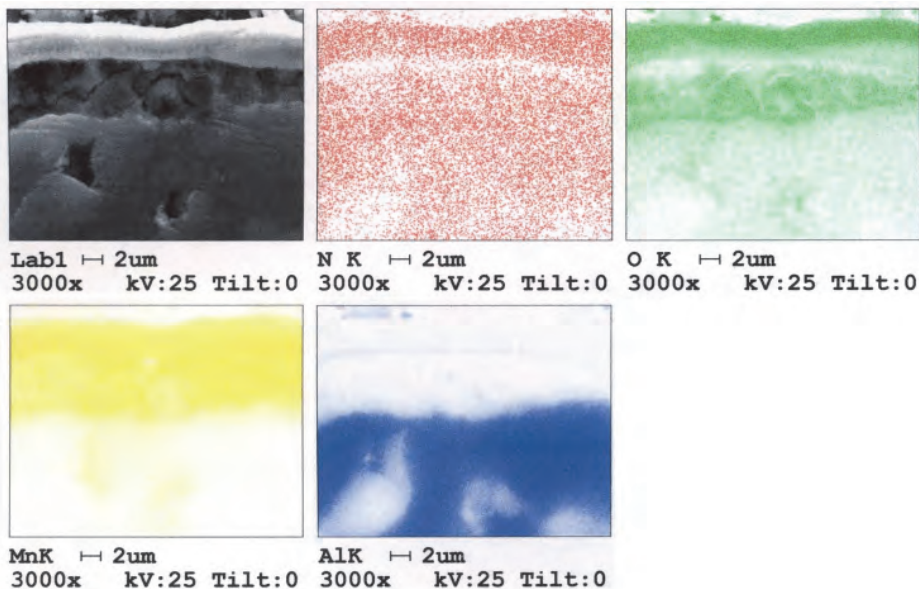
Otrzymane stężenia azotu, tlenu, manganu i aluminium w wytworzonych warstwach (Mn-N-O) na technicznie czystym aluminium Al99,0 (tabl. 5.2, 5.3) i (rys. 6.12) potwierdzają powtarzalność procesu tlenoazotowania elektrolitycznej powłoki manganowej osadzonej na takim materiale podłoża, a także poprawną interpretację zjawisk dyfuzyjnych przyjętych w modelu fizycznym (p. 4.2) tworzenia warstw (Mn-N-O) na aluminium podłożu.



Rys. 6.12. Stężenia azotu, tlenu, manganu i aluminium w warstwie (Mn-N-O) na technicznie czystym aluminium Al99,0 (tabl. 5.2, 5.3)



Rys. 6.13. Rozkład azotu, siarki, manganu i aluminium w warstwie (Mn-N-S) wytworzonej na stopie AlSi13Mg1CuNi (tabl. 5.2, 5.3)



Rys. 6.14. Rozkład azotu, tlenu, manganu i aluminium w warstwie (Mn-N-O) wytworzonej na stopie AlSi13Mg1CuNi (tabl. 5.2, 5.3)

Ze względu na różną wartość temperatury tworzenia warstw powierzchniowych (Mn-N-S) i (Mn-N-O) na stopie AlSi13Mg1CuNi ($T = 480^{\circ}\text{C}$) od temperatury wytwa-

rzania warstw modelowych na technicznie czystym aluminium Al99,0 ($T = 520^{\circ}\text{C}$), do ich weryfikacji przyjęto wyniki analizy rozkładu jakościowego N, S, O, Mn i Al w przekrojach poprzecznych tych warstw (rys. 6.13 i 6.14). Potwierdzono możliwość nasycenia powłoki manganowej azotem i siarką – wytworzenie warstwy (Mn–N–S), lub azotem i tlenem – wytworzenie warstwy (Mn–N–O) na stopie AlSi13Mg1CuNi.

6.3. Skład fazowy i morfologia mikrostruktury wytworzonych warstw

Skład fazowy oraz rozkład stężenia pierwiastków pozwala z dużym prawdopodobieństwem prognozować i określać złożoną morfologię mikrostruktury warstw powierzchniowych (Mn–N–S) i (Mn–N–O), wytworzonych zarówno na technicznie czystym aluminium Al99,0, jak i stopie AlSi13Mg1CuNi. Badania składu fazowego wykonano za pomocą dyfraktometru rentgenowskiego Dron-2 z wykorzystaniem promieniowania $K\alpha\text{-Cu}$. Otrzymane wyniki zależności intensywności występowania poszukiwanych faz od kąta 2θ dla określonych płaszczyzn krystalograficznych przedstawiono na dyfraktogramach dla warstw powierzchniowych (Mn–N–S) i (Mn–N–O), wytworzonych na technicznie czystym aluminium Al99,0 (rys. 6.15) i na stopie AlSi13Mg1CuNi (rys. 6.16) [187].

Wyniki badań składu fazowego po dokonanej analizie dyfraktogramów zestawiono w tablicy 6.1.

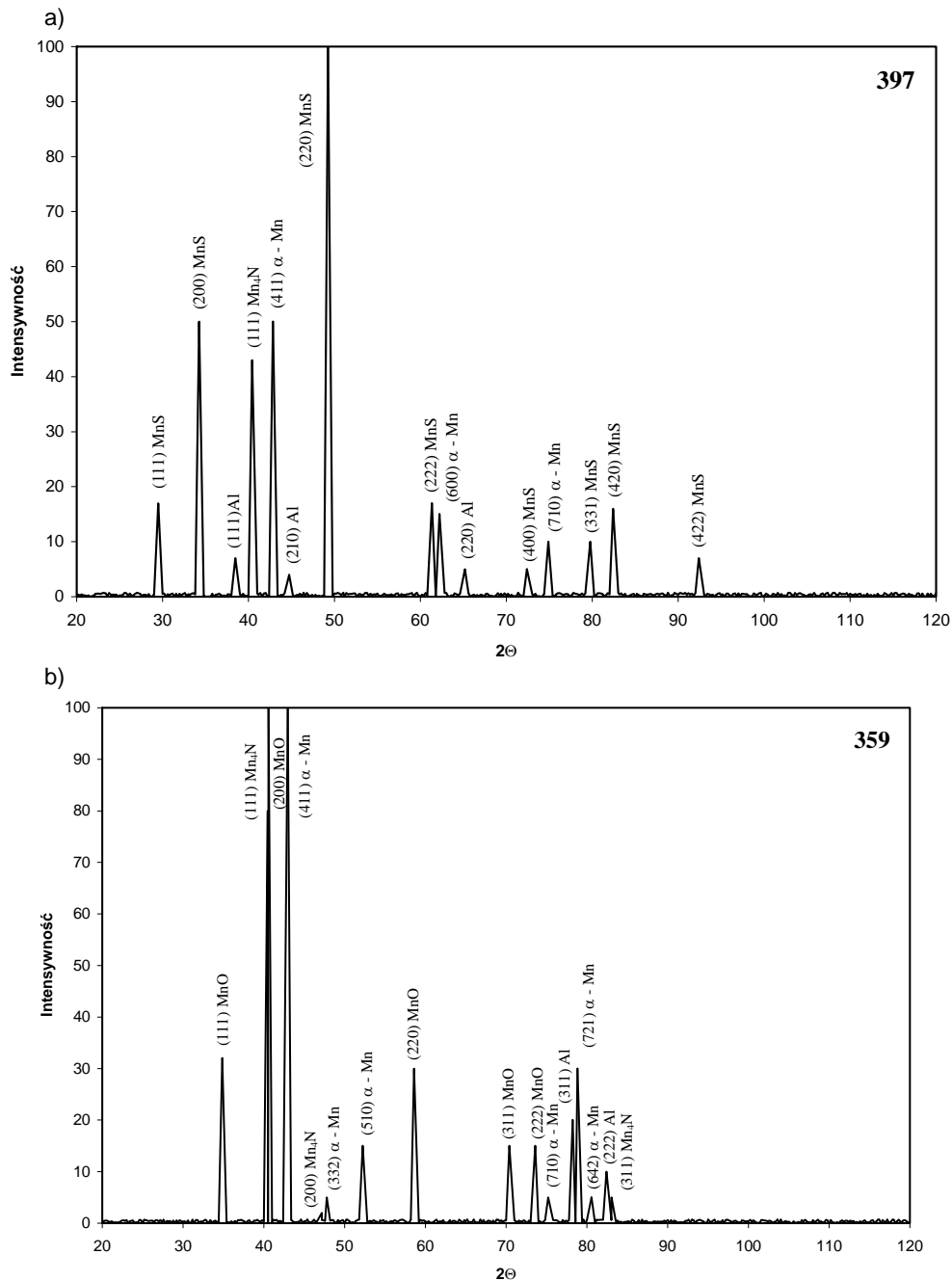
Tablica 6.1

Skład fazowy warstw powierzchniowych Mn–N–S i Mn–N–O
wytworzonych na technicznie czystym aluminium Al99,0 i stopie AlSi13Mg1CuNi

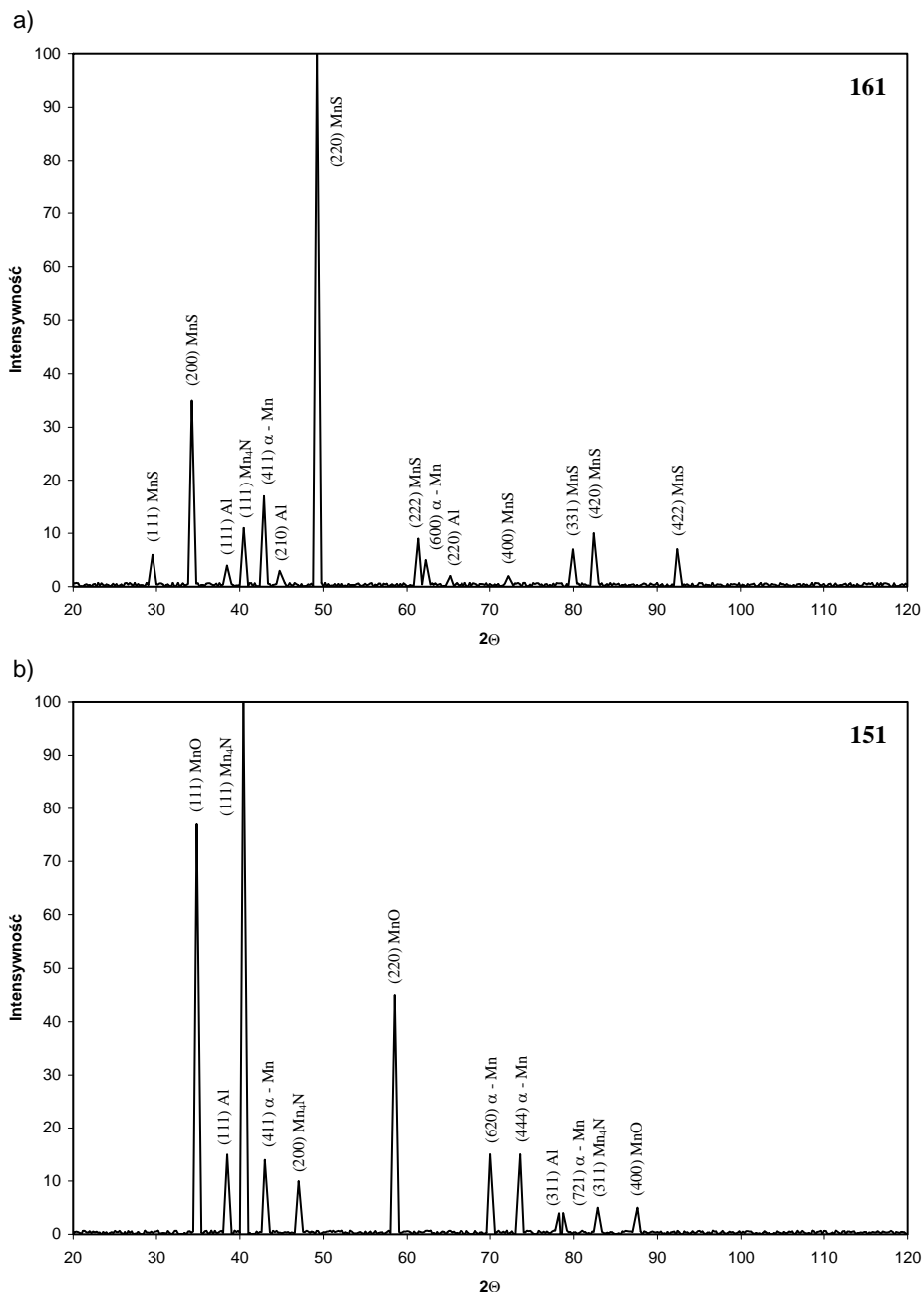
Materiał podłoża	Warstwa	Skład fazowy warstwy
Al99,0	(Mn–N)	$\alpha\text{-Mn}$ (nasycona azotem), Mn_4N (dyspersyjna), MnS
	(Mn–N–O)	$\alpha\text{-Mn}$ (nasycona azotem), MnO, Mn_4N (dyspersyjna)
AlSi13Mg1CuNi	(Mn–N)	$\alpha\text{-Mn}$ (nasycona azotem), Mn_4N (dyspersyjna), MnS
	(Mn–N–O)	$\alpha\text{-Mn}$ (nasycona azotem), MnO, Mn_4N (dyspersyjna)

Analiza wyników przeprowadzonych badań mikro- i nanostruktury warstw powierzchniowych (Mn–N–S) i (Mn–N–O) wytworzonych na technicznie czystym aluminium Al99,0 oraz stopie AlSi13Mg1CuNi, ich składu fazowego, a także rozkładu stężenia pierwiastków, pozwala ustalić cechy charakterystyczne ich morfologii:

- grubość warstw wynosi od 20 do 25 μm ,
- warstwy mają budowę strefową – zróżnicowaną pod względem składu chemicznego i fazowego,
- w warstwach (Mn–N–S) występuje strefa manganu intensywnie nasycona azotem i siarką zlokalizowana przy powierzchni, strefa manganu nasyconego wyłącznie azotem (głębiej warstwy) oraz strefa połączenia dyfuzyjnego warstwy z aluminium podłożem,
- warstwy (Mn–N–O) złożone są z przypowierzchniowej strefy manganu intensywnie nasyconego tlenem i w niewielkim stopniu azotem, strefy o zróżnicowanej i mniejszej zawartości tlenu i azotu w manganie oraz strefy połączenia dyfuzyjnego warstwy z podłożem.



Rys. 6.15. Dyfraktogramy warstw powierzchniowych wytworzonych na technicznie czystym aluminium Al99,0: a) warstwa (Mn-N-S), b) warstwa (Mn-N-O)



Rys. 6.16. Dyfraktogramy warstw powierzchniowych wytworzonych na stopie AlSi13Mg1CuNi: a) warstwa (Mn-N-S), b) warstwa (Mn-N-O)

Na podstawie dotychczasowych wyników badań oraz prowadzonych rozważań, określono morfologię mikrostruktury warstw (Mn-N-S) i (Mn-N-O) wytworzonych zarówno na technicznie czystym aluminium Al99,0, jak i stopie AlSi13Mg1CuNi.

Warstwy (Mn-N-S):

- strefa intensywnie nasycona azotem i siarką:
[α - Mn (N)] – osnowa + fazy dyspersyjne – MnS i Mn₄N,
- strefa nasycona azotem:
[α - Mn (N)] – osnowa + faza dyspersyjna – Mn₄N,
- strefa połączenia dyfuzyjnego z Al_{99,0} – roztwór stały Mn i Al,
- strefa połączenia dyfuzyjnego z AlSi13Mg1CuNi: roztwór wieloskładnikowy na osnowie Mn i Al oraz fazy dyspersyjne z układu Al-Mn-Mg-Cu-Ni-Fe- (N).

Warstwy (Mn-N-O):

- strefa intensywnie utleniona i w małym stopniu nasycona azotem: MnO z niewielką zawartością azotu,
- strefa o zróżnicowanym nasyceniu tlenem i azotem:
 α - Mn (N) + fazy dyspersyjne – MnO i Mn₄N,
- strefa połączenia dyfuzyjnego z Al_{99,0}:
roztwór stały Mn i Al + fazy dyspersyjne z układu Al-Mn-O-N,
- strefa połączenia dyfuzyjnego z AlSi13Mg1CuNi:
roztwór stały Mn i Al + fazy dyspersyjne z układu Al-Mn-Si-Mg-Cu-Ni-Fe-O- (N).

Przyjęto hipotezę, iż taka morfologia mikrostruktury umożliwi uzyskanie dobrej przyczepności, korzystnej twardości i unikatowych właściwości tribologicznych warstw powierzchniowych (Mn-N-S) i (Mn-N-O) wytwarzanych na aluminium i jego stopach.

Rozdział 7

WŁAŚCIWOŚCI UŻYTKOWE WYTWORZONYCH WARSTW POWIERZCHNIOWYCH (Mn–N–S) I (Mn–N–O)

Analiza wyników badań i ocena przyczepności, twardości, zużycia tarcowego, odporności korozyjnej i stabilności cieplnej warstw powierzchniowych na aluminiowym podłożu, o różnym składzie chemicznym i fazowym oraz mikrostrukturze, stanowi podstawowy sposób ich weryfikacji przed wskazaniem możliwości użytecznego wykorzystania.

7.1. Przyczepność warstw

W badaniach przyczepności warstw powierzchniowych (głównie powłok) do podłoża stosuje się metody [174]: odrywania warstw od podłoża, wykonywania rys (nacięcie siatki rys sięgających podłoża) lub zmian temperatury (szoku cieplnego).

Ze względu na wartość współczynnika cieplnej rozszerzalności objętościowej aluminiowego podłoża oraz wytworzonych warstw powierzchniowych (Mn–N–S) i (Mn–N–O), ocenę przyczepności przeprowadzono metodą szoku cieplnego. Próbki z wytworzonymi na technicznie czystym aluminium Al99,0 i stopie AlSi13Mg1CuNi warstwami powierzchniowymi (Mn–N–S) lub (Mn–N–O) nagrzewano do temperatury 220°C i następnie chłodzono w wodzie o temperaturze 20°C [174].

Obserwacja za pomocą mikroskopu stereoskopowego przy powiększeniu 7x nie wykazała w warstwach wytworzonych, zarówno na technicznie czystym aluminium Al99,0, jak i na stopie AlSi13Mg1CuNi, występowania odprysków, rozwarstwień oraz pęknięć powierzchniowych. Można więc uznać, iż wytworzone warstwy (Mn–N–S) i (Mn–N–O) wykazują dobrą przyczepność do aluminiowego podłoża.

7.2. Mikrotwardość

Pomiar mikrotwardości w charakterystycznych strefach warstw powierzchniowych (Mn–N–S) i (Mn–N–O) przeprowadzono zgodnie z PN–ISO 6507–3 [173] za pomocą mikrotwardościomierza PMT–3 przy obciążeniu 0,098 N. Stwierdzono istotne różnice w mikrotwardości na powierzchni warstw oraz strefach przyległych do podłoża (tabl. 7.1).

Zwraca uwagę niemal podobna mikrotwardość powierzchni warstw (Mn–N–S) i (Mn–N–O). Potwierdza to podobne oddziaływanie siarczków i tlenków manganu (skoncentrowanych głównie w strefach przypowierzchniowych) na mikrotwardość warstw (Mn–N–S) i (Mn–N–O), wytworzonych zarówno na technicznie czystym aluminium Al99,0, jak i na stopie AlSi13Mg1CuNi. Większą mikrotwardość (od powierzchniowej) w strefach przyległych do podłoża warstw (Mn–N–S) i (Mn–N–O) należy tłumaczyć obecnością w mikrostrukturze tych stref twardych azotków manganu (Mn_4N) o dużej dyspersji (p. 6.3). Jednocześnie można sformułować tezę, iż różna mikrotwardość poszczególnych stref oraz ich złożona

morfologia korzystnie wpłynie na właściwości tribologiczne warstw powierzchniowych (Mn-N-S) i (Mn-N-O), wytworzonych na aluminiowym podłożu.

Tablica 7.1

Mikrotwardość HV0,01 w charakterystycznych strefach warstw powierzchniowych (Mn-N-S) i (Mn-N-O) wytworzonych na technicznie czystym aluminium Al99,0 oraz stopie AlSi13Mg1CuNi

Materiał podłoża	Warstwa	Mikrotwardość HV0,01	
		powierzchnia	strefa przyległa do podłoża
Al99,0	(Mn-N-S)	330	426
	(Mn-N-O)	338	467
AlSi13Mg1CuNi	(Mn-N-S)	328	571
	(Mn-N-O)	358	467

7.3. Właściwości tribologiczne

W badaniach zużycia tarcowego [65] różnych materiałów najczęściej stosowane są tribometry, np. typu Amsler [171] i Skoda-Savine [172]. W celu przeprowadzenia wszechstronnych badań tribologicznych o rozszerzonych programach, konieczne jest stosowanie innych, bardziej uniwersalnych tribometrów.

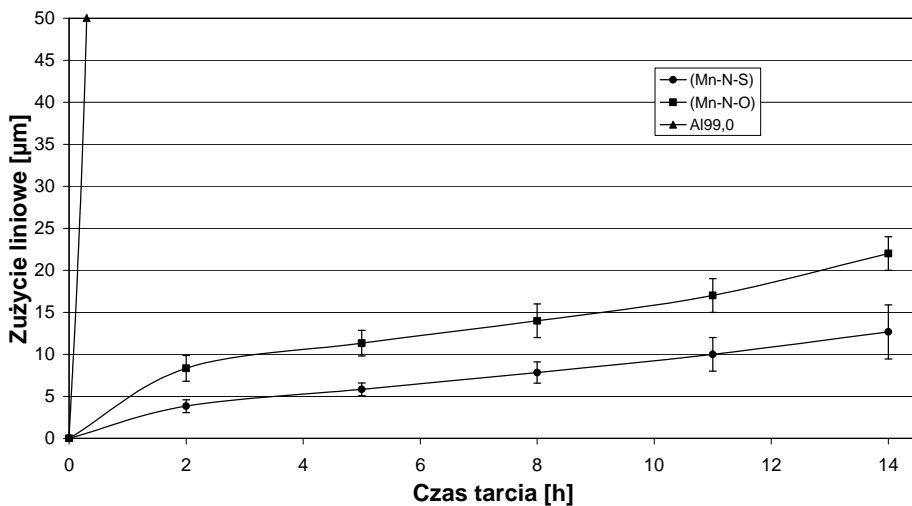
Badania właściwości tribologicznych warstw powierzchniowych (Mn-N-S) i (Mn-N-O), a także ich podłoża (Al99,0 i AlSi13Mg1CuNi), przeprowadzono za pomocą tribometru PT-1 [57, 166]. Podczas pomiaru zużycia w warunkach tarcia ślizgowego stosowano:

- próbki (warstwy powierzchniowe oraz ich podłoża) o wymiarach 15×15×7 mm,
- nacisk nominalny 27 MPa i prędkość ślizgania 0,1 m/s,
- przeciwpróbki w kształcie tulejki Ø11/Ø8 mm wykonane z żeliwa szarego gatunku 300 [175] o twardości 197 HB.

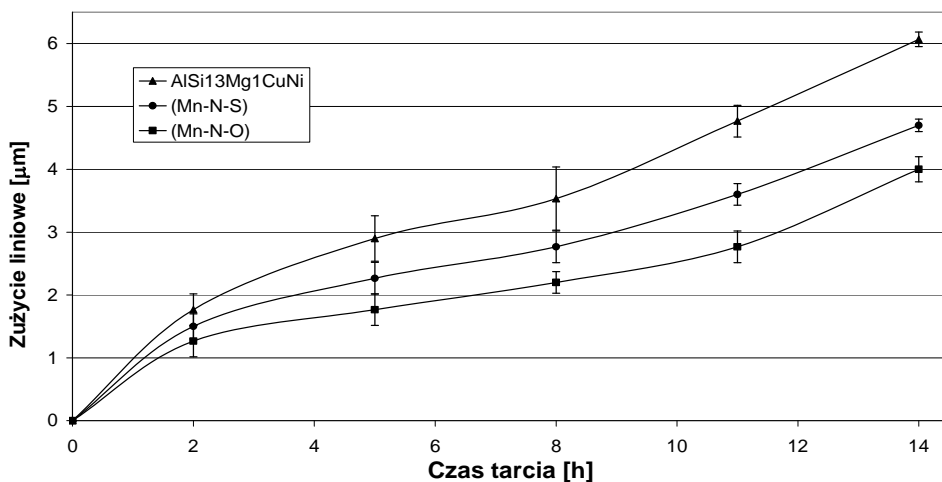
Powierzchnia tarcia skojarzenia ślizgowego wynosiła 44,745 mm². Pary ślizgowe zanurzone w oleju SAE 15/40 o temperaturze 80°C. Materiał przeciwpróbek i jego twardość oraz rodzaj oleju i jego temperaturę dobrano na podstawie analizy warunków pracy skojarzenia ciernego tłoków wykonywanych ze stopu AlSi13Mg1CuNi oraz żeliwnej tulei cylindrowej benzynowego silnika spalinowego [59].

Określano zużycie liniowe próbek i przeciwpróbek, chropowatość powierzchni próbek w stanie wyjściowym i na ścieżce tarcia oraz mierzono momenty tarcia do wyznaczenia wartości współczynników tarcia ślizgowego (μ). Zużycie liniowe i chropowatość próbek określano po 2, 5, 8 i 14 h pracy skojarzenia ciernego [187]. Obliczona całkowita droga tarcia skojarzenia ślizgowego wynosiła 5040 m. Kinetykę zużycia liniowego warstw powierzchniowych (Mn-N-S) i (Mn-N-O), wytworzonych na technicznie czystym aluminium Al99,0 oraz stopie AlSi13Mg1CuNi, we współpracy cierniej z żeliwem szarym gatunku 300 w przyjętych warunkach i parametrach tarcia, przedstawiono na rys. 7.1 i 7.2.

W projektowaniu, doborze materiałów i ocenie skojarzeń pracujących w określonych warunkach tarcia dąży się przede wszystkim do minimalizacji wzajemnego zużycia ich elementów składowych. Jeśli uwzględnić to kryterium, warstwy (Mn-N-S) wytworzone na stopie AlSi13Mg1CuNi charakteryzują się najmniejszym wzajemnym zużyciem liniowym w skojarzeniu ciernym z żeliwem szarym gatunku 300 (rys. 7.3 i 7.4) [125, 129].

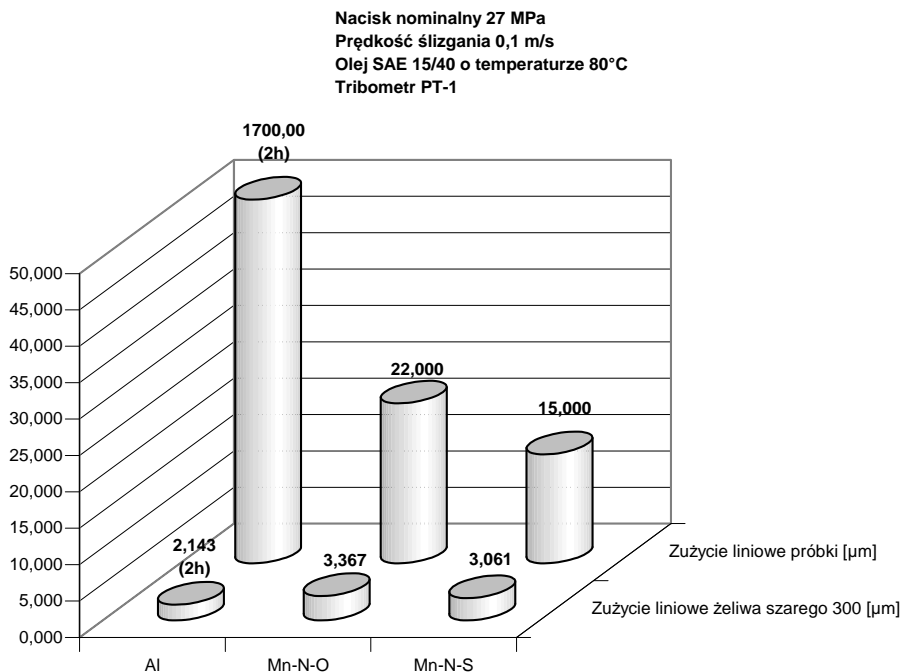


Rys. 7.1. Kinetyka zużycia liniowego warstw (Mn-N-S) i (Mn-N-O) na technicznie czystym aluminium Al99,0 we współpracy cieńszej z żeliwem szarym gatunku 300

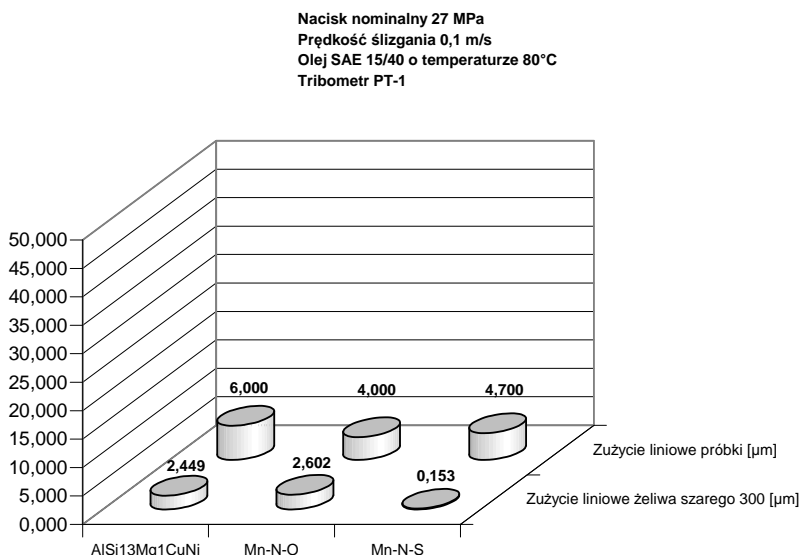


Rys. 7.2. Kinetyka zużycia liniowego warstw (Mn-N-S) i (Mn-N-O) na stopie AlSi13Mg1CuNi we współpracy cieńszej z żeliwem szarym gatunku 300

Parametrem powierzchni współpracujących, istotnie wpływającym na właściwości tribologiczne wytworzonych warstw powierzchniowych, jest chropowatość powierzchni tarcia – R_a . Parametr R_a określano dla powierzchni wyjściowych próbek z technicznie czystego aluminium Al99,0 i stopu AlSi13Mg1CuNi, wytworzonych na nich warstw (Mn-N-S) i (Mn-N-O) oraz ścieżek tarcia. Zmierzone za pomocą profilografometru PGM – 1C wartości parametru R_a zestawiono w tabl. 7.2.



Rys. 7.3. Zużycie liniowe (po 14 h) warstw powierzchniowych (Mn-N-S) i (Mn-N-O) na technicznie czystym aluminium Al99,0 we współpracy ciernej z żeliwem szarym gatunku 300



Rys. 7.4. Zużycie liniowe (po 14 h) warstw powierzchniowych (Mn-N-S) i (Mn-N-O) na stopie AlSi13Mg1CuNi we współpracy ciernej z żeliwem szarym gatunku 300

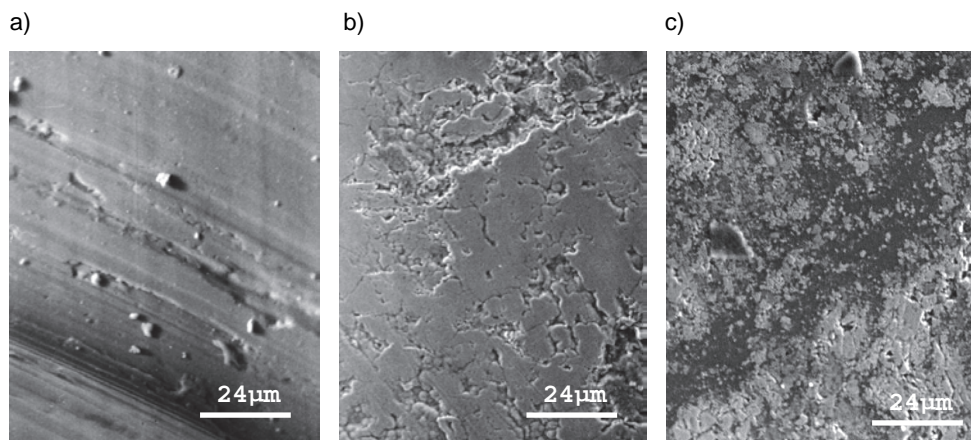
Tablica 7.2

Wartości parametru R_a powierzchni wyjściowych próbek z technicznie czystego aluminium Al99,0 i stopu AlSi13Mg1CuNi oraz warstw (Mn-N-S) i (Mn-N-O) po 14 h tarcia z żeliwem szarym gatunku 300

Materiał podłoża	Warstwa	Wartość R_a [μm]	
		w stanie wyjściowym	po 14 h tarcia z żeliwem szarym 300
Al99,0	bez warstwy	0,162 – 0,581	Zatarcie po 2h
	(Mn-N-S)	0,464 – 0,551	0,037 – 0,042
	(Mn-N-O)	1,160 – 1,710	0,136 – 0,146
AlSi13Mg1CuNi	bez warstwy	0,158 – 0,173	0,262 – 0,509
	(Mn-N-S)	0,677 – 0,836	0,117 – 0,206
	(Mn-N-O)	0,700 – 0,870	0,144 – 0,167

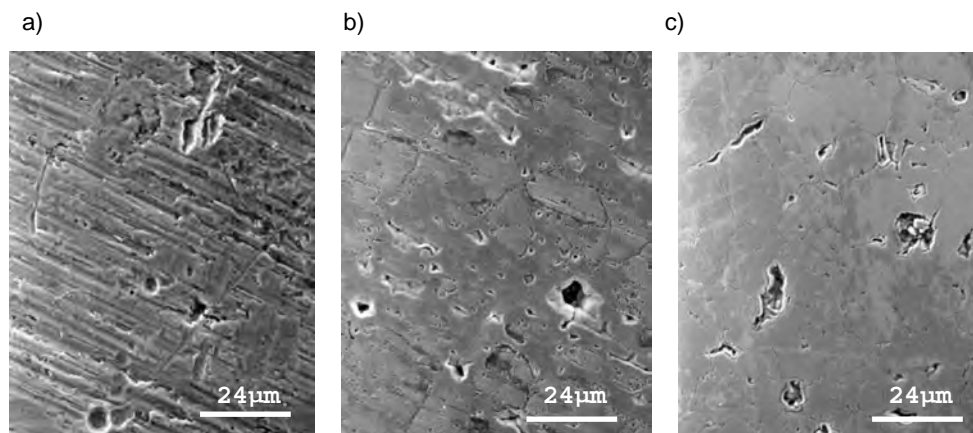
Istotną w badaniach tribologicznych jest również obserwacja mikroskopowa stanu powierzchni ścieżek tarcia elementów skojarzenia ciernego.

Badania stanu powierzchni ścieżek tarcia próbek z technicznie czystego aluminium Al99,0 i stopu AlSi13Mg1CuNi oraz warstw (Mn-N-S) i (Mn-N-O) po współpracy cierniej z żeliwem szarym gatunku 300, przeprowadzono za pomocą elektronowego mikroskopu skaningowego (SEM) Philips XL30/ESEM. W wyniku tych badań stwierdzono, iż wytworzone na technicznie czystym aluminium Al99,0 i stopie AlSi13Mg1CuNi warstwy (Mn-N-S) i (Mn-N-O) nie wykazują skłonności do wykruszania, pękania, szczypania, bruzdowania i zatarcia we współpracy cierniej z żeliwem szarym gatunku 300 (rys. 7.5 i 7.6).



Rys. 7.5. Obraz (SEM) ścieżki tarcia: a) technicznie czyste aluminium Al99,0 (podłoże warstw), b) warstwa (Mn-N-S), c) warstwa (Mn-N-O)

Pomiar momentów tarcia w trakcie badań tribologicznych umożliwił obliczenie współczynników tarcia ślizgowego (μ) (tabl. 7.3).



Rys. 7.6. Obraz (SEM) ścieżki tarcia: a) stop AlSi13Mg1CuNi (podłoże warstw), b) warstwa (Mn-N-S), c) warstwa (Mn-N-O)

Tablica 7.3

Wartość współczynnika tarcia (μ) technicznie czystego aluminium Al99,0 i stopu AlSi13Mg1CuNi oraz warstw (Mn-N-S) i (Mn-N-O) w skojarzeniu ciernym z żeliwem szarym gatunku 300

Materiał podłoża	Warstwa	Współczynnik tarcia (μ) w przedziale czasu	
		(0 – 2)h	(11 – 14)h
Al99,0	bez warstwy	0,087	zatarcie po 2h
	(Mn-N-S)	0,110	0,050
	(Mn-N-O)	0,110	0,099
AlSi13Mg1CuNi	bez warstwy	0,095	0,102
	(Mn-N-S)	0,114	0,095
	(Mn-N-O)	0,114	0,082

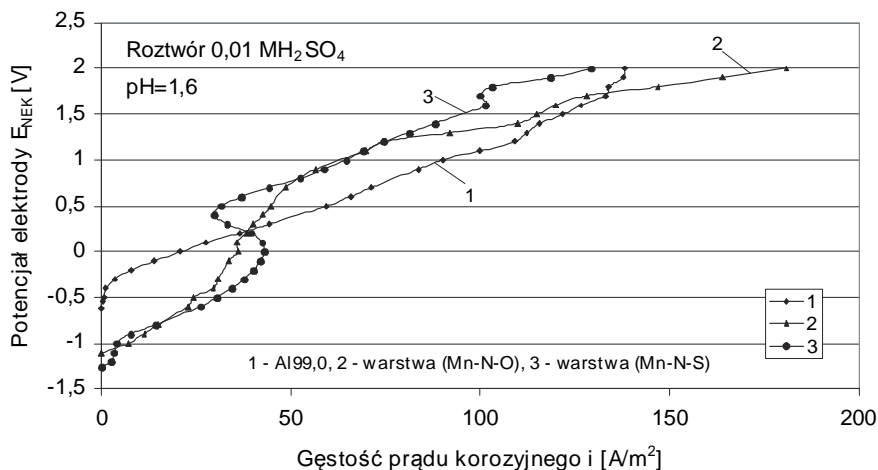
Analiza wyników badań tribologicznych warstw powierzchniowych (Mn-N-S) i (Mn-N-O), wytworzonych na technicznie czystym aluminium Al99,0 i stopie AlSi13Mg1CuNi, w aspekcie ich współpracy cierniej z żeliwem szarym gatunku 300 wskazuje na:

- mniejsze zużycie liniowe warstw (Mn-N-S) i (Mn-N-O) wytworzonych na stopie aluminium w porównaniu do warstw na technicznie czystym aluminium (rys.7.3 i 7.4),
- podobne zużycie liniowe warstw (Mn-N-S) i (Mn-N-O) wytworzonych na tym samym podłożu (rys. 7.3),
- najmniejszą wartość współczynnika tarcia oraz najmniejsze wzajemne zużycie liniowe warstw (Mn-N-S) wytworzonych na AlSi13Mg1CuNi, w skojarzeniu ciernym z żeliwem szarym gatunku 300.

Właściwości tribologiczne skojarzenia ciernego warstw (Mn-N-S) i (Mn-N-O), wytworzonych na technicznie czystym aluminium Al99,0 i stopie AlSi13Mg1CuNi z żeliwem szarym gatunku 300, potwierdziły ścisłą ich zależność od składu chemicznego i fazowego, mikrostruktury oraz twardości zarówno warstw, aluminiowego podłoża, jak i żeliwa.

7.4. Właściwości korozyjne

W badaniach porównawczych właściwości korozyjnych wytworzonych warstw, wykorzystano metodę wyznaczania anodowych krzywych polaryzacyjnych [158]. Opracowano charakterystyki korozyjne zarówno warstw powierzchniowych (Mn–N–S) i (Mn–N–O), jak i ich podłoża: technicznie czystego aluminium Al99,0 oraz stopu AlSi13Mg1CuNi. Środowisko korozyjne, 0,01 M roztwór wodny H_2SO_4 (pH = 1,6), dobrano na podstawie analizy warunków pracy benzynowych i wysokoprężnych silników spalinowych [59, 132]. Pomiar polaryzacyjny wykonano za pomocą zestawu składającego się z potencjostatu Tacussel, rejestratorów potencjału i prądu korozyjnego, naczynia pomiarowego z roztworem H_2SO_4 o temperaturze pokojowej (20°C) oraz elektrod – pomocniczej platynowej i kalomelowej odniesienia (NEK). Podczas badań roztwór był mieszany. Potencjostat pracował w trybie polaryzacji potencjostatycznej z wykorzystaniem schodkowej zmiany potencjału (100 mV co 1 min). Zakres zmiany potencjału wynosił ± 200 mV, przy początkowym katodowym kierunku polaryzacji [126]. Wyniki badań korozyjnych warstw powierzchniowych (Mn–N–S) i (Mn–N–O), wytworzonych na technicznie czystym aluminium Al99,0 oraz stopie AlSi13Mg1CuNi, przedstawiono na rys. 7.7 i 7.8.

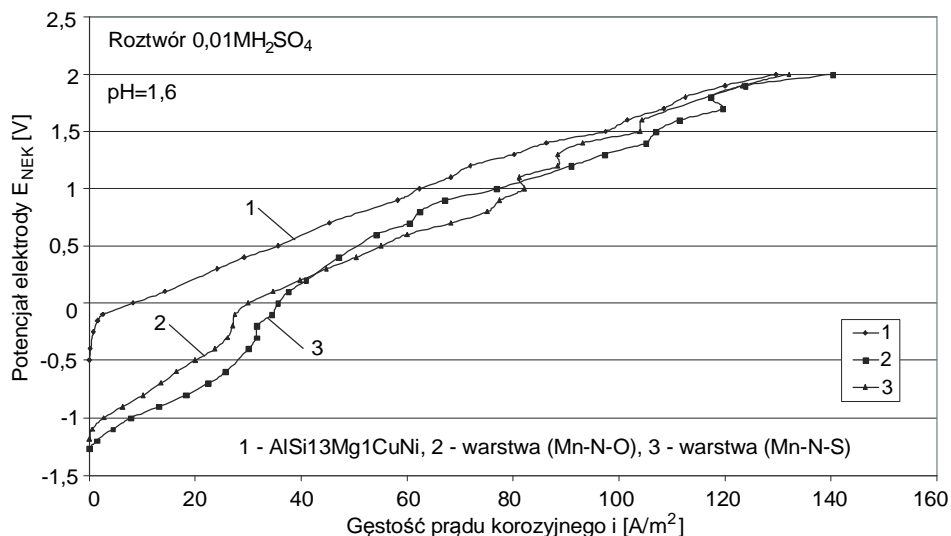


Rys. 7.7. Krzywe polaryzacji anodowej warstw (Mn–N–S) i (Mn–N–O) wytworzonych na technicznie czystym aluminium Al99,0

Analiza krzywych polaryzacji wykazała znaczne różnice potencjałów stacjonarnych korozji warstw powierzchniowych (Mn–N–S) i (Mn–N–O) oraz ich podłoża (Al99,0 i AlSi13Mg1CuNi). Wytworzone warstwy powierzchniowe charakteryzują się kilkakrotnie niższym potencjałem stacjonarnym korozji od technicznie czystego aluminium Al99,0 i stopu AlSi13Mg1CuNi (tabl. 7.4) oraz wykazują nieznaczną skłonność do pasywacji w środowisku 0,01 M H_2SO_4 (rys. 7.7 i 7.8).

W początkowym zakresie wartości potencjałów anodowych obserwuje się w warstwach (Mn–N–S) oraz (Mn–N–O), wytworzonych zarówno na technicznie czystym aluminium Al99,0, jak i stopie AlSi13Mg1CuNi, nierównomierny przebieg krzywych polaryzacji. Tłumaczyć to można różną morfologią warstw powierzchniowych. Dlatego też badania mikroskopowe powierzchni próbek po badaniach korozyjnych pozwoliły ocenić nie

tylko topografię i rodzaj zniszczenia korozyjnego, ale również określić podatność do korozji warstw (Mn-N-S) i (Mn-N-O) oraz ich podłoża. Do obserwacji wykorzystano skaningowy mikroskop akustyczny (Laboratoire Mécanique Physique Université Bordeaux 1). Odtworzono przestrzenny obraz topografii powierzchni, umożliwiającą ocenę głębokości penetracji korozji w warstwach (Mn-N-S) (rys. 7.9).



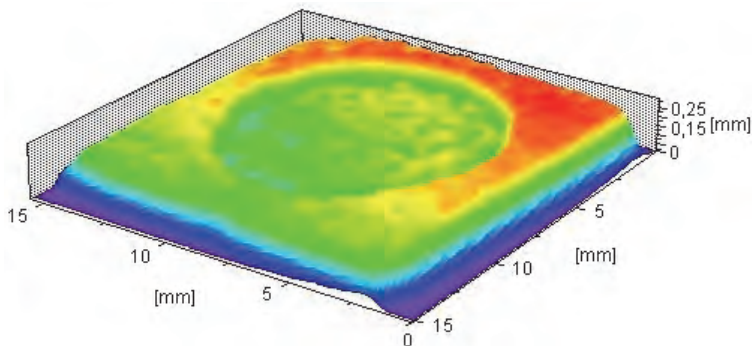
Rys. 7.8. Krzywe polaryzacji anodowej warstw (Mn-N-S) i (Mn-N-O) wytworzonych na stopie AlSi13Mg1CuNi

Tablica 7.4

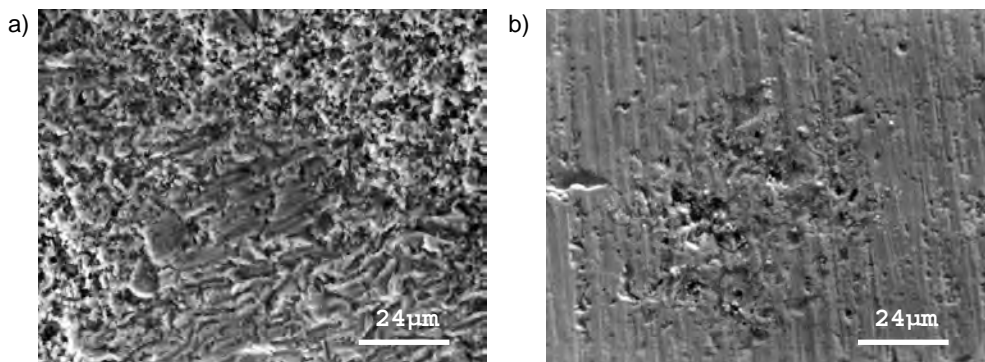
Potencjał stacjonarny korozji w 0,01 M roztworze wodnym H_2SO_4 ($T = 20^\circ C$, $pH = 1,6$) warstw powierzchniowych (Mn-N-S) i (Mn-N-O) wytworzonych na technicznie czystym aluminium Al99,0 i stopie AlSi13Mg1CuNi

Rodzaj podłoża	Rodzaj warstwy	Potencjał stacjonarny korozji [mV]
Al99,0	bez warstwy	- 0,616
	(Mn-N-S)	- 1,258
	(Mn-N-O)	- 1,113
AlSi13Mg1CuNi	bez warstwy	- 0,498
	(Mn-N-S)	- 1,188
	(Mn-N-O)	- 1,267

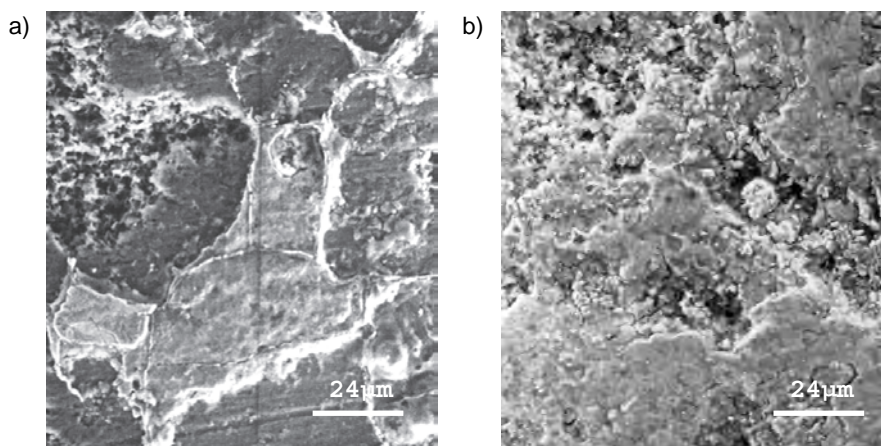
Jakościową ocenę morfologii powierzchni warstw i ich podłoża po badaniach korozyjnych, wykonano za pomocą elektronowego mikroskopu skaningowego (SEM). Obrazy skorodowanych powierzchni próbek z technicznie czystego aluminium Al99,0 oraz stopu AlSi13Mg1CuNi, stanowiących podłożę warstw, przedstawiono na rys. 7.10, natomiast warstw (Mn-N-S) i (Mn-N-O) – na rys. 7.11 i 7.12.



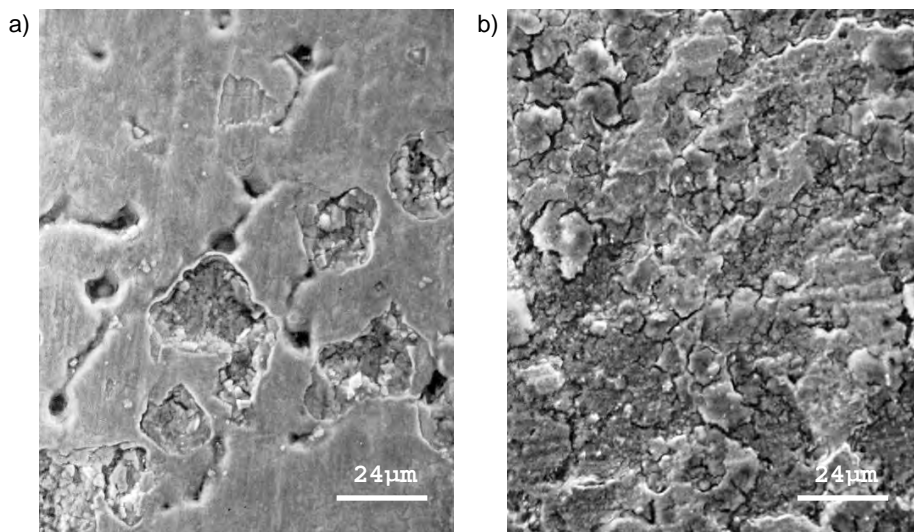
Rys. 7.9. Topografia powierzchni warstwy (Mn–N–S) na technicznie czystym aluminium Al99,0 po badaniach korozyjnych uzyskana za pomocą skaningowego mikroskopu akustycznego



Rys. 7.10. Obraz powierzchni materiałów podłoża po badaniach korozyjnych w 0,01 M H_2SO_4 : a) technicznie czyste aluminium Al99,0; b) stop AlSi13Mg1CuNi

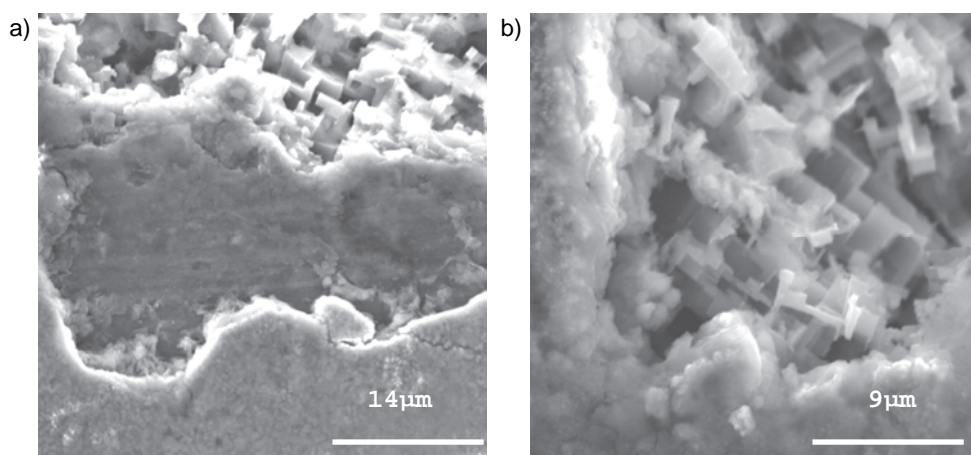


Rys. 7.11. Obraz powierzchni warstw wytworzonych na technicznie czystym aluminium Al99,0 po badaniach korozyjnych w 0,01 M H_2SO_4 : a) warstwa (Mn–N–S), b) warstwa (Mn–N–O)



Rys. 7.12. Morfologia powierzchni warstw wytworzonych na stopie AlSi13Mg1CuNi po badaniach korozyjnych w 0,01 M H_2SO_4 : a) warstwa (Mn-N-S), b) warstwa (Mn-N-O)

Analiza obrazu powierzchni badanych próbek wykazała lokalny i selektywny charakter ubytków korozyjnych. Na powierzchni technicznie czystego aluminium Al99,0 korozji uległy mikroobszary o bardziej elektrojennym potencjale chemicznym w stosunku do aluminium (fazy stanowiące zanieczyszczenia Al99,0). W stopie AlSi13Mg1CuNi rozpuszczeniu uległa aluminiowa osnowa w otoczeniu kryształów eutektycznego krzemu oraz osadzone w aluminiowej osnowie fazy międzymetaliczne (np. Mg_2Si , $CuAl_2$) [126]. Podatność do korozji warstw (Mn-N-S) i (Mn-N-O) jest zbliżona, wykazuje charakter selektywny, zależnie od morfologii mikrostruktury poszczególnych stref warstw powierzchniowych (rys. 7.13).



Rys. 7.13. Selektywny charakter korozji w warstwach wytworzonych na Al99,0: a) warstwa (Mn-N-S), b) warstwa (Mn-N-O)

Na podstawie analizy morfologii mikrostruktury, krzywych polaryzacji anodowej oraz selektywnego charakteru korozji warstw (Mn–N–S) i (Mn–N–O) można stwierdzić, iż najmniej intensywną korozyjną wykazały strefy o największym stężeniu azotu w warstwach wytworzonych na technicznie czystym aluminium (rys. 6.11, 6.12, 7.7, 7.13).

7.5. Stabilność cieplna warstw

W silnikach spalinowych przy braku dostatecznie intensywnego chłodzenia i smarowania zdarzają się przypadki znacznego wzrostu temperatury w denku i części pierścieniowej tłoków wykonywanych ze stopów aluminium (najczęściej AlSi13Mg1CuNi), obniżenia ich właściwości (np. twardości) i w konsekwencji awarii silnika [135].

Ze względów użytkowych istotne jest zatem określenie stabilności cieplnej warstw (Mn–N–S) i (Mn–N–O) wytworzonych na technicznie czystym aluminium Al99,0 i stopie AlSi13Mg1CuNi, charakteryzującymi się dobrymi właściwościami tribologicznymi. Szczególnie w stopie AlSi13Mg1CuNi w temperaturze przewyższającej znacznie temperaturę starzenia (205–210°C), zachodzą zauważalne zmiany jego mikrostruktury oraz twardości. Badania stabilności cieplnej przeprowadzono w zakresie temperatur 350–500°C na stanowisku termogravimetrycznym w atmosferze laboratoryjnego powietrza o wilgotności od 40 do 50% i ciśnieniu 1013 hPa. Warunki te nie odzwierciedlają w pełni złożonego środowiska gazów spalinowych wytwarzanych podczas pracy silnika spalinowego, jednakże są powszechnie stosowane w porównawczych badaniach laboratoryjnych stabilności cieplnej wielu tworzyw metalowych [81].

Przeprowadzona analiza stabilności cieplnej obejmowała zagadnienia:

- kinetyki utleniania warstw powierzchniowych (Mn–N–S) i (Mn–N–O) oraz ich podłoża w temperaturze 350, 400, 450 i 500°C,
- opisu matematycznego kinetyki utleniania warstw – opracowano program komputerowy „WAL” [15], umożliwiający wyznaczenie na podstawie danych eksperymentalnych, drogą minimalizacji błędów, najbardziej adekwatnej funkcji wraz z jej współczynnikami, opisującej kinetykę utleniania warstw (Mn–N–S) i (Mn–N–O) w zadanych warunkach izotermicznych,
- mikrostruktury powierzchni i przekroju oraz składu fazowego warstw (Mn–N–S) i (Mn–N–O), wytworzonych na technicznie czystym aluminium Al99,0 oraz stopie AlSi13Mg1CuNi,
- wpływu temperatury na twardość i mikrostrukturę warstw powierzchniowych oraz stopu AlSi13Mg1CuNi stanowiącego ich podłoże.

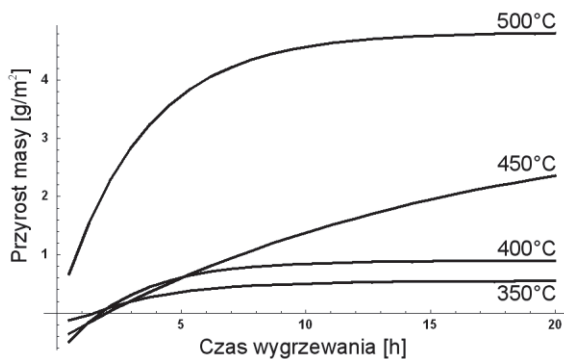
Przyrost masy próbek warstw (Mn–N–S) i (Mn–N–O) oraz technicznie czystego aluminium Al99,0 (podłoże warstw) w zależności od czasu utleniania w temperaturze 350, 400, 450 i 500°C mierzono w sposób ciągły z dokładnością 10^{-5} g. Pomiary w zadanej temperaturze rozpoczynano po wygrzewaniu próbek w czasie 0,5 h, które ponawiano co godzinę w okresie 17,5 h (rys. 7.14 – 7.16).

Na podstawie otrzymanych wyników ustalono, że proces utleniania w temperaturze 500°C warstw (Mn–N–S) i (Mn–N–O), wytworzonych na technicznie czystym aluminium Al99,0 można opisać równaniem logarytmicznym:

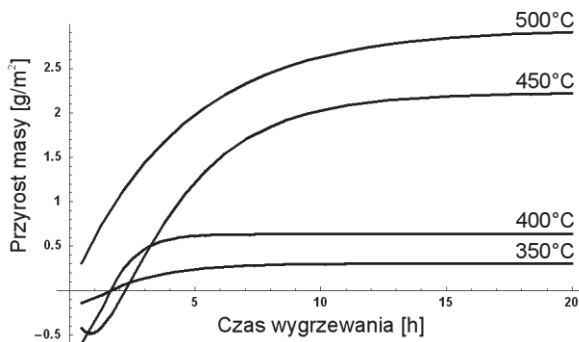
$$y = a (1 - e^{-bx}) \quad (7.1)$$

gdzie: $y = \Delta m/S$ – względny przyrost masy [g/m^2],

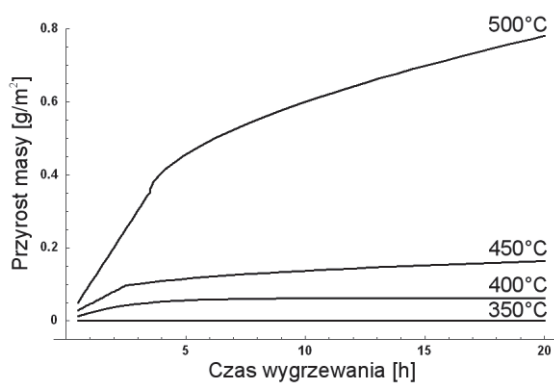
- x – czas utleniania [h],
 a, b – współczynniki zestawione w tabl. 7.5.



Rys. 7.14. Wpływ temperatury i czasu wygrzewania na kinetykę utleniania warstw powierzchniowych (Mn-N-S) na technicznie czystym aluminium Al99,0



Rys. 7.15. Wpływ temperatury i czasu wygrzewania na kinetykę utleniania warstw powierzchniowych (Mn-N-O) na technicznie czystym aluminium Al99,0



Rys. 7.16. Wpływ temperatury i czasu wygrzewania na kinetykę utleniania technicznie czystego aluminium Al99,0

Tablica 7.5

Wartości współczynników a i b równania (7.1) dla warstw (Mn–N–S) i (Mn–N–O) na technicznie czystym aluminium Al99,0, utlenianych w temperaturze 500°C

Rodzaj warstwy	Wartość współczynników	
	a	b
(Mn–N–S)	$4,8168 \cdot 10^0$	$2,9834 \cdot 10^{-1}$
(Mn–N–O)	$2,9441 \cdot 10^0$	$2,2366 \cdot 10^{-1}$

Natomiast w niższej temperaturze kinetykę utleniania można opisać funkcją wykładniczą:

$$y = a(1 - e^{-bx}) - c(1 - e^{-dx}) \quad (7.2)$$

której współczynniki a, b, c, d w zależności od temperatury podano w tabl. 7.6.

Tablica 7.6

Zależność współczynników a, b, c i d równania (7.2) od temperatury utleniania warstw powierzchniowych (Mn–N–S) i (Mn–N–O) na technicznie czystym aluminium Al99,0

Rodzaj warstwy	Temperatura utleniania [°C]	Wartość współczynników			
		a	b	c	d
(Mn–N–S)	450	$3,9246 \cdot 10^0$	$6,4170 \cdot 10^{-2}$	$4,7855 \cdot 10^{-1}$	$1,1857 \cdot 10^1$
	400	$1,6674 \cdot 10^0$	$3,5266 \cdot 10^{-1}$	$7,7272 \cdot 10^{-1}$	$9,6707 \cdot 10^0$
	350	$8,8095 \cdot 10^{-1}$	$3,0782 \cdot 10^{-1}$	$3,3522 \cdot 10^{-1}$	$2,8497 \cdot 10^0$
(Mn–N–O)	450	$5,3746 \cdot 10^0$	$3,3178 \cdot 10^{-1}$	$3,1523 \cdot 10^0$	$1,0003 \cdot 10^0$
	400	$6,1609 \cdot 10^0$	$1,1690 \cdot 10^0$	$5,5300 \cdot 10^0$	$1,8373 \cdot 10^0$
	350	$6,8416 \cdot 10^{-1}$	$4,7973 \cdot 10^{-1}$	$3,8207 \cdot 10^{-1}$	$2,7259 \cdot 10^0$

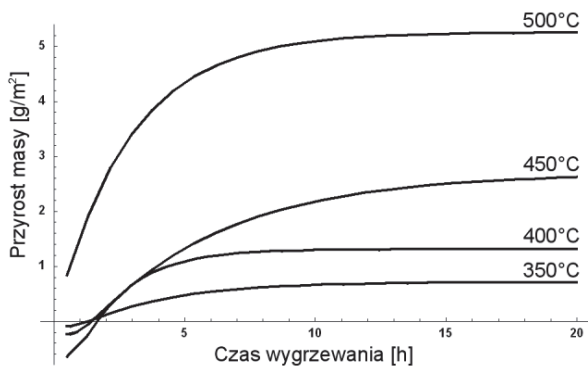
Podobnie wyznaczono kinetykę utleniania w temperaturze 350, 400, 450 i 500°C warstw (Mn–N–S) i (Mn–N–O) oraz stopu AlSi13Mg1CuNi jako podłoża (rys. 7.17 – 7.19).

Kinetykę utleniania w temperaturze 500°C warstw (Mn–N–S) i (Mn–N–O) wytworzonych na stopie AlSi13Mg1CuNi można również opisać równaniem (7.1), którego współczynniki zestawiono w tabl. 7.7.

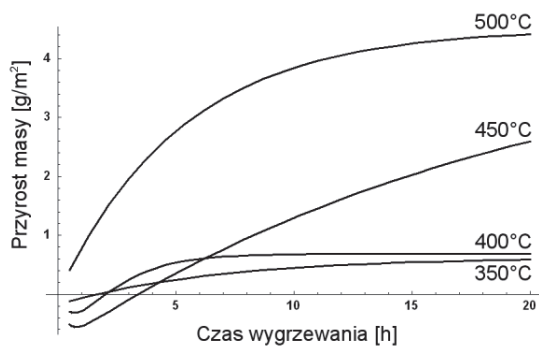
Tablica 7.7

Wartość współczynników a i b w równaniu (7.1) dla warstw (Mn–N–S) i (Mn–N–O) na stopie AlSi13Mg1CuNi utlenianych w temperaturze 500°C

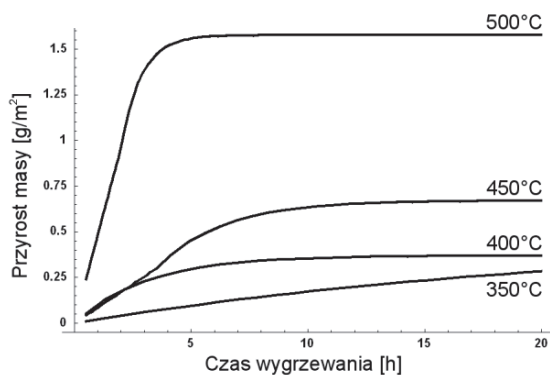
Rodzaj warstwy	Wartość współczynników	
	a	b
(Mn–N–S)	$5,2554 \cdot 10^0$	$3,5018 \cdot 10^{-1}$
(Mn–N–O)	$4,5119 \cdot 10^0$	$1,9065 \cdot 10^{-1}$



Rys. 7.17. Wpływ temperatury i czasu wygrzewania na kinetykę utleniania warstw powierzchniowych (Mn-N-S) na stopie AlSi13Mg1CuNi



Rys. 7.18. Wpływ temperatury i czasu wygrzewania na kinetykę utleniania warstw powierzchniowych (Mn-N-O) na stopie AlSi13Mg1CuNi



Rys. 7.19. Wpływ temperatury i czasu wygrzewania na kinetykę utleniania stopu AlSi13Mg1CuNi

Dla niższej temperatury kinetykę utleniania warstw (Mn-N-S) i (Mn-N-O) na stopie AlSi13Mg1CuNi opisuje funkcja (7.2) o współczynnikach podanych w tabl. 7.8.

Warstwy powierzchniowe (Mn–N–S) i (Mn–N–O), jak wykazano w p. 6.1, charakteryzują się pewną porowatością zwiększającą ich powierzchnię rzeczywistą. Dokładne jej wyznaczenie jest jednak trudne. Dlatego można założyć, iż względna prędkość utleniania badanych warstw w rzeczywistości jest mniejsza od obliczonej. Zmianie charakteru kinetyki utleniania z wykładniczej w temperaturze 450, 400 i 350°C na logarytmiczną w temperaturze 500°C odpowiada wzrost szybkości reakcji chemicznych na powierzchni warstw oraz szybkości dyfuzji tlenu w warstwach (Mn–N–S) i (Mn–N–O).

Tablica 7.8

Zależność współczynników a, b, c i d w równaniu (7.2) od temperatury utleniania warstw powierzchniowych (Mn–N–S) i (Mn–N–O) na stopie AlSi13Mg1CuNi

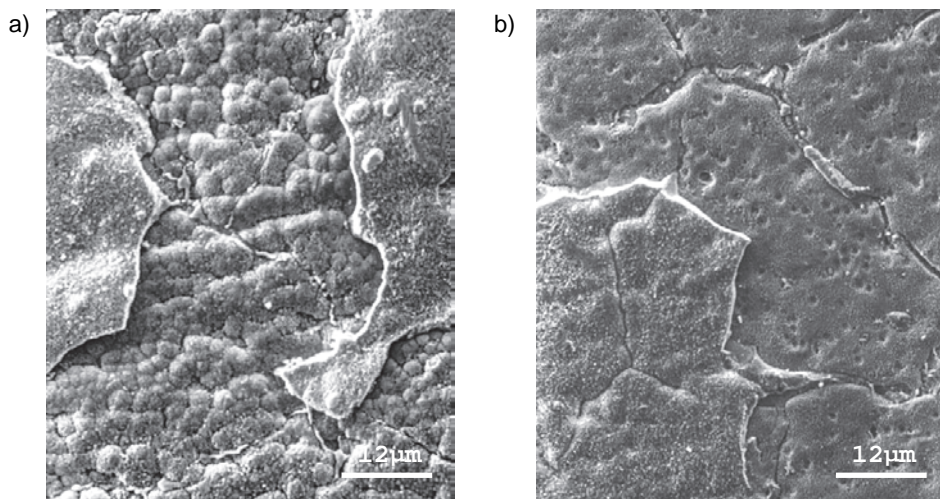
Rodzaj warstwy	Temperatura utleniania [°C]	Wartość współczynników			
		a	b	c	d
(Mn–N–S)	450	$3,6626 \cdot 10^0$	$1,9655 \cdot 10^{-1}$	$9,7043 \cdot 10^{-1}$	$1,7999 \cdot 10^0$
	400	$3,3083 \cdot 10^0$	$5,4659 \cdot 10^{-1}$	$1,9990 \cdot 10^0$	$2,5313 \cdot 10^0$
	350	$1,1156 \cdot 10^0$	$3,0873 \cdot 10^{-1}$	$4,0243 \cdot 10^{-1}$	$1,9430 \cdot 10^0$
(Mn–N–O)	450	$5,3993 \cdot 10^0$	$5,1099 \cdot 10^{-2}$	$8,6312 \cdot 10^{-1}$	$2,8017 \cdot 10^0$
	400	$2,3866 \cdot 10^0$	$5,5086 \cdot 10^{-1}$	$1,6987 \cdot 10^0$	$1,4378 \cdot 10^0$
	350	$8,0836 \cdot 10^{-1}$	$1,5098 \cdot 10^{-1}$	$1,8260 \cdot 10^{-1}$	$1,0191 \cdot 10^1$

Ubytek masy w początkowej fazie wygrzewania warstw (Mn–N–S) w temperaturze 450, 400 i 350°C spowodowany jest przede wszystkim odparowaniem siarki, która w niewielkiej ilości zaadsorbowana jest na powierzchni po procesie wytwarzania. W warstwach (Mn–N–O) utlenianych w takiej samej temperaturze, początkowy ubytek masy można tłumaczyć częściową dyfuzją azotu z warstw, która w dłuższym czasie zdominowana zostaje zjawiskami utleniania. W temperaturze 500°C obserwuje się niemal natychmiastowe utlenianie warstw powierzchniowych (Mn–N–S) i (Mn–N–O), wytworzonych zarówno na technicznie czystym aluminium Al99,0; jak i stopie AlSi13Mg1CuNi [127].

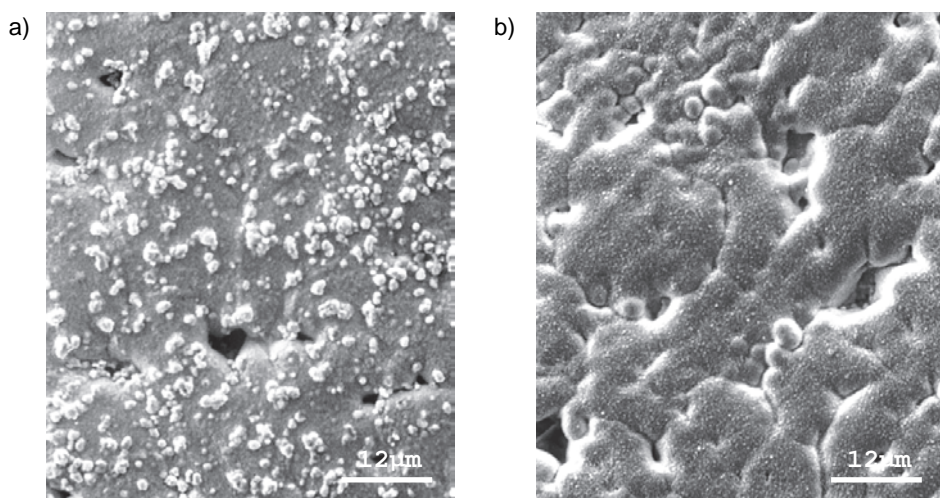
W procesie utleniania warstw powierzchniowych (Mn–N–S) i (Mn–N–O) wytworzonych na technicznie czystym aluminium Al99,0 i stopie AlSi13Mg1CuNi wyróżnia się zatem dwa przebiegające jednocześnie zjawiska:

- 1) odparowanie siarki zaadsorbowanej na powierzchni warstw (Mn–N–S) lub częściową dyfuzję azotu z warstw (Mn–N–O),
- 2) utlenianie osnowy warstwy (głównie Mn), powodujące w konsekwencji przyrost masy.

Na powierzchni warstw (Mn–N–S) i (Mn–N–O) na technicznie czystym aluminium Al99,0 utlenionych w temperaturach 350°C i wyższej, zauważa się w ich strefach zewnętrznych tendencję do pęknięć i odprysków (rys.7.20), w przeciwieństwie do warstw wytworzonych na stopie AlSi13Mg1CuNi (rys.7.21). Obraz powstałych uszkodzeń nasuwa przypuszczenie, iż przyczyną tego zjawiska jest zwiększenie różnicy wartości współczynników cieplnej rozszerzalności między utlenionymi warstwami a technicznie czystym aluminium Al99,0 jako podłożem. Podczas chłodzenia utlenianych próbek do temperatury pokojowej w strefach zewnętrznych warstw powstały naprężenia ściskające powodujące pęknięcia i odpryski (rys. 7.20).

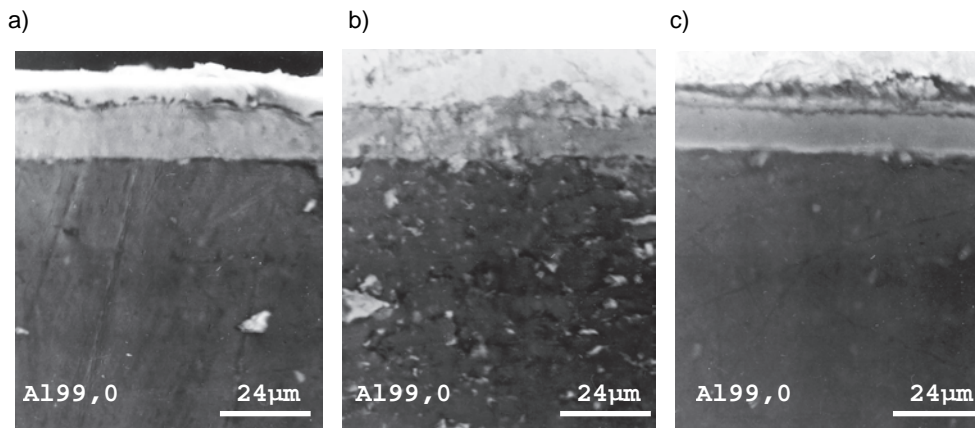


Rys. 7.20. Obraz (SEM) powierzchni warstw na podłożu technicznie czystego aluminium Al99,0 utlenionych w temperaturze 350°C: a) warstwa (Mn-N-S), b) warstwa (Mn-N-O)

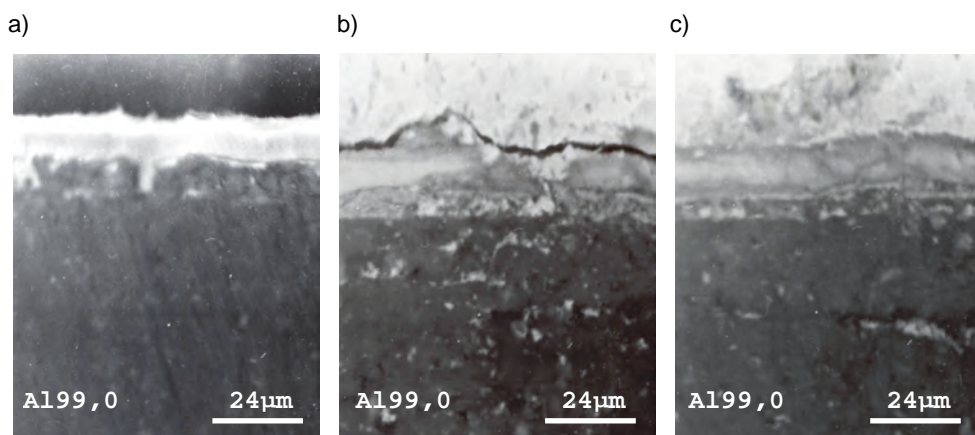


Rys. 7.21. Obraz (SEM) powierzchni warstw na podłożu stopu AlSi13Mg1CuNi utlenionych w temperaturze 350°C: a) warstwa (Mn-N-S), b) warstwa (Mn-N-O)

Mikrostruktury przekroju poprzecznego warstw (Mn-N-S) i (Mn-N-O) na technicznie czystym aluminium Al99,0, przed i po utlenianiu w temperaturze 350°C oraz 450°C i w czasie 17,5 h, przedstawiono na rys. 7.22 i 7.23. Badania rentgenograficzne składu fazowego utlenionych w temperaturze 500, 450, 400 i 350°C warstw (Mn-N-S) i (Mn-N-O), wytworzonych zarówno na technicznie czystym aluminium Al99,0, jak i na stopie Al-Si13Mg1CuNi, przeprowadzone za pomocą dyfraktometru Dron-2 [99, 128], wykazały obecność wielu rodzajów tlenków oraz faz międzymetalicznych pierwiastków stanowiących zasadniczą osnowę warstw przed procesem utleniania (rys. 7.24).



Rys. 7.22. Obraz (SEM) mikrostruktury przekroju poprzecznego warstwy (Mn–N–S) na technicznie czystym aluminium Al99,0: po wytworzeniu (a) oraz po utlenianiu w czasie 17,5 h w temperaturze 350°C (b) i 450°C (c)



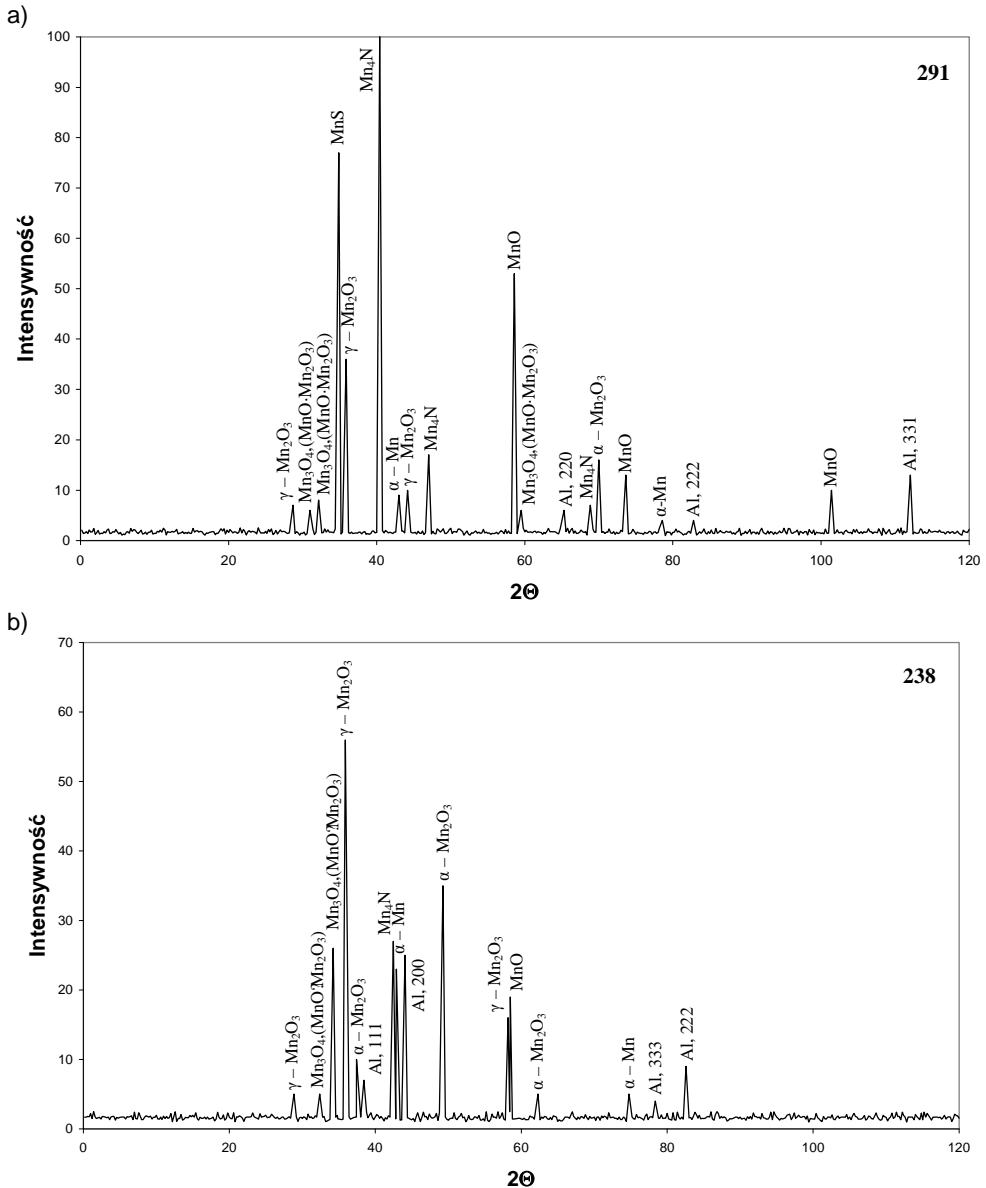
Rys. 7.23. Obraz (SEM) mikrostruktury przekroju poprzecznego warstwy (Mn–N–O) na technicznie czystym aluminium Al99,0: po wytworzeniu (a) oraz po utlenianiu w czasie 17,5 h w temperaturze 350°C (b) i 450°C (c)

Skład fazowy warstw (Mn–N–S) i (Mn–N–O) po utlenianiu w temperaturze 500, 450, 400 i 350°C zestawiono w tabl. 7.9.

Utlenianie warstw powierzchniowych (Mn–N–S) i (Mn–N–O) w temperaturze 500, 450, 400, 350 i 300°C skutkuje także zmniejszeniem twardości ich podłoża. Wyrzwanie stopu AlSi13Mg1CuNi w temperaturze 350°C i czasie 17,5 h prowadzi do maksymalnego zmniejszenia jego twardości w porównaniu ze stanem wyjściowym (przed wytworzeniem warstw) (rys. 7.25). Wyrzwanie w wyższej temperaturze (400–500°C) powoduje mniejsze, ale również wyraźne obniżenie twardości stopu AlSi13Mg1CuNi.

Zmniejszenie twardości stopu AlSi13Mg1CuNi (w zakresie 300–350°C) jest spowodowane wydzielaniem się faz dyspersyjnych z roztworu stałego i ich koagulacją. Podobne

procesy zachodzą podczas wyżarzania zmiękczonego stopów aluminium. W temperaturze 400–500°C zachodzi zjawisko odwrotne – rozpuszczanie faz dyspersyjnych w roztworze stałym. Występuje wzbogacenie roztworu stałego (osnowa stopu) w pierwiastki stopowe i mniejszy spadek twardości w porównaniu do stanu wyjściowego (przesyconego i starzonego) (tabl. 7.10). Mikrostrukturę stopu AlSi13Mg1CuNi przed i po wygrzewaniu w temperaturze 350 i 450°C przedstawiono na rys. 7.26.

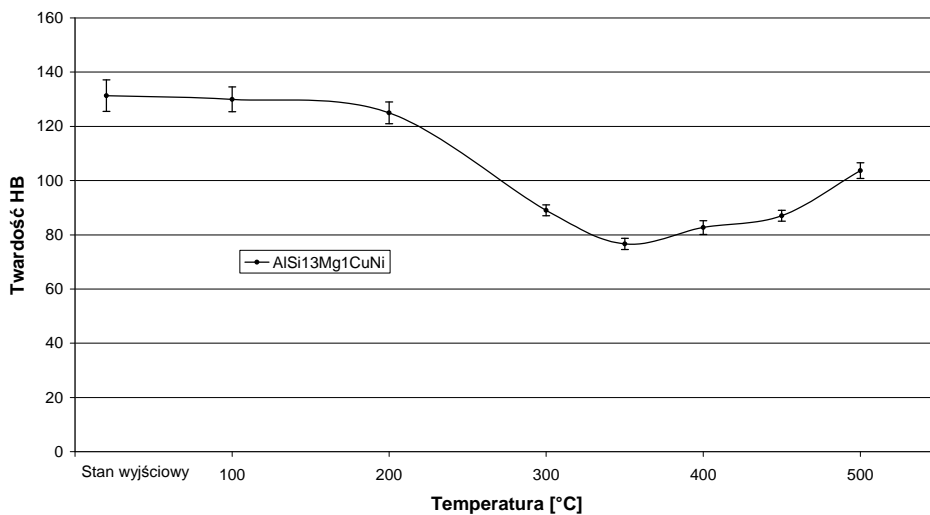


Rys. 7.24. Dyfraktogramy warstw wytworzonych na technicznie czystym aluminium Al99,0 i utlenionych w temperaturze 450°C: a) warstwa (Mn–N–S), b) warstwa (Mn–N–O)

Tablica 7.9

Skład fazowy warstw (Mn–N–S) i (Mn–N–O) po utlenianiu
w zakresie temperatury 350–500°C w czasie 17,5 h

Materiał podłoża	Warstwa	Skład fazowy warstw	
		strefa utleniona	strefa nieutleniona
Al99,0	(Mn–N–S)	α -Mn ₂ O ₃ , γ -Mn ₂ O ₃ , Mn ₃ O ₄ , (MnO·Mn ₂ O ₃)	α -Mn, MnS, Mn ₄ N
	(Mn–N–O)		α -Mn, MnO, Mn ₄ N
AlSi13Mg1CuNi	(Mn–N–S)	α -Mn ₂ O ₃ , γ -Mn ₂ O ₃ , Mn ₃ O ₄ , (MnO·Mn ₂ O ₃)	α -Mn, MnS, Mn ₄ N
	(Mn–N–O)		α -Mn, MnO, Mn ₄ N

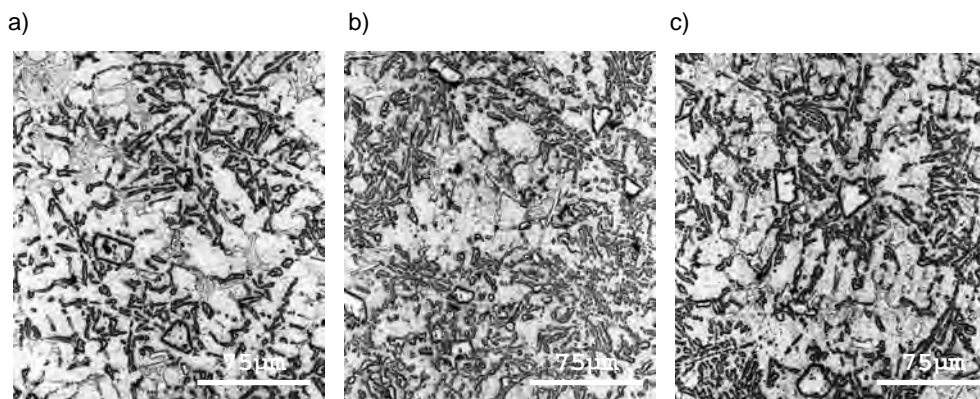


Rys. 7.25. Twardość stopu AlSi13Mg1CuNi w stanie wyjściowym (przesyconym i starzonym) oraz po 17,5 godzinnym wygrzewaniu w różnych temperaturach

Tablica 7.10

Mikrotwardość HV0,02 osnowy stopu AlSi13Mg1CuNi w zależności od temperatury wygrzewania w czasie 17,5 h utleniania

Temperatura wygrzewania [°C]	Mikrotwardość HV0,02 osnowy stopu
stan wyjściowy – przesyceny i starzony	98,5
300	52,8
350	45,7
400	50,5
450	53,6
500	73,3



Rys. 7.26. Mikrostruktura stopu AlSi13Mg1CuNi przed (a) i po 17,5 godzinnym wygrzewaniu w temperaturach 350°C (b) i 450°C (c)

Istotną ze względów aplikacyjnych oceną stabilności cieplnej warstw (Mn-N-S) i (Mn-N-O) wytworzonych na stopie AlSi13Mg1CuNi było określenie wpływu temperatury utleniania na ich mikrotwardość w strefach przyległych do podłoża. Stanowią one zasadniczy element mikrostruktury wytworzonych warstw powierzchniowych. Uzyskane wyniki (tabl. 7.11) potwierdzają znaczną stabilność mikrotwardości warstw (Mn-N-S) i (Mn-N-O) po wygrzewaniu w temperaturze 300–350°C w czasie 17,5 h.

Tablica 7.11

Mikrotwardość HV0,01 strefy przyległej do podłoża warstw (Mn-N-S) i (Mn-N-O) wytworzonych na stopie AlSi13Mg1CuNi w zależności od temperatury utleniania w czasie 17,5 h

Rodzaj warstwy	Temperatura wygrzewania [°C]	Mikrotwardość HV0,01 strefy przyległej do podłoża
(Mn-N-S)	300	571
	350	515
	400	498
	450	467
	500	413
(Mn-N-O)	300	713
	350	636
	400	358
	450	330
	500	263

7.6. Charakterystyka właściwości użytkowych wytworzonych warstw

Na podstawie analizy wyników badań przyczepności, mikrotwardości, właściwości tribologicznych i korozyjnych oraz stabilności cieplnej warstw (Mn-N-S) i (Mn-N-O) wytworzonych na technicznie czystym aluminium Al99,0 oraz na stopie AlSi13Mg1CuNi, można dokonać następujących uogólnień:

- wytworzone warstwy charakteryzują się trwałym połączeniem dyfuzyjnym z podłożem w warunkach szybkiej zmiany temperatury (szoków cieplnych);
- mała mikrotwardość warstw w strefach przypowierzchniowych (330–358) HV0,01 sprzyja procesowi docierania oraz przeciwdziała zatarciu. Duża twardość w strefach przyległych do podłoża (426–571) HV0,01 w połączeniu z małą wartością współczynnika tarcia (0,050–0,099) zmniejsza natomiast znacznie zużycie aluminiowego podłoża w skojarzeniu ciernym z żeliwem szarym gatunku 300 o twardości 197HB;
- powierzchnie cierne warstw i żeliwa szarego gatunku 300 nie wykazują skłonności do szczepiania, pęknięć i wykruszania;
- najmniejsze zużycie żeliwa szarego gatunku 300 obserwuje się w skojarzeniu ciernym z warstwami (Mn–N–S) wytworzonymi na stopie AlSi13Mg1CuNi;
- wytworzone na aluminiowym podłożu warstwy powierzchniowe (Mn–N–S) i (Mn–N–O) przesuwają potencjał stacjonarny korozji w kierunku ujemnym, aktywizują proces korozji i wykazują nieznaczną skłonność do pasywacji w środowisku 0,01 M H₂SO₄;
- największą odporność na utlenianie w temperaturze 350–500°C mają warstwy (Mn–N–O) wytworzone na stopie AlSi13Mg1CuNi;
- wygrzewanie długotrwałe stopu AlSi13Mg1CuNi w temperaturze przekraczającej 300°C prowadzi do znaczącego zmniejszenia twardości;
- wyraźne zmniejszenie mikrotwardości w wytworzonych na stopie AlSi13Mg1CuNi warstwach (Mn–N–S) i (Mn–N–O) następuje po uprzednim wygrzewaniu ich w temperaturze wyższej od 350°C; temperatura pracy tych warstw determinowana jest również stabilnością cieplną ich podłoża i nie powinna przekraczać 300°C.

Rozdział 8

PODSUMOWANIE, WNIOSKI ORAZ PROPONOWANE KIERUNKI PRZYSZŁYCH PRAC

W pracy, na podstawie literatury, omówiono metody wytwarzania warstw powierzchniowych na aluminium i jego stopach. Zaproponowano klasyfikację warstw powierzchniowych w aspekcie możliwości modyfikacji właściwości tribologicznych oraz stabilności cieplnej i korozyjnej aluminium i jego stopów. W klasyfikacji uwzględniono warstwy powierzchniowe kształtujące wytrzymałość zmęczeniową i przewodność elektryczną, a także powłoki regeneracyjne nakładane na zużyte elementy maszyn i urządzeń wykonywanych z aluminium i jego stopów. Podano przykłady aplikacji wybranych warstw powierzchniowych z uwzględnieniem ich cech morfologicznych i właściwości użytkowych. Szczególną uwagę zwrócono na warstwy powierzchniowe aktualnie stosowane w technice motoryzacyjnej i lotnictwie. Omówiono możliwości podwyższania właściwości tribologicznych, stabilności cieplnej i korozyjnej tłoków i korpusów silników spalinowych wykonywanych w całości ze stopów aluminium.

Przedstawiono nową koncepcję tworzenia metodą hybrydową na aluminium podłożu warstw powierzchniowych zawierających mangan, azot i siarkę (Mn–N–S) oraz mangan, azot i tlen (Mn–N–O). Wytwarzanie warstw wieloskładnikowych według tej metody składa się z dwóch następujących po sobie procesów: elektrolitycznego osadzania powłoki manganowej na aluminium podłożu oraz dyfuzyjnego nasycenia powłoki manganowej azotem i siarką podczas azotnasiarczania – tworzenie warstwy (Mn–N–S), lub azotem i tlenem w procesie tlenoazotowania – tworzenie warstwy (Mn–N–O). W czasie azotnasiarczania i tlenoazotowania następuje również dyfuzyjne łączenie tworzących się warstw z aluminium podłożem.

Opracowano modele fizyczne tworzenia warstw (Mn–N–S) i (Mn–N–O) do przeprowadzenia analizy kinetyki zjawisk dyfuzyjnych zachodzących w procesie azotnasiarczania lub tlenoazotowania elektrolitycznej powłoki manganowej w jej strefie przypowierzchniowej oraz przyległej do aluminium podłoża. Dokonano weryfikacji matematycznego opisu zjawisk dyfuzji wzajemnej, występujących podczas tworzenia warstw (Mn–N–S) na aluminium. Przyjęto modelowanie matematyczne dyfuzji wzajemnej azotu i siarki w manganie (układ trójskładnikowy) w strefie przypowierzchniowej powłoki manganowej oraz dyfuzji wzajemnej manganu i aluminium na granicy połączenia powłoki manganowej z podłożem. Dokonując niezbędnych założeń, przyjęto fenomenologiczny model dyfuzji wzajemnej Onsagera w opisie kinetyki procesów dyfuzyjnych w obszarze przypowierzchniowym warstw (Mn–N–S) oraz opracowano metodykę do wyznaczenia efektywnych współczynników dyfuzji wzajemnej azotu i siarki w manganie. Wykorzystując uogólniony model dyfuzji wzajemnej Danielewskiego oraz program komputerowy „DYFSYM”, opisano i wyznaczono numerycznie współczynniki dyfuzji wzajemnej manganu i aluminium w strefie dyfuzyjnego połączenia powłoki manganowej z aluminium podłożem. Na podstawie wyznaczonych efektywnych współczynników dyfuzji wzajemnej dokonano weryfikacji przyjętych modeli matematycznych przez porównanie rozkładu stężenia azotu i siarki oraz manganu i aluminium uzyskanych z obliczeń oraz badań eksperymentalnych.

Dowodzono, iż przyjęte modele matematyczne i wyznaczone efektywne współczynniki dyfuzji wzajemnej umożliwiają opis matematyczny kinetyki procesów dyfuzyjnych zachodzących podczas tworzenia warstw (Mn–N–S) na aluminiowym podłożu.

Analiza danych literaturowych dotyczących matematycznego opisu zjawisk dyfuzji wzajemnej odpowiadających modelowi fizycznemu tworzenia warstw (Mn–N–O) nie podaje gotowych rozwiązań tego problemu. Wkracza bowiem w obszar opisu zjawisk dyfuzji reaktywnej w układach wieloskładnikowych, w wielu przypadkach trudnych do fizycznego modelowania i pozostających płaszczyzną dyskusji i badań co do możliwości ich matematycznego opisu.

W wyniku przeprowadzonej weryfikacji modeli matematycznych opracowano algorytm, przydatny w projektowaniu i doborze warunków tworzenia warstw powierzchniowych (Mn–N–S) i (Mn–N–O) na aluminiowym podłożu. Jako materiał podłoża wybrano technicznie czyste aluminium Al99,0 oraz stop AlSi13Mg1CuNi z grupy siluminów eutektycznych, stosowany w produkcji tłoków silników spalinowych i sprzęzarek. Powłoki manganowe na technicznie czystym aluminium Al99,0 i stopie AlSi13Mg1CuNi, zgodnie z opracowanym algorytmem osadzono elektrolitycznie i poddano azotonasiarczeniu oraz tlenoazotowaniu w celu wytworzenia warstw powierzchniowych (Mn–N–S) i (Mn–N–O). Pierwsze eksperymenty wykazały, że przyjęta temperatura 520°C azotonasiarczenia i tlenoazotowania powłoki manganowej na stopie AlSi13Mg1CuNi (modelowa dla technicznie czystego aluminium Al99,0) jest za wysoka i nastąpiła konieczność jej obniżenia do temperatury 480°C. Pozostałe warunki obróbki cieplno-chemicznej powłoki manganowej były analogiczne dla obu rodzajów aluminiowego podłoża. W tak wytworzonych warstwach (Mn–N–S) i (Mn–N–O) na technicznie czystym aluminium Al99,0 określono ilościowe rozkłady stężenia azotu i siarki, a także azotu i tlenu, oraz porównano z rozkładami tych pierwiastków w warstwach modelowych, dla których opracowano fizyczne i matematyczne modele dyfuzji wzajemnej składników. Stwierdzono, iż stężenia pierwiastków w wytworzonych warstwach na technicznie czystym aluminium Al99,0 w niewielkim stopniu różnią się od rozkładu tych pierwiastków w warstwach modelowych (p. 6.2). Dokonano analizy stężenia pierwiastków, składu fazowego i mikrostruktury warstw (Mn–N–S) i (Mn–N–O) wytworzonych na technicznie czystym aluminium Al99,0 oraz stopie AlSi13Mg1CuNi (p. 6.4), decydujących o ich przyczepności, mikrotwardości, właściwościach tribologicznych i korozyjnych, a także stabilności cieplnej. Przeprowadzona analiza tych właściwości potwierdziła zalety wytworzonych warstw (Mn–N–S) i (Mn–N–O), których bezpośrednim efektem jest podwyższenie twardości i odporności na zużycie aluminium i jego stopów w skojarzeniu ciernym z żeliwem szarym gatunku 300. Przedstawiona koncepcja projektowania i wytwarzania jakościowo nowych warstw, o dobrych właściwościach tribologicznych rozszerza możliwości wykorzystania warstw powierzchniowych w produkcji elementów maszyn wykonywanych ze stopów aluminium.

Na podstawie przeprowadzonych rozważań teoretycznych, otrzymanych wyników badań i ich analizy wskazano szczegółowe wnioski poznawcze i utylitarne oraz zaproponowano kierunki przyszłych prac.

8.1. Wnioski poznawcze

— Potwierdzono eksperymentalnie możliwość wytworzenia warstw powierzchniowych (Mn–N–S) i (Mn–N–O) na technicznie czystym aluminium Al99,0 oraz na stopie AlSi13Mg1Cu.

- Udowodniono utworzenie połączenia dyfuzyjnego między warstwami powierzchniowymi (Mn–N–S) oraz (Mn–N–O) i aluminiowym podłożem.
- Opracowano modele fizyczne oraz przeprowadzono badania i analizę zjawisk dyfuzyjnych podczas tworzenia warstw powierzchniowych (Mn–N–S) i (Mn–N–O) na aluminium.
- Zaproponowano i zweryfikowano model matematyczny opisujący kinetykę procesów dyfuzji wzajemnej zachodzących podczas tworzenia warstw powierzchniowych (Mn–N–S).
- Opracowano metodę i wyznaczono efektywne współczynniki dyfuzji wzajemnej manganu, azotu i siarki niezbędne w projektowaniu warstw powierzchniowych (Mn–N–S) na podłożu aluminium.
- Opracowano algorytm projektowania oraz wytwarzania warstw (Mn–N–S) i (Mn–N–O) na technicznie czystym aluminium Al99,0 i na stopie AlSi13Mg1CuNi.
- Określono morfologię warstw (Mn–N–S) i (Mn–N–O) wytworzonych na aluminiowym podłożu.
- Oceniono przyczepność, twardość, właściwości tribologiczne oraz stabilność korozyjną i ciepłą warstw powierzchniowych (Mn–N–S) i (Mn–N–O) wytworzonych na technicznie czystym aluminium Al99,0 i stopie AlSi13Mg1CuNi.

8.2. Wnioski utylitarne

- Warstwy powierzchniowe (Mn–N–S) i (Mn–N–O) mogą być wytwarzane na elementach maszyn wykonywanych z odlewniczego stopu AlSi13Mg1CuNi.
- Warstwy (Mn–N–S) i (Mn–N–O) wytworzone na stopie AlSi13Mg1CuNi charakteryzuje trwałe połączenie dyfuzyjne z podłożem.
- Wytworzenie warstw (Mn–N–S) i (Mn–N–O) na stopie AlSi13Mg1CuNi zmniejsza jego zużycie w skojarzeniu ciernym z żeliwem szarym gatunku 300.
- Współpracujące ciernie powierzchnie warstw (Mn–N–S) i (Mn–N–O) z żeliwem szarym gatunku 300 mają mały współczynnik tarcia i nie wykazują skłonności do szczypania, pęknięć i wykruszania; najmniejsze zużycie żeliwa szarego otrzymano w skojarzeniu ciernym z warstwami (Mn–N–S) wytworzonymi na stopie AlSi13Mg1CuNi.
- Temperatura pracy warstw (Mn–N–S) i (Mn–N–O) determinowana jest temperaturą stabilności cieplnej ich aluminiowego podłoża, która w przypadku stopu AlSi13Mg1CuNi nie powinna przekraczać 300°C.
- Warstwy powierzchniowe (Mn–N–S) i (Mn–N–O) wykazują niższą odporność korozyjną w 0,01 M wodnym roztworze H₂SO₄ od stopu AlSi13Mg1CuNi.

8.3. Proponowane kierunki przyszłych prac

Przedstawiona nowa koncepcja tworzenia warstw powierzchniowych (Mn–N–S) i (Mn–N–O) na aluminiowym podłożu oraz unikatowe ich właściwości, głównie tribologiczne, stwarzają przesłanki prowadzenia dalszych prac badawczych w kierunku:

- opisu matematycznego zjawisk dyfuzji reaktywnej w układach wieloskładnikowych i sposobów jego rozwiązywania, niezbędnych w projektowaniu i wytwarzaniu warstw powierzchniowych (Mn–N–O),

- próby wytworzenia warstw (Mn–N–S) i (Mn–N–O) na powierzchniach gładzi cylindrów korpusów silników spalinowych lub sprężarek wykonywanych ze stopów aluminium,
- oceny oraz analizy otrzymanych wyników badań skojarzenia ciernego gładzi cylindrów pokrytych warstwami (Mn–N–S) lub (Mn–N–O) z tłokami i osadzonymi w nich pierścieniami tłokowymi,
- weryfikacji i opracowania technologii wytwarzania warstw (Mn–N–S) i (Mn–N–O) w cylindrach aluminiowych korpusów silników spalinowych lub sprężarek oraz przeprowadzenia prób eksploatacyjnych.

PODZIĘKOWANIE

Poczuwam się do miłego obowiązku podziękowania wielu osobom, które służyły mi swą pomocą w trakcie przygotowywania pracy.

Serdecznie dziękuję kolejnym władzom mojego Wydziału za stwarzanie atmosfery sprzyjającej pracom badawczym i rozwojowi naukowemu, jak również kierownikowi Katedry Inżynierii Materiałowej, prof. dr. hab. inż. Andrzejowi Zielińskiemu, za wsparcie i przyjacielskie słowa zachęty do podjęcia trudu opracowania tej monografii.

Wdzięczny jestem szerokiemu gronu osób za bezcenną pomoc w trakcie realizacji:

- Kolegom z Katedry Konstrukcji i Eksploatacji Maszyn Politechniki Gdańskiej za wieloletnią współpracę w dziedzinie badań tribologicznych,
- Panu mgr. Bogdanowi Drosio z Instytutu Mechaniki Precyzyjnej w Warszawie za analizy składu chemicznego warstw powierzchniowych na aluminium,
- Panu prof. dr. hab. inż. Jean-Marc Olive z Université Bordeaux 1 za współudział w badaniach morfologii mikrostruktury warstw za pomocą mikroskopii LM, SEM, AFM i SAM.
- Panom prof. dr. hab. Ulo Ugaste z Uniwersytetu w Rydze, prof. dr. hab. inż. Markowi Danielewskiemu z Akademii Górniczo-Hutniczej w Krakowie, prof. dr. hab. Jurijowi Głazunowowi i prof. dr. hab. inż. Zbigniewowi Królikowskiemu z Politechniki Gdańskiej oraz dr. inż. Robertowi Filipkowi z Akademii Górniczo-Hutniczej w Krakowie za ważne dyskusje na temat procesów dyfuzji w układach wieloskładnikowych.

Szczególnie serdeczne podziękowania składam Panom prof. dr. hab. inż. Janowi Sieniawskiemu oraz prof. dr. hab. inż. Andrzejowi Zielińskiemu za wnikliwe recenzje wydawnicze i cenne uwagi.

Wdzięczny jestem tym Koleżankom i Kolegom z Katedry Inżynierii Materiałowej, szczególnie zaś Panu mgr. inż. Janowi Stryjewskiemu, którzy wspierali mnie w trakcie żmudnych i wyczerpujących badań eksperymentalnych.

Gożąco dziękuję mojej Żonie za wyrozumiałość i cierpliwość oraz Synowi Piotrowi za przygotowanie wielu rysunków niezbędnych w edycji pracy.

BIBLIOGRAFIA

- [1] Adams D. R., Revallo P. L., Ruiten P., Travaille J.: Enhancement of Crown and Ring Groove Durability. AE Technical Symposium '86, Paper No. 3, 1986, 3.1 –3.8.
- [2] Alexander R.: Ion Implantation Comes to the Rescue of Hard Chromium Plating. Plating and Surface Finishing., 7, 1996, 9–11.
- [3] Altenpohl D. G.: Aluminum: Technology, Applications and Environment; published by TMS, 1998, 309, 328–335.
- [4] Apachitei I., Duszczyk J., Katgerman L., Overkamp P. J. B.: Electroless Ni–P Composite Coatings: the Effect of Heat Treatment on the Microhardness of Substrate and Coating. Scripta Materialia, Vol. 38, No. 9, 1998, 1347–1353.
- [5] Apachitei I., Duszczyk J.: Autocatalytic Nickel Coatings on Aluminium with Improved Abrasive Wear Resistance. Surface and Coatings Technology, 132, 2000, 89–98.
- [6] ASM Speciality Handbook. Aluminium and Aluminium Alloys. Copyright by ASM International in 1993.
- [7] Batzil M., Kirchner W., Körkemeier H., Ulrich J. G.: Der Antrieb für den neuen Porsche Boxter. ATZ-/MTZ-Sonderausgabe, 1996.
- [8] Białucki P.: Wybrane własności warstw natryskiwanych plazmowo na podłożu aluminiowe. Inżynieria Materiałowa Nr 5, 1999, 412–415.
- [9] Boetz V.: Glattwalzen auf Bearbeitungszentren. Werkstatt und Betrieb 121 (1988) 12. Carl Hanser Verlag, München, 1988, 999–1002.
- [10] Broszeit E., Heinke G., Wiegand.: Über die mechanischen Eigenschaften galvanisch hergestellter Nickeldispersionsschichten mit Einlagerungen von Al_2O_3 und SiC. Metallwissenschaft und Technik, 25 Jahrgang, Mai 1971, 470–475.
- [11] Burakowski T., Wierzchoń T.: Surface Engineering of Metals – Principles, Equipment, Technologies. CRS Press, Boca Raton, London, New York, Washington D. C., 1999.
- [12] Burakowski T., Wierzchoń T.: Inżynieria powierzchni metali. Warszawa: WNT 1995.
- [13] Celis J. P., Roos J. R., Buelens C., Franssaer J.: Mechanism of Electrolytic Composite Plating: Survey and Trends. Trans. Inst. Metal Fin., 69(4), 1991, 133–139.
- [14] Chen H. Y., Stock H. R., Mayr P.: Plasma-assisted Nitriding of Aluminium. Surface and Coatings Technology, 64, 1994, 139–147.
- [15] Clement C.: WAL Computer Program. Claude Clement Consulting. Handen, Sweden, 1986.
- [16] Cordero N., Ekström B., Granström S.: Multi-Chip Module (MCM) Technologies. Best Practice. Fuse. Stimulating the Use of Microelectronics. June 1999.
- [17] Cudny K.: Technologia konstrukcji okrętowych ze stopów aluminium. Gdańsk: Wydawnictwo Politechniki Gdańskiej 1996.
- [18] Danielewski M.: Kinetyka i mechanizm siarczowania manganu oraz struktura defektów i własności transportowe siarczku manganawego. Kraków: Zeszyty Naukowe Akademii Górniczo-Hutniczej im. Stanisława Staszica, Nr 1021, Chemia, z.1. 1985.
- [19] Danielewski M., Holly K., Krzyżański W.: Interdiffusion in r – Component One Dimensional Mixture Showing Constant Concentration. Polish. J. Chem., 68, 1994, 2031–2047.
- [20] Danielewski M., Filipek R., Holly K., Bożek B.: Interdiffusion in Multicomponent Solid Solutions. The Mathematical Model for Thin Films. Phys. Stat. Sol., (a), 145, 1994, 339–350.
- [21] Danielewski M., Filipek R.: Generalized Solution of Interdiffusion Problem: Optimal Approach for Multicomponent Bounded Systems. Journal of Computational Chemistry, Vol. 17, No. 13, 1996, 1497–1507.
- [22] Darken L. S.: Diffusion of Carbon in Austenite with a Discontinuity in Composition. Transaction of AIME, 180, 1948, 430–438.
- [23] Dobrosz K., Matysiak A.: Powłoki ochronne w pojazdach samochodowych. Warszawa: WKiŁ 1986.

- [24] Dorsch H., Wacker E.: ALUSIL–Zylinder und FERROCOAT–Kolben für den Porsche–Motor 911. Sunderdruck aus MTZ Motortechnische Zeitschrift 35, Nr 2, 1974, 1–9.
- [25] Enke K.: Dry Machining and Increase of Endurance of Machine Parts with Improved Doped DLC Coatings on Steel, Ceramics and Aluminium. Surface and Coatings Technology, 116–119, 1999, 488–491.
- [26] Ehrhardt J.: Funktionelle Oberflächenschichten durch galvanische Dispersionsabscheidung. Metalloberfläche, 32, 4, 1978, 176–179.
- [27] Everwin P., Köhler E., Ludescher F., Münker D., Peppinghaus D.: LOKASIL –I Zylinderlaufflächen: Eine neue Verbundwerkstofflösung geht mit dem Porsche Boxster in Serie. ATZ–/MTZ–Sonderausgabe, 1996.
- [28] Feldstein N.: Composite Coatings: Plating plus Particles. Materials Engineering (1), July 1981, 38–41.
- [29] Feldstein N., Lancsek T., Lindsay D., Salerno L.: Electroless Composite Plating. Metal Finishing. August 1983, 35–41.
- [30] Festbaum J., Gammel F. J.: Einfluß der Bauteilanströmung auf Abscheidung und Einbaurate von chemisch abgeschiedenen Ni/P–Dispersionschichten. Metalloberfläche, 45, 6, 1991, 261–264.
- [31] Filipek R.: Dyfuzja wzajemna w jednofazowych układach wieloskładnikowych. Rozprawa doktorska. Katedra Fizykochemii Ciała Stałego. Kraków: Akademia Górniczo-Hutnicza 1996.
- [32] Foster J., Cameron B.: The Effect of Current Density and Agitation on the Formation of Electrodeposited Composite Coatings. Trans. Inst. Metal Fin., Vol. 54, 1976, 180–183.
- [33] Galwaniczeskije pokrytija w maszynostrojenii. Sprawoznik. Tom 1. Maszynostrojenije, Moskwa 1985.
- [34] Gawrilow G.: Die chemische Abscheidung von Dispersionsschichten mit Ni–P und Ni–B–Matrix. Einlagern von Oxiden: Zirconiumdioxid. Galvanotechnik, 65, Nr 10, 1974, 858–865.
- [35] Gawrilow G., Erinin C.: Die chemische Abscheidung von Dispersionsschichten. Galvanotechnik, 6, Nr 5, 1975, 397–401.
- [36] Gawrilow G., Ovtsharova E.: Die Die chemische Abscheidung von Dispersionsschichten mit Ni–P und Ni–B–Matrix. Einlagern von Oxiden: Titandioxid. Galvanotechnik, 64, Nr 1, 1973, 23–28.
- [37] Ge J. P.: The Effects of Plasma Nitriding on the Structure and Properties of Electrodeposited Chromium Film. Plating and Surface Finishing, 5, 1996, 146–148.
- [38] Ghose M., Ramachandran E. G.: Antifriction Properties of Electrodeposited Composites of Graphite and Molybdenum Disulfide with Copper. Metal Finishing. June 1981, 85–89.
- [39] Ghose M., Viswanathan M., Ramachandran E. G.: Electrodeposited Composites of Graphite, Molybdenum Disulfide and Tungsten Disulfide with Copper for Tribological Applications. Metal Finishing. November 1980, 55–60.
- [40] Górski L.: Struktura i własności powłok ceramicznych i cermetalicznych natrykiwanych plazmowo. Inżynieria Materiałowa Nr 5, 1999, 416–419.
- [41] Haś Z., Gramsz J., Niemirowski T.: Azotonasiarczanie gazowe – możliwości stosowania i efekty ekonomiczne. Mat. Konf. Naukowo Technicznej nt.: Problemy Nowoczesnej Obróbki Ciepłno-Chemicznej, Zeszyt 1, Warszawa 1984, 73–80.
- [42] Holly K., Danielewski M.: Interdiffusion in Solids. Free Boundary Problem for r – Component One Dimensional Mixture Showing Constant Concentration. Phys. Rev. B, 50, 1994, 13336–13346.
- [43] Holly K., Danielewski M., Filipek R., Szyszkiewicz K.: Interdiffusion in Multicomponent Oxides. Sci. Bull. Univ. Mining and Metall., ser. Metall. & Foundry Eng., 20, 1994, 113–124.
- [44] Hubbell F. N.: Chemically Deposited Composites- A New Generation of Electroless Coatings. Plating and Surface Finishing. December 1978, 58–62.
- [45] Huret N., Lassera P.: Aluminium Engine Blocks. Revue de L'Aluminium, Novembre 1981, 427–436.

- [46] Jastrabik L., Soukup L., Shaginyan L. R., Onoprienko A. A.: Deposition Conditions and Composition and Structure Relationships for Nitride Carbon Films Obtained by ECR Plasma-assisted CVD and Reactive Magnetron Sputtering. *Surface and Coatings Technology*, 123, 2000, 261–267.
- [47] Jastrzębski T.: Stopy aluminium w budowie statków morskich o dużej prędkości. *Mat. Konferencji Naukowo-Technicznej „Aluminium 96”*. Zastosowanie i jakość – czynniki determinujące procesy technologiczne. Instytut Metali Nieżelaznych w Gliwicach, Oddział Metali Lekkich w Skawinie. Kraków–Mogilany, 29–31 maja 1996, 133–142.
- [48] Jurgetz A.: Automotive Paint Performance. *Metal Finishing* 93, nr 10, 1995, 53–55.
- [49] Kamp A.: Piston Technology for Passenger Car SI Engines–30% Reduction of HC–Emissions. Kolbenschmidt AG Research and Development, 1996.
- [50] Kedward E. C., Addison C. A., Tennett A. A. B.: The Development of a Wear Resistant Electrodeposited Composite Coating for Use on Aero Engines. *Trans. Inst. Metal Fin.*, Vol. 54, 1976, 8–15.
- [51] Kedward E. C., Kiernan B.: Electrodeposited Composite Coatings for Wear Resistance. *Metal Finishing Journal*. April 1967, 116–120.
- [52] Kedward E. C., Wright K. W., Tennett A. A. B.: The Development of Electrodeposited Composites for Use as Wear Control Coatings on Aero Engines. *Tribology International*. October 1974, 221–227.
- [53] Kernes I., Lugscheider E., Norholm O.: Potential of Thermal and Wear Resistant Coating in Combustion Engines. *Mat. Konf. The 1st Plasma-Technik Symposium, Luzern, Switzerland, Vol. 3, 18–20 May 1988*, 41–53.
- [54] Kiszkina S. I.: *Soprotiwlenije razruszeniju aluminiewych splawow*. Moskwa: Mietełłurgija 1981.
- [55] Klimpel A.: *Napawanie i natryskiwanie cieplne*. Technologie. Warszawa: WNT 2000.
- [56] Klingentaler O. J.: Hard Iron Plating of Aluminium Pistons. *Plating*. August, 1974, 741–746.
- [57] Kłopotcki J., Serbiński W.: Ocena właściwości tribologicznych dyfuzyjnych warstw kompozytowych na aluminium i jego stopach. *Konferencja Naukowa KONES '84 „Elementy Specjalistyczne Tłokowych Silników Spalinowych o Podwyższonych Parametrach Techniczno Eksploatacyjnych”*. Wrocław–Rydzyna, 21–24 listopada 1984, 201–206.
- [58] Knaak E.: SiC: Diamant- und PTFE – Dispersionsschichten in chemisch abgeschiedener Nickelmatrix. *Galvanotechnik*, 82, Nr 10, 1991, 3400–3406.
- [59] Kozaczewski W.: *Konstrukcja złożeń tłok–cylinder silników spalinowych*. Warszawa: WKiŁ 1979.
- [60] Köhler E., Ludescher F., Niehues J., Peppinghaus D.: LOKASIL- Zylinderlaufflächen – Integrierte lokale Verbundwerkstofflösung für Aluminium-Zylinderkurbelgehäuse. *ATZ–/MTZ–Sonderausgabe „Werkstoffe im Automobilbau”*, 1996.
- [61] Kriształ M. A., Mokrow A. P., Zacharow P. N.: Diffuzja w mnogokomponentnej sistemie. *Fizika Twierdого Tielea*, 12, 7, 1970, 2161.
- [62] Kubicki J., Szczygieł B.: Kompozytowe pokrycia elektrolityczne cynku z TiO₂. *Powłoki ochronne*, 11, 1/2/ 1983, 27–32.
- [63] Kula P.: *Inżynieria warstwy wierzchniej*. Monografie. Łódź: Wydawnictwo Politechniki Łódzkiej 2000.
- [64] Kusiński J.: *Lasery i ich zastosowanie w inżynierii materiałowej*. Kraków: Wydawnictwo Naukowe Akapit 2000.
- [65] Lawrowski Z.: *Tribologia. Tarcie, zużywanie i smarowanie*. Warszawa: PWN 1993.
- [66] Loeffler D.: Dispersionsüberzüge Verfahren zur galvanischen Herstellung von Graphit enthaltenden Nickel- und Eisenüberzügen. *Galvanotechnik* 65, Nr 5, 1974, 360–363.
- [67] Łajnier W. I.: *Galwaniczeskije pokrytija legkich splawow*. Mietełłurgizdat, 1959, 78–81.
- [68] Major B.: *Ablacja i osadzanie laserem impulsowym*. Kraków: Wydawnictwo Naukowe Akapit 2002.

- [69] Malaczynski G. W., Hamdi A. H., Elmoursi A. A., Qiu X.: Ion Implantation and Diamond-Like Coatings of Aluminium Alloys. *Journal of Materials Engineering and Performance*. Volume 6(2) April 1997, 223–239.
- [70] Mayer-Rässler E.: „Mahle-Nikasil” eine neue verschleissfaste Schicht für Motorenteile. *Mahle-Kolben Information* nr 5, 1967, 1–6.
- [71] McGrann R. T. R., Greving D. J., Shadley J. R., Rybicki E. F., Kruecke T. L., Bodger B. E.: The Effect of Coating Residual Stress on the Fatigue Life of Thermal Spray-coated Steel and Aluminium. *Surface and Coatings Technology*, 108–109, 1998, 59–64.
- [72] Mertz K., Gemmler A., Metzger W.: Einflußparameter für galvanisch erzeugte nickeldispersionschichten (Ni–SiC). *Galvanotechnik*, 83, 1992, 2295–2299.
- [73] Metzger W., Florian T.: Teoretische Grundlagen der Abscheidung galvanischer Dispersionssüberzüge. *Metalloberfläche*, 34, 7, 1980, 274–277.
- [74] Metzger W., Florian T.: The Deposition of Dispersion Hardened Coatings by Means of Electroless Nickel. *Trans. Inst. Metal Fin.*, Vol. 54, 1976, 174–177.
- [75] Metzger W., Ott R.: Anwendungsbeispiele von elektrolytisch und stromlos abgeschiedenen Dispersionsschichten. *Metalloberfläche*, 31, 9, 1977, 404–408.
- [76] Metzger W., Ott R.: Die Abscheidung von Nickeldispersionschichten. *Galvanotechnik*, 61, Nr 12, 1970, 998–1002.
- [77] Moffatt R. J., Griffiths W. J., Donnison G. M., Bruni L.: Low Heat Loss Pistons. *AE Technical Symposium`86*, Paper No. 8, 1986, 8.1–8.10.
- [78] Molczanow W. F., Alupow F. A., Wandyszew W. S., Dzyccjuk W. M.: *Kombinirowannyje elektrolitczeskije pokrytija*. Kijew: Technika 1976.
- [79] Monthe E., Rie K. T.: Plasma Nitriding and Plasma Nitrocarburizing of Electroplated Hard Chromium to Increase the Wear and the Corrosion Properties. *Surface and Coatings Technology*, 112, 1999, 217–220.
- [80] Moonir-Vaghefi S. M., Saqatchi A., Hedjazi J.: Tribological Behaviour of Electroless Ni–SiC–MoS₂ Composite Coatings. *Z. Metallkd.*, 6, 1997, 498–501.
- [81] Mrowec S.: *Teoria dyfuzji w stanie stałym. Wybrane zagadnienia*. Warszawa: PWN 1989.
- [82] Munro R., Griffiths W. J., Allen G. L., Travaille J., Bolton A. E.: Improved Piston Designs for Heavy Duty Diesel Applications. *AE Technical Symposium`86*, Paper No. 6, 1986, 6.1–6.8.
- [83] Münz W. D.: The Unbalanced Magnetron: Current Status of Development. *Surface Coatings and Technology*, 48, 1991, 81–94.
- [84] Napadłek W., Niezgodna T., Majewski T., Derewońko A., Babul T.: Pokrycia ceramiczne na bazie ZrO₂ jako bariery cieplne na denku tłoka silnika wysokoprężnego. *Inżynieria Materiałowa* Nr 6, 2000, 361–364.
- [85] Narayan R., Singh S.: Composite Chromium Coatings Containing Tungsten Carbide. *Metal Finishing*, March 1983, 45–46.
- [86] Nie X., Leyland A., Song H. W., Yerokhin A. L., Dowe S. J., Matthews A.: Thickness Effects on the Mechanical Properties of Micro-arc Discharge Oxide Coatings on Aluminium Alloys. *Surface and Coatings Technology*, Vol. 116–119, 1999, 1055–1060.
- [87] Onsager L.: Reciprocal relations in irreversible processes. II. *Physical Review*, 38, 1931, 2265–2279.
- [88] Orman L.: Nowe możliwości techniczne Zakładów Metalurgicznych „Skawina” S.A. w dziedzinie materiałów dla sieci energetycznych. *Materiały Konferencji Naukowo-Technicznej „Aluminium 96”*. Zastosowanie i jakość – czynniki determinujące procesy technologiczne. Instytut Metali Nieżelaznych w Gliwicach, Oddział Metali Lekkich w Skawinie. Kraków–Mogilany, 29–31 maja 1996, 177–182.
- [89] Osaka T., Sawai H., Otoi F., Nihei K.: Autocatalytic (Electroless) Nickel-Tungsten-Phosphorus Plating. *Metal Finishing*, August 1982, 31–35.
- [90] Pacałowski J., Dyszy S.: Wytwarzanie kadmowo-cynkowych powłok dyfuzyjnych na stopach aluminium. *Obróbka Powierzchniowa. Konferencja Ogólnopolska, Częstochowa, wrzesień, 1990*, 61–66.

- [91] Panasiuk W.: Azotopasywowanie narzędzi skrawających. Biuletyn IMP, Nr 4, Warszawa 1970, 35–41.
- [92] Panasiuk W., Szyszka Z.: Azotowanie selektywne jako jedna z współczesnych metod znacznej poprawy trwałości narzędzi. Mat. Konf. Naukowo Technicznej nt.: Problemy Nowoczesnej Obróbki Ciepłno-Chemicznej, Zeszyt 1, Warszawa 1984, 121–122.
- [93] Parker K. W.: Hardness and Wear Resistance Tests of Electroless Nickel Deposits. Plating. September, 1974, 834–841.
- [94] Pfestorf H., Kamp H.: Kolbentechnologie für Pkw-Dieselmotoren: Steigerung der Leistungsdichte. Kolbenschmidt. Kompetenz im Motor, 1996.
- [95] Pochmurski W., Dowgunyk W.: Wieloskładnikowe powłoki kompozytowe miedź-grafit-krzemionka. Inżynieria Powierzchni Nr 2/3, 1997, 26–32.
- [96] Praca zbiorowa. Korozja samochodów i jej zapobieganie. Wyd. IV. Warszawa: WNT 1991.
- [97] Precht W.: Advanced PVD Hard Coatings of Metals. Inżynieria Materiałowa Nr 4, 1998, 169–170.
- [98] Przybylski W.: Technologia obróbki nagniataniem. Warszawa: WNT 1987.
- [99] Pstrokoński M.: Badanie składu fazowego warstw wieloskładnikowych na aluminium i jego stopach. Praca badawcza. Politechnika Gdańska. Wydział Mechaniczny. Gdańsk 1990. Maszyn.
- [100] Pushpavanam M., Natarajan S. R., Balakrishnan K.: Properties of Ni–WC Electrocomposites. Plating and Surface Finishing, 6, 1997, 88–94.
- [101] Raczyńska J., Zielecka M.: Badania tensjometryczne powierzchniowych właściwości kompozytowych powłok Ni–P–PTFE. Inżynieria Powierzchni Nr 3, 1998, 46–51.
- [102] Ramesh Babu G. N. K.: Characteristics of Ni–BN Electrocomposites. Plating and Surface Finishing, 82, (7), 1995, 70–73.
- [103] Rehmus-Forc A., Serbiński W.: Proces wytwarzania i niektóre właściwości wybranych elektrolitycznych powłok stopowych na aluminium. Inżynieria Powierzchni Nr 4, 1998, 42–48.
- [104] Roos J. R., Celis J. P., Helsen J. A.: Codeposition of Alpha- and Gamma-Alumina with Copper Sulphate Baths. Trans. Inst. Metal Fin., Vol. 55, 1977, 113–116.
- [105] Sathyanarayana M. N., Yaseen M.: The Role of Promothors in Improving Adhesion of Organic Coatings to a Substrate. Progress in Organic Coatings 26, nr 2–4, 1995, 275–279.
- [106] Schmidt H., Langenfeld S., Haß. A New Corrosion Protection Coating System for Pressure-cast Aluminium Automotive Parts. Materials and Design, Vol. 18. No 4/6, 1997, 309–313.
- [107] Scruggs D. M.: Advanced Materials Move into Hardfacing. Welding Journal. Vol. 70. No 8, 1991, 15–23.
- [108] Serbiński W.: Kombinowana metoda kształtowania warstwy wierzchniej stopów aluminium. Mat. Międzynarodowej Konferencji Naukowo-Technicznej „Wpływ technologii na stan warstwy wierzchniej – WW’90”. Gorzów Wlk.-Lubniewice, 15–19 października 1990, 349–355.
- [109] Serbiński W.: Wieloskładnikowe warstwy powierzchniowe na aluminium: wytwarzanie, właściwości i zastosowanie. Mat. I Pomorskiej Konferencji Naukowej Inżynieria Materiałowa 2000. Gdańsk-Sobieszewo, 25–26 maja 2000, 82–87.
- [110] Serbiński W.: Projektowanie niektórych właściwości warstwy wierzchniej stopów aluminium. Mat. III Międzynarodowej Konferencji Naukowo-Technicznej „Wpływ technologii na stan warstwy wierzchniej – WW’96”. Gorzów Wlk.-Lubniewice, 15–19 października 1996, 391–395.
- [111] Serbiński W.: Kształtowanie właściwości stopów aluminium metodą kombinowanej obróbki powierzchniowej. Mat. Konferencji Naukowo-Technicznej „Aluminium 96”. Zastosowanie i jakość – czynniki determinujące procesy technologiczne. Instytut Metali Nieżelaznych w Gliwicach, Oddział Metali Lekkich w Skawinie. Kraków-Mogilany, 29–31 maja 1996, 28–32.
- [112] Serbiński W.: Niektóre aspekty wytwarzania i właściwości wybranych powłok dyspersyjnych na aluminium. Materiały III Ogólnopolskiej Konferencji Naukowej „Obróbka Powierzchniowa”. Częstochowa-Kule. 1996, 573–578.

- [113] Serbiński W.: Wpływ obecności dwusiarczku molibdenu na mikrostrukturę i właściwości powłok dyspersyjnych. Materiały Krajowej Konferencji „Dobór i Eksploatacja Materiałów Inżynierskich”. Jurata, 22–25 września 1997, 424–426.
- [114] Serbiński W.: Właściwości tribologiczne powłok kompozytowych (Mn–MoS₂) na aluminium. Proceedings of 9th International Scientific Conference Achievements in Mechanical & Materials Engineering. AMME 2000. Gliwice-Sopot-Gdańsk, Poland, October 11–14, 2000, 483–486.
- [115] Serbiński W.: Koncepcja i rezultaty laserowej obróbki powierzchniowej stopów aluminium o temperaturze kriogenicznej. Inżynieria Materiałowa 2000. R. 21 nr 6(119). II Ogólnopolska Konferencja Naukowa „Nowe technologie w inżynierii powierzchni”. Łódź – Spała, 12–14 października 2000, 434–437.
- [116] Serbiński W., Olive J. M., Frayret J. P.: Corrosion Characteristics of Laser Surface Remelted Al–Si Alloy. XVI th Physical Metallurgy and Materials Science Conference on Advanced Materials & Technologies. AMT 2001. Gdańsk-Jurata, Poland, 16–20 September 2001, 812–815.
- [117] Serbiński W., Olive J. M., Frayret J. P., Desjardins D.: Morphology and Corrosion Characteristics of Laser Surface Remelted Al–Si Alloy at Cryogenic Conditions. Materials and Corrosion 53, 2002, 335–340.
- [118] Serbiński W., Olive J. P., Frayret J. P.: Surface Consolidation of Aluminium – Silicon Alloy by Laser Treatment at Cryogenic Conditions. Aluminium Transactions. (W druku).
- [119] Serbiński W.: Wpływ azotonasiarczania na strukturę i właściwości powłok manganowych wytworzonych na stopie aluminium. Mechanik R.64, Nr 10, 1991, 365–366.
- [120] Serbiński W.: Teoretyczne i praktyczne aspekty wytwarzania wieloskładnikowych powłok dyfuzyjnych na aluminium. Archiwum Technologii Budowy Maszyn. 1992, 185–193.
- [121] Serbiński W.: Analityczne i graficzno-analityczne metody wyznaczania współczynników dyfuzji wzajemnej w warstwach wieloskładnikowych na aluminium. Praca badawcza Nr 01167719. Politechnika Gdańska. Wydział Mechaniczny. Gdańsk 1996. Maszyn.
- [122] Serbiński W.: Wpływ azotu i siarki na budowę i właściwości powłok manganowych wytworzonych na stopie aluminium. Konferencja Ogólnopolska „Obróbka Powierzchniowa” Częstochowa, wrzesień 1990, 68–71.
- [123] Serbiński W.: Kinetyka utleniania nasyconych dyfuzyjnie azotem i siarką powłok manganowych wytworzonych na aluminium. Zeszyty Naukowe Politechniki Gdańskiej, Nr 509, Mechanika LXXII, 1994, 75–80.
- [124] Serbiński W.: Analityczne i graficzno-analityczne metody wyznaczania współczynników dyfuzji wzajemnej w warstwach wieloskładnikowych na aluminium. Praca badawcza Nr 01420346. Politechnika Gdańska. Wydział Mechaniczny. Gdańsk 2000. Maszyn.
- [125] Serbiński W.: The Creation and Investigation of the Wear Resistance Multicomponent Surface Layer on Aluminium Alloy. W: Surface Treatment V. Computer Methods and Experimental Measurements for Surface Treatment Effects. Seville 2001. Edit. C.A. Brebbia. Southampton, Boston: WIT Press 2001, 369–375.
- [126] Serbiński W., Olive J. M., Skalski I.: Rezultaty badań korozyjnych wieloskładnikowych warstw powierzchniowych na aluminium. Mat. I Pomorskiej Konferencji Naukowej Inżynieria Materiałowa 2000. Gdańsk-Sobieszewo, 25–26 maja 2000, 82–87.
- [127] Serbiński W., Clement C.: Analiza żaroodporności wieloskładnikowych powłok dyfuzyjnych na aluminium. Zeszyt Nauk. Politechniki Rzeszowskiej, Nr 67, Mechanika z. 21, 1990, 197–201.
- [128] Serbiński W.: Analityczne i graficzno-analityczne metody wyznaczania współczynników dyfuzji wzajemnej w warstwach wieloskładnikowych na aluminium. Praca badawcza Nr 01352228. Politechnika Gdańska. Wydział Mechaniczny. Gdańsk 1999. Maszyn.
- [129] Serbiński W.: Tribologiczne aspekty współpracy aluminium pokrytego warstwą kompozytu z żeliwem szarym. Tribologia. R. XXII, Nr 4, 1991, 81–83.
- [130] Serbiński W.: The Wear Resistance and Thermal Stability of the Manganese-Nitrogen-Oxygen Layers Created on Al–Si Alloy. Advances in Materials Science. Vol. 1, Nr 1 (1), 2001, 79–86.

- [131] Sharp W. F.: Properties and Applications of Composite Diamond Coatings. *Wear*, 32, 1975, 315–325.
- [132] Stawiszyńska A.: *Ochrona przed korozją*. Warszawa: WKiŁ 1978.
- [133] Sundelöf L. O.: Isothermal Diffusion in Ternary Systems. *Arkiv för Kemi*. 20, 30, 1962, 369–384.
- [134] Sundelöf L. O., Södervi I.: Free Diffusion in Multicomponent Systems. *Arkiv för Kemi*. 21, 15, 1962, 143–160.
- [135] Swollow D., Bruni L., Kislalla F. H.: The Design and Development of Pistons for High Speed Direct Injection Diesel Engines. *AE Technical Symposium '86*, Paper No. 4, 1986, 4.1–4.10.
- [136] Szczepanski K., Dörr T.: Effect of Roller-Burnishing on the Fatigue and Corrosion Fatigue Performance of the High-strength Aluminium Alloy 2024. *Lehrstuhl Metallkunde und Werkstofftechnik Brandenburgische Technische Universität. Cottbus*, 30.08.1999, 1–8.
- [137] Szerbiedinskij G. W., Trubczakow W. W., Isakow M. G.: Metod opriedielenija koeficientow diffuzji i masopieredaczy w trojnych sistiemach tipa Fe–Me–C. *Zaszczitnyje Pokritija na Mietalłach*. Wyp. 7, 1973, 49–57.
- [138] Szerbiedinskij G. W., Szajdurow W. I.: Zakonomiernosti piereraspriedielenija eliemientow w triechkomponentnych sistiemach. *Fizika Mietalłow i Mietalłowiedenje*, 25, 6, 1968, 965–971.
- [139] Szerbiedinskij G. W., Kondraczenko L. A.: Raspriedielenije elementow w triechkomponentnoj sistiemie pri odnowremiennom nasyszczenii i wygoranii wdwóch komponentow i pri posledowatielnoj diffuzji dwóch komponentow w tretij. *Zaszczitnyje Pokritija na Mietalłach*. Kijew 1971, 27–37.
- [140] Szczygiel B.: Influence of Dispersion Particles Present in the Solution on the Kinetics of Deposition of Ni–SiC Coatings. *Trans. Inst. Metal Fin.*, 75, 1997, 59–64.
- [141] Szeptycka B., Przybylska D., Raczyńska J.: Elektrochemiczne kompozytowe powłoki niklowo-fluoropolimerowe. *Inżynieria Powierzchni* Nr 1, 1997, 13–23.
- [142] Szeptycka B.: Elektroosadzanie hybrydowych powłok kompozytowych Ni–SiC–PTFE. *Inżynieria Powierzchni* Nr 4, 2000, 19–26.
- [143] Szeptycka B.: Kompozytowe powłoki elektrolityczne (KPE) nikiel-mikrokapsułki. *Inżynieria Powierzchni* Nr 3, 1998, 31–45.
- [144] Sziniajew A., Ugaste U.: K metodikie rarczeta D pri diffuzji iz parowej fazy. *Inżynierno-Fiziceskij Żurnał*. Tom XV, No 1, 1968, 60–65.
- [145] Tacikowski M., Khalid A., Słoma J., Wierchoń T.: Struktura i właściwości warstw powierzchniowych z faz międzymetalicznych Al–Ni na podłożach aluminiowych. *Inżynieria Materiałowa* Nr 5, 2002, 676–679.
- [146] Thoma M.: A Cobalt/Chromic Oxide Composite Coating for High –Temperature Wear Resistance. *Plating and Surface Finishing*. September 1984, 51–53.
- [147] Tomlison W. J., Bransden A. S.: Laser Surface Alloying of Al–12Si. *Surface Engineering*, Vol. 11, No. 4, 1995, 337–344.
- [148] Townzend H. E.: Behaviour of Painted Steel and Aluminium Sheet in Laboratory Automotive Corrosion Tests. *Corrosion* 52, No. 1, 1996, 66–71.
- [149] Trzaska M., Wyszzyńska A.: Ocena wpływu fazy ceramicznej na właściwości tribologiczne warstw kompozytowych Ni–P–Si₃N₄. *Inżynieria Powierzchni* Nr 4, 2001, 35–41.
- [150] Tsuchida T., Nagahama K.: Fine Recrystallized Grain Structure by Dispersion of Eutectics in Al–Fe–Mn Alloy. *Materials Science Forum*, Vol. 331–337 (2000). *Trans. Tech. Publications, Switzerland* 2000, 727–732.
- [151] Vecchia G. M., Baragetti S., Lecis N., Marconi P.: Fracture Toughness of Different PVD Coatings. W: *Surface Treatment V. Computer Methods and Experimental Measurements for Surface Treatment Effects*. Seville 2001. Edit. C.A. Brebbia. Southampton, Boston: WIT Press 2001, 407–416.
- [152] Voevodin A. A., O'Neill J. P., Zabinski J. S.: Nanocomposite Tribological Coatings for Aerospace Applications. *Surface and Coatings Technology*, 116–119, 1999, 36–45.

- [153] Wacker E.: Unbewehrte Aluminium-Zylinder für Verbrennungsmotoren. Sonderdruck aus MTZ Motortechnische Zeitschrift 34, Nr 2, 1973, 1–19.
- [154] Wagner E., Broszeit E.: An Electrochemical Investigation of Corrosive Wear of As-plated and Heat-treated Nickel and Ni–SiC Coatings. *Wear*, 55, 1979, 235–244.
- [155] Wan Y. Z., Wang Y. L., Tao H. M., Cheng G. X., Dong X. H. Preparation and Characterization of Cu–MoS₂ Composite Coatings. *Trans., Inst. Metal Fin.*, 77(1), 1992, 52–54.
- [156] Wierzchoń T.: Metody CVD – kierunki rozwoju. Materiały III Ogólnopolskiej Konferencji Naukowej “Obróbka Powierzchniowa”. Częstochowa-Kule. 1996, 214–223.
- [157] Wolf G. K. Erzeugung verschleißmindernder Randschichten durch Ionenstrahlverfahren. *Mat.-wiss. u. Werkstofftech.* 24, 1993, 109–119.
- [158] Wranglén G.: Podstawy korozji i ochrony metali. Warszawa: WNT 1985.
- [159] Yeh S. H., Wan C. C.: A Study of SiC/Ni Composite Plating in the Watts Bath. *Plating and Surface Finishing*, 84,(3), 1997, 54–58.
- [160] Yerokhin A. L., Nie X., Leyland A., Matthews A., Doney S.J.: Plasma electrolysis for surface engineering. *Surface and Coatings Technology*, 122, 1999, 73–93.
- [161] Young J. P.: Codeposition of Particulate Matter With Chromium. *Plating and Surface Finishing*, 62(4), 1975, 348–349.
- [162] Zacharow P. N., Mokrow A. P.: O primienimosti modeli postojannych koeficientow k opisaniu diffuzji w twierdom tiele. *Fizika Mietałłow i Mietałłowiedienije*, 46, 1978, 431–435.
- [163] Zahavi J., Kerbel H.: Properties of Electrodeposited Composite Coatings. *Plating and Surface Finishing*. January 1982, 76–82.
- [164] Zawadzki J. M.: Inżynieria powierzchni malowanych – rozwój i perspektywy. *Inżynieria Powierzchni* Nr 4, 1996, 9–19.

Patenty, normy, katalogi, inne źródła

- [165] Patent US nr 3,061,525. Method for Electroforming and Coating. Twórcy: Grazen A. E.
- [166] Patent PL nr 95008. Urządzenie do badania tarcia ślizgowego w smarze o regulowanej temperaturze. Twórcy: Lubiński T., Olszewski O., Kłopotcki J., Pasiński J.
- [167] Patent PL nr 113, 732. Sposób wytwarzania warstw manganowo-azotowych na aluminium i jego stopach. Twórcy: Królikowski Z., Serbiński W.
- [168] Patent Międzynarodowy nr WO 86/01836. Process for Forming a Surface Layer on Aluminium and Aluminium Alloy Articles and so Formed Articles. Twórcy: Serbiński W., Serbiński A.
- [169] Patent nr SE 8404762–0. Förfarande för påföring av ett ytskikt på föremål av aluminium och aluminiumlegeringar. Twórcy: Serbiński W., Serbiński A.
- [170] Patent nr SE 8404761–2. Förfarande för påföring av ett ytskikt på föremål av aluminium och aluminiumlegeringar. Twórcy: Serbiński W., Serbiński A.
- [171] PN–82/M–04332. Badanie zużycia metali lub ich warstw dyfuzyjnych w procesie tarcia ślizgowego przy stałym nacisku na maszynie Amslera.
- [172] PN–67/M–04306. Oznaczenie odporności na zużycie na maszynie typu Skoda-Savine.
- [173] PN–ISO 6507–3. Metale. Pomiar twardości sposobem Vickersa poniżej HV0,2. (Mikrotwardość).
- [174] PN–79/H–04607. Ochrona przed korozją. Elektrolityczne powłoki metalowe. Określenie przyczepności metodami jakościowymi.
- [175] PN–92/H–83101. Żeliwo szare. Klasyfikacja.
- [176] Alusil-Niederdruckguß-Motor-blöcke für leichte, leistungs-starke und laufruhige Motoren. Kolbenschmidt AG Technische Information Zur Internationalen Automobilausstellung (IAA). Frankfurt, September 1985.
- [177] European Aluminium Association, „Building the Future with Aluminum”, 1999.
- [178] Ministry of Deffence (Aviation Supply). Aerospace Material Specification. D.T.D. 5040A, 01 April, 1999.
- [179] The Aluminium Association, Inc. Aluminium Now. More Aluminum + New Design + Better Performance. Spring 2000.

- [180] The Aluminium Association, Inc. Aluminium Now. Airplanes. Spring 2000.
- [181] The Aluminum Association, Inc. Aluminum Now. Building and Construction. Winter 2000.
- [182] United States Council for Automotive Research. About Specific Technologies. Cheaper Aluminum Would Allow Automakers to „Lighten Up”. Taken from the summer 1998 newsletter.
- [183] United States Council for Automotive Research. About Specific Technologies. Automotive Materials in the 21st Century. Taken from the spring 1999 newsletter.
- [184] United States Council for Automotive Research. About Specific Technologies. Ford P2000 Concepts Bring Advanced Vehicle Technologies One Step Closer to Production. Taken from the winter 1999 newsletter.
- [185] Wellworthy Limited. Product Introduction. Developments on Electro Plated Chromium.
- [186] Instytut Mechaniki Precyzyjnej w Warszawie. Sprawozdanie z badań rozmieszczenia pierwiastków w warstwach dyfuzyjnych. 1987. Maszyn.
- [187] Ośrodek Rzeczoznawstwa i Postępu Organizacyjno-Technologicznego w Gdańsku. Sprawozdanie z wykonania badań zużycia ciernego, oporów tarcia i składu fazowego próbek z warstwami dyfuzyjnymi na aluminium i jego stopach. Symbol 53/84, 1984. Maszyn.
- [188] Ośrodek Rzeczoznawstwa i Postępu Organizacyjno-Technologicznego w Gdańsku. Sprawozdanie z wykonania punktowej ilościowej analizy rozmieszczenia Al, Mn, N, O i S w kompozytowych warstwach dyfuzyjnych na aluminium. Symbol 11/94, 1994. Maszyn.
- [189] Applications of Metal Matrix Composites.
- [190] <http://www.mmccassess.tuwien.ac.at/3index.htm>
- [191] Automotive Finishing Online. What's New. Low Emission Paint Consortium Provides State of the Industry. <http://www.afonline.com/snew.html>
- [192] Busato F.: Coatings of the World. A look at Technologies in Europe, USA and Asia. <http://www2.coatings.de/articles/busato/busato.HTM>
- [193] DeJong C.: Coating Survives Cab Ride. Automotive Finishing Online. 2001. <http://www.afonline.com/articles/98sum02.html>
- [194] Explosive Cladding Conductive Material (Plate, Pipe, Bar). Technology Export Fair of Dalian, China. <http://www.techfair.china-dalian.com/dagongle.htm>
- [195] Graves B. A.: Automotive Finishing Online. Plating of Aluminium Alloy Wheels. <http://www.afonline.com/articles/98sp06.html>
- [196] Graves B.A.: Matching Color on all Aluminium Parts. Automotive Finishing Online. <http://www.afonline.com/articles/00sp05.html>
- [197] Kimberley W.: Coating Improves Performance. Automotive Finishing Online. <http://www.afonline.com/articles/01sum02.html>
- [198] Koehler E.: Aluminium Engine Blocks. 1996. <http://www.kolbenschmidt.de>
- [199] KS Aluminium Technologie AG : High-pressure Die Cast and Squeeze Cast Engine Blocks Made of Aluminium. <http://www.kolbenschmidt.de>
- [200] Presentation Guide CLK 230. New for 1998.
- [201] <http://www.4inprint.com/clk230/html/home.html>
- [202] Sulzer Metco. What Can Thermal Spraying Do For Me?.
- [203] <http://www.sulzermetco.com/country/uk/uk-ts.html>

WARSTWY POWIERZCHNIOWE (Mn–N–S) I (Mn–N–O) WYTWARZANE NA ALUMINIUM I JEGO STOPACH

W pracy omówiono metody wytwarzania warstw powierzchniowych na aluminium i jego stopach. Szczególną uwagę zwrócono na warstwy powierzchniowe modyfikujące twardość, właściwości tribologiczne oraz stabilność korozyjną i cieplną aluminiowego podłoża. W tym aspekcie przedstawiono nową koncepcję tworzenia warstw powierzchniowych zawierających mangan, azot i siarkę (Mn–N–S) oraz mangan, azot i tlen (Mn–N–O) metodą hybrydową na aluminium i jego stopach. Opracowano modele fizyczne i matematyczny opis kinetyki procesów dyfuzyjnych występujących podczas tworzenia tych warstw powierzchniowych. Na podstawie opracowanego algorytmu, wytworzono warstwy (Mn–N–S) i (Mn–N–O) na technicznie czystym aluminium Al99,0 oraz stopie AlSi13Mg1CuNi. Określono i poddano analizie otrzymane wyniki badań rozkładu stężenia pierwiastków, składu fazowego i mikrostruktury wytworzonych warstw powierzchniowych. Oceniono również przyczepność, mikrotwardość, właściwości tribologiczne i korozyjne oraz stabilność cieplną warstw (Mn–N–S) i (Mn–N–O) na Al99,0 oraz AlSi13Mg1CuNi. Przedstawione w pracy rozważania teoretyczne, opracowane fizyczne i matematyczne modele tworzenia oraz wyniki badań eksperymentalnych tych warstw, rozszerzają możliwości projektowania i wytwarzania o prognozowanych właściwościach tribologicznych warstw powierzchniowych w inżynierii powierzchni elementów maszyn wykonywanych ze stopów aluminium.

SURFACE LAYERS (Mn–N–S) AND (Mn–N–O) CREATED ON ALUMINIUM AND ITS ALLOYS

The fabrication methods of surface layers on aluminium and its alloys are considered. Particular attention was paid to surface layers modifying hardness, wear resistance, corrosion and thermal stability of the aluminium base. In that aspect, the new conception of creating – by hybrid method – surface layers containing manganese, nitrogen and sulphur (Mn–N–S) as well as manganese, nitrogen and oxygen (Mn–N–O) on aluminium and its alloys was presented. The physical models and mathematical description of the kinetic diffusion processes taking place during the creation of these surface layers were worked out. On the basis of an elaborated algorithm, the (Mn–N–S) and (Mn–N–O) layers were manufactured. In the created layers, the distribution of element concentration, phase composition and microstructure were determined and analysed. What is more, the adhesion, microhardness, tribological and corrosion properties and thermal stability of the (Mn–N–S) and (Mn–N–O) layers on Al99,0 and AlSi13Mg1CuNi alloy were estimated. The theoretical considerations, physical and mathematical models developed and results of the investigations of these layers deepen of designing and manufacturing possibilities of tribological layers in surface engineering of machine parts made from aluminium alloys.