POLITECHNIKA RZESZOWSKA
im. IGNACEGO ŁUKASIEWICZA

WYDZIAŁ BUDOWY MASZYN I LOTNICTWA
POLITECHNIKI RZESZOWSKIEJ

DZIEDZINA NAUK INŻYNIERYJNO-TECHNICZNYCH

DYSCYPLINA INŻYNIERIA MATERIAŁOWA

ROZPRAWA DOKTORSKA

Wpływ warunków natryskiwania za pomocą trójelektrodowego palnika plazmowego wybranych cermetalowych powłok węglikowych na ich mikrostrukturę i właściwości tribologiczne

mgr inż. Anita Słyś-Palacz

Promotor: dr hab. inż. Marcin Drajewicz, prof. PRz

Promotor pomocniczy: dr inż. Tadeusz Kubaszek

Rzeszów, 2026

Składam serdeczne podziękowania

Promotorowi, dr. hab. inż. Marcinowi Drajewiczowi, prof. PRz,

Promotorowi pomocniczemu dr. inż. Tadeuszowi Kubaszkowi

oraz dr. hab. inż. Markowi Góralowi, prof. PRz

za opiekę naukową, zaangażowanie, cenne wskazówki i pomoc podczas realizacji niniejszej rozprawy doktorskiej.

SPIS TREŚCI

STRESZCZENIE **6**
Słowa kluczowe **6**
ABSTRACT **7**
Keywords **7**
ROZDZIAŁ 1. WSTĘP **8**
1.1. Znaczenie inżynierii powierzchni w nowoczesnej inżynierii materiałowej 8
1.2. Ograniczenia technologii chromowania twardego 9
1.3. Natryskiwanie cieplne jako alternatywa technologiczna 11
1.4. Natryskiwanie plazmowe i rozwój technologii HV-APS 12
1.5. Luka badawcza i uzasadnienie podjęcia tematu 13
1.6. Cel i zakres pracy 13
ROZDZIAŁ 2. PRZEGLĄD LITERATURY – NATRYSKIWANIE CIEPLNE I POWŁOKI WĘGLIKOWE **14**
2.1. Podstawy natryskiwania cieplnego 14
2.2. Klasyfikacja metod natryskiwania cieplnego 15
2.3. Natryskiwanie naddźwiękowe HVOF/HVAF 17
2.4. Natryskiwanie plazmowe 18
2.5. Cermetalowe powłoki węglikowe 21
2.6. Wpływ parametrów natryskiwania na mikrostrukturę 22
2.7. Właściwości tribologiczne powłok węglikowych 23
2.8. Porównanie APS i HVOF oraz luka badawcza 25
ROZDZIAŁ 3. CEL PRACY I HIPOTEZY BADAWCZE **27**
3.1. Cel i zakres pracy 28
3.2. Problem badawczy 29
3.3. Hipotezy badawcze 32
3.4. Zakres pracy i ograniczenia badawcze 32
ROZDZIAŁ 4. MATERIAŁY I METODYKA BADAŃ **35**
4.1. Materiały podłoża 35
4.2. Materiały proszkowe 35
4.2.1. Charakterystyka materiałów proszkowych 35
4.2.2. Morfologia cząstek 37
4.2.3. Rozkład wielkości cząstek 40
4.3. Przygotowanie powierzchni podłoża 43
4.4. Metodyka natryskiwania powłok 45
4.4.1. Natryskiwanie plazmowe HV-APS (Axial III) 45

4.4.2. Natryskiwanie naddźwiękowe HVOF ... 46
4.5. Metody badań ... 47
4.5.1. Pomiar grubości ... 48
4.5.2. Ocena porowatości ... 48
4.5.3. Analiza mikrostruktury ... 48
4.5.4. Analiza składu chemicznego ... 48
4.5.5. Analiza składu fazowego ... 49
4.5.6. Mikrotwardość ... 49
4.5.7. Badanie tribologiczne ... 49
4.5.8. Badanie odporności erozyjnej ... 51
4.6. Program badań ... 52
ROZDZIAŁ 5. DOBÓR PARAMETRÓW PROCESU HV-APS ... 54
5.1. Charakterystyka pierwszego etapu badań ... 54
5.2. Wytwarzanie powłok HV-APS przy zmiennych warunkach procesu ... 54
5.3. Wpływ parametrów procesu HV-APS na grubość i porowatość powłok ... 55
5.3.1. Wpływ składu gazów plazmotwórczych ... 55
5.3.2. Wpływ natężenia prądu palnika ... 57
5.3.3. Wpływ natężenia podawania proszku ... 59
5.4. Wybór warunków procesu HV-APS do dalszych badań ... 61
ROZDZIAŁ 6. CHARAKTERYSTYKA POWŁOK HV-APS ... 63
6.1. Przedmiot i zakres charakterystyki ... 63
6.2. Charakterystyka mikrostruktury powłok ... 63
6.3. Analiza składu chemicznego ... 67
6.4. Skład fazowy powłok i analiza odwęglenia ... 72
6.5. Mikrotwardość ... 77
6.6. Właściwości tribologiczne powłok ... 79
6.6.1. Współczynnik tarcia ... 80
6.6.2. Intensywność zużycia ... 81
6.6.3. Analiza mechanizmów zużycia ... 83
6.6.4. Podsumowanie właściwości tribologicznych ... 86
6.7. Odporność powłok na zużycie erozyjne ... 87
6.8. Podsumowanie charakterystyki powłok HV-APS ... 89
ROZDZIAŁ 7. PORÓWNANIE POWŁOK WC-CoCr WYKONANYCH METODAMI HV-APS I HVOF ... 91
7.1. Charakterystyka powłok WC-CoCr wykonanych metodami HV-APS i HVOF ... 91
7.2. Porównanie mikrostruktury i porowatości ... 91
7.3. Porównanie składu chemicznego ... 92

7.4. Porównanie składu fazowego 94
7.5. Porównanie mikrotwardości 95
7.6. Porównanie właściwości tribologicznych 96
7.6.1. Współczynnik tarcia 96
7.6.2. Intensywność zużycia ściernego 97
7.6.3. Porównanie mechanizmów zużycia 99
7.7. Porównanie odporności na zużycie erozyjne 102
7.7.1. Ubytek masy 102
7.7.2. Charakterystyka powierzchni po badaniu erozyjnym 103
7.7.3. Porównanie zmian morfologii powierzchni po zużyciu erozyjnym 104
ROZDZIAŁ 8. ANALIZA WYNIKÓW BADAŃ I DYSKUSJA 108
8.1. Założenia analizy 108
8.2. Analiza wpływu parametrów procesu HV-APS na grubość i porowatość powłok 108
8.3. Wpływ technologii natryskiwania na mikrostrukturę 109
8.4. Stabilność fazowa i zjawisko odwęglenia 110
8.5. Korelacja mikrostruktura – właściwości mechaniczne 111
8.6 Korelacja mikrostruktura – właściwości tribologiczne 112
8.7. Korelacja mikrostruktura – odporność na zużycie erozyjne 112
8.8. Ocena zastosowania technologii HV-APS na tle HVOF 113
8.9. Weryfikacja hipotez badawczych 114
ROZDZIAŁ 9. WNIOSKI 116
9.1. Wnioski naukowe 116
9.2. Wnioski technologiczne 118
9.3. Kierunki dalszych badań 119
LITERATURA 121

STRESZCZENIE

Technologie natryskiwania cieplnego znajdują szerokie zastosowanie w przemyśle lotniczym, między innymi do wytwarzania i regeneracji elementów narażonych na intensywne zużycie. Ich znaczenie wzrasta również w związku z ograniczeniami stosowania chromowania twardego wynikającymi z regulacji środowiskowych i zagrożeń związanych z obecnością chromu sześciowartościowego. W tym kontekście istotnym kierunkiem badań jest rozwój alternatywnych technologii natryskiwania powłok o wysokiej odporności tribologicznej.

Celem rozprawy było określenie wpływu wybranych parametrów procesu natryskiwania plazmowego HV-APS z wykorzystaniem trójelektrodowego palnika Axial III na strukturę i właściwości cermetalowych powłok węglikowych oraz określenie zależności pomiędzy ich mikrostrukturą, składem chemicznym i fazowym, właściwościami mechanicznymi i tribologicznymi. Oceniono również właściwości wybranej powłoki wytworzonej metodą HV-APS w odniesieniu do powłoki o tym samym składzie materiałowym wytworzonej metodą HVOF.

Wyniki wykazały, że właściwości powłok HV-APS zależą zarówno od warunków procesu, jak i rodzaju zastosowanego materiału. Stwierdzono zróżnicowanie mikrostruktury, składu fazowego, właściwości mechanicznych i tribologicznych badanych powłok oraz występowanie częściowej degradacji faz węglikowych. Wykazano również, że zależności pomiędzy mikrostrukturą, mikrotwardością i odpornością na zużycie mają złożony charakter i zależą od dominującego mechanizmu zużycia. Rodzaj materiału powłokowego istotnie wpływał na odpowiedź powłoki na warunki procesu HV-APS, a w konsekwencji na uzyskane właściwości użytkowe.

W porównaniu z technologią HV-APS powłoka wytworzona metodą HVOF charakteryzowała się korzystniejszymi właściwościami strukturalnymi i mechanicznymi oraz większą odpornością na zużycie erozyjne, natomiast powłoka HV-APS wykazała niższą intensywność zużycia ściernego. Uzyskane wyniki wskazują, że technologia HV-APS z wykorzystaniem palnika Axial III może stanowić rozwiązanie komplementarne lub alternatywne względem HVOF w wybranych zastosowaniach.

Słowa kluczowe

natryskiwanie cieplne; natryskiwanie plazmowe HV-APS; palnik Axial III; HVOF; powłoki węglikowe; powłoki cermetalowe; mikrostruktura powłok; odwęglenie węglików; właściwości tribologiczne; zużycie ścierne; mikrotwardość; inżynieria powierzchni; powłoki przeciwzużyciowe; zastosowania lotnicze

ABSTRACT

Thermal spraying technologies are widely used in the aerospace industry, including for the manufacturing and refurbishment of components exposed to intensive service wear. Their importance is also increasing due to restrictions on hard chromium plating resulting from environmental regulations and health hazards associated with hexavalent chromium. In this context, the development of alternative technologies for producing coatings with high tribological resistance is an important research direction.

The aim of this doctoral dissertation was to determine the influence of selected High Velocity Atmospheric Plasma Spraying (HV-APS) process parameters, using a three-electrode Axial III plasma torch, on the structure and properties of cermet carbide coatings and to determine the relationships between their microstructure, chemical and phase composition, mechanical properties, and tribological behaviour. The properties of a selected coating produced by HV-APS were also evaluated in comparison with a coating of the same material composition produced by the High Velocity Oxy-Fuel (HVOF) process.

The results demonstrated that the properties of HV-APS coatings depend on both the process conditions and the type of coating material used. Differences in microstructure, phase composition, mechanical properties, and tribological behaviour were identified, together with partial degradation of carbide phases. It was also demonstrated that the relationships between microstructure, microhardness, and wear resistance are complex and depend on the dominant wear mechanism. The type of coating material had a significant influence on its response to HV-APS process conditions and, consequently, on the resulting functional properties.

Compared with the HV-APS technology, the coating produced by HVOF exhibited more favourable structural and mechanical properties and greater resistance to erosive wear, whereas the HV-APS coating showed a lower abrasive wear rate. The obtained results indicate that HV-APS using the Axial III plasma torch may constitute complementary or alternative solution to HVOF for selected applications.

Keywords

thermal spraying; HV-APS plasma spraying; Axial III plasma torch; HVOF; carbide coatings; cermet coatings; coating microstructure; carbide decarburization; tribological properties; abrasive wear; microhardness; surface engineering; wear-resistant coatings; aerospace applications

ROZDZIAŁ 1. WSTĘP

1.1. Znaczenie inżynierii powierzchni w nowoczesnej inżynierii materiałowej

Współczesna inżynieria materiałowa w coraz większym stopniu koncentruje się na świadomym i ukierunkowanym kształtowaniu właściwości warstwy wierzchniej elementów konstrukcyjnych, co wynika z faktu, że to właśnie powierzchnia materiału stanowi obszar bezpośredniego kontaktu z otoczeniem eksploatacyjnym. W praktyce oznacza to, że właściwości użytkowe komponentów technicznych są determinowane przede wszystkim przez stan ich powierzchni, podczas gdy właściwości objętościowe materiału rdzenia odpowiadają głównie za przenoszenie obciążeń mechanicznych. Takie podejście wpisuje się w rozwój nowoczesnej inżynierii powierzchni, której celem jest funkcjonalizacja warstwy wierzchniej bez ingerencji w strukturę materiału bazowego, co pozwala na tworzenie układów materiałowych o właściwościach gradientowych, dostosowanych do konkretnych warunków pracy [1-2].

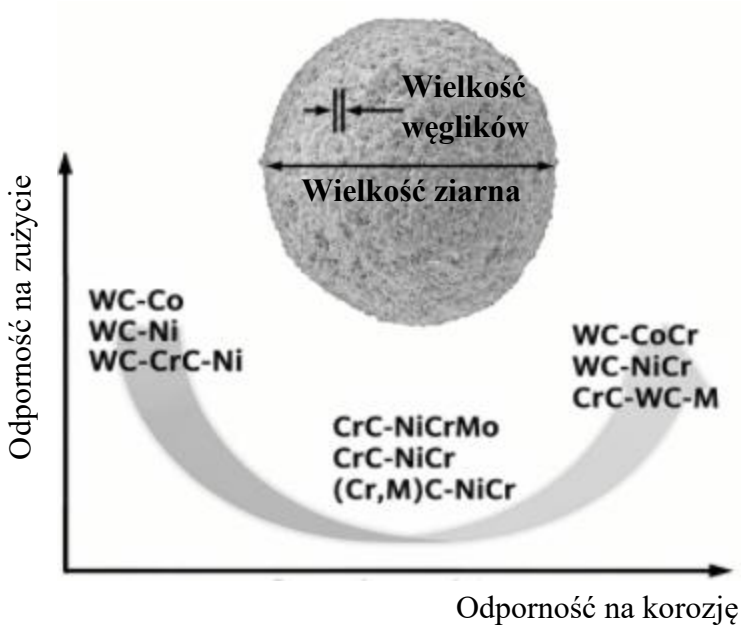
Znaczenie warstwy wierzchniej wynika bezpośrednio z charakteru oddziaływań eksploatacyjnych, którym poddawane są elementy konstrukcyjne. W warunkach rzeczywistych dominują zjawiska powierzchniowe, takie jak zużycie tribologiczne, erozja cząstkami stałymi, korozja chemiczna oraz zmęczenie kontaktowe, które prowadzą do stopniowej degradacji materiału. Procesy te inicjują się na powierzchni i postępują w głąb materiału, co sprawia, że odpowiednie zaprojektowanie warstwy wierzchniej ma kluczowe znaczenie dla trwałości eksploatacyjnej całego elementu. W odpowiedzi na te wyzwania rozwinięto szereg metod modyfikacji powierzchni, wśród których szczególną rolę odgrywają powłoki ochronne [1, 4].

Powłoki ochronne umożliwiają nadanie powierzchni właściwości niedostępnych dla materiału bazowego [3], takich jak wysoka twardość, odporność na zużycie, stabilność cieplna czy odporność na utlenianie, przy jednoczesnym zachowaniu właściwości mechanicznych rdzenia. Ich zastosowanie pozwala na znaczące wydłużenie czasu eksploatacji elementów, ograniczenie kosztów serwisowych oraz zwiększenie niezawodności urządzeń technicznych. Współczesne podejście do projektowania powłok zakłada ich ścisłe dopasowanie do warunków pracy, co oznacza konieczność uwzględnienia zarówno charakteru obciążeń mechanicznych, jak i oddziaływań środowiskowych [1, 4, 5].

Kluczowym parametrem różnicującym poszczególne grupy powłok jest ich zakres grubości, który determinuje zastosowanie w konkretnych aplikacjach przemysłowych. Metody osadzania z fazy gazowej, takie jak fizyczne (PVD) i chemiczne (CVD), pozwalają na wytwarzanie cienkich warstw o niewielkiej grubości. Powłoki te, bazujące często na

węglikoazotku tytanu Ti(C,N) lub węgliku krzemu SiC, charakteryzują się wysoką odpornością na zużycie tribologiczne i stanowią efektywne rozwiązanie w ochronie powierzchni narzędzi skrawających, gdzie istotne jest zachowanie wysokiej twardości przy niewielkiej grubości powłoki. Metody natryskiwania cieplnego charakteryzują się większą elastycznością w zakresie grubości powłok, umożliwiając stosowanie różnorodnych materiałów oraz skuteczną ochronę przeciwzużyciową i antykorozyjną. Jeszcze większe grubości powłok uzyskuje się w procesach napawania, stosowanych w elementach szczególnie narażonych na zużycie. Istotną grupę stanowią również procesy elektrochemiczne, wśród których twarde chromowanie pozwala na uzyskanie powłok o wysokiej odporności na zużycie, z kolei powłoki cynkowe zapewniają skuteczną ochronę antykorozyjną [6].

Szczególne znaczenie powłok ochronnych obserwuje się w przemyśle lotniczym, gdzie elementy konstrukcyjne pracują w warunkach ekstremalnych. Komponenty podwozi samolotów są narażone na intensywne zużycie ścierne, dynamiczne obciążenia mechaniczne oraz oddziaływanie środowisk korozyjnych. W takich warunkach wymagane jest jednoczesne spełnienie wysokich kryteriów dotyczących twardości, odporności na zużycie, stabilności cieplnej oraz przyczepności powłoki do podłoża. Dodatkowo istotna jest powtarzalność właściwości oraz niezawodność działania, wynikająca z rygorystycznych norm bezpieczeństwa obowiązujących w lotnictwie [2, 7, 8].



Rys. 1.1. Znaczenie doboru materiału powłoki dla uzyskania wymaganej odporności na zużycie i korozję w zastosowaniach lotniczych. Opracowanie własne na podstawie [9].

1.2. Ograniczenia technologii chromowania twardego

Przez wiele dekad dominującą technologią zabezpieczania powierzchni elementów pracujących w warunkach intensywnego zużycia było chromowanie twarde [10]. Technologia ta była szeroko stosowana ze względu na możliwość uzyskania powłok o wysokiej twardości, dobrej odporności na zużycie oraz korzystnych właściwościach tribologicznych. Powłoki chromowe znalazły zastosowanie w wielu obszarach przemysłu, w tym w elementach hydraulicznych oraz konstrukcjach lotniczych, gdzie wymagane są wysokie parametry eksploatacyjne [11, 12].

Proces twardego chromowania realizowany jest w kąpielach galwanicznych zawierających związki chromu sześciowartościowego, najczęściej na bazie trójtlenku chromu (VI) CrO_3 z dodatkiem katalizatorów, przede wszystkim jonów siarczanowych. Powlekany element pełni funkcję katody, natomiast anody wykonane są zazwyczaj z materiałów nierozpuszczalnych, takie jak ołów lub jego stopy. W wyniku przepływu prądu elektrycznego na powierzchni katody zachodzą procesy redukcji związków chromu (VI), prowadzące do osadzania metalicznego chromu [13-15].

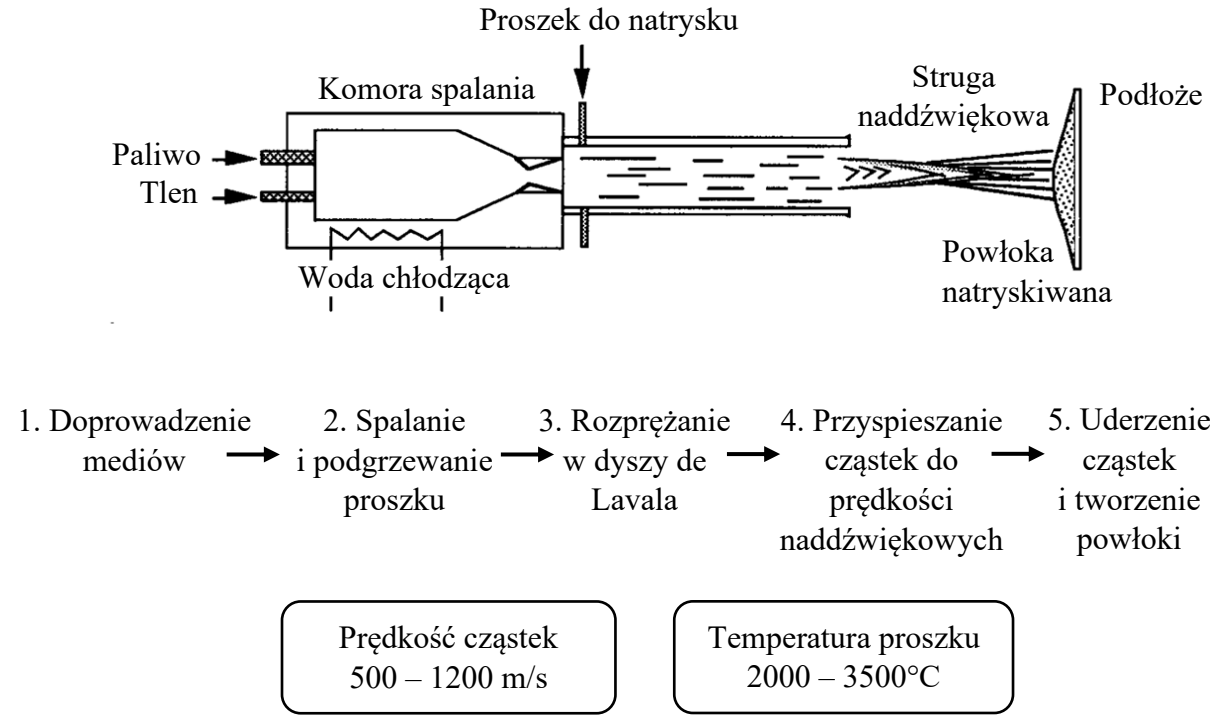
Pomimo licznych zalet technologicznych, chromowanie twarde wiąże się z istotnymi ograniczeniami wynikającymi z jego negatywnego wpływu na środowisko oraz zdrowie człowieka. Kluczowym problemem jest obecność chromu sześciowartościowego Cr (VI), który wykazuje silne właściwości toksyczne, mutagenne oraz rakotwórcze. Substancje te stanowią poważne zagrożenie zarówno dla pracowników, jak i dla środowiska naturalnego, szczególnie w przypadku emisji do wód i atmosfery [11, 16, 17].

W odpowiedzi na te zagrożenia wprowadzono regulacje prawne, w szczególności system REACH, który znacząco ogranicza możliwość stosowania substancji niebezpiecznych w procesach przemysłowych. Regulacje te obejmują obowiązek kontroli i ograniczenia stosowania związków chemicznych o wysokim stopniu ryzyka, co w praktyce prowadzi do stopniowego wycofywania technologii chromowania twardego z wielu zastosowań przemysłowych. Dodatkowo technologia chromowania charakteryzuje się ograniczeniami natury technologicznej, takimi jak niska wydajność procesu, trudności w uzyskaniu jednorodnych powłok na elementach o złożonej geometrii oraz konieczność stosowania obróbki końcowej. W konsekwencji obserwuje się intensywne poszukiwanie alternatywnych technologii powierzchniowych, które zapewniłyby porównywalne właściwości użytkowe przy jednoczesnym spełnieniu wymagań środowiskowych [16-18].

1.3. Natryskiwanie cieplne jako alternatywa technologiczna

Jednym z najbardziej perspektywicznych kierunków rozwoju technologii alternatywnych dla chromowania twardego jest natryskiwanie cieplne. Procesy te umożliwiają wytwarzanie powłok poprzez osadzanie cząstek materiału w stanie stopionym lub uplastycznionym na powierzchni podłoża, co pozwala na uzyskanie szerokiego zakresu właściwości funkcjonalnych. Charakterystyczną cechą tych procesów jest możliwość precyzyjnego sterowania właściwościami powłok poprzez odpowiedni dobór parametrów technologicznych, takich jak temperatura, prędkość cząstek oraz skład materiału proszkowego [1, 2, 18, 19].

Wśród metod natryskiwania cieplnego szczególne znaczenie mają technologie HVOF oraz APS, które różnią się charakterem dostarczanej energii. W procesie HVOF dominującą rolę odgrywa energia kinetyczna cząstek, natomiast w procesach plazmowych kluczowa jest energia cieplna. Technologia HVOF umożliwia uzyskanie powłok o bardzo niskiej porowatości i wysokiej gęstości, co przekłada się na ich doskonałe właściwości tribologiczne oraz odporność erozyjno-korozyjną. Ograniczone oddziaływanie cieplne sprzyja zachowaniu pierwotnej struktury faz węglikowych, co jest szczególnie istotne w przypadku powłok cermetalowych [8, 11, 20].

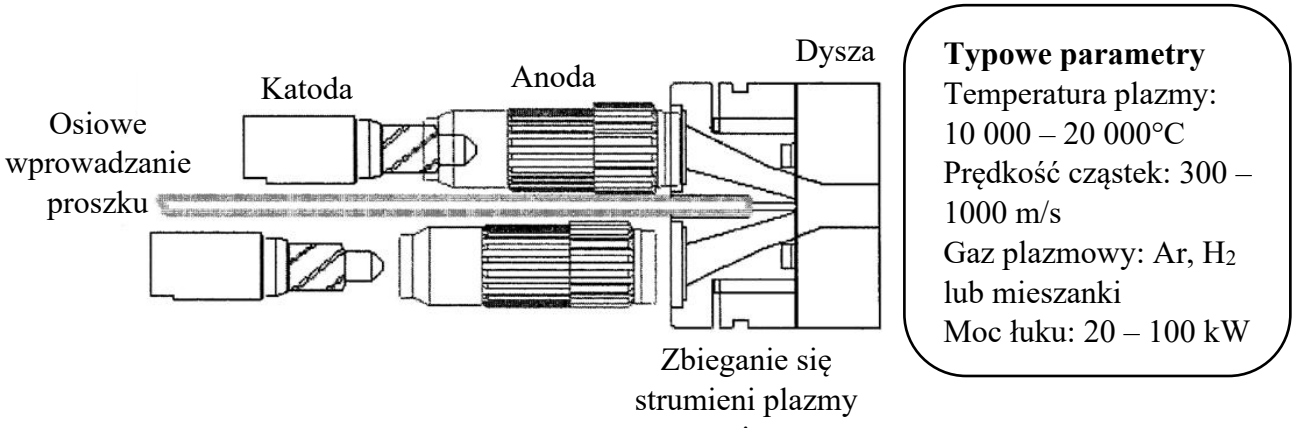


Rys. 1.2. Schemat procesu natryskiwania naddźwiękowego HVOF z zaznaczeniem prędkości cząstek i temperatury procesu. Opracowanie własne na podstawie [21].

1.4. Natryskiwanie plazmowe i rozwój technologii HV-APS

Natryskiwanie plazmowe stanowi jedną z najbardziej elastycznych technologii natryskiwania cieplnego, umożliwiającą przetwarzanie szerokiej gamy materiałów, w tym ceramiki i cermetali. Proces ten wykorzystuje strumień plazmy o bardzo wysokiej temperaturze, co pozwala na topienie materiałów o wysokiej temperaturze topnienia. Jednak klasyczne systemy APS charakteryzują się pewnymi ograniczeniami, takimi jak niejednorodne nagrzewanie cząstek oraz większa wrażliwość na parametry procesu [4, 7, 22].

Rozwiązaniem tych problemów jest zastosowanie palników wieloelektrodowych typu Axial III, które umożliwiają osiowe wprowadzanie proszku do strumienia plazmy. Takie podejście pozwala na bardziej jednorodne oddziaływanie energetyczne, poprawę efektywności procesu oraz ograniczenie zjawisk degradacyjnych, takich jak odwęglenie węglików. W rezultacie możliwe jest uzyskanie powłok o bardziej jednorodnej mikrostrukturze i lepszych właściwościach użytkowych [7, 22, 23].



Rys. 1.3. Schemat działania trójelektrodowego palnika plazmowego Axial III (osiowe podawanie proszku). Opracowanie własne na podstawie [21].

1.5. Luka badawcza i uzasadnienie podjęcia tematu

Pomimo dynamicznego rozwoju technologii natryskiwania cieplnego, w literaturze naukowej nadal brakuje kompleksowych badań porównawczych dotyczących właściwości powłok węglikowych wytwarzanych metodą HVOF oraz z wykorzystaniem nowoczesnych systemów HV-APS. W szczególności niewystarczająco poznane pozostają zależności pomiędzy parametrami procesu a mikrostrukturą oraz właściwościami tribologicznymi powłok, co stanowi istotną lukę badawczą [18, 20, 22-25].

1.6. Cel i zakres pracy

Celem niniejszej pracy jest analiza wpływu parametrów procesu natryskiwania plazmowego HV-APS z wykorzystaniem palnika Axial III na właściwości powłok węglikowych oraz ich porównanie z powłokami wytwarzanymi metodą HVOF. Praca ma charakter poznawczy i aplikacyjny, a jej wyniki mogą stanowić podstawę do wdrożenia bardziej ekologicznych technologii w przemyśle.

ROZDZIAŁ 2. PRZEGLĄD LITERATURY – NATRYSKIWANIE CIEPLNE I POWŁOKI WĘGLIKOWE

2.1. Podstawy natryskiwania cieplnego

Natryskiwanie cieplne stanowi grupę zaawansowanych procesów technologicznych umożliwiających wytwarzanie powłok ochronnych i funkcjonalnych poprzez osadzanie cząstek materiału w stanie stopionym lub uplastycznionym na powierzchni podłoża. Procesy te należą do kluczowych metod inżynierii powierzchni i znajdują szerokie zastosowanie w przemyśle lotniczym, energetycznym oraz maszynowym, gdzie wymagane jest zapewnienie wysokiej odporności na zużycie, korozję oraz oddziaływania termiczne [1, 2, 26, 27].

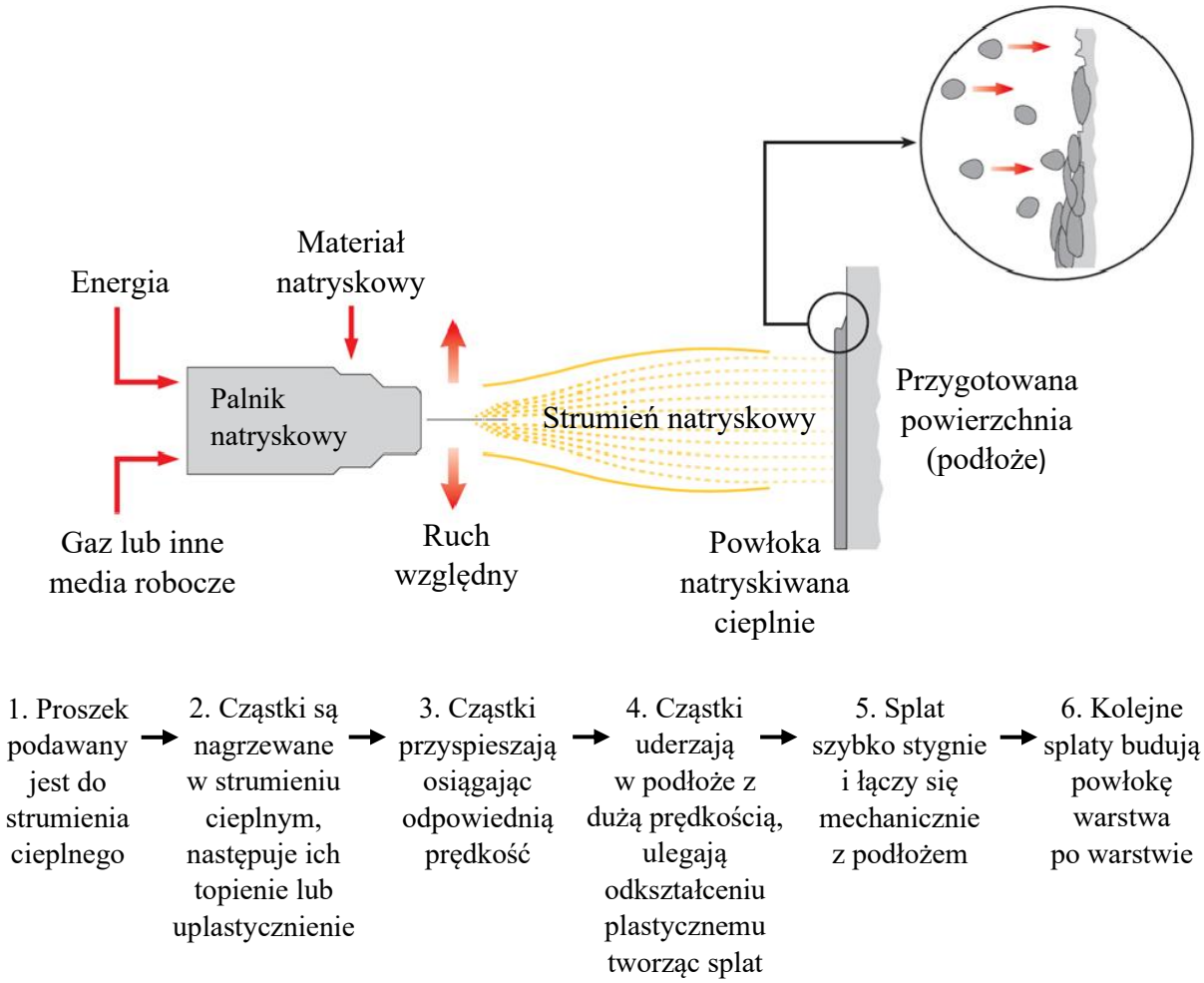
Z punktu widzenia fizyki procesów natryskiwania cieplnego mamy do czynienia z układem silnie nieliniowym, w którym zachodzą jednocześnie zjawiska transportu ciepła, przepływu płynów, dynamiki cząstek oraz szybkiego krzepnięcia materiału. Kluczowym elementem procesu jest wytworzenie strumienia energetycznego o odpowiedniej temperaturze i prędkości, który umożliwia stopienie materiału proszkowego oraz nadanie cząstkom odpowiedniego pędu. Cząstki te, po przyspieszeniu w strumieniu, uderzają w podłoże z dużą prędkością i ulegają gwałtownej deformacji oraz szybkiemu zestaleniu, tworząc charakterystyczne struktury zwane „splatami" (*ang. splats*) [2, 7, 28-30].

Czas oddziaływania cząstek z podłożem jest ekstremalnie krótki i wynosi rzędu mikrosekund, co prowadzi do powstawania mikrostruktur metastabilnych, często odbiegających od równowagowego stanu termodynamicznego. Szybkie chłodzenie, którego szybkość może osiągać wartości rzędu 10^6–10^8 K/s, powoduje ograniczenie dyfuzji atomów i sprzyja zachowaniu faz wysokotemperaturowych lub powstawaniu struktur amorficznych [7, 30].

Proces natryskiwania cieplnego można opisać jako sekwencję powiązanych ze sobą etapów obejmujących generację strumienia energetycznego, wprowadzenie materiału, jego nagrzewanie i topienie, transport cząstek w strumieniu, ich deformację przy uderzeniu oraz szybkie krzepnięcie. Każdy z tych etapów wpływa na końcową mikrostrukturę powłoki, która ma charakter lamelarny i jest zbudowana z kolejno nakładających się splatów [4, 7].

Mikrostruktura powłok natryskiwanych cieplnie charakteryzuje się obecnością szeregu defektów, takich jak pory, tlenki oraz granice międzywarstwowe. Defekty te wynikają z niepełnego stopienia cząstek, ich utleniania w trakcie lotu oraz nieidealnego kontaktu pomiędzy kolejnymi warstwami. Ich obecność ma istotny wpływ na właściwości mechaniczne

i tribologiczne powłok, w szczególności na ich odporność na pękanie oraz propagację uszkodzeń [4, 7].



Rys. 2.1. Schemat ogólny procesu natryskiwania cieplnego z zaznaczeniem etapów formowania powłoki. Opracowanie własne na podstawie [6].

2.2. Klasyfikacja metod natryskiwania cieplnego

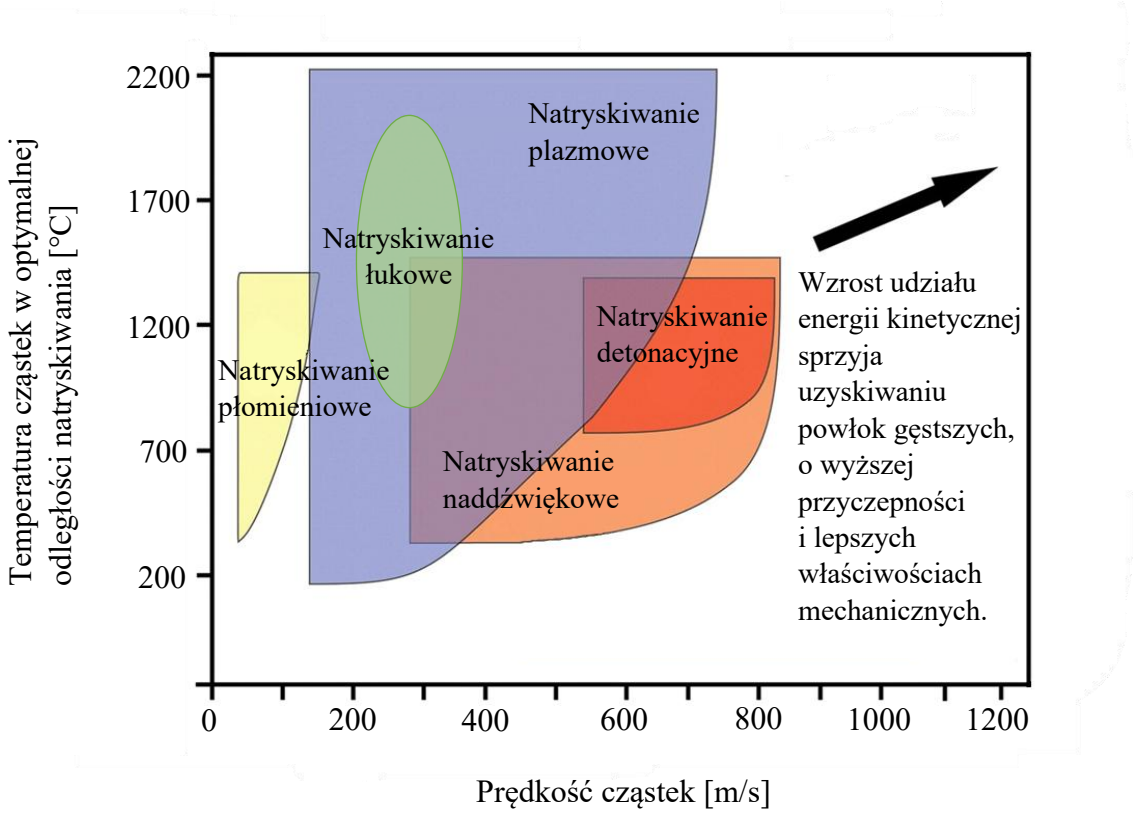
Metody natryskiwania cieplnego klasyfikuje się przede wszystkim na podstawie źródła energii wykorzystywanej do topienia materiału oraz charakteru strumienia cząstek [31, 32]. Klasyfikacja ta ma fundamentalne znaczenie, ponieważ bezpośrednio determinuje warunki procesu, a tym samym strukturę i właściwości powłok [1-4, 11].

Do podstawowych metod natryskiwania cieplnego zalicza się procesy płomieniowe, łukowe, detonacyjne, plazmowe oraz naddźwiękowe. Każda z tych technologii charakteryzuje się odmiennym zakresem temperatur i prędkości cząstek, co przekłada się na różnice w stopniu ich stopienia, deformacji oraz sposobie formowania powłoki [2].

Kluczowym parametrem różnicującym poszczególne metody jest relacja pomiędzy energią cieplną a energią kinetyczną cząstek. W procesach plazmowych dominuje energia

cieplna, co umożliwia topienie materiałów o bardzo wysokiej temperaturze topnienia [33], jednak odbywa się kosztem niższej prędkości cząstek. Z kolei w procesach naddźwiękowych, takich jak HVOF, dominującą rolę odgrywa energia kinetyczna, co prowadzi do uzyskania bardzo gęstych powłok przy ograniczonym wpływie temperatury [5, 16, 34].

Z punktu widzenia zastosowań przemysłowych dobór metody natryskiwania jest procesem wielokryterialnym [35] i zależy od rodzaju materiału powłoki, wymaganych właściwości eksploatacyjnych oraz warunków pracy elementu. W praktyce oznacza to konieczność znalezienia kompromisu pomiędzy zdolnością do topienia materiału a kontrolą jego degradacji oraz zapewnieniem odpowiedniej gęstości powłoki.



Rys. 2.2. Porównanie udziału energii cieplnej, związanej z temperaturą strumienia i stopniem nagrzania cząstek, i kinetycznej, związanej z prędkością cząstek, w różnych metodach natryskiwania cieplnego. Opracowanie własne na podstawie [14, 36].

W ujęciu praktycznym konsekwencją przedstawionych różnic w charakterze energetycznym procesów natryskiwania są istotne różnice w mikrostrukturze oraz właściwościach uzyskiwanych powłok. W metodach plazmowych wysoka energia cieplna sprzyja efektywnemu topieniu materiału, co umożliwia wytwarzanie powłok o dobrej spójności, szczególnie w przypadku materiałów ceramicznych. W procesach naddźwiękowych, takich jak HVOF, dominujący udział energii kinetycznej prowadzi natomiast do powstawania

powłok o bardzo dużej gęstości i wysokiej twardości. Wysokie prędkości cząstek sprzyjają ich intensywnej deformacji plastycznej oraz formowaniu korzystnych naprężeń ściskających, co przekłada się na podwyższoną odporność na zmęczenie kontaktowe. Istotnym czynnikiem determinującym właściwości użytkowe powłok jest również wytrzymałość ich połączenia z podłożem, wynikająca z oddziaływania energii cieplnej i kinetycznej cząstek. W zależności od metody natryskiwania mechanizm ten obejmuje zarówno mechaniczne zakotwienie cząstek w rozwiniętej powierzchni podłoża, jak i lokalne oddziaływania termiczne sprzyjające tworzeniu połączeń o charakterze dyfuzyjnym. Ostatecznie właściwości powłok natryskiwanych cieplnie stanowią wypadkową historii termiczno-kinetycznej cząstek, która determinuje stopień ich odkształcenia, sposób formowania struktury lamelarnej oraz końcową charakterystykę powłoki [6].

2.3. Natryskiwanie naddźwiękowe HVOF/HVAF

Natryskiwanie naddźwiękowe HVOF stanowi jedną z najbardziej zaawansowanych technologii natryskiwania cieplnego, wykorzystywaną szeroko w przemyśle do wytwarzania powłok o wysokiej odporności na zużycie. Proces ten polega na spalaniu paliwa w obecności tlenu, co prowadzi do powstania strumienia gazów o bardzo wysokiej prędkości, często przekraczającej prędkość dźwięku [11, 23, 37].

Cząstki proszku wprowadzane do strumienia ulegają częściowemu stopieniu i osiągają bardzo wysokie prędkości, co prowadzi do ich intensywnego uplastycznienia i skutecznego zespolenia z podłożem. W wyniku tego procesu powstają powłoki o bardzo niskiej porowatości oraz wysokiej gęstości, które charakteryzują się wysoką odpornością na zużycie oraz dobrą przyczepnością do podłoża [37, 38].

Jedną z kluczowych zalet procesu HVOF jest ograniczone oddziaływanie cieplne, co sprzyja zachowaniu pierwotnej struktury faz węglikowych i minimalizuje zjawisko odwęglenia. Ma to szczególne znaczenie w przypadku powłok cermetalowych, gdzie stabilność faz węglikowych decyduje o właściwościach tribologicznych [38, 39].

Parametry procesu HVOF są w istotnym stopniu determinowane przez konstrukcję palnika oraz rodzaj stosowanego paliwa. Czynniki te wpływają m.in. na charakterystykę strumienia gazów, sposób podawania proszku oraz parametry kinetyczno-termiczne procesu. W praktyce wyróżnia się systemy gazowe, reprezentowane m.in. przez palniki typu Diamond Jet, oraz systemy ciekłopaliwowe, takie jak JP-5000 [39-41].

Systemy gazowe typu Diamond Jet wykorzystują spalanie paliwa gazowego, takiego jak wodór, propan lub propylen, w obecności tlenu, prowadzące do powstania strumienia gazów

o wysokiej temperaturze i prędkości. Charakterystyczną cechą tych palników jest osiowy wtrysk proszku bezpośrednio do strefy spalania, gdzie temperatura gazów jest najwyższa. Konstrukcja ta sprzyja intensywnemu przekazywaniu ciepła do cząstek natryskiwanego materiału, co przekłada się na wysoką efektywność osadzania oraz stosunkowo wyższą temperaturę cząstek w porównaniu z systemami JP-5000. Palniki typu Diamond Jet zapewniają jednocześnie wysokie prędkości cząstek, przy parametrach termicznych pośrednich pomiędzy układami JP-5000 a systemami plazmowymi. Z uwagi na korzystne warunki topienia cząstek systemy te umożliwiają skuteczną kontrolę mikrostruktury oraz uzyskiwanie powłok o dobrej spójności i niskiej zawartości nieprzetopionych cząstek [1, 4, 42-44].

Systemy ciekłopaliwowe JP-5000 wykorzystują jako paliwo naftę lotniczą (kerozynę). W odróżnieniu od palników typu Diamond Jet proszek wprowadzany jest promieniowo do strumienia gazów za komorą spalania, w obszarze za dyszą zbieżno-rozbieżną. Gazy przepływające przez dyszę ulegają rozprężeniu i częściowemu schłodzeniu, co powoduje obniżenie temperatury oddziałującej na cząstki przy jednoczesnym zachowaniu bardzo wysokiej prędkości strumienia. W rezultacie system typu JP-5000 zapewnia jedne z najwyższych prędkości cząstek spośród technologii HVOF, przy relatywnie niższej temperaturze cząstek. Sprzyja to ograniczeniu degradacji faz węglikowych, zmniejszeniu porowatości oraz uzyskiwaniu powłok o wysokiej gęstości, odporności na zużycie ścierne i zmęczenie kontaktowe [1, 4, 43, 44].

Różnice w charakterystyce procesu wynikają przede wszystkim z konstrukcji palnika i sposobu podawania proszku, a nie wyłącznie z rodzaju stosowanego paliwa. Mimo odmiennych parametrów cieplnych i konstrukcyjnych, systemy Diamond Jet oraz JP-5000 umożliwiają otrzymywanie powłok o porównywalnych właściwościach użytkowych [43, 44].

Rozwinięciem technologii HVOF jest proces HVAF, w którym zamiast tlenu stosuje się powietrze jako utleniacz. Prowadzi to do obniżenia temperatury procesu oraz dalszego ograniczenia degradacji faz węglikowych, co skutkuje jeszcze wyższą stabilnością fazową powłok [45, 46].

2.4. Natryskiwanie plazmowe

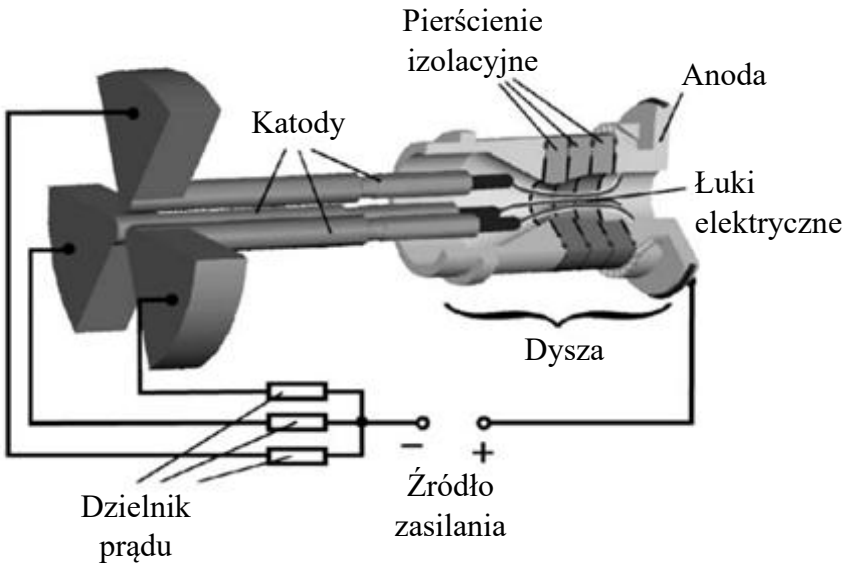
Natryskiwanie plazmowe jest jedną z najbardziej wszechstronnych metod natryskiwania cieplnego, umożliwiającą przetwarzanie szerokiej gamy materiałów, w tym ceramiki i cermetali. Proces ten wykorzystuje łuk elektryczny do generowania strumienia plazmy o temperaturze dochodzącej do 10 000 - 15 000 K, co pozwala na topienie materiałów o bardzo wysokiej temperaturze topnienia [7, 47-49].

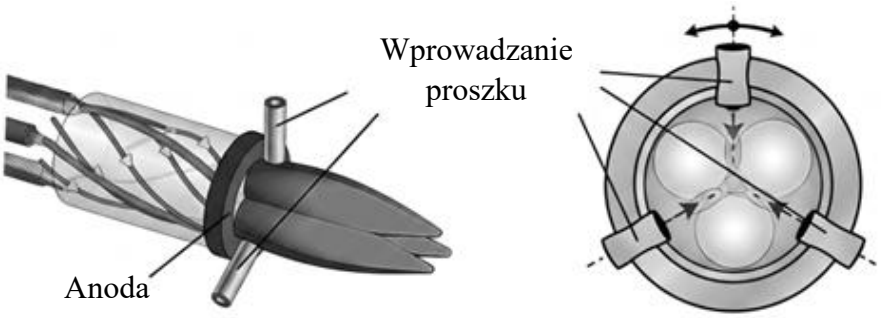
W klasycznych systemach APS proszek wprowadzany jest zazwyczaj promieniowo, prostopadle do strumienia plazmy, co prowadzi do niejednorodnego nagrzewania cząstek i może skutkować ich częściowym stopieniem. W konsekwencji powłoki uzyskane w tym procesie charakteryzują się większą porowatością oraz obecnością defektów mikrostrukturalnych [50].

W odpowiedzi na ograniczenia klasycznych systemów opracowano natryskiwanie plazmowe z wykorzystaniem strumienia o zwiększonej prędkości, określane jako HV-APS (*ang. High-Velocity Atmospheric Plasma Spraying*). Uzyskanie wysokich prędkości jest możliwe m.in. dzięki zastosowaniu zwiększonych przepływów gazów plazmotwórczych oraz odpowiedniej geometrii dyszy. W ramach rozwoju tej technologii zastosowano m.in. palniki wieloelektrodowe oraz odpowiednie konfiguracje dysz. W wybranych rozwiązaniach zastosowano również osiowe wprowadzanie proszku do strumienia plazmy. Takie rozwiązanie pozwala na bardziej jednorodne oddziaływanie energetyczne, poprawę efektywności nagrzewania cząstek oraz lepszą kontrolę procesu formowania powłoki [51, 52].

Do najważniejszych rozwiązań wśród palników wielooelektrodowych należą konstrukcje typu Triplex oraz Axial III, różniące się konfiguracją układu elektrod oraz sposobem wprowadzania materiału proszkowego.

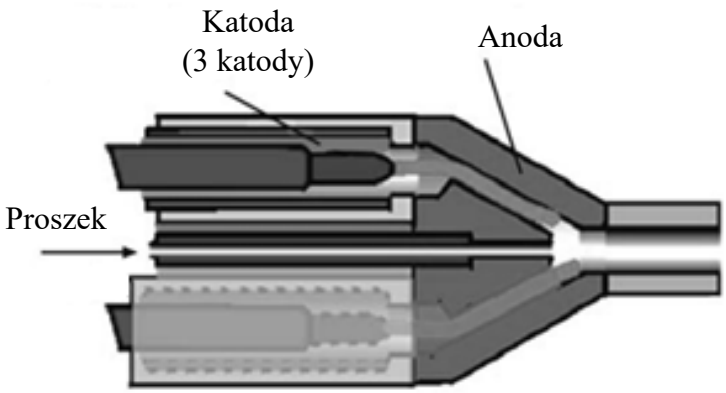
Palnik typu Triplex wykorzystuje układ trzech katod rozmieszczonych symetrycznie wokół anody, co pozwala na stabilizację łuku oraz zwiększenie mocy strumienia plazmy. W rozwiązaniu tym proszek wprowadzany jest w sposób zbliżony do klasycznych systemów APS, jednak poprawiona stabilność strumienia przekłada się na bardziej jednorodne nagrzewanie cząstek oraz lepszą powtarzalność procesu [7, 53].





Rys. 2.3. Schemat konstrukcji palnika Triplex. Opracowanie własne na podstawie [7, 53].

Z kolei palnik typu Axial III stanowi rozwinięcie koncepcji wieloelektrodowej poprzez zastosowanie osiowego wprowadzania materiału proszkowego bezpośrednio do wnętrza strumienia plazmy. Trzy niezależne łuki elektryczne generują strumienie plazmy, które łączą się w jeden wspólny strumień, umożliwiając pełne otoczenie cząstek przez plazmę. Prowadzi to do bardziej efektywnego i jednorodnego nagrzewania cząstek, zwiększenia stopnia ich stopienia oraz poprawy efektywności osadzania [7, 53].



Rys. 2.4. Schemat konstrukcji palnika Mettech Axial III. Opracowanie własne na podstawie [53, 70].

Techniki wykorzystujące palniki typu Triplex oraz Axial III znajdują zastosowanie m.in. w natryskiwaniu powłok tlenkowych, takich jak Cr_2O_3, Al_2O_3 czy ZrO_2, zwłaszcza na powierzchniach o dużych wymiarach [1, 54]. Zastosowanie konfiguracji HV-APS stanowi istotny krok w kierunku zwiększenia konkurencyjności technologii plazmowej względem metod naddźwiękowych [55], szczególnie w kontekście powłok węglikowych. Kluczowym zagadnieniem pozostaje jednak kontrola energii procesu w taki sposób, aby zapewnić odpowiedni stopień stopienia cząstek przy jednoczesnym ograniczeniu zjawisk degradacyjnych.

2.5. Cermetalowe powłoki węglikowe

Cermetalowe powłoki węglikowe stanowią jedną z najważniejszych grup materiałów stosowanych w inżynierii powierzchni [56], szczególnie w aplikacjach wymagających wysokiej odporności na zużycie tribologiczne oraz stabilności właściwości w warunkach podwyższonej temperatury i obciążeń mechanicznych. Są to materiały kompozytowe, w których twarde fazy ceramiczne, najczęściej węgliki metali przejściowych, takich jak węglik wolframu (WC) czy węglik chromu (Cr_3C_2), są osadzone w plastycznej osnowie metalicznej, najczęściej na bazie kobaltu, niklu lub stopów NiCr. Takie połączenie właściwości faz ceramicznych i metalicznych pozwala na uzyskanie materiału o unikalnych właściwościach, łączącego wysoką twardość z odpornością na pękanie i zdolnością do przenoszenia naprężeń [1, 8, 20].

Struktura powłok cermetalowych ma charakter heterogeniczny i wielofazowy, co oznacza, że ich właściwości są determinowane zarówno przez udział objętościowy poszczególnych faz, jak i przez ich morfologię, rozkład przestrzenny oraz jakość połączeń międzyfazowych. Faza węglikowa pełni funkcję nośnika odporności na zużycie, zapewniając wysoką twardość i odporność na mikroskrawanie, natomiast osnowa metaliczna odpowiada za absorpcję energii odkształceń, tłumienie naprężeń oraz ograniczenie kruchości materiału. Właściwości powłok wynikają z synergicznego oddziaływania tych dwóch komponentów, co czyni je materiałami o charakterze funkcjonalnym [57, 58].

Najczęściej stosowane systemy materiałowe obejmują układy WC–Co, WC–CoCr, Cr_3C_2–NiCr oraz układy wieloskładnikowe, takie jak WC–CrC–Ni. Wybór konkretnego systemu zależy od warunków eksploatacji, w szczególności od temperatury pracy oraz rodzaju dominujących mechanizmów zużycia. Powłoki na bazie WC charakteryzują się bardzo wysoką odpornością na zużycie ścierne, jednak ich stabilność fazowa może być ograniczona w podwyższonych temperaturach. Z kolei powłoki na bazie Cr_3C_2–NiCr wykazują większą odporność na utlenianie i degradację termiczną, co sprawia, że są często stosowane w zastosowaniach wysokotemperaturowych [59-61].

Istotnym zagadnieniem w przypadku powłok cermetalowych jest zachowanie integralności faz węglikowych w trakcie procesu natryskiwania. Wysoka temperatura procesu może prowadzić do ich częściowego rozpuszczania w osnowie metalicznej oraz do zjawiska odwęglenia. Proces ten może zachodzić na skutek bezpośredniego utleniania ziaren WC, reakcji węgla rozpuszczonego w osnowie z tlenem lub termicznego rozkładu węglika wolframu. W efekcie dochodzi do powstawaniem faz wtórnych, takich jak W_2C czy metaliczny wolfram [38, 62, 63].

$$2WC + O_2 \rightarrow W_2C + CO_2$$

$$W_2C + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow W_2(CO)$$

$$W_2(CO) \rightarrow 2W + CO$$

$$2WC \rightarrow W_2C + C$$

Zjawiska te prowadzą do obniżenia twardości i pogorszenia właściwości tribologicznych powłok, co podkreśla znaczenie kontroli parametrów procesu [18, 64].

Mikrostruktura powłok węglikowych otrzymanych metodami natryskiwania cieplnego typowo składa się z twardych cząstek węglików równomiernie rozmieszczonych w metalicznej osnowie, która pełni funkcję spoiwa. Struktura powłoki ma budowę lamelarną, wynikającą z odkształcania się półstopionych lub stopionych cząstek podczas uderzenia o podłoże i formowania charakterystycznych splatów. Charakterystycznymi cechami mikrostruktury są obecność porów, mikropęknięć oraz granic międzywarstwowych, które mogą wpływać na właściwości eksploatacyjne. Istotną rolę odgrywa wielkość ziaren węglików – drobniejsze cząstki sprzyjają uzyskaniu bardziej zwartej, mniej porowatej struktury o wyższej twardości [21, 65].

2.6. Wpływ parametrów natryskiwania na mikrostrukturę

Mikrostruktura powłok natryskiwanych cieplnie stanowi bezpośrednie odzwierciedlenie parametrów procesu technologicznego, co oznacza, że nawet niewielkie zmiany warunków natryskiwania mogą prowadzić do istotnych różnic w strukturze i właściwościach materiału. Kluczowymi parametrami wpływającymi na mikrostrukturę są temperatura i energia strumienia, prędkość cząstek, czas ich przebywania w strefie wysokiej temperatury oraz warunki chłodzenia po uderzeniu w podłoże [5, 34, 66]. Parametry te mogą również wpływać na poziom naprężeń własnych w powłoce, zależnie od warunków osadzania i chłodzenia [67].

W przypadku powłok węglikowych szczególnie istotne znaczenie ma równowaga pomiędzy stopniem stopienia cząstek a zachowaniem stabilności faz węglikowych. Zbyt niska energia procesu prowadzi do niepełnego stopienia cząstek, co skutkuje wysoką porowatością, obecnością nieciągłości w połączeniach między splatami oraz słabą kohezją splatów. Tego typu mikrostruktura charakteryzuje się niską odpornością na zużycie oraz wysoką podatnością na inicjację pęknięć. Z kolei nadmierna energia cieplna procesu, związana z wysoką temperaturą

strumienia plazmy lub długim czasem przebywania cząstek w strefie grzewczej, prowadzi do degradacji faz węglikowych. Kluczowym zjawiskiem w tym przypadku jest odwęglenie, polegające na rozpadzie WC do W_2C oraz wolframu metalicznego. Proces ten prowadzi do zmniejszenia udziału najtwardszej fazy oraz do zmiany charakteru osnowy, co bezpośrednio wpływa na właściwości mechaniczne i tribologiczne powłok [18, 63, 64, 68, 69]. Zależność pomiędzy parametrami procesu a mikrostrukturą ma charakter nieliniowy, co oznacza istnienie optymalnego zakresu parametrów, w którym możliwe jest uzyskanie powłok o wysokiej gęstości, niskiej porowatości oraz zachowanej stabilności fazowej. Identyfikacja tego zakresu stanowi jedno z kluczowych zagadnień w badaniach nad technologią HV-APS.

2.7. Właściwości tribologiczne powłok węglikowych

Właściwości tribologiczne powłok węglikowych stanowią jeden z najważniejszych aspektów decydujących o ich przydatności w zastosowaniach przemysłowych. Zachowanie powłok w warunkach tarcia i zużycia jest wynikiem złożonej interakcji pomiędzy mikrostrukturą materiału, jego właściwościami mechanicznymi oraz warunkami pracy, takimi jak obciążenie, prędkość ślizgu czy obecność środowiska agresywnego [57, 70, 71].

Dominującym mechanizmem zużycia w przypadku powłok węglikowych jest zużycie ścierne, polegające na mikroskrawaniu powierzchni przez twarde cząstki. Odporność na ten mechanizm zależy przede wszystkim od twardości faz węglikowych oraz ich stabilności w osnowie metalicznej. Jednocześnie istotne znaczenie ma odporność na pękanie i wykruszanie faz węglikowych, które mogą prowadzić do przyspieszonego zużycia materiału [68, 94].

W warunkach kontaktu metal–metal istotną rolę odgrywa również zużycie adhezyjne, związane z lokalnym zespalaniem powierzchni i ich późniejszym rozrywaniem. W przypadku powłok o wysokiej porowatości i niskiej spójności strukturalnej obserwuje się również intensywne zjawiska wykruszania splatów oraz propagacji mikropęknięć [68].

Kluczowym czynnikiem determinującym właściwości tribologiczne jest mikrostruktura powłoki, w szczególności porowatość, jednorodność rozkładu faz oraz jakość połączeń międzyfazowych. Powłoki o zwartej strukturze, niskiej porowatości i stabilnym składzie fazowym wykazują zdecydowanie lepsze właściwości tribologiczne oraz większą trwałość eksploatacyjną [54, 68, 94].

W przypadku powłok na bazie WC-Co nadmierne nagrzanie materiału podczas natryskiwania może prowadzić do odwęglenia węglików oraz powstawania faz wtórnych, takich jak W_2C i W_3Co_3C, co pogarsza właściwości tribologiczne i odporność korozyjną. Zjawisko to nasila się szczególnie w procesach o wysokiej temperaturze strumienia

natryskowego. Powłoki otrzymywane metodami HVOF i HVAF charakteryzują się wysoką twardością wynikającą z obecności fazy ceramicznej oraz dobrą ciągliwością zapewnianą przez metaliczną osnowę. Najczęściej stosowanym spoiwem jest kobalt, który zapewnia dobre zwilżanie fazy WC i trwałe połączenia międzyfazowe, natomiast w środowiskach korozyjnych stosuje się również osnowy zawierające chrom lub nikiel. Właściwości eksploatacyjne tych powłok zależą od równowagi pomiędzy twardością a odpornością na pękanie, determinowanej przez skład chemiczny i mikrostrukturę materiału. Dzięki niższej temperaturze procesu technologia HVAF ogranicza degradację fazy WC i sprzyja uzyskaniu zwartej mikrostruktury [20, 72-74].

W porównaniu z powłokami na bazie WC, układy Cr_3C_2–NiCr cechują się innym mechanizmem umocnienia oraz większą odpornością wysokotemperaturową [75-78]. Powłoki na bazie Cr_3C_2 zawdzięczają swoje właściwości obecności fazy węglikowej oraz umocnieniu roztworowemu osnowy niklowej chromem i węglem. Wykazują one wyższą odporność korozyjną i stabilność w podwyższonej temperaturze niż WC–Co, lecz niższą twardość i odporność na zużycie ścierne. W wysokiej temperaturze kluczową rolę odgrywa tworzenie warstw tlenkowych Cr_2O_3, które mogą ograniczać dalsze utlenianie [79, 80].

Istotny wpływ na mikrostrukturę i trwałość eksploatacyjną mają również parametry procesu oraz cechy proszku wsadowego. Drobniejsze cząstki osiągają wyższe prędkości i temperatury podczas lotu, co sprzyja ich lepszemu odkształceniu przy uderzeniu o podłoże i prowadzi do powstawania zwartej, niskoporowatej struktury. Jednocześnie zbyt mała wielkość cząstek może prowadzić do zwiększonej utraty węgla i rozkładu fazy WC. Wykazano również, że zastosowanie proszków o zróżnicowanej granulacji pozwala na zmniejszenie porowatości poprzez wypełnianie przestrzeni między większymi cząstkami przez drobniejsze frakcje [81-84].

Szczególnym przypadkiem są proszki o nanometrycznej wielkości ziaren WC. Część autorów wskazuje, że powłoki WC–Co wytworzone z takich proszków mogą wykazywać odmienne mechanizmy zużycia w porównaniu z powłokami wytworzonymi z proszków o konwencjonalnej, mikrometrycznej wielkości ziaren. W badaniach powłoki otrzymane z proszków o wielkości ziaren WC około 35 nm wykazywały wyższą odporność na zużycie niż powłoki konwencjonalne, co wiązało się z ich wyższą twardością oraz ograniczeniem wyrywania ziaren węglika [87, 88].

Oprócz właściwości proszku istotne znaczenie mają parametry natryskiwania, takie jak przepływ gazów, odległość natryskiwania, prędkość podawania proszku oraz geometria dyszy, które determinują energię cząstek i mikrostrukturę powłoki. Wysoka energia sprzyja tworzeniu

silnych połączeń między splatami i redukcji porowatości, natomiast nieoptymalne warunki prowadzą do defektów inicjujących zużycie i korozję. Odpowiedni dobór parametrów technologicznych procesu pozwala uzyskać powłoki o zwartej mikrostrukturze i korzystnych właściwościach eksploatacyjnych [85, 86].

Powyższe zależności wskazują, że właściwości tribologiczne powłok węglikowych są bezpośrednio związane z kontrolą mikrostruktury podczas procesu natryskiwania.

2.8. Porównanie APS i HVOF oraz luka badawcza

Analiza literatury [52, 60, 89] wskazuje jednoznacznie, że powłoki wytwarzane metodą HVOF charakteryzują się wyższą gęstością, niższą porowatością oraz lepszą stabilnością fazową w porównaniu z powłokami otrzymywanymi klasycznymi metodami natryskiwania plazmowego. Wynika to z dominującego udziału energii kinetycznej w procesie HVOF, który sprzyja uzyskiwaniu zwartej mikrostruktury przy jednoczesnym ograniczeniu degradacji faz węglikowych.

Z drugiej strony technologia natryskiwania plazmowego oferuje znacznie większą elastyczność procesową, możliwość przetwarzania materiałów o bardzo wysokiej temperaturze topnienia oraz potencjalnie niższe oddziaływanie środowiskowe. Rozwój technologii HV-APS, w szczególności z zastosowaniem palników typu Axial III, stwarza możliwość zmniejszenia różnic pomiędzy obiema technologiami poprzez lepszą kontrolę parametrów energetycznych procesu.

Pomimo licznych badań dotyczących klasycznych systemów APS i HVOF, literatura nie dostarcza jednoznacznych odpowiedzi na kluczowe pytania dotyczące możliwości uzyskania powłok o właściwościach porównywalnych w technologii HV-APS. W szczególności niewystarczająco rozpoznane są zależności pomiędzy warunkami procesu a mikrostrukturą, składem fazowym, właściwościami mechanicznymi i tribologicznymi powłok, a także wpływ rodzaju materiału powłokowego na jego odpowiedź na warunki procesu.

Powyższe uwarunkowania stanowią podstawę do podjęcia badań nad zależnościami pomiędzy warunkami procesu HV-APS, strukturą i właściwościami cermetalowych powłok węglikowych oraz do oceny możliwości wykorzystania technologii HV-APS z palnikiem Axial III jako rozwiązania alternatywnego względem technologii HVOF.

Stanowi to bezpośrednią lukę badawczą, która uzasadnia podjęcie niniejszej pracy i stanowi jej główny wkład naukowy.

Tabela 1 Porównanie właściwości powłok APS i HVOF.

Cecha/ właściwość	**APS**	**HVOF**	**Wnioski/ przewaga**
Energia procesu (temperatura/ prędkość cząstek)	Wysoka temperatura: 8000 - 15000°C Średnia prędkość: 100-300 m/s	Umiarkowana temperatura: 2000 - 3500°C Wysoka prędkość: 500-1200 m/s	HVOF: wyższa prędkość APS: wyższa temperatura
Mikrostruktura (gęstość, porowatość)	Większa porowatość: 5-15%, więcej tlenków i niestopionych cząstek, wyraźnie laminarna budowa	Niska porowatość: 1-3% Niewiele tlenków i niestopionych cząstek Gęsta, zwarta mikrostruktura	HVOF: gęstsza, mnie porowata struktura
Odwęglenie powłok węglikowych	Znaczne odwęglenie	Małe odwęglenie	HVOF: mniejsze odwęglenie
Przyczepność do podłoża	Średnia przyczepność (typowo 20-40 MPa)	Wysoka przyczepność (typowo 60-100 MPa)	HVOF: wyższa przyczepność
Twardość powłoki	Średnia twardość (600-1000 $HV_{0,3}$)	Wysoka twardość (1000-1600 $HV_{0,3}$)	HVOF: wyższa twardość
Odporność na zużycie (ścierne, erozyjne)	Dobra (szczególnie w wysokiej temperaturze)	Bardzo dobra/ doskonała (szczególnie ścierna i erozyjna)	HVOF: lepsza odporność na zużycie
Odporność korozyjna	Dobra (zależna od składu powłoki)	Bardzo dobra (mniej porów i tlenków)	HVOF: wyższa odporność korozyjna
Odporność wysoko-temperaturowa	Bardzo dobra (dzięki wysokiej temperaturze procesu i wiązaniom dyfuzyjnym)	Dobra (niższa temperatura procesu – mniejsze utlenianie węglików)	APS: lepsza w ekstremalnie wysokich temperaturach (>700°C)
Koszt procesu	Niższy koszt sprzętu i eksploatacji	Wyższy koszt sprzętu i eksploatacji	APS: niższy koszt
Zastosowania	Elementy pracujące w wysokiej temperaturze, środowisko utleniające, izolacyjne powłoki ceramiczne, naprawy i regeneracje	Elementy narażone na intensywne zużycie ścierne, erozyjne i korozyjne: przemysł naftowy i gazowy, energetyka, górnictwo, motoryzacja, lotnictwo	HVOF: zastosowanie tribologiczne i korozyjne
Podsumowanie	Wysoka temperatura procesu zapewnia dobre wiązanie i odporność na utlenianie w wysokiej temperaturze, kosztem większej porowatości i odwęglenia	Wyższa prędkość cząstek zapewnia gęste, twarde i dobrze związane powłoki o wysokiej odporności na zużycie i korozję, przy mniejszym odwęgleniu	Różne zalety i zastosowania w zależności od wymagań

ROZDZIAŁ 3. CEL PRACY I HIPOTEZY BADAWCZE

W świetle przedstawionego stanu wiedzy oraz zidentyfikowanej luki badawczej, uzasadnione jest podjęcie systematycznych badań nad możliwością wykorzystania natryskiwania plazmowego HV-APS z zastosowaniem trójelektrodowego palnika typu Axial III jako alternatywy dla technologii naddźwiękowych stosowanych obecnie w przemyśle lotniczym. Szczególne znaczenie ma w tym kontekście ocena, czy możliwe jest uzyskanie powłok o właściwościach eksploatacyjnych porównywalnych z powłokami wytwarzanymi metodą HVOF, przy jednoczesnym zachowaniu większej elastyczności procesowej, szerszego zakresu stosowanych materiałów oraz potencjalnie niższego oddziaływania środowiskowego procesu technologicznego.

Dotychczasowe badania jednoznacznie wskazują, że technologia HVOF umożliwia wytwarzanie powłok o bardzo korzystnych właściwościach tribologicznych i mikrostrukturalnych, wynikających z dominującego udziału energii kinetycznej cząstek oraz ograniczonego wpływu temperatury na ich skład fazowy. Powłoki te charakteryzują się niską porowatością, wysoką gęstością oraz dobrą stabilnością fazową, co przekłada się na wysoką odporność na zużycie ścierne i erozyjne [11, 20, 39]. Jednocześnie rozwój technologii plazmowych, w szczególności konfiguracji HV-APS, stwarza możliwość uzyskania powłok o porównywalnych właściwościach, przy jednoczesnej większej kontroli parametrów energetycznych strumienia plazmy oraz możliwości przetwarzania materiałów o zróżnicowanym składzie chemicznym i temperaturze topnienia [4, 7, 22].

Pomimo licznych badań nad klasycznymi procesami APS, literatura naukowa wciąż nie dostarcza wystarczających informacji na temat zastosowania palników wieloelektrodowych, takich jak Axial III, w kontekście cermetalowych powłok węglikowych. W szczególności brakuje kompleksowych analiz opisujących zależności pomiędzy parametrami procesu HV-APS, mikrostrukturą powłok, ich składem fazowym oraz właściwościami mechanicznymi i tribologicznymi. Niewystarczająco poznany pozostaje również wpływ parametrów energetycznych procesu na zjawiska degradacyjne, takie jak odwęglenie węglików, które w istotny sposób determinują właściwości końcowe powłok [18, 23, 66].

Istotnym elementem przyjętej koncepcji badań jest również zastosowanie różnych materiałów proszkowych, różniących się rodzajem fazy węglikowej oraz składem osnowy metalicznej. Ich analiza pozwala ocenić wpływ rodzaju materiału na przebieg procesu HV-APS oraz na strukturę, skład fazowy i właściwości otrzymanych powłok. Szczególne znaczenie ma ocena, w jakim zakresie odpowiedni dobór materiału pozwala w warunkach procesu HV-APS uzyskać właściwości porównywalne lub korzystniejsze w odniesieniu do przyjętej powłoki

referencyjnej, a tym samym określić potencjał tej technologii w kontekście uzupełnienia obecnie stosowanych w przemyśle rozwiązań.

W związku z powyższym sformułowano cel główny pracy, cele szczegółowe oraz hipotezy badawcze, których weryfikacja eksperymentalna stanowi podstawę niniejszej rozprawy.

3.1. Cel i zakres pracy

Celem głównym niniejszej rozprawy doktorskiej jest określenie wpływu wybranych parametrów procesu natryskiwania plazmowego HV-APS realizowanego z wykorzystaniem trójelektrodowego palnika Axial III na strukturę oraz właściwości cermetalowych powłok węglikowych, a także określenie zależności pomiędzy ich mikrostrukturą, składem chemicznym, składem fazowym, właściwościami mechanicznymi i tribologicznymi dla wybranych warunków procesu. Dodatkowym celem jest dokonanie analizy porównawczej tego samego rodzaju powłoki wykonanej dwoma metodami: natryskiwania naddźwiękowego HVOF oraz plazmowego HV-APS.

Realizacja celu głównego obejmuje trzy wzajemnie powiązane etapy badań.

W pierwszym etapie określono wpływ zmian wybranych parametrów technologicznych procesu HV-APS z wykorzystaniem palnika Axial III na grubość i porowatość powłok wytwarzanych z czterech różnych proszków cermetalowych. Wyniki tego etapu posłużyły do oceny wrażliwości badanych powłok na zmiany warunków procesu oraz do określenia reprezentatywnych warunków technologicznych przyjętych do dalszych badań.

W drugim etapie przeprowadzono szczegółową charakterystykę powłok wytworzonych w wybranych warunkach procesu. Oceniono ich mikrostrukturę, skład chemiczny i fazowy, mikrotwardość oraz właściwości tribologiczne, obejmujące odporność na zużycie ścierne i erozyjne. Uzyskane wyniki wykorzystano do określenia zależności pomiędzy składem materiału powłokowego, mikrostrukturą, składem fazowym, właściwościami mechanicznymi oraz zachowaniem tribologicznym powłok.

W trzecim etapie przeprowadzono porównanie wybranej powłoki wytworzonej metodą HV-APS z powłoką o tym samym składzie materiałowym otrzymaną metodą HVOF. Celem tego etapu było określenie różnic pomiędzy powłokami otrzymanymi z wykorzystaniem obu technologii oraz ocena właściwości powłoki HV-APS w odniesieniu do powłoki referencyjnej HVOF.

Tak zdefiniowany zakres badań umożliwia analizę zależności pomiędzy warunkami procesu natryskiwania, mikrostrukturą, składem fazowym oraz właściwościami

mechanicznymi i tribologicznymi badanych powłok, a także ocenę możliwości wykorzystania technologii HV-APS z palnikiem Axial III do wytwarzania cermetalowych powłok węglikowych.

3.2. Problem badawczy

Zasadniczy problem badawczy niniejszej pracy wynika z konieczności określenia zależności pomiędzy warunkami procesu HV-APS z wykorzystaniem trójelektrodowego palnika Axial III a strukturą i właściwościami cermetalowych powłok węglikowych. Szczególnego znaczenia nabiera w tym przypadku określenie wpływu warunków energetycznych procesu na stan cząstek proszku podczas ich oddziaływania ze strumieniem plazmy, a w konsekwencji na porowatość powłoki, jej skład fazowy oraz właściwości mechaniczne i tribologiczne [1, 4, 30].

W przypadku materiałów cermetalowych zawierających fazy węglikowe zwiększenie energii dostarczanej cząstkom może sprzyjać ich lepszemu nagrzaniu, stopieniu i deformacji podczas osadzania, prowadząc do ograniczenia porowatości i poprawy spójności struktury. Jednocześnie nadmierne obciążenie cieplne może powodować degradację faz węglikowych, w szczególności ich odwęglenie oraz powstawanie faz wtórnych. Oznacza to, że uzyskanie korzystnych cech strukturalnych powłoki wymaga zachowania odpowiedniego kompromisu pomiędzy intensywnością oddziaływania cieplnego a stabilnością fazową materiału [37, 38].

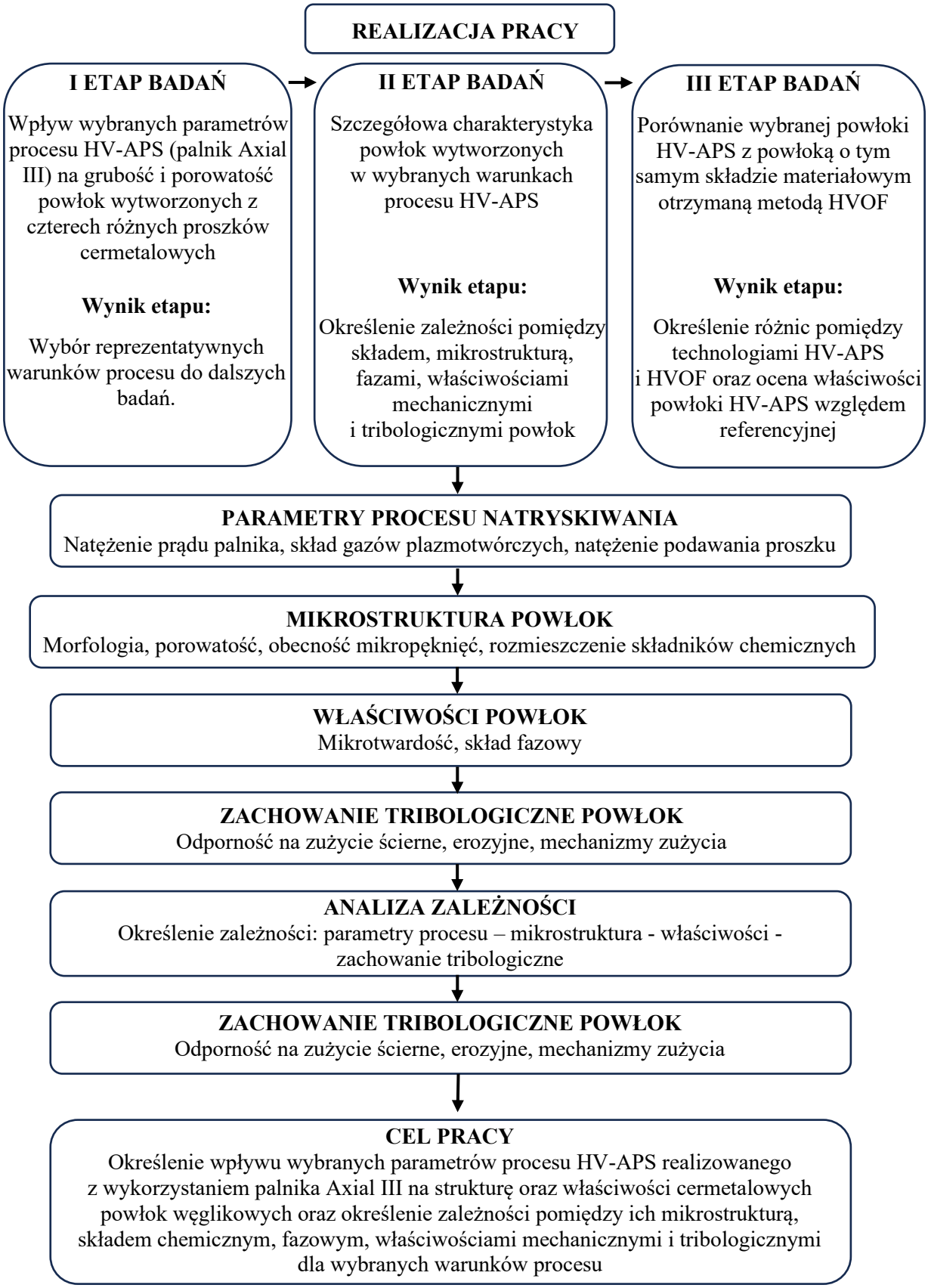
Problem badawczy obejmuje również określenie znaczenia składu materiału powłokowego dla przebiegu opisanych zależności. Zastosowanie różnych proszków cermetalowych umożliwia ocenę ich odmiennego zachowania w warunkach procesu HV-APS oraz określenie, w jakim stopniu różnice w składzie chemicznym i fazowym wpływają na uzyskaną mikrostrukturę, właściwości mechaniczne oraz mechanizmy zużycia [1, 4, 30].

Istotnym elementem problemu badawczego jest ponadto znalezienie zależności pomiędzy cechami mikrostruktury i składem fazowym a zachowaniem powłok w warunkach oddziaływań tribologicznych. Szczególnego znaczenia nabiera ustalenie czy zmniejszenie porowatości i wzrost mikrotwardości powłoki prowadzą bezpośrednio do zwiększenia jej odporności na zużycie, czy też o jej właściwościach użytkowych decyduje współdziałanie wielu cech strukturalnych i fazowych [57, 70].

Problem badawczy obejmuje także ocenę powłoki WC-CoCr wytworzonej metodą HV-APS w odniesieniu do powłoki o tym samym składzie materiałowym otrzymanej metodą HVOF. Porównanie obu technologii umożliwia określenie znaczenia odmiennego charakteru

oddziaływania cieplnego i kinetycznego na strukturę, skład fazowy oraz właściwości mechaniczne i tribologiczne powłok [11, 37, 38].

Tak sformułowany problem badawczy koncentruje się zatem na rozpoznaniu relacji parametry procesu – stan cząstek – mikrostruktura – skład fazowy – właściwości mechaniczne – właściwości tribologiczne, ze szczególnym uwzględnieniem równowagi pomiędzy kształtowaniem mikrostruktury powłoki, w tym jej porowatości, a zachowaniem stabilności fazowej materiału w warunkach procesu HV-APS.



Rys. 3.1. Schemat blokowy realizacji pracy: zależność pomiędzy parametrami procesu natryskiwania, mikrostrukturą, właściwościami powłok oraz ich zachowaniem tribologicznym.

3.3. Hipotezy badawcze

Na podstawie analizy aktualnego stanu wiedzy dotyczącej technologii natryskiwania plazmowego cermetalowych powłok węglikowych oraz zidentyfikowanej luki badawczej sformułowano hipotezy badawcze, których weryfikacja stanowi podstawę części eksperymentalnej pracy:

H1. Wybrane parametry procesu natryskiwania plazmowego HV-APS z wykorzystaniem trójelektrodowego palnika Axial III wpływają na kształtowanie struktury i właściwości otrzymywanych cermetalowych powłok cermetalowych, przy czym charakter i zakres tego wpływu zależą od rodzaju zastosowanego materiału powłokowego.

H2. Zmiana warunków energetycznych procesu HV-APS wpływa na stopień nagrzania i deformacji cząstek proszku, a tym samym na porowatość i jednorodność mikrostruktury powłoki, przy czym zwiększenie obciążenia cieplnego procesu może jednocześnie sprzyjać degradacji faz węglikowych i zmianom ich składu fazowego.

H3. Mikrostruktura i skład fazowy cermetalowych powłok węglikowych stanowią czynniki determinujące ich właściwości mechaniczne oraz zachowanie tribologiczne, przy czym zależność pomiędzy mikrotwardością, porowatością i odpornością na zużycie nie ma charakteru jednoznacznie proporcjonalnego i wynika ze współdziałania cech strukturalnych oraz fazowych powłoki.

H4. Rodzaj materiału powłokowego determinuje sposób jego odpowiedzi na warunki procesu HV-APS, prowadząc do zróżnicowania mechanizmów kształtowania mikrostruktury, stabilności fazowej oraz mechanizmów zużycia tribologicznego, a tym samym do odmiennych właściwości użytkowych otrzymywanych powłok.

H5. Powłoki wytworzone metodą HV-APS z wykorzystaniem palnika Axial III mogą uzyskać właściwości zbliżone do powłok o tym samym składzie materiałowym otrzymanych metodą HVOF, jednak odmienne parametry procesu, wpływające na warunki cieplno-kinetyczne cząstek w obu technologiach, prowadzą do różnic w mikrostrukturze, składzie fazowym oraz odporności na zużycie.

3.4. Zakres pracy i ograniczenia badawcze

Zakres niniejszej pracy obejmuje badania cermetalowych powłok węglikowych wytwarzanych metodą natryskiwania plazmowego HV-APS z wykorzystaniem trójelektrodowego palnika Axial III. Analizie poddano cztery układy materiałowe przeznaczone do zastosowań związanych z ochroną powierzchni przed zużyciem, różniące się rodzajem fazy węglikowej oraz składem osnowy metalicznej. Badania obejmowały ocenę

wpływu wybranych parametrów procesu na cechy strukturalne powłok, a następnie szczegółową charakterystykę wybranych wariantów w zakresie mikrostruktury, składu chemicznego i fazowego oraz właściwości mechanicznych i tribologicznych.

W ramach pierwszego etapu badań zakres zmienności parametrów procesu ograniczono do wybranych wartości natężenia prądu palnika, składu gazów plazmotwórczych oraz natężenia podawania proszku. Ocena wpływu tych parametrów została przeprowadzona na podstawie grubości i porowatości otrzymanych powłok. Wyniki tego etapu stanowiły podstawę do określenie reprezentatywnych warunków procesu wykorzystanych w dalszej części badań.

Szczegółową charakterystykę właściwości powłok przeprowadzono dla wybranych, reprezentatywnych warunków procesu. Zakres badań obejmował analizę mikrostruktury, identyfikację składu chemicznego i fazowego, pomiary mikrotwardości oraz ocenę zachowania powłok w warunkach zużycia ściernego i erozyjnego. Pozwoliło to na analizę wzajemnych zależności pomiędzy warunkami procesu, strukturą i składem powłok a ich właściwościami mechanicznymi i tribologicznymi.

Porównanie technologii HV-APS i HVOF ograniczono do wybranego układu materiałowego oraz odpowiadających mu powłok wytworzonych w obu technologiach. Celem tego porównania nie było kompleksowe określenie przewagi jednej technologii nad drugą, lecz ocena różnic w strukturze, składzie fazowym, właściwościach mechanicznych i zachowaniu tribologicznym powłok otrzymanych w odmiennych warunkach cieplno-kinetycznych procesu natryskiwania.

Przyjęty zakres badań nie obejmuje pełnej optymalizacji technologii HV-APS dla wszystkich analizowanych materiałów ani wyznaczenia granic ich zastosowania w warunkach rzeczywistej eksploatacji. Zakres badań ograniczono do wybranych parametrów procesu HV-APS, tj. natężenia prądu palnika, składu gazów plazmotwórczych oraz natężenia podawania proszku, przy zachowaniu pozostałych parametrów procesu na stałym poziomie. Ograniczenie liczby analizowanych zmiennych umożliwiło skoncentrowanie badań na zależnościach pomiędzy warunkami procesu, mikrostrukturą, składem fazowym oraz właściwościami mechanicznymi i tribologicznymi powłok.

Istotnym ograniczeniem interpretacji wyników tribologicznych jest również konieczność odnoszenia ich do przyjętych warunków badań laboratoryjnych. Uzyskane wartości odporności na zużycie należy zatem interpretować w odniesieniu do zastosowanych warunków badania i nie traktować ich jako bezpośredniego odwzorowania zachowania powłok w każdym zastosowaniu eksploatacyjnym.

Przyjęty zakres badań pozwala jednak na kompleksową ocenę wpływu wybranych warunków procesu HV-APS z wykorzystaniem palnika Axial III na strukturę i właściwości cermetalowych powłok węglikowych oraz na określenie zależności pomiędzy ich mikrostrukturą, składem fazowym, właściwościami mechanicznymi i zachowaniem tribologicznym.

ROZDZIAŁ 4. MATERIAŁY I METODYKA BADAŃ

4.1. Materiały podłoża

Jako materiał podłoża zastosowano stal konstrukcyjną niestopową S235. Materiał ten wybrano ze względu na możliwość przygotowania próbek o wymaganej geometrii oraz uzyskania powtarzalnych warunków powierzchniowych. Właściwości materiału podłoża, w tym jego właściwości cieplne i mechaniczne, mogą wpływać na przebieg procesu natryskiwania oraz warunki powstawania połączenia powłoka - podłoże [1, 2, 4]. Z tego względu w ramach prowadzonych badań zastosowano ten sam materiał podłoża dla analizowanych wariantów powłok, ograniczając tym samym wpływ rodzaju podłoża na porównanie wyników.

Próbki przygotowano w jednej formie geometrycznej jako próbki płaskie, które wykorzystano zarówno do badań mikrostrukturalnych, jak i testów tribologicznych. Przyjęte rozwiązanie umożliwiło kompleksową ocenę właściwości materiału zarówno w skali mikrostrukturalnej, jak i eksploatacyjnej. Przed procesem natryskiwania powierzchnie podłoża poddano obróbce strumieniowo-ściernej, której celem było usunięcie zanieczyszczeń, aktywacja powierzchni oraz zwiększenie chropowatości. Uzyskana topografia powierzchni sprzyjała mechanicznemu zakotwieniu powłoki w nierównościach powierzchni podłoża.

4.2. Materiały proszkowe

4.2.1. Charakterystyka materiałów proszkowych

W badaniach wykorzystano komercyjnie dostępne proszki cermetalowe przeznaczone do procesów natryskiwania cieplnego, obejmujące materiały referencyjne, przemysłowe oraz alternatywne. Zastosowanie proszków różnych producentów umożliwiło analizę wpływu składu chemicznego, technologii wytwarzania oraz morfologii cząstek na przebieg procesu oraz właściwości powłok [8, 20, 90]. Właściwości proszków, takie jak granulacja, kształt cząstek oraz jednorodność składu, mogą wpływać na ich zachowanie w strumieniu plazmy lub gazów spalania, determinując stopień nagrzewania, trajektorię lotu oraz deformację podczas uderzenia.

Zastosowane materiały charakteryzowały się wysokim udziałem fazy węglikowej, wynoszącym od około 70 do 85% mas., przy czym osnowę stanowiły stopy na bazie niklu, kobaltu i chromu (CoCr) oraz niklu i chromu (NiCr). Taki skład materiałów umożliwia uzyskanie połączenia wysokiej twardości faz węglikowych z ciągliwością i zdolnością do przenoszenia obciążeń przez osnowę metaliczną.

W tabeli 4.1 zestawiono charakterystykę czterech proszków zastosowanych w badaniach, uwzględniając ich skład, granulację oraz typ osnowy. Każdy z czterech analizowanych proszków wykorzystano do wytworzenia powłok metodą HV-APS z zastosowaniem palnika Axial III. Dodatkowo wykonano powłokę WC-CoCr metodą HVOF, która stanowiła wariant referencyjny w ocenie właściwości powłok wytwarzanych metodą HV-APS.

Tabela 4.1. Charakterystyka proszków cermetalowych zastosowanych w badaniach.

Oznaczenie proszku	**Skład chemiczny [% mas.]**	**Zakres ziarn [µm]**	**Osnowa, Faza główna**	**Metoda wytwarzania**	**Charakterystyka**	**Typowe zastoso-wanie**
WC–CrC–Ni (Thermico SJA 175/080A)	WC ~73, Cr_3C_2 ~20, Ni ~7	3 – 17	Ni, WC + Cr_3C_2	aglomerowany i spiekany	Powłoki o wysokiej odporności na zużycie ścierne i korozję, przeznaczone do pracy w podwyższonych temperaturach. Obecność CrC zwiększa odporność na utlenianie i stabilność cieplną.	APS /HVOF
WC–CoCr (Praxair WC-731-1/ 1350VM)	WC ~86, CoCr ~14	16 – 45	CoCr, WC	aglomerowany i spiekany	Powłoki o bardzo wysokiej odporności na ścieranie, erozję i korozję oraz wysokiej gęstości. Dodatek Cr poprawia odporność korozyjną i ogranicza odwęglenie węglików podczas natryskiwania.	HVOF
Cr_3C_2–NiCr (Metco 5241)	Cr_3C_2 ~75, NiCr ~25	15 – 45	NiCr, Cr_3C_2	atomizowany	Przeznaczony do powłok pracujących w wysokich temperaturach, o wysokiej odporności na utlenianie, korozję oraz erozję. Zapewnia niskie odwęglenie i gęste powłoki.	wysoka temp.
WC–Ni (Woka 3302)	WC ~88, Ni ~12	15 – 45	Ni, WC	aglomerowany i spiekany	Powłoki o wysokiej odporności na ścieranie i zużycie ślizgowe oraz lepszej odporności korozyjnej niż klasyczne WC–Co. Przeznaczone głównie do pracy w środowiskach o umiarkowanej temperaturze (do ok. 500°C).	tribolo-gia

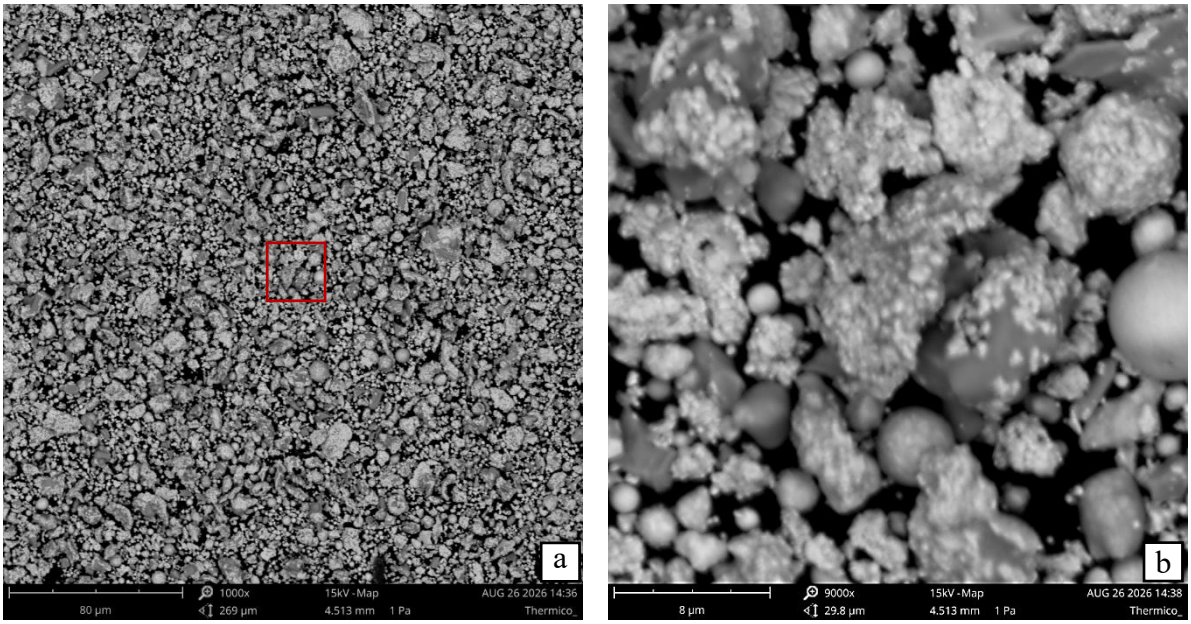
4.2.2. Morfologia cząstek

Morfologia cząstek proszków stanowi jeden z istotnych parametrów wpływających na ich zachowanie podczas procesu natryskiwania oraz na właściwości otrzymanych powłok. Kształt, stopień rozwinięcia powierzchni, obecność porów, pęknięć oraz nieregularności powierzchni cząstek mogą wpływać między innymi na ich transport w strumieniu gazu, sposób nagrzewania oraz stopień odkształcenia podczas osadzania.

W przypadku proszków przeznaczonych do natryskiwania cieplnego istotne znaczenie ma również sposób ich wytwarzania, który może determinować uzyskaną morfologię. Cząstki o nieregularnym kształcie mogą charakteryzować się mniej jednorodnym zachowaniem podczas podawania i transportu w strumieniu gazu. Różnice w morfologii badanych proszków mogą zatem stanowić jeden z czynników wpływających na przebieg procesu natryskiwania i końcową strukturę otrzymanych powłok.

Na podstawie uzyskanych obrazów mikroskopowych przeprowadzono porównanie morfologii analizowanych proszków, ze szczególnym uwzględnieniem charakterystycznych cech poszczególnych materiałów. Wyniki przedstawiono na kolejnych mikrofotografiach.

Na rysunku 4.1 przedstawiono morfologię proszku Thermico SJA 175/080A (WC-CrC-Ni).

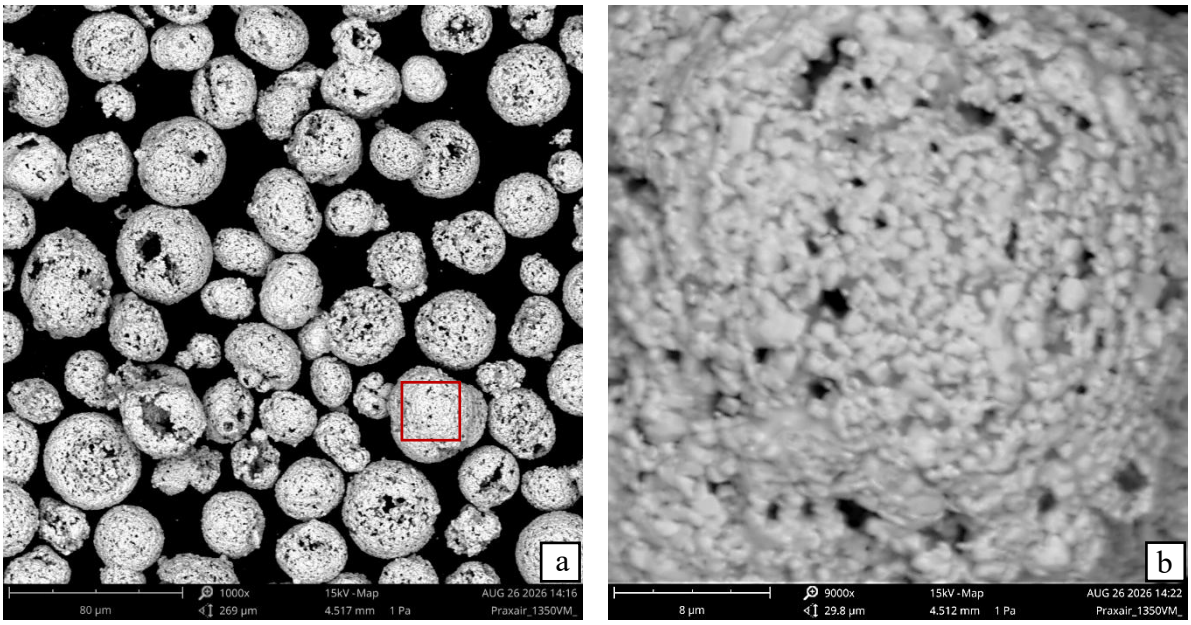


Rys. 4.1. Morfologia proszku Thermico SJA 175/080A (WC-CrC-Ni): (a) obraz SEM cząstek przy powiększeniu 1000x, (b) obraz SEM obszaru zaznaczonego czerwoną ramką na obrazie (a), przy powiększeniu 9000x, ukazujący nieregularną powierzchnię aglomeratów.

Cząstki proszku charakteryzują się zróżnicowaną morfologią – występują zarówno cząstki o nieregularnym kształcie, jak i cząstki o kształcie zbliżonym do kulistego. Na mikrofotografiach SEM widoczna jest również rozwinięta powierzchnia cząstek oraz lokalne

nierówności związane z ich aglomerowaną i spiekaną strukturą. Zróżnicowany kształt cząstek może wpływać na ich nierównomierne zachowanie podczas podawania oraz transportu w strumieniu gazu w procesie natryskiwania.

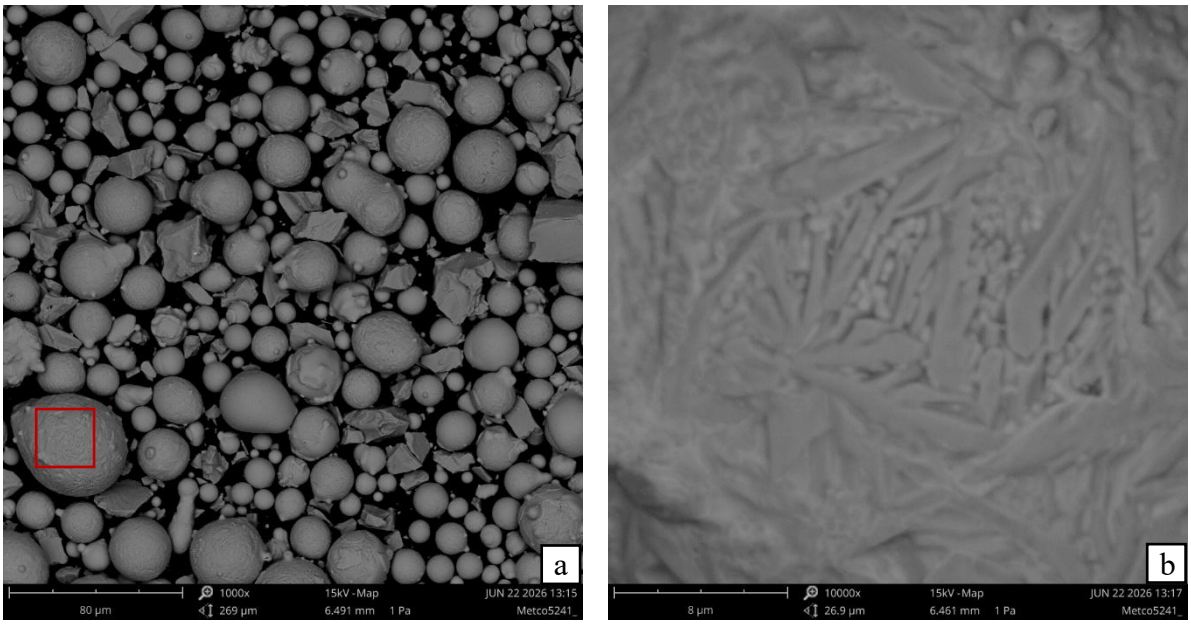
Morfologię proszku Praxair WC-731-1/1350VM (WC-CoCr) przedstawiono na rysunku 4.2.



Rys. 4.2. Morfologia proszku WC-731-1/1350VM (WC-CoCr): (a) obraz SEM cząstek przy powiększeniu 1000x, (b) obraz SEM obszaru zaznaczonego czerwoną ramką na obrazie (a), przy powiększeniu 9000x, ukazujący drobnokrystaliczną, mikroporowatą strukturę powierzchni aglomeratu.

Cząstki proszku mają sferoidalny kształt oraz porowatą strukturę wewnętrzną. Na mikrofotografiach SEM widoczna jest wysoka regularność geometryczna ziaren z drobnoziarnistą, rozwiniętą powierzchnią oraz drobnymi mikroporami. Sferoidalny kształt aglomeratów może sprzyjać ich płynności podczas podawania, natomiast obserwowana mikroporowata struktura stanowi charakterystyczną cechę tego materiału, odróżniającą go od proszków o bardziej zwartej budowie.

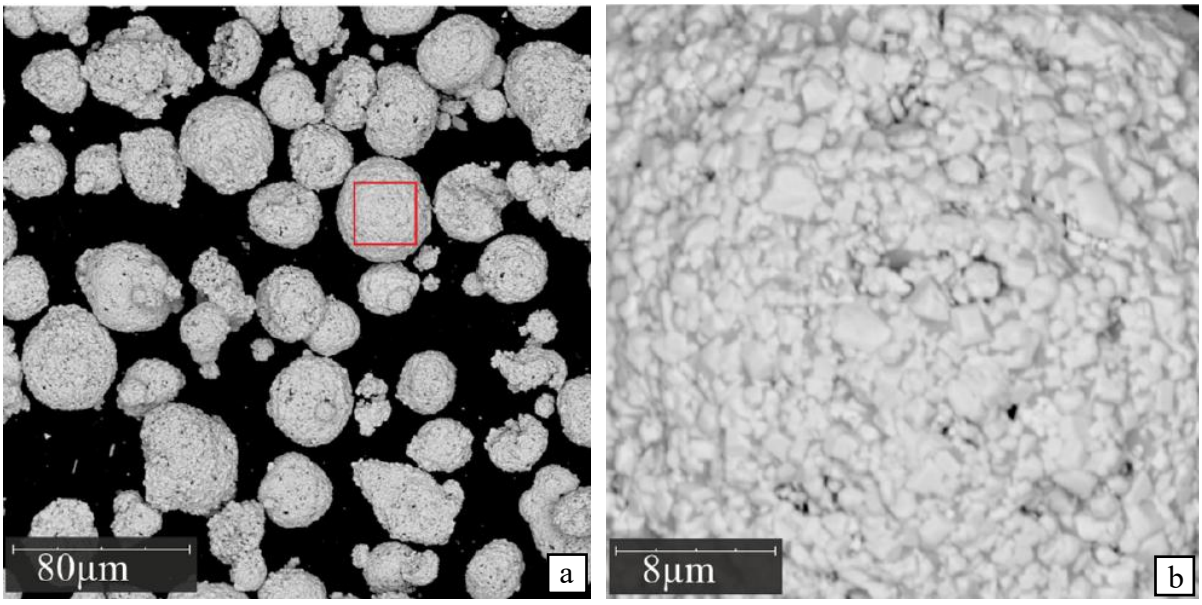
Na rysunku 4.3 przedstawiono morfologię proszku Metco 5241 (Cr_3C_2–NiCr).



Rys. 4.3. Morfologia proszku Metco 5241 (Cr_3C_2–NiCr): (a) obraz SEM cząstek przy powiększeniu 1000x, (b) obraz SEM obszaru zaznaczonego czerwoną ramką na obrazie (a), przy powiększeniu 9000x, ukazujący gładką powierzchnię i zwartą strukturę cząstek.

W porównaniu z proszkami aglomerowanymi i spiekanymi cząstki wykazują gładką powierzchnię zewnętrzną oraz zwartą strukturę bez widocznej porowatości. Obserwowana morfologia jest związana z zastosowaną metodą atomizacji. Cząstki wykazują zróżnicowanie kształtu i wielkości – dominują cząstki sferyczne i elipsoidalne o gładkiej powierzchni, z domieszką drobnych, ostrokrawędzistych odłamków. Obserwowana zwarta struktura cząstek stanowi cechę morfologiczną odróżniającą ten proszek od materiałów aglomerowanych i spiekanych.

Morfologię proszku Woka 3302 (WC-Ni) przedstawiono na rysunku 4.4.



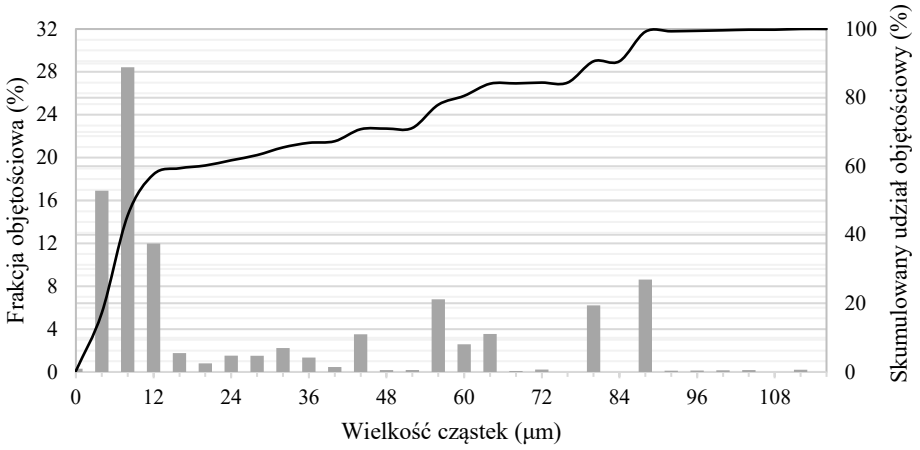
Rys. 4.4. Morfologia proszku Woka 3302 (WC-Ni): (a) obraz SEM cząstek przy powiększeniu 1000x, (b) obraz SEM obszaru zaznaczonego czerwoną ramką na obrazie (a), przy powiększeniu 9000x, ukazujący drobnokrystaliczną strukturę aglomeratu i mikropory.

Cząstki wykazują sferoidalny kształt oraz rozwiniętą, mikroporowatą powierzchnię. Widoczne są cechy charakterystyczne dla proszku aglomerowanego i spiekanego, związane z obecnością połączonych drobniejszych cząstek. Na dużym powiększeniu wyraźnie widać drobnokrystaliczną siatkę ziaren tworzących pojedynczy aglomerat z dyskretnymi mikroporami. W porównaniu z proszkiem WC-731-1/1350VM obserwuje się mniejszą liczbę widocznych i bardziej zwartą strukturę.

4.2.3. Rozkład wielkości cząstek

Rozkład wielkości cząstek stanowi jeden z podstawowych parametrów charakteryzujących badane proszki. Dla każdego materiału wyznaczono rozkład wielkości cząstek oraz wartości charakterystycznych średnic D10, D50 i D90.

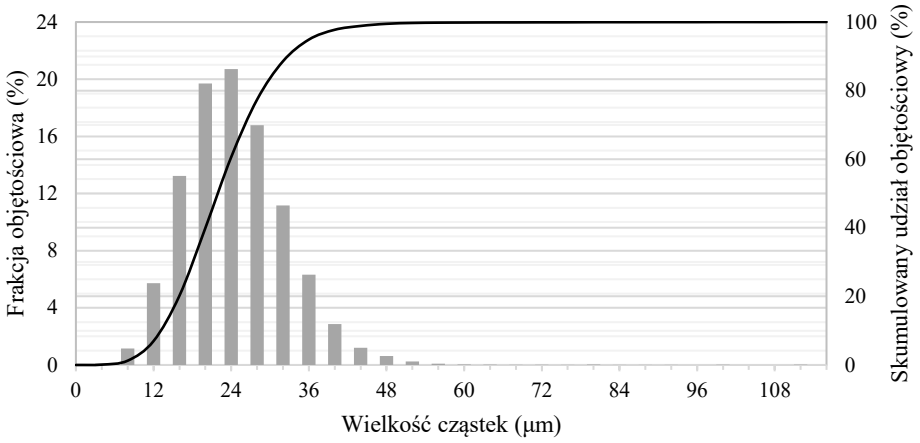
Na rysunku 4.5 przedstawiono rozkład wielkości cząstek proszku Thermico SJA 175/080A (WC-CrC-Ni).



Rys. 4.5. Rozkład wielkości cząstek proszku Thermico SJA 175/080A (WC-CrC-Ni) przedstawiony jako przyrostowy udział objętościowy (słupki) oraz skumulowany udział objętościowy (linia), z widoczną obecnością frakcji o rozmiarach przekraczających deklarowany zakres 3-17 µm, z widocznym udziałem jednostek o rozmiarach przekraczających zakres deklarowany przez producenta.

Zmierzone wartości charakterystycznych średnic wynoszą D10 = 4,93 µm, D50 = 10,36 µm, D90 = 78,87 µm. Zmierzone wartości D10 oraz D50 mieszczą się w zakresie wielkości cząstek 3-17 µm deklarowanym przez producenta. Jednocześnie znacznie wyższa wartość D90 wskazuje na obecność w analizowanej próbce jednostek o rozmiarach przekraczających deklarowany zakres. Szczególnie wyraźne jest to w górnym zakresie rozkładu, w którym obserwuje się nieregularności krzywej skumulowanego udziału objętościowego. Obserwacje mikroskopowe (rys. 4.1) wykazały obecność drobnych, nieregularnych cząstek i nie ujawniły pojedynczych cząstek o rozmiarach rzędu kilkudziesięciu mikrometrów. Podwyższona wartość D90 może być związana z obecnością skupisk drobnych ziaren, które w warunkach zastosowanej dyspersji nie uległy całkowitemu rozdzieleniu i zostały zarejestrowane podczas pomiaru jako większe jednostki. Interpretacja ta jest zgodna z obserwowaną morfologią proszku przedstawioną na rysunku 4.1. Ze względu na objętościowy charakter analizy nawet niewielki udział takich jednostek może istotnie wpływać na górny zakres rozkładu.

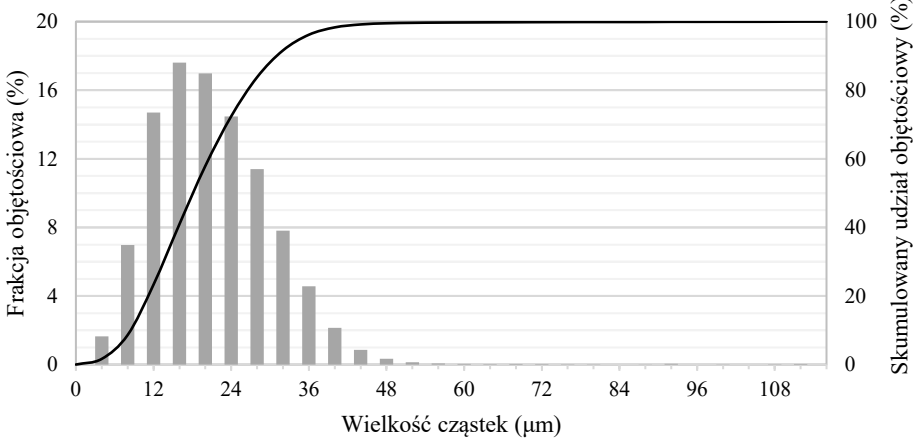
Na rysunku 4.6 przedstawiono rozkład wielkości cząstek proszku WC-731-1/1350VM (WC-CoCr).



Rys. 4.6. Rozkład wielkości cząstek proszku WC-731-1/1350VM (WC-CoCr) przedstawiony jako przyrostowy udział objętościowy (słupki) oraz skumulowany udział objętościowy (linia).

Wyznaczone średnice charakterystyczne wynoszą D10 = 14,75 µm, D50 = 23,61 µm, D90 = 34,53 µm. Wartości D50 i D90 mieszczą się w deklarowanym przez producenta zakresie wielkości cząstek 15-45 µm, natomiast wartość D10 jest nieznacznie niższa od jego dolnej granicy.

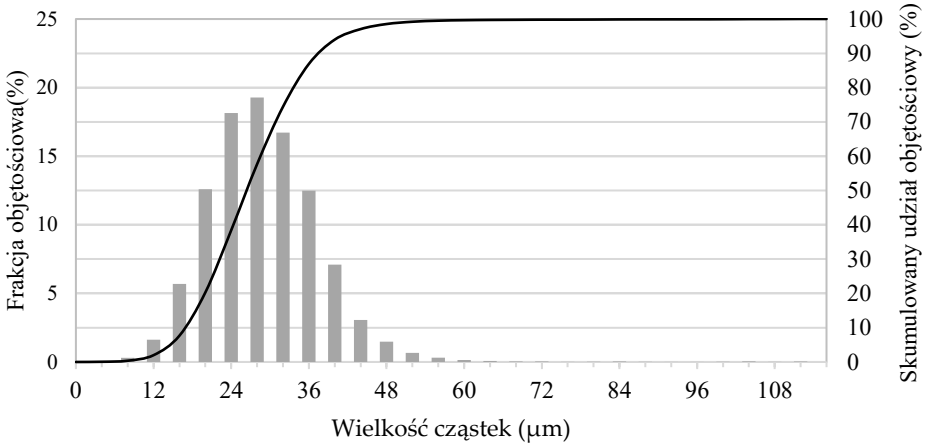
Rozkład wielkości cząstek proszku Metco 5241 (Cr_3C_2–NiCr) przedstawiono na rysunku 4.7.



Rys. 4.7. Rozkład wielkości cząstek proszku Metco 5241 (Cr_3C_2–NiCr) przedstawiony jako przyrostowy udział objętościowy (słupki) oraz skumulowany udział objętościowy (linia).

Dla badanego proszku wyznaczono wartości D10 = 10,01 µm, D50 = 19,73 µm, D90 = 32,81 µm. Wartości D50 i D90 mieszczą się w deklarowanym przez producenta zakresie wielkości cząstek 15-45 µm, natomiast wartość D10 jest niższa od dolnej granicy tego zakresu.

Na rysunku 4.8 przedstawiono rozkład wielkości cząstek proszku Woka 3302 (WC-Ni).



Rys. 4.8. Rozkład wielkości cząstek proszku Woka 3302 (WC-Ni) przedstawiony jako przyrostowy udział objętościowy (słupki) oraz skumulowany udział objętościowy (linia).

Na podstawie wyników wyznaczono charakterystyczne średnice cząstek D10 = 18,56 µm, D50 = 28,14 µm, D90 = 39,30 µm. Uzyskany rozkład wielkości cząstek porównano z zakresem deklarowanym przez producenta, wynoszącym 15-45 µm.

4.3. Przygotowanie powierzchni podłoża

Proces przygotowania próbek stanowił istotny etap badań, mający na celu zapewnienie odpowiedniego stanu powierzchni podłoża przed procesem natryskiwania oraz ograniczenie wpływu czynników mogących oddziaływać na jakość połączenia powłoki z podłożem i powtarzalność wyników. Przyjęta procedura przygotowania powierzchni została opracowana w sposób zapewniający zarówno wysoką adhezję powłoki, jak i ograniczenie wpływu czynników zakłócających, takich jak zanieczyszczenia powierzchniowe czy obecność warstw tlenkowych.

W pierwszym etapie próbki poddano odtłuszczaniu chemicznemu z wykorzystaniem rozpuszczalników organicznych, którego celem było usunięcie zanieczyszczeń olejowych oraz resztek substancji technologicznych mogących wpływać na jakość adhezji. Następnie przeprowadzono obróbkę strumieniowo-ścierną, której głównym zadaniem było usunięcie pozostałych zanieczyszczeń i warstw powierzchniowych oraz zwiększenie chropowatości podłoża. W wyniku oddziaływania ścierniwa na powierzchnię podłoża powstawała rozwinięta mikrogeometria, sprzyjająca mechanicznemu zakotwieniu materiału powłokowego.

Istotnym aspektem przygotowania próbek była kontrola czasu pomiędzy zakończeniem obróbki strumieniowo-ściernej a procesem natryskiwania. Ograniczenie tego czasu miału na

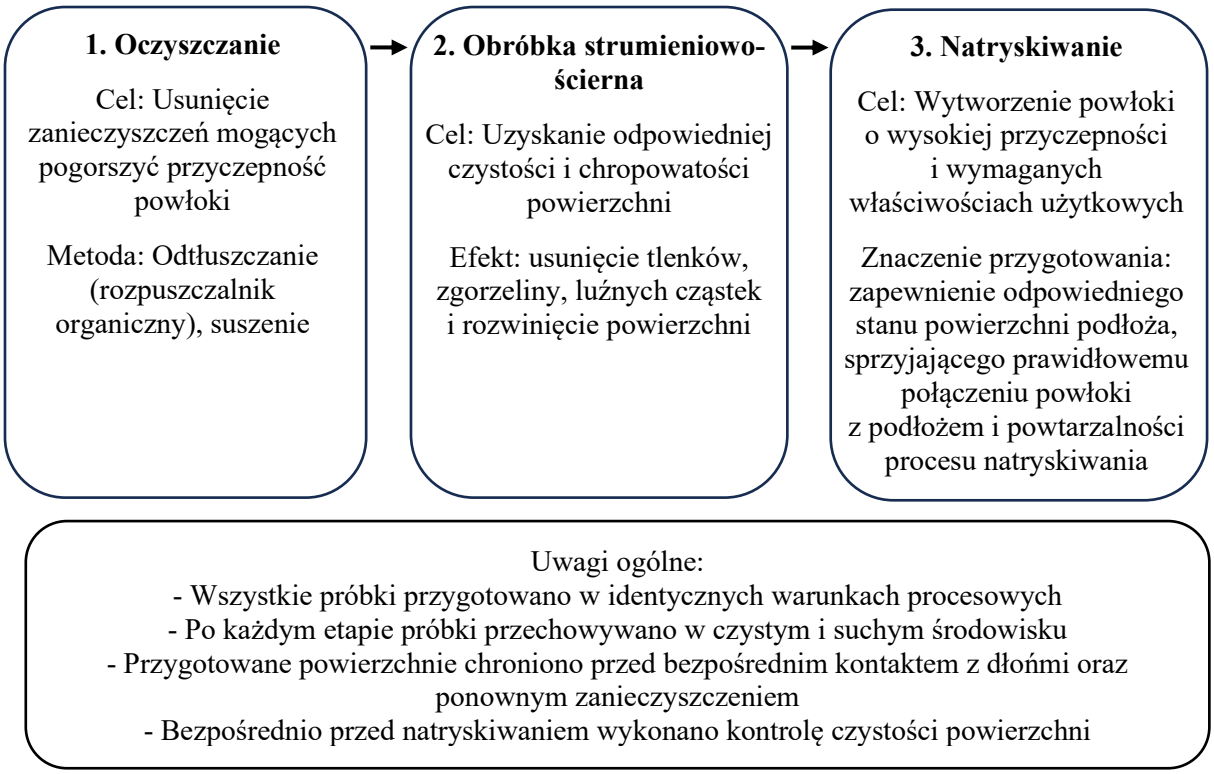
celu zmniejszenie możliwości ponownego zanieczyszczenia oraz utlenienia przygotowanej powierzchni. Proces natryskiwania realizowano bezpośrednio po przygotowaniu powierzchni.

Kontrola przygotowania powierzchni obejmowała pomiar chropowatości oraz wizualną ocenę jednorodności próbki. Chropowatość powierzchni poszczególnych próbek mieściła się w zakresie Ra = 5-10 µm. W tabeli 4.2 zestawiono podstawowe parametry przygotowania próbek wraz z ich znaczeniem technologicznym.

Tabela 4.2. Parametry przygotowania powierzchni podłoża.

Etap procesu	**Parametr**	**Wartość / zakres**	**Znaczenie**
Odtłuszczanie	Rozpuszczalnik	Aceton	Usunięcie zanieczyszczeń
Obróbka strumieniowa	Ścierniwo	Al_2O_3 (0,5–1 mm)	Rozwinięcie powierzchni
Ciśnienie	MPa	0,4–0,6	Intensywność obróbki
Chropowatość	Ra [µm]	5–10	Adhezja mechaniczna
Czas do natryskiwania	Min	< 30	Ograniczenie utleniania

Przebieg przygotowania powierzchni podłoża przed procesem natryskiwania przedstawiono schematycznie na rysunku 4.9.



Rys. 4.9. Schemat przygotowania powierzchni podłoża przed procesem natryskiwania.

4.4. Metodyka natryskiwania powłok

Metodykę natryskiwania opracowano w sposób umożliwiający analizę wpływu wybranych parametrów procesu na podstawowe cechy uzyskanych powłok, ze szczególnym uwzględnieniem ich grubości i porowatości.

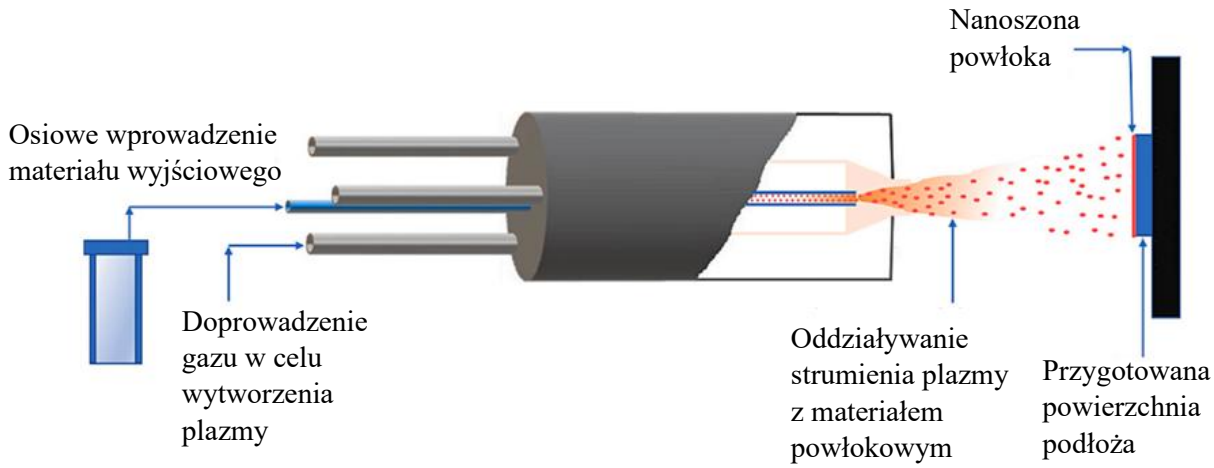
4.4.1. Natryskiwanie plazmowe HV-APS (Axial III)

Proces natryskiwania plazmowego realizowano z wykorzystaniem palnika Axial III, umożliwiającego osiowe podawanie proszku do strumienia plazmy. Zastosowana konfiguracja podawania materiału wpływa na warunki nagrzewania i przyspieszania cząstek w strumieniu plazmy. Istotnym aspektem procesu była kontrola parametrów wpływających na energię strumienia plazmy, które mogą oddziaływać zarówno na stopień nagrzania i deformacji cząstek, jak i na stabilność faz węglikowych podczas natryskiwania.

Parametry procesu zestawiono w tabeli 4.3, gdzie uwzględniono zarówno wartości bazowe, jak i zakres ich zmienności.

Tabela 4.3. Parametry procesu natryskiwania HV-APS (Axial III).

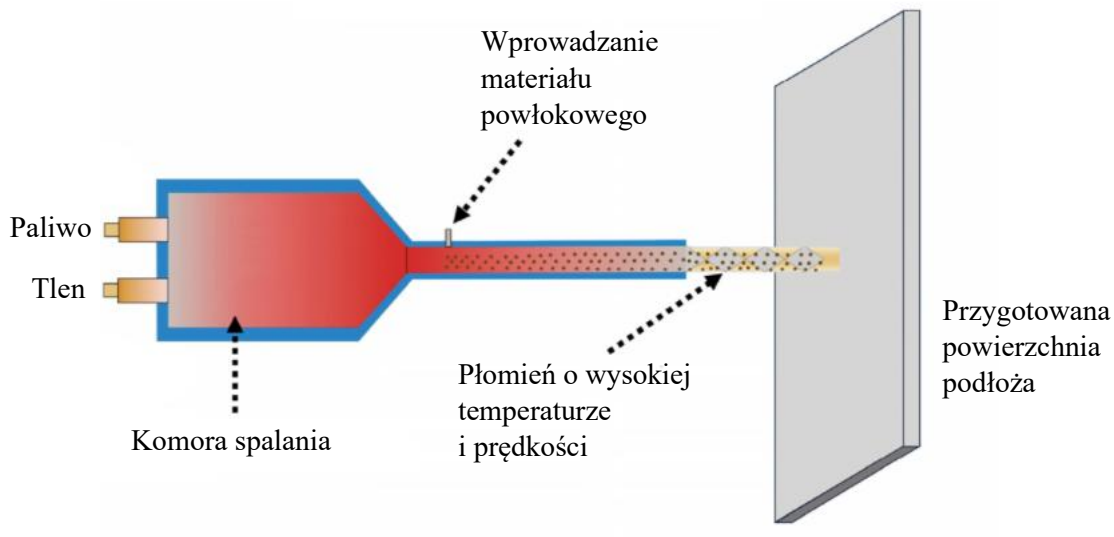
Parametr	**Jednostka**	**Wartość bazowa**	**Zakres**	**Znaczenie fizyczne**
Natężenie prądu	A	160	140–180	Wpływ na energię procesu
Przepływ Ar	dm^3/min	140	130–150	Wpływ na warunki formowania strumienia plazmy
Przepływ H_2	dm^3/min	20	10–30	Wpływ na energię cieplną strumienia
Podawanie proszku	g/min	25	15–25	Wpływ na ilość materiału nanoszonego w jednostce czasu
Odległość natryskiwania	mm	100	Stała	Wpływ na warunki oddziaływania cząstek z podłożem



Rys. 4.10. Schemat stanowiska natryskiwania plazmowego Axial III z osiowym podawaniem proszku.

4.4.2. Natryskiwanie naddźwiękowe HVOF

Powłoki referencyjne wykonano metodą HVOF, która stanowi punkt odniesienia dla technologii HV-APS. Proces HVOF charakteryzuje się wysoką prędkością cząstek oraz relatywnie ograniczonym oddziaływaniem cieplnym materiału powłokowego, co sprzyja uzyskiwaniu powłok o wysokiej gęstości i niskiej porowatości. Powłoki zostały wykonane przez zewnętrznego wykonawcę z wykorzystaniem referencyjnych warunków technologicznych stosowanych dla danego rodzaju powłoki. Szczegółowe wartości parametrów procesu nie zostały podane ze względu na ochronę własności intelektualnej firmy.



Rys. 4.11. Schemat procesu natryskiwania HVOF.

4.5. Metody badań

Zakres zastosowanych metod badawczych dobrano w sposób umożliwiający ocenę wpływu parametrów procesu natryskiwania na wybrane cechy jakościowe powłok, a następnie szczegółową charakterystykę wybranych wariantów oraz ich porównanie z powłoką referencyjną wytworzoną metodą HVOF. Program badań podzielono na trzy etapy.

W pierwszym etapie dla wszystkich wytworzonych wariantów powłok HV-APS określono ich grubość i porowatość jako kryteria wstępnej oceny wpływu parametrów procesu oraz wybór wariantów przeznaczonych do dalszych badań.

W drugim etapie przeprowadzono szczegółową charakterystykę czterech wybranych powłok HV-APS, obejmującą analizę mikrostruktury, składu chemicznego i fazowego, mikrotwardości oraz właściwości tribologicznych i odporności na zużycie erozyjne.

W trzecim etapie wybraną powłokę HV-APS porównano z powłoką referencyjną wytworzoną metodą HVOF. Przyjęte podejście umożliwiło analizę zależności w układzie parametry procesu – struktura – właściwości.

W tabeli 4.4 zestawiono zastosowane metody badawcze wraz z ich zakresem i celem analizy.

Tabela 4.4. Metody badawcze zastosowane w pracy.

Badana cecha	**Technika**	**Zakres analizy**	**Cel**	**Etap zastosowania**
Grubość	SEM / analiza obrazu	Grubość powłoki	Ocena grubości powłoki	I
Porowatość	SEM / analiza obrazu	Udział porów	Ocena porowatości powłoki	I
Mikrostruktura	OM / SEM	Morfologia, struktura	Charakterystyka struktury	II, III
Skład chemiczny	EDS	Rozkład pierwiastków	Charakterystyka składu	II, III
Skład fazowy	XRD	Fazy występujące w powłokach	Ocena składu fazowego i przemian	II, III
Mikrotwardość	Vickers	Twardość powłoki	Ocena właściwości mechanicznych	II, III
Tribologia	Pin-on-disc	Tarcie, zużycie	Ocena właściwości tribologicznych	II, III
Erozja	Erozja strumieniem cząstek stałych	Ubytek masy	Ocena odporności erozyjnej	II, III

4.5.1. Pomiar grubości

Grubość powłok określono na podstawie obrazów przekrojów poprzecznych, wykonanych z wykorzystaniem mikroskopii optycznej lub skaningowej mikroskopii elektronowej (SEM). Pomiary wykonywano w 10 punktach na analizowanym przekroju, obejmując jego różne obszary, co pozwoliło na wyznaczenie średniej grubości powłoki oraz jej jednorodności. Uzyskane wartości wykorzystano, wraz z wynikami oceny porowatości, do oceny wpływu parametrów procesu natryskiwania HV-APS oraz wyboru wariantów powłok przeznaczonych do dalszych badań.

4.5.2. Ocena porowatości

Porowatość powłok określano metodą ilościowej analizy obrazu na podstawie mikrofotografii wykonanych za pomocą skaningowego mikroskopu elektronowego (SEM) Phenom XL firmy Thermo Fisher Scientific, przy powiększeniu 2000x. Obrazy poddawano analizie w programie ImageJ, w tym binaryzacji umożliwiającej wydzielenie obszarów odpowiadających porom, a następnie określano ich udział powierzchniowy w analizowanym obszarze. Dla każdego wariantu powłoki analizowano 10 niezależnych obszarów przekroju. Porowatość stanowiła, obok grubości powłoki, podstawowe kryterium oceny wpływu parametrów procesu HV-APS oraz wyboru wariantów powłok przeznaczonych do dalszych badań.

4.5.3. Analiza mikrostruktury

Analizę mikrostruktury wybranych powłok przeprowadzono z użyciem skaningowego mikroskopu elektronowego (SEM) Phenom XL firmy Thermo Fisher Scientific. Obserwacje wykonano w trybie elektronów wtórnych (SE) oraz elektronów wstecznie rozproszonych (BSE), przy napięciu przyspieszającym wiązki elektronowej wynoszącym 15 kV. Obserwacje prowadzono na przekrojach poprzecznych powłok, co umożliwiło ocenę morfologii splatów, rozmieszczenia faz oraz obecności defektów strukturalnych.

4.5.4. Analiza składu chemicznego

Analizę składu chemicznego wybranych powłok przeprowadzono z użyciem spektrometru rentgenowskiego z dyspersją energii (EDS) sprzężonego ze skaningowym mikroskopem elektronowym Phenom XL firmy Thermo Fisher Scientific. Analizę wykonywano w wybranych obszarach przekroju poprzecznego powłok. Uzyskane wyniki umożliwiły określenie składu pierwiastkowego poszczególnych obszarów oraz ocenę rozmieszczenia głównych składników materiału powłoki.

4.5.5. Analiza składu fazowego

Analizę składu fazowego wybranych powłok przeprowadzono metodą dyfrakcji rentgenowskiej (XRD) z użyciem dyfraktometru ARL X'Tra firmy Thermo Fisher Scientific. Identyfikację faz przeprowadzono na podstawie porównania uzyskanych dyfraktogramów z danymi zawartymi w bazie PDF (ang. *Powder Diffraction File*) opracowanej przez ICDD (ang. *International Centre for Diffraction Data*). Analiza umożliwiła identyfikację głównych faz występujących w powłokach oraz ocenę przemian fazowych zachodzących podczas procesu natryskiwania. Szczególną uwagę zwrócono na obecność faz węglikowych oraz zmiany ich udziału w zależności od zastosowanego materiału i technologii natryskiwania.

4.5.6. Mikrotwardość

Pomiar mikrotwardości wybranych powłok przeprowadzono metodą Vickersa z użyciem mikrotwardościomierza Nexus 4303 firmy Innovatest. Pomiary wykonano na przekrojach poprzecznych powłok, stosując obciążenie 1,96 N (HV0,2) oraz czas obciążenia wynoszący 10 s. Dla każdej badanej powłoki wykonano serię odcisków, umożliwiającą wyznaczenie średniej wartości mikrotwardości. Obciążenie dobierano w taki sposób, aby uzyskać reprezentatywne odciski w powłoce i ograniczyć wpływ podłoża na uzyskane wyniki. W tabeli 4.5 przedstawiono parametry badań mikrotwardości.

Tabela 4.5. Parametry badań mikrotwardości

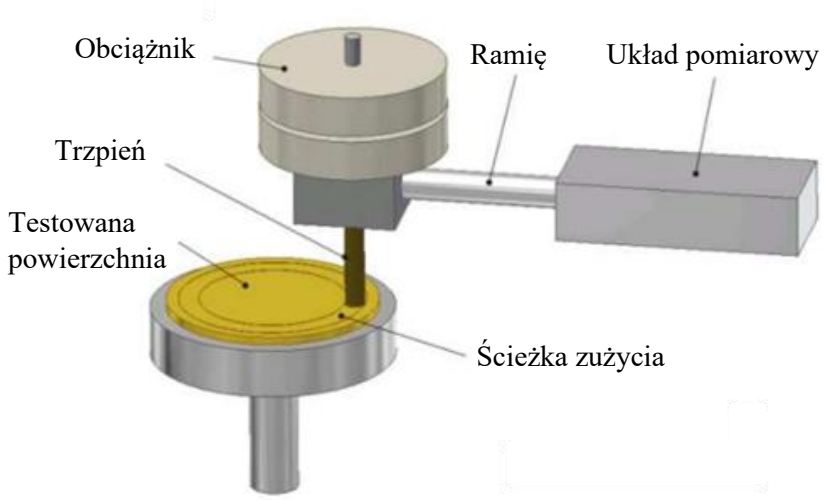
Parametr	**Wartość**
Metoda	Vickers
Obciążenie	HV0,2
Czas obciążenia	10 s
Liczba pomiarów	Min. 10
Kierunek pomiaru	Przekrój poprzeczny

4.5.7. Badanie tribologiczne

Badania tribologiczne wybranych powłok przeprowadzono metodą pin-on-disc z użyciem testera tribologicznego T-01M, zgodnie z normą ASTM G99-17. W trakcie badań rejestrowano siłę tarcia, na podstawie której wyznaczono współczynnik tarcia. Parametry badań tribologicznych zestawiono w tabeli 4.6.

Tabela 4.6. Parametry badań tribologicznych

Parametr	**Wartość**
Układ	Pin-on-disc
Obciążenie	30 N
Prędkość ślizgu	0,1 m/s
Promień toru	10 mm
Droga tarcia	500 m
Materiał przeciwpróbki	WC
Promień kulki przeciwpróbki	5 mm



Rys. 4.12. Schemat stanowiska tribologicznego typu pin-on-disc.

Odporność na zużycie oceniano na podstawie ubytku objętości materiału V_{loss}, wyznaczonego na podstawie geometrii śladu zużycia, zgodnie z zależnością:

$$V_{loss} = 2\pi R\left[r^2 sin^{-1}\left(\frac{d}{2r}\right) - \left(\frac{d}{4}\right)(4r^2 - d^2)^{\frac{1}{2}}\right]$$

Gdzie:

V_{loss} – ubytek objętości materiału, mm^3

R – promień toru zużycia, mm

d – szerokość śladu zużycia, mm

r – promień kulki przeciwpróbki, mm

Na podstawie wyznaczonego ubytku objętości materiału powłoki określono również właściwą intensywność zużycia k, zgodnie z zależnością:

$$k = \frac{V_{loss}}{F \cdot s}$$

Gdzie:

k – właściwa intensywność zużycia, $mm^3/(N \cdot m)$

V_{loss} – ubytek objętości materiału, mm^3

F – zastosowane obciążenie, N

s – droga tarcia, m

Szerokość śladu zużycia mierzono w 20 wybranych obszarach każdego śladu, a uzyskane wartości użyto do obliczenia średniego ubytku objętości materiału. Wartość „k" umożliwiła znormalizowanie ubytku objętości względem zastosowanego obciążenia i drogi tarcia, a tym samym bezpośrednie porównanie odporności na zużycie poszczególnych powłok. Po zakończeniu badań analizowano również morfologię śladów zużycia z wykorzystaniem skaningowej mikroskopii elektronowej (SEM) w celu identyfikacji dominujących mechanizmów zużycia.

4.5.8. Badanie odporności erozyjnej

Badania odporności erozyjnej wybranych powłok przeprowadzono zgodnie z normą ASTM G76 z użyciem stanowiska TR-470 firmy Koehler Instrument. Próbki poddawano działaniu strumienia cząstek erozyjnych. Odporność erozyjną oceniano na podstawie ubytku masy próbek, określanego poprzez pomiar masy przed i po zakończeniu testu z użyciem wagi analitycznej przeprowadzono analizę zmian morfologii powierzchni po badaniu z wykorzystaniem skaningowej mikroskopii elektronowej (SEM) oraz obserwacji makroskopowych. Analiza SEM umożliwiła ocenę charakteru uszkodzeń i identyfikację mechanizmów odpowiedzialnych za proces erozji. Parametry badań odporności erozyjnej zestawiono w tabeli 4.7.

Tabela 4.7. Parametry badań odporności erozyjnej

Parametr	**Wartość**
Czas badania	10 min
Kąt padania cząstek	90°
Natężenie podawania materiału erodującego	2 g/min
Ciśnienie powietrza	0,2 kg/cm^2
Temperatura	Pokojowa

4.6. Program badań

Program badań został zaprojektowany w sposób umożliwiający systematyczną ocenę wpływu parametrów procesu HV-APS z wykorzystaniem palnika trójelektrodowego Axial III na cechy jakościowe, strukturę i właściwości otrzymanych powłok oraz weryfikację hipotez badawczych przedstawionych w rozdziale 2. Przyjęto etapowy sposób realizacji badań, zgodny z zasadą przechodzenia od oceny podstawowych cech wszystkich wytworzonych wariantów, poprzez szczegółową charakterystykę wybranych powłok, do porównania z powłoką referencyjną HVOF.

Pierwszy etap badań obejmował wytwarzanie powłok HV-APS przy zmiennych warunkach procesu, z wykorzystaniem różnych wartości parametrów natryskiwania. Dla wszystkich otrzymanych wariantów przeprowadzono ocenę podstawowych cech jakościowych powłok, obejmującą pomiar ich grubości i porowatości. Grubość powłoki wykorzystano jako parametr umożliwiający ocenę skuteczności osadzania materiału oraz powtarzalności procesu, natomiast porowatość stanowiła podstawowe kryterium oceny jakości mikrostruktury powłoki. Wyniki uzyskane na tym etapie posłużyły do oceny wpływu parametrów procesu na jakość powłok oraz do wyboru warunków natryskiwania i wariantów powłok przeznaczonych do dalszych badań.

Drugi etap badań obejmował kompleksową charakterystykę wybranych czterech powłok wytworzonych metodą HV-APS przy wytypowanych warunkach procesu. W ramach tego etapu przeprowadzono badania mikrostruktury, składu chemicznego i fazowego, mikrotwardości oraz właściwości tribologicznych i odporności na zużycie erozyjne. Zakres przeprowadzonych badań umożliwił ocenę zależności pomiędzy strukturą powłok a ich właściwościami mechanicznymi i użytkowymi.

Trzeci etap badań obejmował porównanie wybranej powłoki HV-APS z powłoką referencyjną wykonaną metodą HVOF. Analizę porównawczą przeprowadzono uwzględniając mikrostrukturę, porowatość, skład chemiczny i fazowy, mikrotwardość oraz właściwości tribologiczne i odporność na zużycie erozyjne. Porównanie powłok wytworzonych metodami HV-APS i HVOF umożliwiło ocenę różnic w ich strukturze i właściwościach związanych z zastosowaną technologią natryskiwania, przy zastosowaniu tego samego materiału powłokowego.

Tak zaplanowany program badań umożliwił przejście od oceny wpływu parametrów procesu na podstawowe cechy jakościowe wszystkich otrzymanych powłok, obejmujące ich grubość i porowatość, poprzez szczegółową charakterystykę wybranych wariantów HV-APS, do bezpośredniego porównania wybranej powłoki z powłoką referencyjną HVOF. Przyjęty

układ badań pozwala na analizę zależności w układzie parametry procesu → grubość i porowatość → mikrostruktura i skład → właściwości mechaniczne i użytkowe, a także na ocenę potencjału technologii HV-APS w odniesieniu do technologii HVOF.

W tabeli 4.8 przedstawiono schemat programu badań.

Tabela 4.8. Program badań

Etap	**Zakres badań**	**Cel etapu**
I. Dobór warunków procesu HV-APS	Wytwarzanie powłok HV-APS przy zmiennych parametrach procesu, ocena grubości i porowatości powłok oraz wybór czterech wariantów wraz z odpowiadającymi im warunkami procesu do dalszych badań.	Określenie wpływu parametrów procesu na podstawowe cechy jakościowe powłok oraz wybór wariantów przeznaczonych do pełnej charakterystyki.
II. Pełna charakterystyka wybranych powłok HV-APS	Analiza mikrostruktury, składu chemicznego i fazowego, mikrotwardości, właściwości tribologicznych oraz odporności na zużycie erozyjne.	Ocena zależności pomiędzy mikrostrukturą i składem powłok HV-APS a ich właściwościami mechanicznymi i użytkowymi.
III. Porównanie powłok HV-APS i HVOF	Porównawcza analiza powłoki HV-APS oraz powłoki referencyjnej HVOF w zakresie przeprowadzonych badań.	Porównanie właściwości wybranej powłoki HV-APS z powłoką referencyjną HVOF oraz ocena różnic związanych z zastosowaną technologią natryskiwania.

ROZDZIAŁ 5. DOBÓR PARAMETRÓW PROCESU HV-APS

5.1. Charakterystyka pierwszego etapu badań

Celem badań przedstawionych w niniejszym rozdziale było określenie wpływu wybranych parametrów technologicznych procesu natryskiwania HV-APS na grubość i porowatość otrzymanych powłok, a następnie wybór reprezentatywnych wariantów procesu przeznaczonych do dalszej charakterystyki.

Badania przeprowadzono dla czterech różnych materiałów powłokowych. Dla każdego z materiałów zastosowano bazowy zestaw parametrów procesu, a następnie analizowano wpływ zmian pojedynczych parametrów przy zachowaniu pozostałych warunków na poziomie bazowym.

Analizie poddano wpływ natężenia prądu palnika, skład gazów plazmotwórczych oraz natężenie podawania proszku. Dla każdego analizowanego parametru uwzględniono trzy poziomy wartości, obejmujące wartość bazową oraz dwa warianty zmodyfikowane względem warunków bazowych. Wartości bazowe wynosiły odpowiednio: natężenie prądu 160A, natężenie przepływu Ar 140 dm^3/min, natężenie przepływu H_2 20 dm^3/min, oraz natężenie podawania proszku 25 g/min. W ramach eksperymentu dla każdego materiału wykonano powłoki w siedmiu wariantach parametrów. Na podstawie uzyskanych wyników wytypowano reprezentatywne warianty procesu HV-APS przeznaczone do dalszej charakterystyki.

5.2. Wytwarzanie powłok HV-APS przy zmiennych warunkach procesu

Powłoki wykonano metodą HV-APS z wykorzystaniem palnika Axial III, zgodnie z metodyką przedstawiona w rozdziale 3.

Badania przeprowadzono dla czterech materiałów powłokowych: WC-CrC-Ni, WC-CoCr, Cr_3C_2-NiCr oraz WC-Ni. W celu określenia wpływu poszczególnych parametrów procesu zastosowano podejście polegające na zmianie jednej zmiennej względem warunków bazowych. Warianty parametrów zestawiono w tabeli 5.1.

Tabela 5.1. Warianty parametrów procesu HV-APS

Parametr	Wartość bazowa	Wariant 1	Wariant 2
Natężenie prądu [A]	160	140	180
Przepływ Ar [dm^3/min]	140	130	150
Przepływ H_2 [dm^3/min]	20	10	30
Podawanie proszku [g/min]	25	15	20

Uzyskane powłoki poddano ocenie pod względem grubości i porowatości. Wyniki zestawiono w sposób umożliwiający porównanie wpływu poszczególnych parametrów procesu na analizowane cechy powłok.

5.3. Wpływ parametrów procesu HV-APS na grubość i porowatość powłok

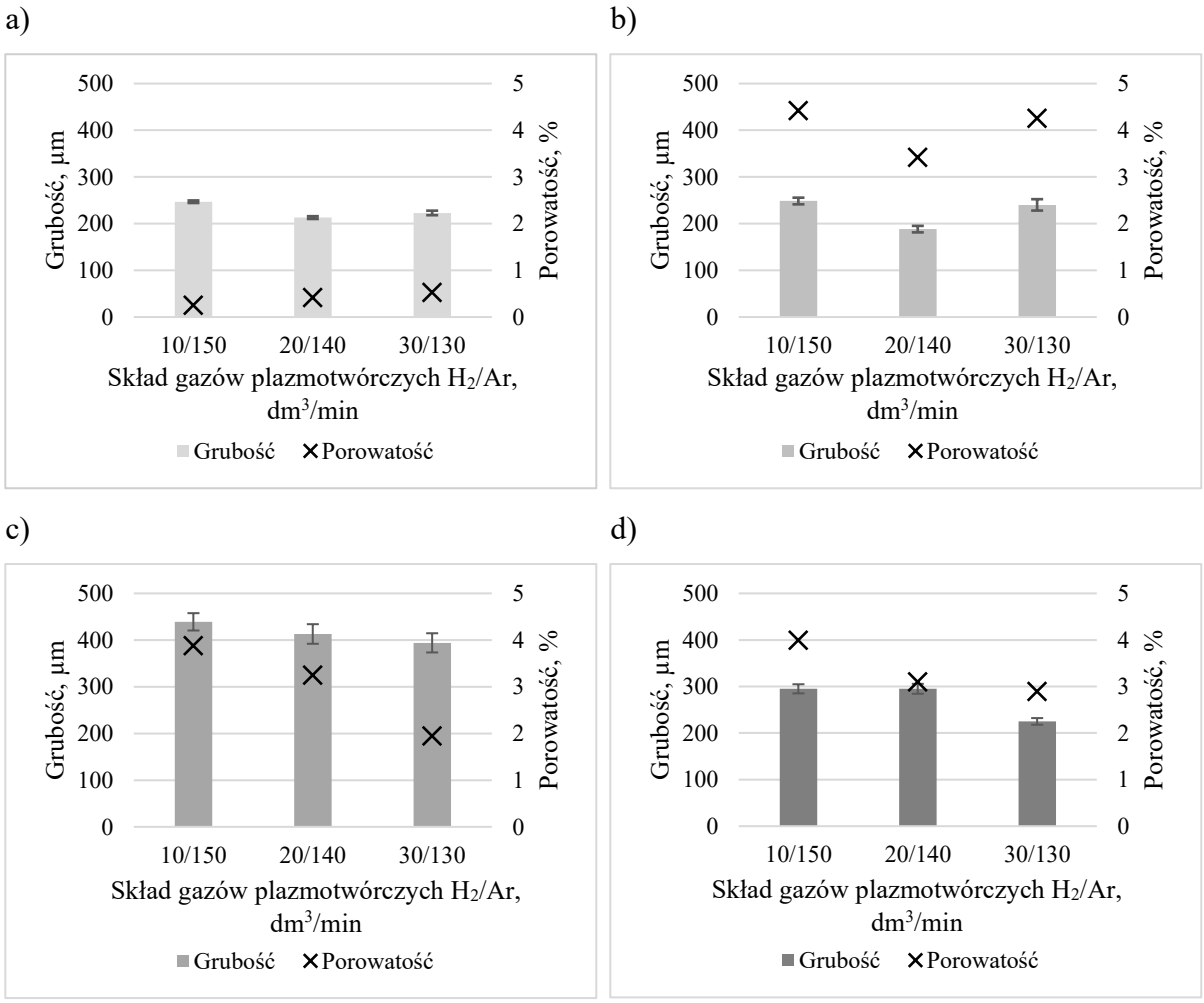
Grubość powłoki stanowi jeden z kluczowych parametrów charakteryzujących przebieg procesu natryskiwania. Na uzyskaną grubość powłoki wpływają między innymi stopień nagrzania i uplastycznienia cząstek, ich prędkość w momencie uderzenia w podłoże oraz zdolność do tworzenia kolejnych, odpowiednio związanych ze sobą splatów. Przy stałej liczbie przejść palnika wartość grubości powłoki pozwala ocenić tempo jej narastania oraz wpływ parametrów procesu natryskiwania na osadzanie materiału na powierzchni podłoża. Analiza zmian grubości powłoki umożliwia zatem ocenę wpływu poszczególnych parametrów procesu na efektywność osadzania materiału oraz porównanie uzyskanych wariantów powłok.

Drugim podstawowym kryterium oceny powłok była porowatość, stanowiąca istotny parametr charakteryzujący ich mikrostrukturę. Zmniejszenie jej wartości wskazuje na bardziej zwartą strukturę powłoki oraz ograniczenie liczby nieciągłości. Wpływ parametrów procesu na porowatość jest związany przede wszystkim ze stopniem nagrzania i uplastycznienia cząstek oraz warunkami ich odkształcenia podczas osadzania. Porowatość, obok grubości powłok, przyjęto jako podstawowe kryterium oceny wariantów procesu w pierwszym etapie badań.

Wyniki pomiarów grubości i porowatości powłok przedstawiono na rysunkach 5.1 – 5.3. Dla każdego materiału powłokowego przedstawiono trzy zestawienia wyników odpowiadające zmianom natężenia prądu palnika, składu gazów plazmotwórczych oraz natężenia podawania proszku. Taki sposób prezentacji pozwala na bezpośrednie porównanie wpływu poszczególnych parametrów procesu na obie analizowane cechy powłok.

5.3.1. Wpływ składu gazów plazmotwórczych

Na rysunku 5.1 przedstawiono grubość i porowatość powłok HV-APS w zależności od zastosowanego składu gazów plazmotwórczych, wyrażonego przepływem wodoru i argonu. Analizę przeprowadzono dla trzech wariantów: 10/150, 20/140 oraz 30/130 dm^3/min H_2/Ar, przy zachowaniu pozostałych parametrów procesu na poziomie bazowym.



Rys. 5.1. Wpływ zmiany składu gazów plazmotwórczych na grubość i porowatość powłok HV-APS: (a) WC-CrC-Ni, (b) WC-CoCr, (c) Cr_3C_2-NiCr i (d) WC-Ni.

W przypadku powłoki WC-CrC-Ni średnia grubość powłoki wynosiła 247 µm dla wariantu 10/150, 213 µm dla 20/140 oraz 223 µm dla 30/130. Porowatość pozostawała na niskim poziomie (< 0,5%) i wykazywała niewielkie różnice pomiędzy analizowanymi wariantami. Oznacza to, ze w badanym zakresie zmiana składu gazów plazmotwórczych wpływała przede wszystkim na grubość powłoki, natomiast jej wpływ na porowatość był niewielki.

Dla powłoki WC-CoCr uzyskane średnie wartości grubości wynosiły 249, 189 i 240 µm dla wariantów 10/150, 20/140 i 30/130. Jednocześnie porowatość mieściła się w zakresie 3,4 – 4,4%, najwyższa dla wariantu 10/150, niższa dla 20/140 i ponownie nieco wyższa dla 30/130. W przypadku tej powłoki zmiana składu gazów wpływała zatem zarówno na grubość, jak i na porowatość powłoki.

Powłoka Cr_3C_2-NiCr charakteryzowała się większą grubością w całym analizowanym zakresie. Dla kolejnych wariantów uzyskano średnie wartości 439, 413, i 394 µm. Jednocześnie

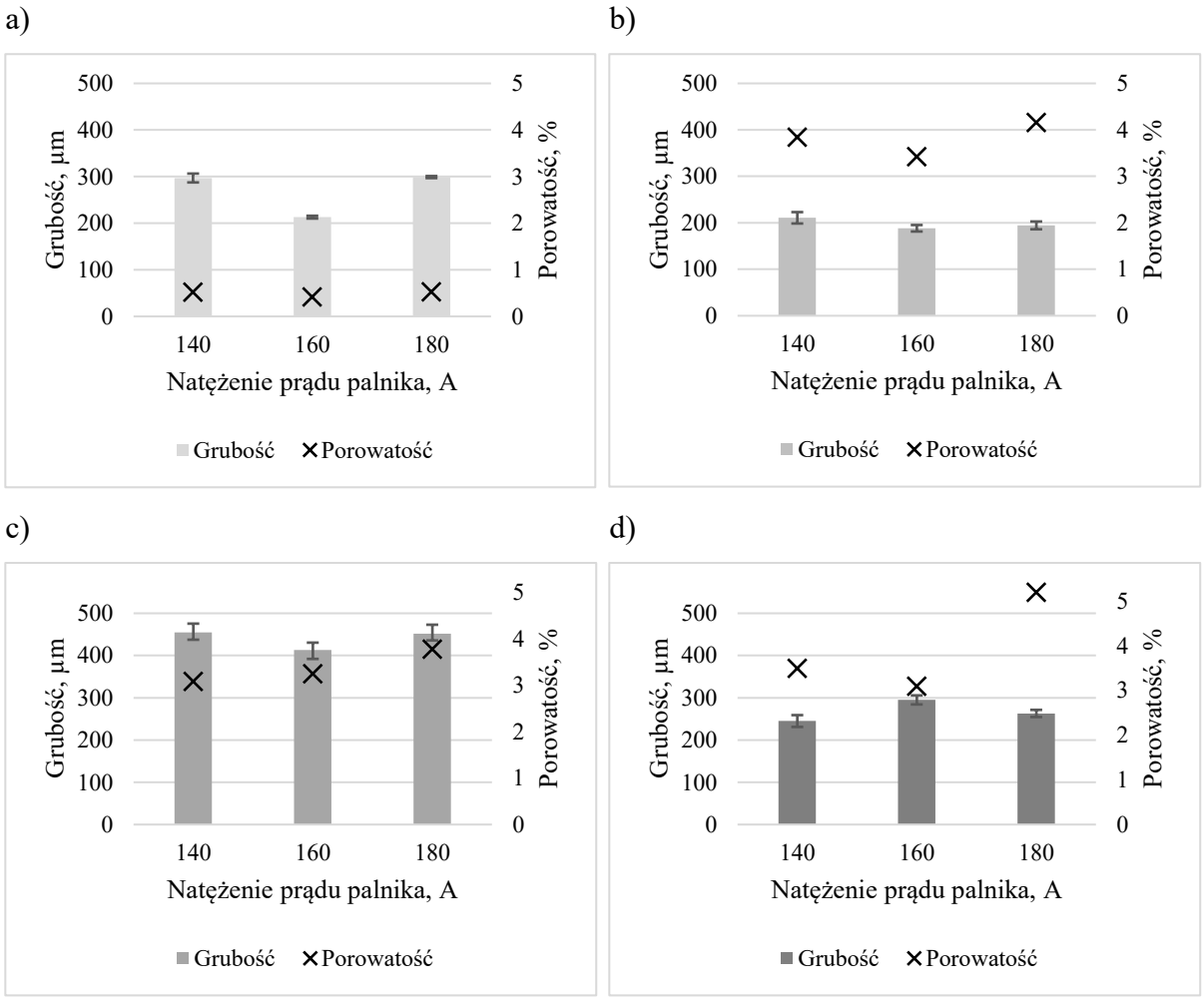
porowatość zmniejszała się wraz z udziałem wodoru, osiągając najniższą wartość dla wariantu 30/130. Wskazuje to na wyraźniejszą zależność porowatości od składu gazów plazmotwórczych w przypadku tego materiału.

Dla powłoki WC-Ni średnia wartość grubości wynosiła 295 µm dla wariantów 10/150 i 20/140 oraz 225 µm dla 30/130. Porowatość wynosząca średnio 4% była natomiast najwyższa dla wariantu 10/150 i zmniejszała się wraz ze wzrostem udziału wodoru do średniej wartości 2,9%. Zachowanie tego materiału różniło się zatem od obserwowanego dla pozostałych powłok, co wskazuje na zależność odpowiedzi procesu od rodzaju zastosowanego materiału powłokowego.

Przedstawione wyniki wskazują, że zmiana składu gazów plazmotwórczych w badanym zakresie wpływała na grubość i porowatość powłok, przy czym charakter oraz intensywność tej zależności były odmienne dla poszczególnych materiałów. Nie stwierdzono jednego wariantu składu gazów, który zapewniałby jednocześnie najniższą porowatość i największą grubość dla wszystkich analizowanych powłok. Do dalszych badań przyjęto bazowy skład gazów plazmotwórczych, wynoszący 20 dm^3/min H_2 i 140 dm^3/min Ar.

5.3.2. Wpływ natężenia prądu palnika

Na rysunku 5.2 przedstawiono grubość i porowatość powłok HV-APS w funkcji natężenia prądu palnika. Analizowano trzy wartości natężenia prądu: 140, 160 i 180 A, przy zachowaniu pozostałych parametrów procesu na poziomie bazowym.



Rys. 5.2. Wpływ zmiany zmiany natężenia prądu palnika na grubość i porowatość powłok HV-APS: (a) WC-CrC-Ni, (b) WC-CoCr, (c) Cr_3C_2-NiCr i (d) WC-Ni.

Dla powłoki WC-CrC-Ni średnia grubość powłoki wynosiła 297 µm przy natężeniu prądu 140 A, zmniejszała się do 213 µm przy 160 A, a następnie ponownie wzrastała do 299 µm przy 180 A. Porowatość powłoki pozostawała na poziomie 0,5% przy natężeniu prądu 140 i 180 A, przy 160 A wynosiła 0,4%. W badanym zakresie nie zaobserwowano zatem jednoznacznej zależności pomiędzy natężeniem prądu a grubością powłoki. Zmiana natężenia prądu powodowała natomiast stosunkowo niewielkie zmiany porowatości.

Dla powłoki WC-CoCr średnia wartość grubości wynosiła 211 µm dla natężenia prądu 140A, 188 µm dla 160 A i 195 µm dla 180 A. Porowatość była wyższa niż w przypadku WC-CrC-Ni i wynosiła odpowiednio średnio 3,8%, 3,4% i 4,2%. W tym przypadku zmiany grubości w badanym zakresie były stosunkowo niewielkie, natomiast widoczna była zmienność porowatości, przy czym najniższą jej wartość uzyskano dla natężenia 160A.

W przypadku powłoki Cr_3C_2-NiCr grubość powłoki wynosiła średnio 455 µm przy natężeniu prądu 140 A, 413 µm przy 160 A oraz 452 µm przy 180 A. Wartość porowatości

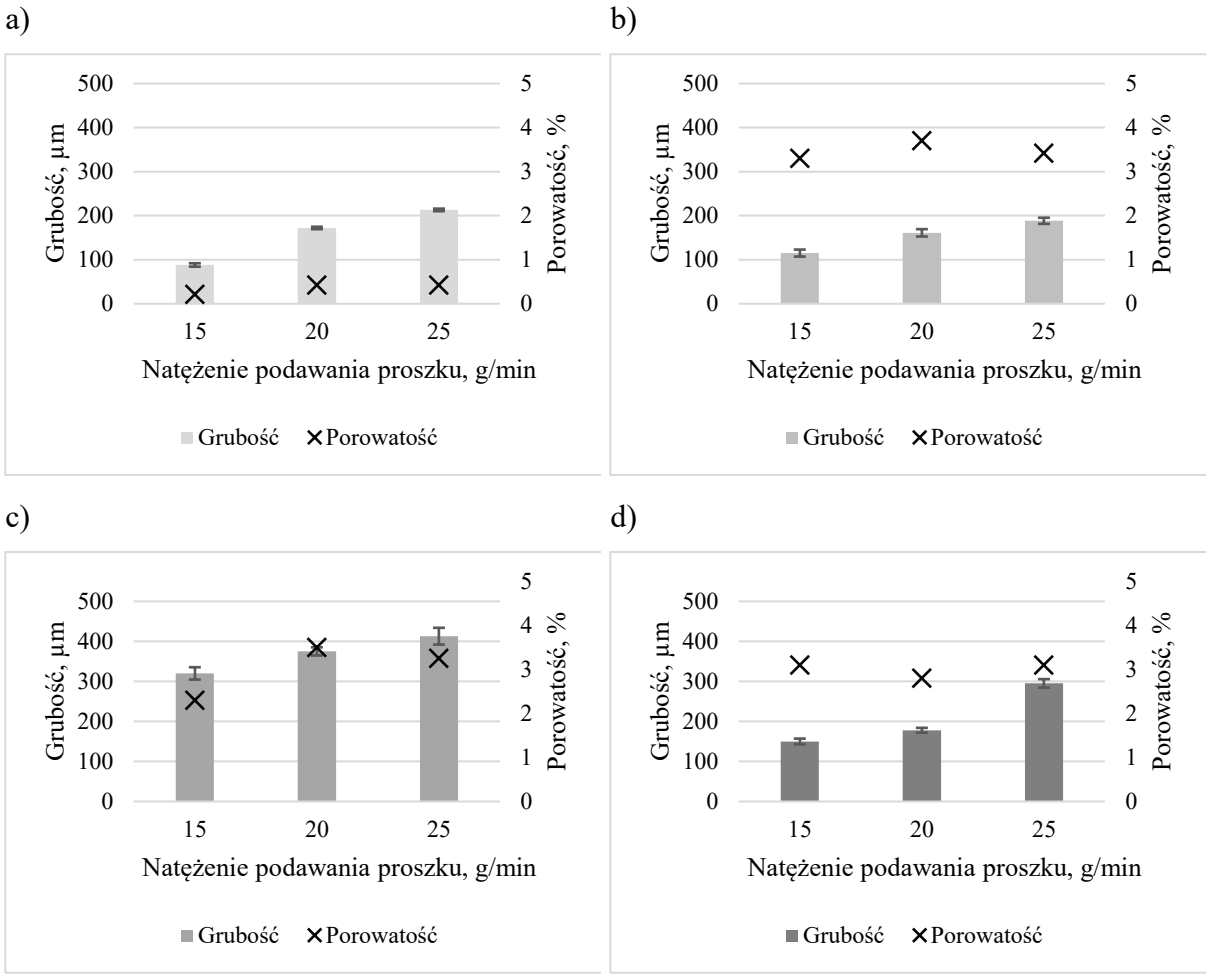
rosła od średnio 3,1% poprzez 3,3% do 3,8% wraz ze wzrostem natężenia prądu. W badanym zakresie zwiększenie natężenia prądu z 140 do 160 A wiązało się ze zmniejszeniem grubości powłoki, natomiast dalsze zwiększenie natężenia do 180 A powodowało jej wzrost. Porowatość wykazywała natomiast tendencję wzrostową wraz ze zwiększeniem natężenia prądu.

Dla powłoki WC-Ni uzyskano średnią grubość 245 μm dla natężenia prądu 140 A, 295 μm dla 160 A oraz 263 μm dla 180 A. Porowatość wynosiła odpowiednio 3,5%, 3,1% i 5,2%. W tym przypadku największą grubość powłoki uzyskano przy bazowym natężeniu 160 A. Jednocześnie dalsze zwiększanie natężenia do 180 A wiązało się ze zwiększeniem porowatości, co wskazuje na pogorszenie zwartości powłoki przy najwyższym analizowanym poziomie prądu.

Uzyskane wyniki wskazują, że wpływ natężenia prądu palnika na grubość i porowatość powłok był zależny od rodzaju materiału powłokowego. W badanym zakresie nie stwierdzono jednoznacznej zależności pomiędzy zmianą natężenia prądu a analizowanymi cechami powłok. Zróżnicowana odpowiedź poszczególnych materiałów na zmianę natężenia prądu wskazuje, że w badanym zakresie parametr ten nie prowadził do jednoznacznej poprawy jednocześnie grubości i porowatości powłok. Na podstawie uzyskanych wyników do dalszych badań wybrano wartość natężenia prądu wynoszącą 160 A, która stanowiła poziom pośredni badanego zakresu i pozwalała na uzyskanie powłok odpowiedniej grubości przy zachowaniu korzystnych wartości porowatości.

5.3.3. Wpływ natężenia podawania proszku

Na rysunku 5.3 przedstawiono grubość i porowatość powłok HV-APS w zależności od natężenia podawania proszku w zakresie 15-25 g/min. Zmiana tego parametru wpływała przede wszystkim na grubość otrzymywanych powłok, przy czym charakter zmian porowatości był zależny od rodzaju materiału powłokowego.



Rys. 5.3. Wpływ zmiany natężenia podawania proszku na grubość i porowatość powłok HV-APS: (a) WC-CrC-Ni, (b) WC-CoCr, (c) Cr_3C_2-NiCr i (d) WC-Ni.

Dla powłoki WC-CrC-Ni zwiększenie natężenia podawania proszku z 15 do 25 g/min powodowało wyraźny wzrost grubości powłoki. Średnia grubość zwiększała się od 88 µm dla 15 g/min do 172 µm dla 20 g/min i 213 µm dla 25 g/min. Jednocześnie porowatość pozostawała na niskim poziomie i wykazywała wzrost z 0,2% do 0,4% wraz ze zwiększaniem natężenia podawania proszku. Oznacza to, że zwiększenie ilości podawanego materiału prowadziło w tym przypadku przede wszystkim do intensywniejszego narastania powłoki przy jednoczesnym zachowaniu niskiej porowatości powłoki.

W przypadku powłoki WC-CoCr zwiększenie natężenia podawania proszku również prowadziło do wzrostu grubości powłoki. Wartość ta zwiększała się z 115 µm dla 15 g/min do 161 µm dla 20 g/min i 188 µm dla 25 g/min. Porowatość we wszystkich analizowanych wariantach utrzymywała się na zbliżonym poziomie, wynoszącym 3,3–3,7%. Zwiększenie natężenia podawania proszku nie powodowało zatem wyraźnego wzrostu porowatości powłoki, przy jednoczesnym zwiększeniu jej grubości.

Dla powłoki Cr_3C_2-NiCr zwiększenie natężenia podawania proszku również prowadziło do wzrostu grubości powłoki. Wartość ta zwiększała się z320 µm dla 15 g/min do 375 µm dla 20 g/min i 413 µm dla 25 g/min. Jednocześnie obserwowano wzrost porowatości, szczególnie pomiędzy wartościami 15 i 20 g/min, natomiast dalsze zwiększenie podawania proszku do 25 g/min powodowało niewielką zmianę tego parametru. W przypadku tego materiału zwiększenie podawania proszku wiązało się zatem zarówno zwiększeniem grubości powłoki jak i częściowym wzrostem porowatości powłoki.

W przypadku powłoki WC-Ni zwiększenie natężenia podawania proszku z 15 do 25 g/min powodowało wzrost grubości powłoki, szczególnie wyraźny przy przejściu z 20 do 25 g/min. Średnia grubość zwiększał się z 150 µm dla 15 g/min do 178 dla 20 g/min i 195 µm dla 25 g/min. Porowatość pozostawała na zbliżonym poziomie 2,8-3,1%, bez wyraźnej tendencji wzrostowej wraz ze zwiększeniem natężenia podawania proszku.

Uzyskane wyniki wskazują, że zwiększenie natężenia podawania proszku w badanym zakresie prowadziło do zwiększenia grubości powłok dla wszystkich analizowanych materiałów. Na podstawie przeprowadzonej analizy do dalszych badań przyjęto natężenie proszku wynoszące 25 g/min. Wartość ta zapewniała największą grubość powłok dla wszystkich badanych materiałów, bez znacznego wzrostu porowatości. W przypadku powłoki Cr_3C_2-NiCr przyjęcie niższej wartości natężenia podawania proszku wiązałoby się z uzyskaniem nieznacznie niższej porowatości, ale również mniejszej grubości powłoki. Z tego względu wartość 25 g/min przyjęto jako warunek zapewniający korzystne połączenie odpowiedniej grubości powłoki i kontrolowanego poziomu porowatości.

5.4. Wybór warunków procesu HV-APS do dalszych badań

Przeprowadzona analiza wyników grubości i porowatości pozwoliła na ocenę wpływu badanych parametrów procesu HV-APS na podstawowe cechy otrzymanych powłok oraz na wybór warunków procesu przeznaczonych do dalszej charakterystyki. Uzyskane wyniki wskazują, że zmiana parametrów procesu wpływała na grubość i porowatość powłok w sposób zależny od rodzaju materiału powłokowego. Grubość powłoki stanowiła miarę intensywności jej narastania przy przyjętej liczbie przejść palnika, natomiast porowatość stanowiła parametr charakteryzujący mikrostrukturę powłoki. Przy wyborze warunków do dalszych badań uwzględniono oba analizowane parametry, traktując je łącznie jako podstawę oceny wariantów procesu.

Na podstawie przeprowadzonej analizy wybrano warunki procesu HV-APS zastosowane do wytworzenia powłok przeznaczonych do dalszej charakterystyki. Dla wszystkich badanych materiałów przyjęto ten sam zestaw parametrów, przedstawiony w tabeli 5.2.

Tabela 5.2. Parametry procesu HV-APS zastosowane do wytworzenia powłok przeznaczonych do dalszych badań

Parametr	**Wartość**
Natężenie prądu	160 A
Przepływ Ar	140 dm^3/min
Przepływ H_2	20 dm^3/min
Podawanie proszku	25 g/min

Wybrane warunki odpowiadały wartościom bazowym analizowanych zakresów parametrów i zostały zastosowane do wytworzenia powłok przeznaczonych do badań w etapie II.

ROZDZIAŁ 6. CHARAKTERYSTYKA POWŁOK HV-APS

6.1. Przedmiot i zakres charakterystyki

Celem badań przedstawionych w niniejszym rozdziale była szczegółowa charakterystyka właściwości wybranych powłok wytworzonych metodą HV-APS. Do badań wytypowano po jednej powłoce każdego z analizowanych materiałów: WC-CrC-Ni, WC-CoCr, Cr_3C_2-NiCr oraz WC-Ni. Wszystkie powłoki wytworzono przy zastosowaniu jednakowego, bazowego zestawu parametrów procesu, przyjętego na podstawie wyników pierwszego etapu badań przedstawionych w rozdziale 5.

Zakres badań obejmował analizę mikrostruktury, składu chemicznego i fazowego, mikrotwardości oraz właściwości tribologicznych i odporności na zużycie erozyjne. Uzyskane wyniki umożliwiły porównanie mikrostruktury, składu i właściwości poszczególnych powłok oraz analizę zależności pomiędzy ich budową a uzyskanymi właściwościami.

6.2. Charakterystyka mikrostruktury powłok

Powłoki cermetalowe na osnowie węglikowej wytwarzane metodami natryskiwania cieplnego charakteryzują się typową mikrostrukturą lamelarną, będącą rezultatem sekwencyjnego osadzania i szybkiego zestalania cząstek materiału, które po odkształceniu tworzą splaty. Mechanizm ten jest fundamentalny dla procesów natryskiwania cieplnego i stanowi konsekwencję ekstremalnych warunków termicznych i dynamicznych, w których cząstki materiału w stanie stopionym lub uplastycznionym uderzają w podłoże z dużą prędkością i ulegają gwałtownej deformacji plastycznej, a następnie szybkiemu krzepnięciu [4, 7, 92].

Mikrostruktura powłoki powstaje w wyniku wielokrotnego nakładania się splatów, które tworzą układ warstwowy o złożonej morfologii i zróżnicowanej jakości połączeń międzywarstwowych. Charakter tej struktury jest związany z parametrami procesu, w szczególności z energią cieplną i kinetyczną cząstek, ich temperaturą w momencie uderzenia oraz warunkami chłodzenia. Wysoka szybkość chłodzenia, sięgająca rzędu 10^6–10^8 K/s, prowadzi do powstawania struktur metastabilnych oraz ograniczenia procesów dyfuzyjnych, co skutkuje zachowaniem niektórych faz wysokotemperaturowych lub powstawaniem faz przejściowych [30, 34].

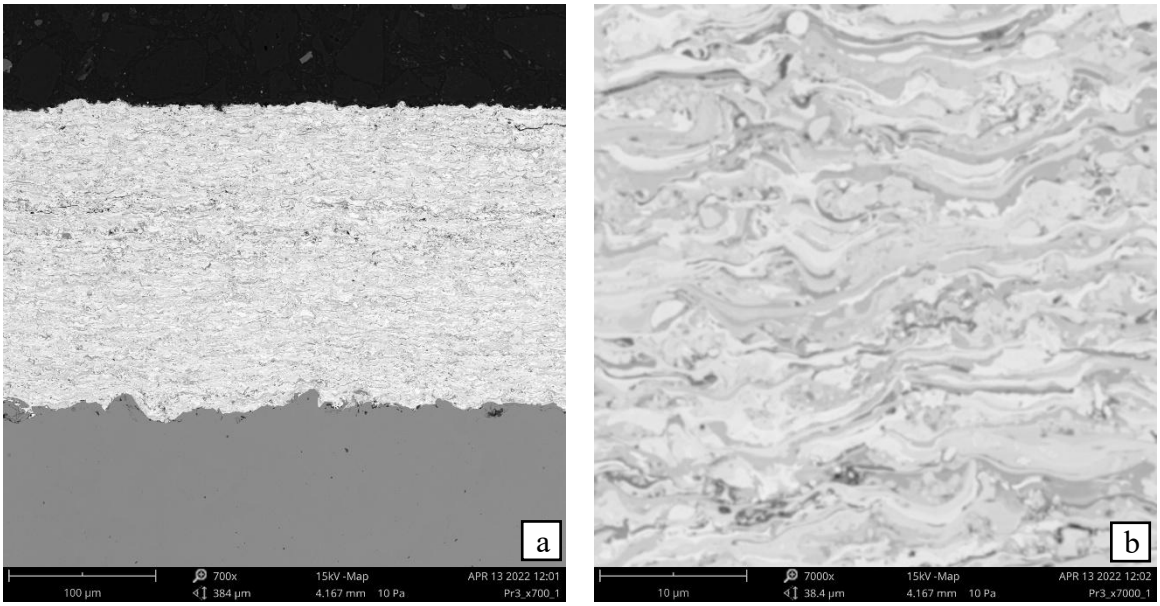
W analizowanych powłokach zaobserwowano typowe cechy mikrostrukturalne, obejmujące wyraźne granice pomiędzy splatami, obecność porów o zróżnicowanej wielkości i kształcie oraz lokalne nieciągłości struktury. Granice splatów stanowią obszary o obniżonej

spójności strukturalnej, które mogą pełnić rolę inicjatorów pęknięć w warunkach obciążeń mechanicznych. Porowatość może być związana z niepełnym stopieniem cząstek lub ich niewystarczającą deformacja podczas uderzenia, natomiast powstawanie mikropęknięć może być związane z naprężeniami własnymi generowanymi podczas gwałtownego chłodzenia oraz różnicami w rozszerzalności cieplnej pomiędzy poszczególnymi fazami [48, 92].

Mikrostruktura powłok przedstawiona na rysunkach 6.1-6.4 jest reprezentatywna dla powłok wytworzonych przy bazowych parametrach procesu HV-APS, przyjętych po zakończeniu pierwszego etapu badań. Obserwacje przeprowadzono na przekroju poprzecznym powłok, analizując ich ciągłość, morfologię splatów oraz występowanie porów i innych nieciągłości strukturalnych. Obserwowane różnice w mikrostrukturze poszczególnych powłok można wiązać przede wszystkim z rodzajem zastosowanego materiału proszkowego, jego składem oraz właściwościami poszczególnych faz.

Analiza mikroskopowa przekrojów poprzecznych wykazała różnice w budowie poszczególnych powłok, obejmujące między innymi ich porowatość oraz morfologię granic między splatami.

Na rysunku 6.1 przedstawiono mikrostrukturę powłoki WC-CrC-Ni.

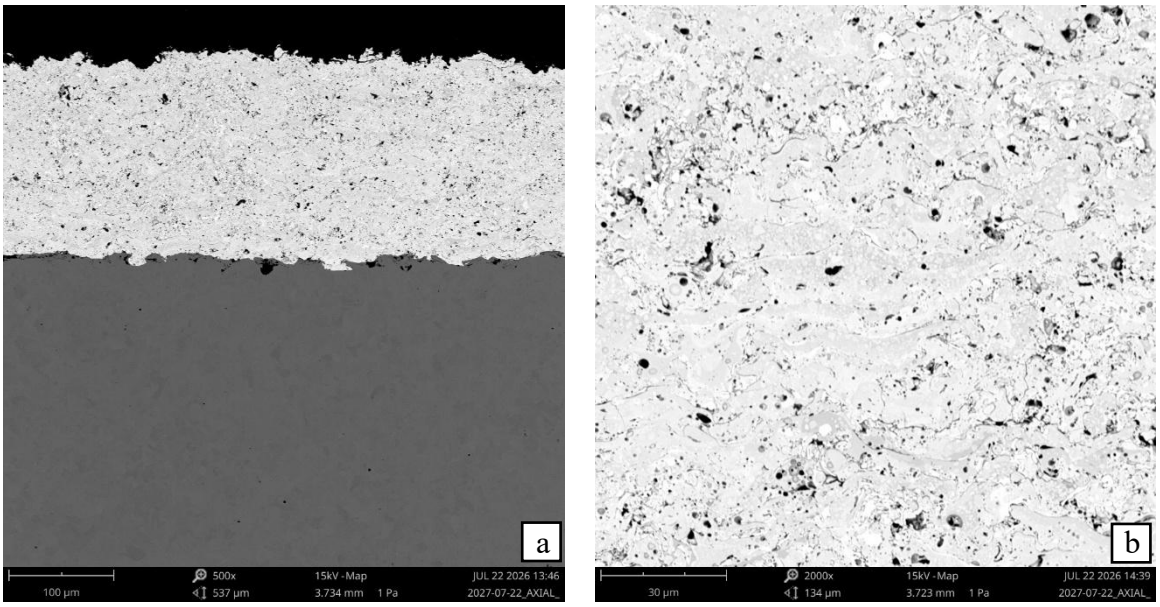


Rys. 6.1. Mikrostruktura powłoki WC–CrC–Ni wytworzonej metodą HV-APS: (a) powiększenie 700x, (b) powiększenie 7000x.

Powłoka WC-CrC-Ni charakteryzuje się zwartą i ciągłą strukturą lamelarną, z niewielkim udziałem widocznych nieciągłości i porów. Taki charakter mikrostruktury może wskazywać na efektywne odkształcanie cząstek podczas ich osadzania na podłożu. Granica

powłoka-podłoże jest ciągła i nie wykazuje widocznych obszarów separacji ani rozległych nieciągłości.

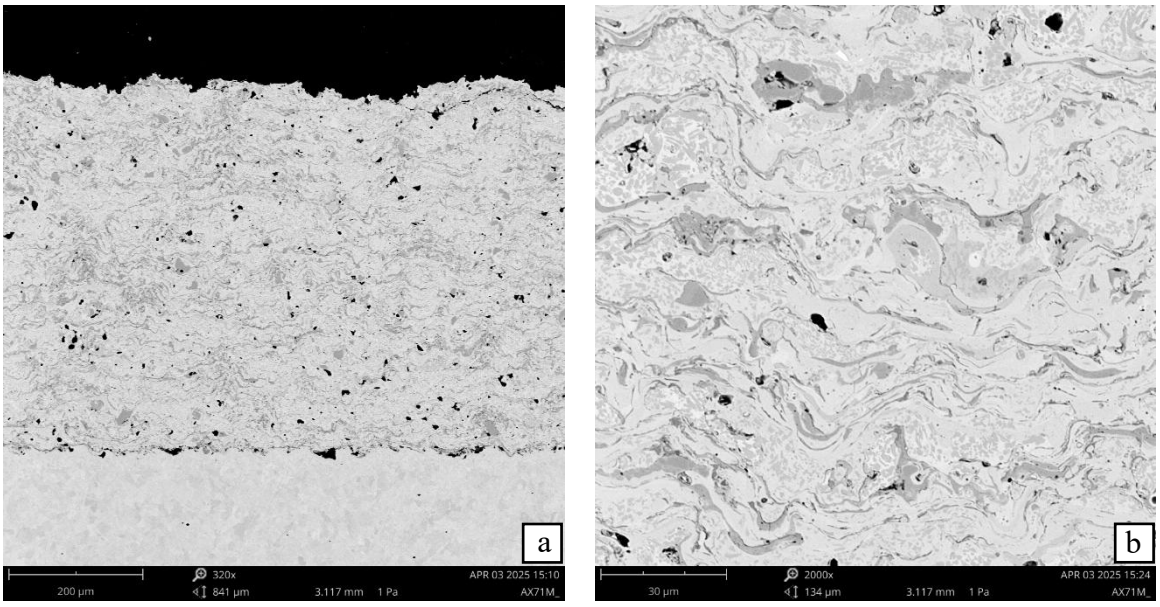
Mikrostrukturę powłoki WC-CoCr przedstawiono na rysunku 6.2.



Rys. 6.2. Mikrostruktura powłoki WC–CoCr wytworzonej metodą HV-APS: (a) powiększenie 500x, (b) powiększenie 2000x.

Powłoka WC-CoCr charakteryzuje się niejednorodną mikrostrukturą z widocznymi obszarami porowatości rozmieszczonymi w obrębie powłoki. W strukturze widoczne są również nieregularne granice pomiędzy splatami oraz lokalne nieciągłości. Na rysunku 6.2b widoczne są liczne drobne i lokalne większe obszary o ciemnym kontraście, odpowiadające porom lub innym nieciągłościom struktury. Granica powłoka - podłoże pozostaje stosunkowo ciągła, bez widocznych rozległych obszarów separacji.

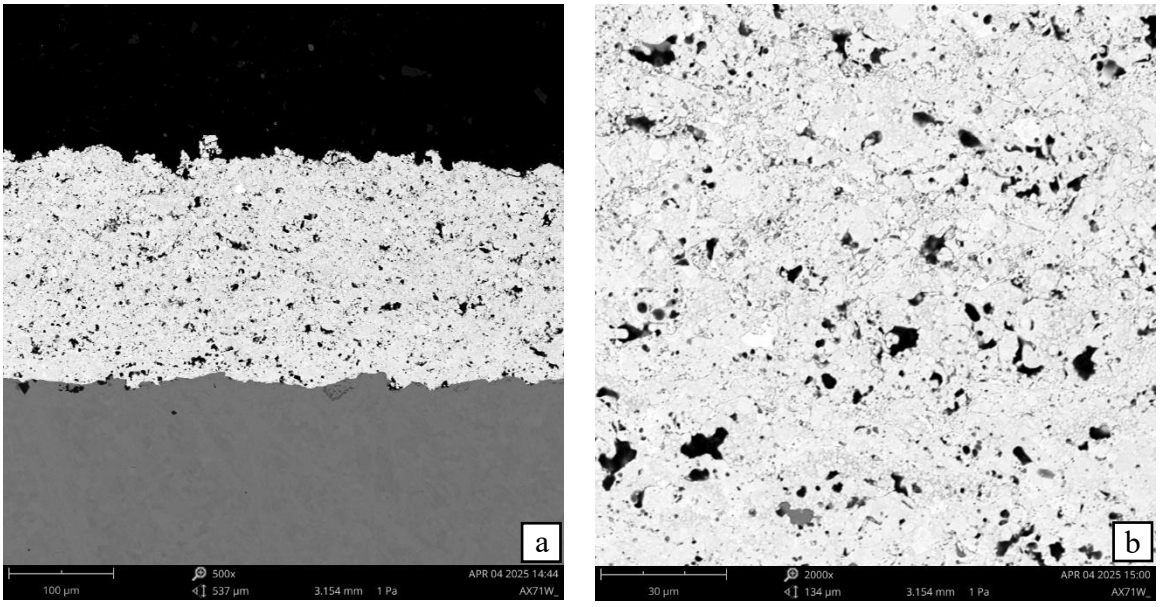
Rysunek 6.3 przedstawia mikrostrukturę powłoki Cr_3C_2–NiCr.



Rys. 6.3. Mikrostruktura powłoki Cr_3C_2–NiCr wytworzonej metodą HV-APS: (a) powiększenie 320x, (b) powiększenie 2000x.

Powłoka Cr_3C_2–NiCr odznacza się bardziej heterogeniczną budową z widocznymi licznymi obszarami porowatości oraz nieciągłości pomiędzy splatami. Na rysunku 6.3b widoczna jest wyraźna lamelarną budowa powłoki oraz lokalne obszary o zróżnicowanym kontraście związane z obecnością poszczególnych składników mikrostruktury i nieciągłości.

Na rysunku 6.4 przedstawiono mikrostrukturę powłoki WC-Ni.



Rys. 6.4. Mikrostruktura powłoki WC-Ni wytworzonej metodą HV-APS: (a) powiększenie 500x, (b) powiększenie 2000x.

Powłoka WC-Ni charakteryzuje się niejednorodną mikrostrukturą z wyraźnie widocznymi obszarami porowatości. W większym powiększeniu (rys. 6.4b) obserwowane są liczne nieregularne ciemne obszary, rozmieszczone pomiędzy splatami oraz w ich obrębie. Widoczna jest również ciągła, lamelarną budowa powłoki. W obrębie analizowanego przekroju nie obserwuje się rozległych obszarów separacji na granicy powłoka - podłoże.

Zaobserwowane różnice w mikrostrukturze poszczególnych powłok, dotyczące przede wszystkim zwartości mikrostruktury, charakteru i rozmieszczenia porów oraz morfologii splatów, stanowią podstawę do dalszej analizy składu chemicznego i fazowego oraz właściwości mechanicznych i użytkowych.

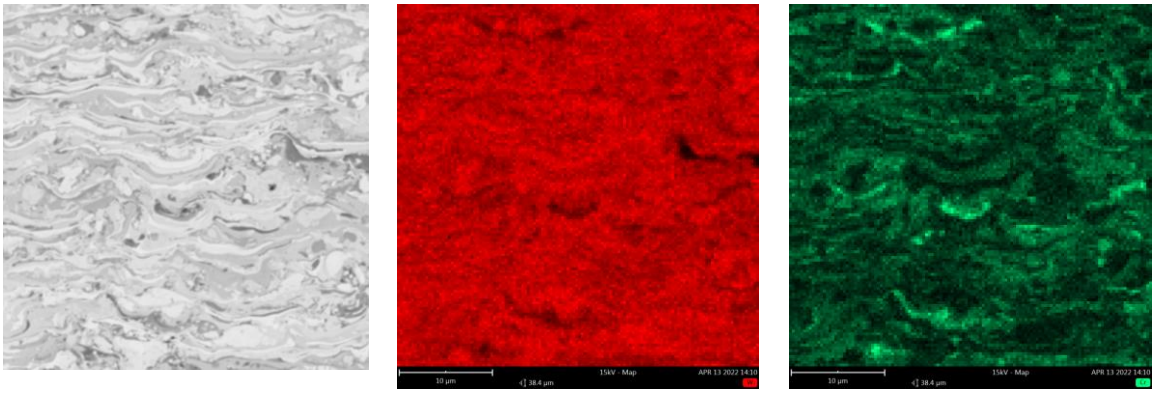
6.3. Analiza składu chemicznego

Skład chemiczny oraz rozmieszczenie poszczególnych pierwiastków stanowią istotny element charakterystyki mikrostruktury powłok cermetalowych. Analiza ich rozkładu umożliwia ocenę jednorodności składu w analizowanym obszarze oraz wskazanie miejsc lokalnie wzbogaconych w poszczególne składniki. W przypadku badanych powłok szczególne znaczenie ma rozmieszczenie pierwiastków związanych z fazami węglikowymi oraz osnową metaliczną. Istotnym elementem była również ocena rozkładu tlenu. Jego obecność może być związana z procesami utleniania zachodzącymi podczas natryskiwania.

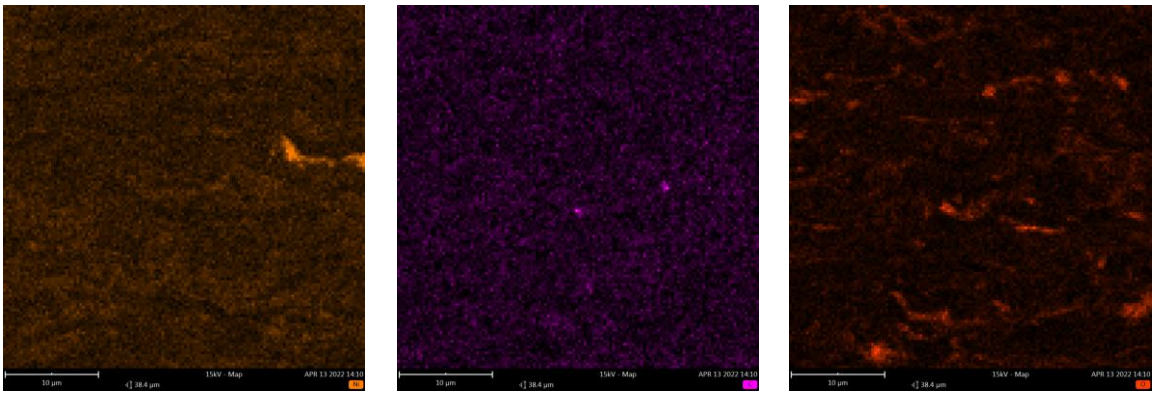
Na rysunkach 6.5 – 6.8 przedstawiono obrazy SEM oraz odpowiadające im mapy rozkładu stężenia względnego pierwiastków uzyskane w wyniku analizy EDS dla badanych powłok HV-APS. Analizę przeprowadzono w celu oceny rozmieszczenia głównych składników poszczególnych powłok oraz jednorodności ich rozkładu w analizowanych obszarach. Szczególną uwagę zwrócono również na obecność tlenu i jego lokalne zróżnicowanie.

Na rysunku 6.5 przedstawiono obraz SEM i odpowiadające mu mapy rozkładu pierwiastków powłoki WC-CrC-Ni.

a) obraz SEM b) wolfram c) chrom



d) nikiel e) węgiel f) tlen



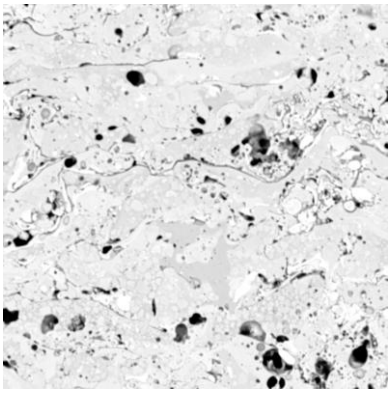
Rys. 6.5. Obraz SEM (a) powłoki WC-CrC-Ni wytworzonej metodą HV-APS oraz odpowiadające mu mapy rozkładu pierwiastków: wolfram (b), chrom (c), nikiel (d), węgiel (e), tlen (f).

Analiza EDS powłoki WC-CrC-Ni wykazała zróżnicowanie rozkładu pierwiastków w analizowanym obszarze, częściowo odpowiadające obserwowanej lamelarnej budowie powłoki. Wolfram (rys. 6.5b) oraz chrom (rys. 6.5c) są obecne w całym analizowanym obszarze, przy czym widoczne jest ich lokalne zróżnicowanie intensywności sygnału. Rozkład tych pierwiastków jest związany z obecnością składników zawierających wolfram i chrom w strukturze powłoki. Mapa rozkładu niklu (rys. 6.5d) wskazuje na jego równomierną obecność w analizowanym obszarze, z lokalnymi zmianami intensywności sygnału. Rozkład niklu jest związany z obecnością osnowy metalicznej powłoki. Mapa rozkładu węgla (rys. 6.5e) wskazuje na jego obecność w całym analizowanym obszarze, z lokalnymi obszarami o wyższej intensywności sygnału. Obszary te mogą odpowiadać miejscom lokalnie wzbogaconym w składniki zawierające węgiel. Na mapie tlenu (rys. 6.5f) widoczna jest jego obecność w analizowanym obszarze oraz lokalne zróżnicowanie intensywności sygnału. Podwyższona intensywność sygnału tlenu może być związana z lokalnym występowaniem produktów utleniania powstałych podczas procesu natryskiwania HV-APS. Ewentualna obecność produktów utleniania w strukturze powłoki może wpływać na charakter połączeń pomiędzy

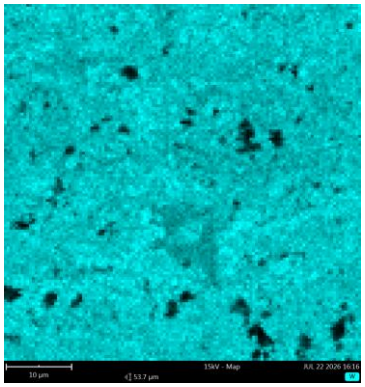
kolejnymi splatami, jednak na podstawie przedstawionych obrazów nie można jednoznacznie określić ich wpływu na obserwowane nieciągłości struktury.

Na rysunku 6.6 przedstawiono obraz SEM i odpowiadające mu mapy rozkładu pierwiastków powłoki WC-CoCr.

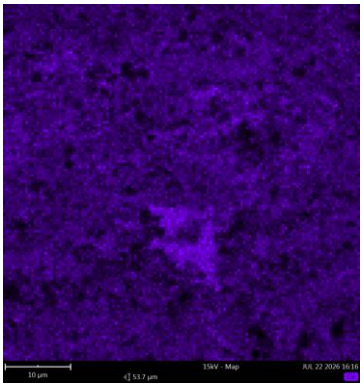
a) obraz SEM



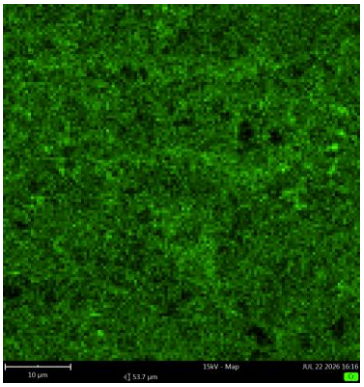
b) wolfram



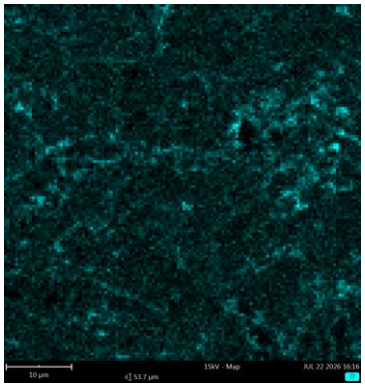
c) kobalt



d) chrom



e) tlen

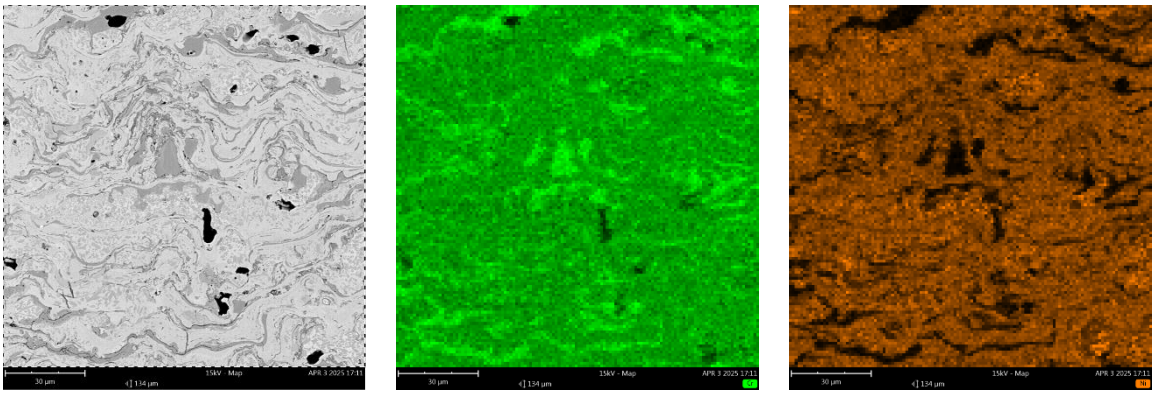


Rys. 6.6. Obraz SEM (a) powłoki WC-CoCr wytworzonej metodą HV-APS oraz odpowiadające mu mapy rozkładu pierwiastków: wolfram (b), kobalt (c), chrom (d), tlen (e).

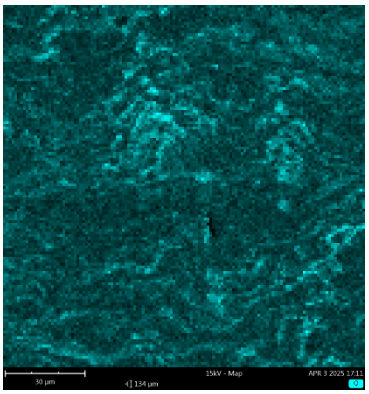
Analiza EDS powłoki WC-CoCr wykazała obecność wolframu, kobaltu i chromu w całym analizowanym obszarze. Rozkład wolframu (rys. 6.6b) jest stosunkowo jednorodny, z lokalnymi zmianami intensywności sygnału odpowiadającymi zróżnicowaniu mikrostruktury obserwowanemu na obrazie SEM. Kobalt (rys. 6.6c) i chrom (rys. 6.6d), stanowiące składniki osnowy stopowej, również wykazują ciągły rozkład w analizowanym obszarze. Lokalnie obserwowane różnice intensywności sygnałów mogą być związane ze zróżnicowaniem udziału poszczególnych składników w strukturze powłoki. Na mapie rozkładu tlenu (rys. 6.6e) obserwuje się lokalne zróżnicowanie jego intensywności. Jego obecność może wskazywać na występowanie produktów utleniania powstałych podczas procesu natryskiwania.

Na rysunku 6.7 przedstawiono obraz SEM i odpowiadające mu mapy rozkładu pierwiastków powłoki Cr_3C_2–NiCr.

a) obraz SEM b) chrom c) nikiel



d) tlen

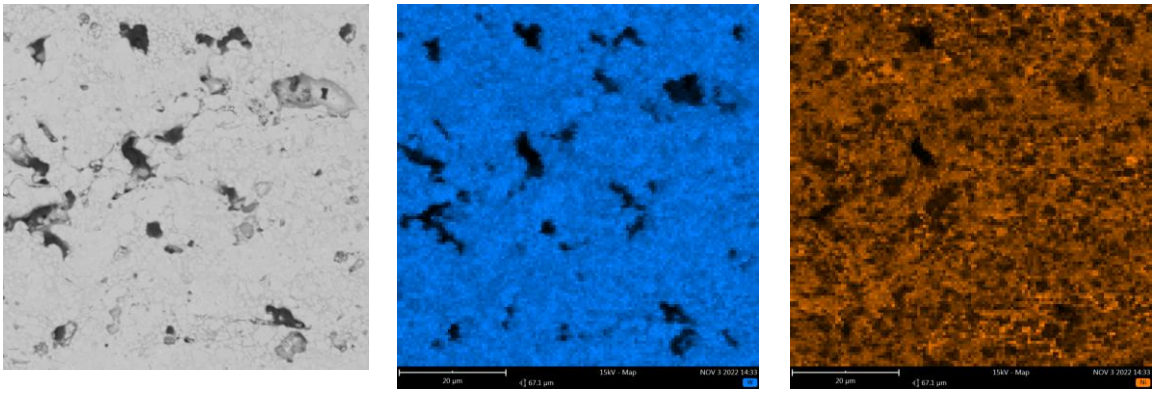


Rys. 6.7 Obraz SEM (a) powłoki Cr_3C_2–NiCr wytworzonej metodą HV-APS oraz odpowiadające mu mapy rozkładu pierwiastków: chrom (b), nikiel (c), tlen (d).

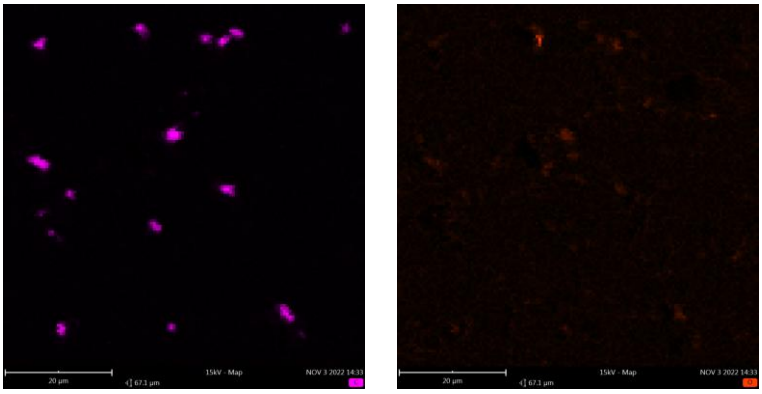
Analiza EDS powłoki Cr_3C_2–NiCr wykazała zróżnicowanie rozkładu chromu i niklu w analizowanym obszarze. Chrom (rys. 6.7b) jest obecny w całej strukturze powłoki, z lokalnymi obszarami o jego zwiększonej zawartości, natomiast nikiel (rys. 6.7c) wykazuje bardziej równomierny rozkład. Zróżnicowanie zawartości pierwiastków może być związane z niejednorodnością rozmieszczenia składników materiału powłokowego. Obszary o obniżonej intensywności sygnałów niklu i chromu odpowiadają częściowo ciemnym obszarom widocznym na obrazie SEM (rys. 6.7a), co jest zgodne z występowaniem lokalnych nieciągłości i porów w strukturze powłoki. Mapa rozkładu tlenu (rys 6.7d) wskazuje na jego obecność w analizowanym obszarze, z obszarami o zwiększonej zawartości tlenu. Może to wskazywać na lokalne występowanie produktów utleniania związanych z przebiegiem procesu natryskiwania. Ewentualna obecność produktów utleniania może wpływać na charakter połączeń między splatami.

Na rysunku 6.8 przedstawiono obraz SEM i odpowiadające mu mapy rozkładu pierwiastków powłoki WC-Ni.

a) obraz SEM b) wolfram c) nikiel



d) węgiel e) tlen



Rys. 6.8. Obraz SEM (a) powłoki WC-Ni wytworzonej metodą HV-APS oraz odpowiadające mu mapy rozkładu pierwiastków: wolfram (b), nikiel (c), węgiel (d), tlen (e).

Analiza rozkładu pierwiastków EDS powłoki WC-Ni wskazuje na stosunkowo jednorodny rozkład głównych składników w analizowanym obszarze. Wolfram (rys.6.8b) oraz nikiel (rys. 6.8c) wykazują stosunkowo równomierny rozkład w analizowanym obszarze. Obserwowane zróżnicowanie intensywności sygnałów odpowiada lokalnym zmianom składu mikrostruktury powłoki. Mapa rozkładu węgla (rys. 6.8d) wykazuje lokalne obszary o podwyższonej intensywności sygnału, rozmieszczone w analizowanej strukturze. Mogą one odpowiadać obszarom lokalnie wzbogaconym w składnik zawierający węgiel. Mapa rozkładu tlenu (rys. 6.8e) charakteryzuje się stosunkowo niską intensywnością sygnału w analizowanym obszarze, co wskazuje na niewielki udział tlenu w badanej strukturze. Uzyskany rozkład pierwiastków wskazuje na stosunkowo jednorodne rozmieszczenie głównych składników chemicznych w analizowanym obszarze, pomimo występowania lokalnych nieciągłości widocznych na obrazie SEM.

Obserwowane rozkłady pierwiastków stanowią uzupełnienie analizy mikrostruktury i pozwalają na ocenę jednorodności ich rozmieszczenia w analizowanych obszarach. Jednocześnie wyniki EDS nie pozwalają na jednoznaczną identyfikację poszczególnych faz. Ich identyfikację oraz ocenę zmian zachodzących w składnikach węglikowych przeprowadzono na podstawie analizy składu fazowego przedstawionej w kolejnym podrozdziale.

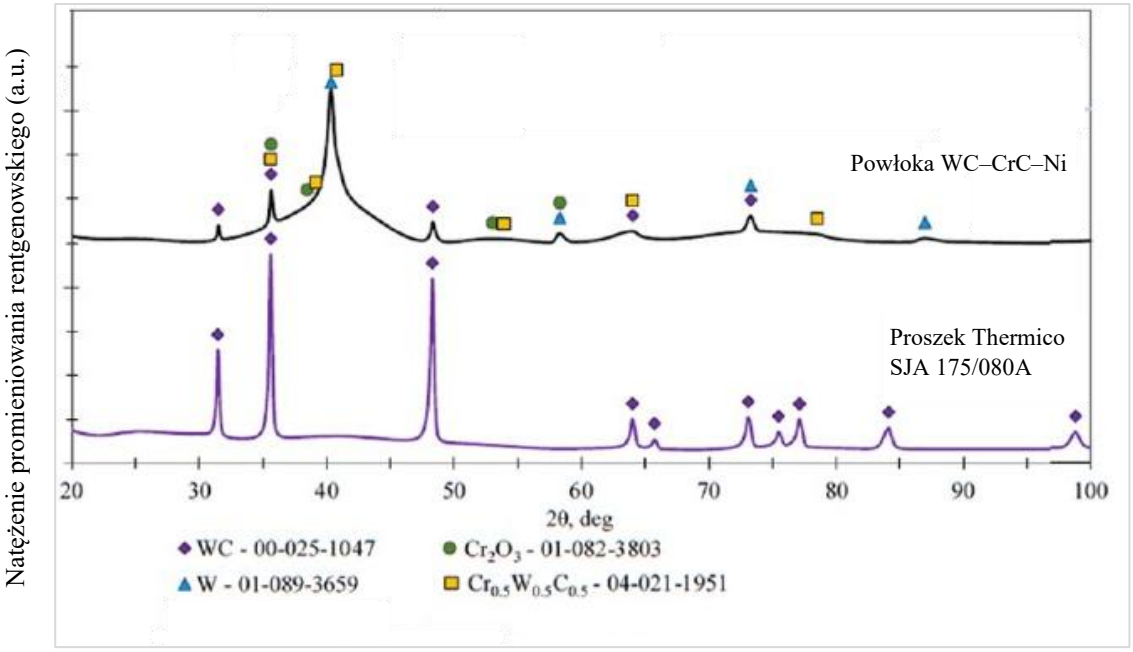
6.4. Skład fazowy powłok i analiza odwęglenia

Analiza składu fazowego powłok została przeprowadzona z wykorzystaniem dyfrakcji rentgenowskiej (XRD), co umożliwiło identyfikację faz obecnych w ich strukturze oraz porównanie składu fazowego powłok z materiałami proszkowymi zastosowanymi do ich wytworzenia. W przypadku powłok cermetalowych na bazie węglików szczególne znaczenie ma zachowanie stabilnych faz węglikowych, odpowiadających w dużej mierze za ich wysoką twardość i odporność na zużycie. Istotnym aspektem jest również możliwość występowania przemian fazowych zachodzących podczas natryskiwania, związanych przede wszystkim z oddziaływaniem wysokiej temperatury na cząstki proszku.

W przypadku powłok zawierających WC jednym z możliwych skutków oddziaływania cieplnego podczas natryskiwania jest częściowy rozkład tej fazy oraz powstawanie faz o niższej zawartości węgla, w tym W_2C. Zjawisko to określane jest jako odwęglenie i może prowadzić do zmiany właściwości użytkowych powłoki. W przypadku powłok Cr_3C_2-NiCr podczas natryskiwania mogą zachodzić przemiany pierwotnej fazy Cr_3C_2 oraz tworzenie wtórnych faz węglikowych i faz związanych z osnową metaliczną.

Oceny zmian składu fazowego dokonano poprzez porównanie dyfraktogramów proszków wyjściowych i odpowiadających i powłok oraz identyfikację refleksów przypisanych poszczególnym fazom. Należy przy tym zaznaczyć, że względna intensywność refleksów w dyfraktogramie nie stanowi bezpośredniej miary udziału objętościowego poszczególnych faz. Dlatego uzyskane wyniki wykorzystano przede wszystkim do jakościowej oceny zachowania faz węglikowych oraz występowania produktów ich przemian. Na rysunkach 6.4-6.7 przedstawiono dyfraktogramy proszków wyjściowych oraz odpowiadających im powłok HV-APS.

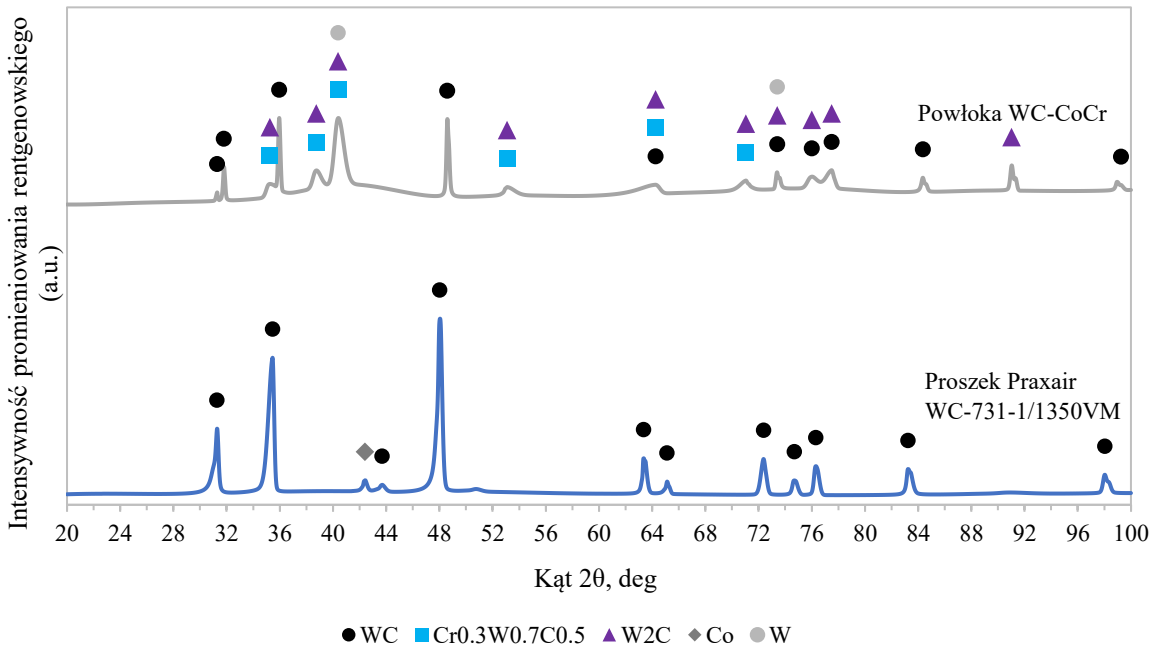
Na rysunku 6.9 przedstawiono dyfraktogram proszku Thermico SJA 175/080A oraz odpowiadającej mu powłoki WC-CrC-Ni wytworzonej metodą HV-APS.



Rys. 6.9. Dyfraktogram XRD materiału proszku Thermico SJA 175/080A oraz odpowiadającej mu powłoki WC-CrC-Ni wytworzonej metodą HV-APS.

Powłoka WC-CrC-Ni wykazuje zmiany w składzie fazowym w stosunku do proszku wyjściowego. W dyfraktogramie proszku dominują refleksy przypisane fazie WC, natomiast w przypadku powłoki, oprócz refleksów WC, zidentyfikowano również refleksy odpowiadające fazom $Cr_{0.5}W_{0.5}C_{0.5}$, Cr_2O_3 oraz wolframowi metalicznemu W. Obecność dodatkowych faz w dyfraktogramie powłoki wskazuje na wystąpienie przemian fazowych podczas procesu natryskiwania. Pojawienie się fazy zawierającej wolfram oraz fazy $Cr_{0.5}W_{0.5}C_{0.5}$ może być związane z przemianami zachodzącymi w obrębie składników węglikowych pod wpływem wysokiej temperatury procesu. Jednocześnie w dyfraktogramie powłoki zachowane są wyraźne refleksy fazy WC, co wskazuje, że nie doszło do całkowitego rozkładu tej fazy. Obecność Cr_2O_3 świadczy natomiast o zachodzeniu procesów utleniania składników powłoki podczas jej wytwarzania. Na podstawie uzyskanych wyników można stwierdzić, że podczas natryskiwania WC-CrC-Ni zachodziły przemiany fazowe obejmujące zarówno składniki węglikowe, jak i procesy utleniania. Jednocześnie zachowanie wyraźnych refleksów WC wskazuje na pozostanie tej fazy istotnym składnikiem struktury powłoki.

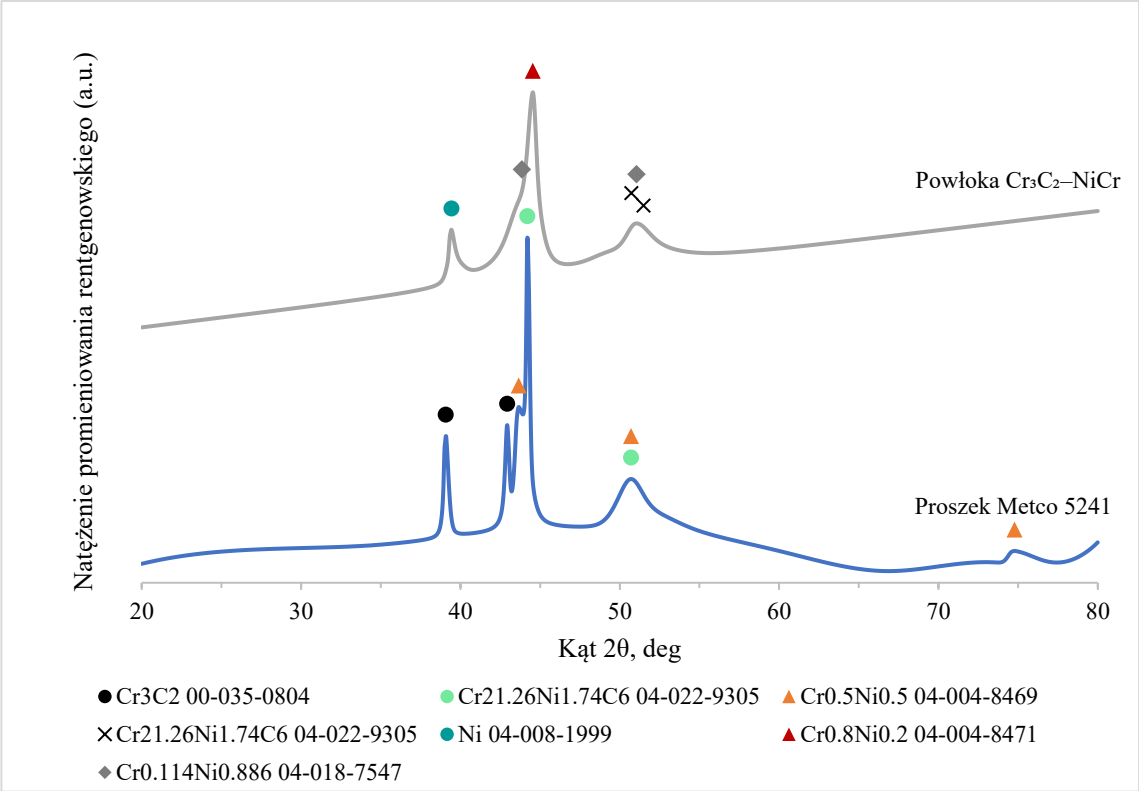
Na rysunku 6.10 przedstawiono dyfraktogram proszku Praxair WC-731-1/1350VM oraz odpowiadającej mu powłoki WC-CoCr wytworzonej metodą HV-APS.



Rys. 6.10. Dyfraktogram XRD materiału proszku Praxair WC-731-1/1350VM oraz odpowiadającej mu powłoki WC-CoCr wytworzonej metodą HV-APS.

Powłoka WC-CoCr również wykazuje zmiany składu fazowego w odniesieniu do proszku wyjściowego. W materiale wyjściowym zidentyfikowano przede wszystkim fazę WC oraz składnik związane z osnową i fazami węglikowymi. W dyfraktogramie powłoki, poza refleksami WC, obecne są również refleksy przypisane fazę W_2C oraz dodatkowym fazom zawierającym wolfram, kobalt i węgiel. Obecność W_2C w powłoce, przy jednoczesnym zachowaniu wyraźnych refleksów WC, wskazuje na częściową przemianę fazy WC podczas procesu natryskiwania. Zmiany te można wiązać z oddziaływaniem wysokiej temperatury na cząstki proszku podczas ich transportu w strumieniu plazmy. W porównaniu z materiałem wyjściowym obserwuje się zatem pojawienie się faz związanych z przemianami składników węglikowych. Uzyskane wyniki wskazują, że w przypadku powłoki WC-CoCr podczas natryskiwania zachodziła częściowa degradacja fazy WC i tworzenie faz o niższej zawartości węgla. Jednocześnie obecność wyraźnych refleksów WC świadczy o zachowaniu znacznej części pierwotnej fazy węglikowej w strukturze powłoki.

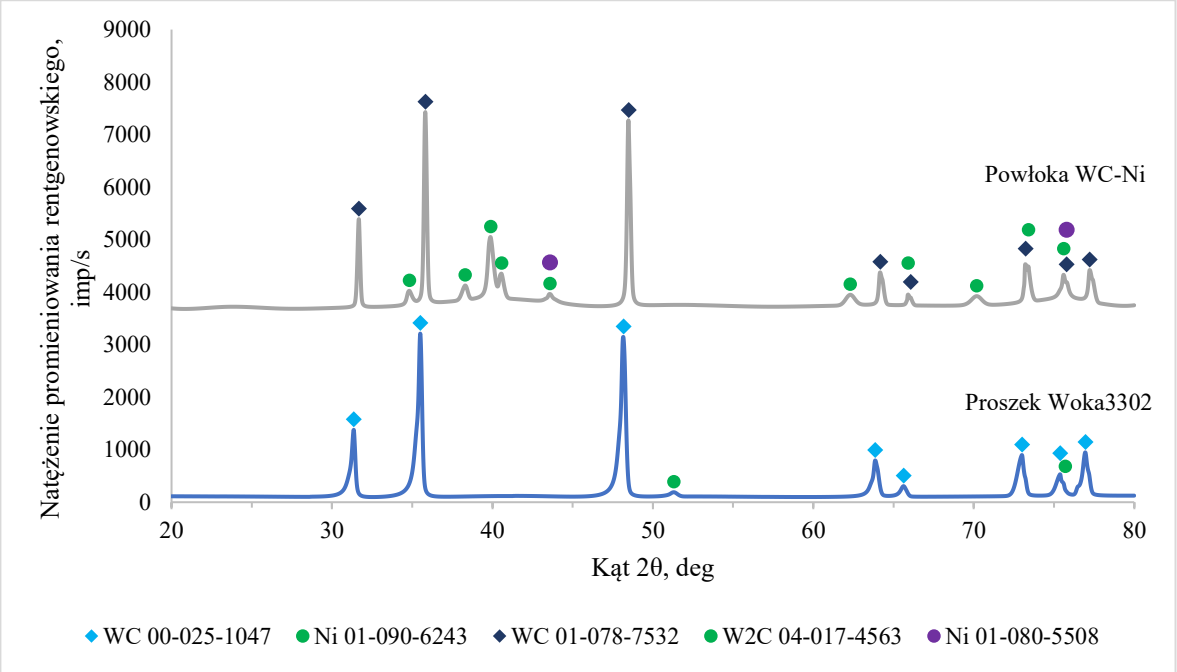
Na rysunku 6.11 przedstawiono dyfraktogram proszku Metco 5241 oraz odpowiadającej mu powłoki Cr_3C_2–NiCr wytworzonej metodą HV-APS.



Rys. 6.11. Dyfraktogram XRD materiału proszku Metco 5241 oraz odpowiadającej mu powłoki Cr_3C_2–NiCr wytworzonej metodą HV-APS.

Powłoka Cr_3C_2–NiCr wykazuje wyraźne zmiany składu fazowego w stosunku do proszku wyjściowego. Dyfraktogram proszku charakteryzuje się obecnością intensywnych refleksów fazy Cr_3C_2. W przypadku powłoki refleksy tej fazy są nadal obecne, jednak obserwuje się ich zmniejszoną intensywność oraz poszerzenie. Jednocześnie w dyfraktogramie powłoki zidentyfikowano dodatkowe fazy związane z osnową metaliczną oraz wtórnymi fazami węglikowymi, w tym $Cr_{21.26}Ni_{1.74}C_6$. Zmiany te wskazują na częściowe przekształcenie pierwotnej fazy Cr_3C_2 podczas procesu natryskiwania. Poszerzenie refleksów może być związane między innymi ze zmianą stanu strukturalnego fazy oraz powstaniem drobnoziarnistych lub częściowo zdeformowanych struktur w wyniku szybkiego krzepnięcia materiału po jego osadzeniu. Obecność faz wtórnych zawierających chrom i nikiel wskazuje natomiast na zachodzenie przemian pomiędzy składnikami materiału w warunkach wysokiej temperatury. W przypadku powłoki Cr_3C_2–NiCr nie obserwuje się jednak całkowitego zaniku fazy Cr_3C_2. Jej obecność w dyfraktogramie powłoki potwierdza zachowanie części pierwotnego składnika węglikowego pomimo przemian zachodzących podczas natryskiwania.

Na rysunku 6.12 przedstawiono dyfraktogram proszku Woka 3302 oraz odpowiadającej mu powłoki WC-Ni wytworzonej metodą HV-APS.



Rys. 6.12. Dyfraktogram XRD materiału proszku Woka 3302 oraz odpowiadającej mu powłoki WC-Ni wytworzonej metodą HV-APS.

Powłoka WC-Ni zachowała fazę WC jako główny składnik krystaliczny, co potwierdzają wyraźne i intensywne refleksy odpowiadające tej fazie. W dyfraktogramie proszku wyjściowego również ominują refleksy WC. W przypadku powłoki, poza WC, zidentyfikowano dodatkowe refleksy odpowiadające fazie W_2C oraz metalicznemu niklowi. Obecność W_2C przy jednoczesnym zachowaniu wyraźnych refleksów WC wskazuje na częściową przemianę fazy WC podczas procesu natryskiwania. Jednocześnie brak zaniku dominujących refleksów WC wskazuje na zachowanie tej fazy w strukturze powłoki. Obecność niklu jest związana z osnową metaliczną powłoki i odpowiada składowi zastosowanego materiału proszkowego. W porównaniu z pozostałymi analizowanymi powłokami zawierającymi WC, w przypadku WC-Ni wyraźnie zaznaczona jest obecność fazy pierwotnej WC przy jednoczesnym występowaniu W_2C. Wyniki wskazują zatem na zachodzenie częściowych przemian fazowych, jednak bez całkowitego zaniku WC.

Porównanie dyfraktogramów proszków wyjściowych i powłok wskazuje, że proces HV-APS prowadził do zmian w składzie fazowym wszystkich analizowanych materiałów. W przypadku powłok WC-CrC-Ni, WC-CoCr oraz WC-Ni stwierdzono zachowanie fazy WC oraz jednoczesne występowanie produktów jej częściowych przemian, w tym W_2C lub innych faz zawieranych wolfram. W powłoce Cr_3C_2–NiCr zaobserwowano natomiast częściowe przekształcenie pierwotnej fazy Cr_3C_2 oraz pojawienie się wtórnych faz węglikowych i faz

związanych z osnową metaliczną. Uzyskane wyniki potwierdzają, że oddziaływanie cieplne podczas procesu HV-APS wpływa na stabilność faz węglikowych i prowadzi do ich częściowych przemian. Zakres tych zmian był zależny od rodzaju zastosowanego materiału powłokowego, co jest zgodne z różnicami w mikrostrukturze obserwowanymi w analizie mikroskopowej. Szczegółowa ocena wpływu zmian składu fazowego na właściwości mechaniczne i użytkowe powłok została przeprowadzona na podstawie wyników mikrotwardości oraz badań tribologicznych przedstawionych w kolejnych podrozdziałach.

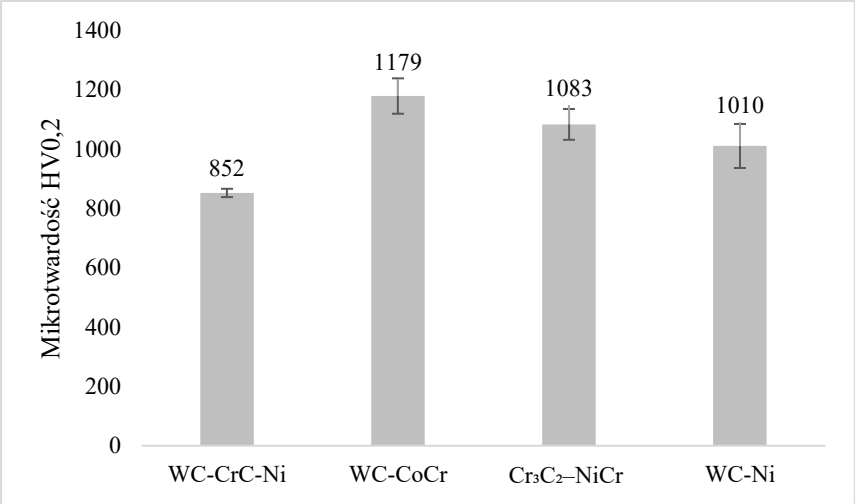
6.5. Mikrotwardość

Mikrotwardość stanowi jeden z podstawowych parametrów charakteryzujących właściwości mechaniczne powłok natryskiwanych cieplnie. W przypadku powłok cermetalowych jej wartość jest związana przede wszystkim ze składem fazowym, udziałem i właściwościami faz twardych, właściwościami osnowy metalicznej oraz charakterem uzyskanej mikrostruktury [1, 4].

Na wartość mikrotwardości wpływają między innymi udział objętościowy faz węglikowych [93], ich morfologia i stopień zachowania w procesie natryskiwania, a także właściwości osnowy metalicznej i jakość połączeń pomiędzy poszczególnymi składnikami powłoki. Fazy węglikowe charakteryzują się wysoką twardością i w istotnym stopniu wpływają na odporność materiału na lokalne odkształcenie, natomiast osnowa metaliczna odpowiada między innymi za przenoszenie obciążenia i spójność struktury [57, 58].

Na uzyskiwane wartości mikrotwardości wpływa również obecność defektów mikrostrukturalnych, takich jak pory, mikropęknięcia oraz nieciągłości występujące pomiędzy splatami. Zwiększona porowatość i obecność lokalnych nieciągłości mogą prowadzić do zmniejszenia efektywnej powierzchni przenoszącej obciążenie podczas pomiaru, a tym samym wpływać na obniżenie uzyskiwanych wartości mikrotwardości [34].

Wyniki pomiarów mikrotwardości HV0,2 badanych powłok zestawiono na rysunku 6.5.



Rys. 6.13. Mikrotwardość powłok wytworzonych metodą HV-APS.

Otrzymane wyniki wskazują na zróżnicowanie właściwości mechanicznych badanych powłok, związane z różnicami w ich składzie oraz mikrostrukturze.

Najwyższą średnią mikrotwardość, wynoszącą 1179 HV0,2, uzyskano dla powłoki WC-CoCr. Wysoka wartość może być związana z obecnością twardej fazy WC oraz właściwościami osnowy CoCr. W obrazie mikrostruktury tej powłoki obserwuje się stosunkowo zwartą strukturę z lokalnie występującymi porami, co może również sprzyjać uzyskaniu wysokiej wartości mikrotwardości.

Dla powłoki Cr_3C_2–NiCr uzyskano mikrotwardość 1083 HV0,2, a więc niższą niż dla WC-CoCr, lecz wyższą niż dla pozostałych dwóch analizowanych powłok. Uzyskana wartość może być związana z obecnością twardej fazy węglikowej Cr_3C_2 oraz charakterem osnowy metalicznej. Na wartość mikrotwardości wpływa również ukształtowana mikrostruktura powłoki, w tym obecność porów i innych nieciągłości strukturalnych.

Powłoka WC-Ni charakteryzowała się średnią mikrotwardością 1010 HV0,2. Wartość ta jest niższa niż uzyskana dla WC-CoCr i Cr_3C_2–NiCr, ale wyższą niż dla WC-CrC-Ni. Powłoka WC-Ni zachowywała stosunkowo zwartą mikrostrukturę, przy czym obserwowano lokalne pory i nieciągłości. Na uzyskaną wartość mikrotwardości może wpływać obecność fazy WC oraz właściwości osnowy niklowej.

Najniższą średnią mikrotwardość, wynoszącą 852 HV0,2, uzyskano dla powłoki WC-CrC-Ni. Wartość ta jest niższa od wartości uzyskanych dla pozostałych materiałów. Różnica może być związana z charakterem mikrostruktury oraz składem fazowym tej powłoki. Jednocześnie sama wartość mikrotwardości nie pozwala na jednoznaczne wskazanie pojedynczego czynnika odpowiedzialnego za jej poziom, ponieważ na wynik pomiaru wpływa

jednocześnie udział faz twardych, właściwości osnowy oraz obecność lokalnych nieciągłości struktury.

Podsumowując, najwyższą mikrotwardość spośród analizowanych powłok uzyskano dla WC-CoCr, natomiast najniższą dla WC-CrC-Ni. Zróżnicowanie wartości mikrotwardości wskazuje na wpływ składu materiału powłokowego i ukształtowanej mikrostruktury na właściwości mechaniczne powłok. Wyniki te stanowią podstawę do dalszej analizy właściwości użytkowych badanych materiałów, w szczególności ich zachowania w warunkach zużycia

6.6. Właściwości tribologiczne powłok

Właściwości tribologiczne powłok cermetalowych stanowią istotny element oceny ich przydatności eksploatacyjnej, szczególnie w przypadku elementów pracujących w warunkach tarcia i intensywnego zużycia. Zachowanie powłoki w warunkach tarcia jest wynikiem wzajemnego oddziaływania jej składu fazowego, mikrostruktury, właściwości mechanicznych oraz charakteru kontaktu z przeciwpróbką [1, 4].

Powłoki cermetalowe można traktować jako materiały kompozytowe, w których fazy węglikowe odpowiadają przede wszystkim za wysoką twardość i odporność na odkształcenia oraz mikroskrawanie, natomiast osnowa metaliczna zapewnia ciągłość strukturalną i umożliwia przenoszenie obciążeń pomiędzy twardymi składnikami powłoki. Na przebieg zużycia wpływają również defekty mikrostrukturalne, takie jak pory, mikropęknięcia oraz obszary o ograniczonej spójności między splatami. Mogą one stanowić miejsca koncentracji naprężeń i ułatwiać lokalne odspajanie materiału podczas pracy w warunkach tarcia [57, 71].

Z punktu widzenia procesu tribologicznego istotne znaczenie ma również rzeczywista powierzchnia kontaktu, jej topografia oraz zdolność warstwy wierzchniej do dostosowania się do warunków współpracy z przeciwpróbką. W przypadku powłok natryskiwanych cieplnie proces docierania może prowadzić do stopniowego usuwania najbardziej wystających nierówności, fragmentacji słabiej związanych składników oraz powstawania i usuwania produktów zużycia. W konsekwencji współczynnik tarcia może zmieniać się w czasie trwania próby, zanim osiągnięty zostanie względnie ustabilizowany stan kontaktu [57, 70].

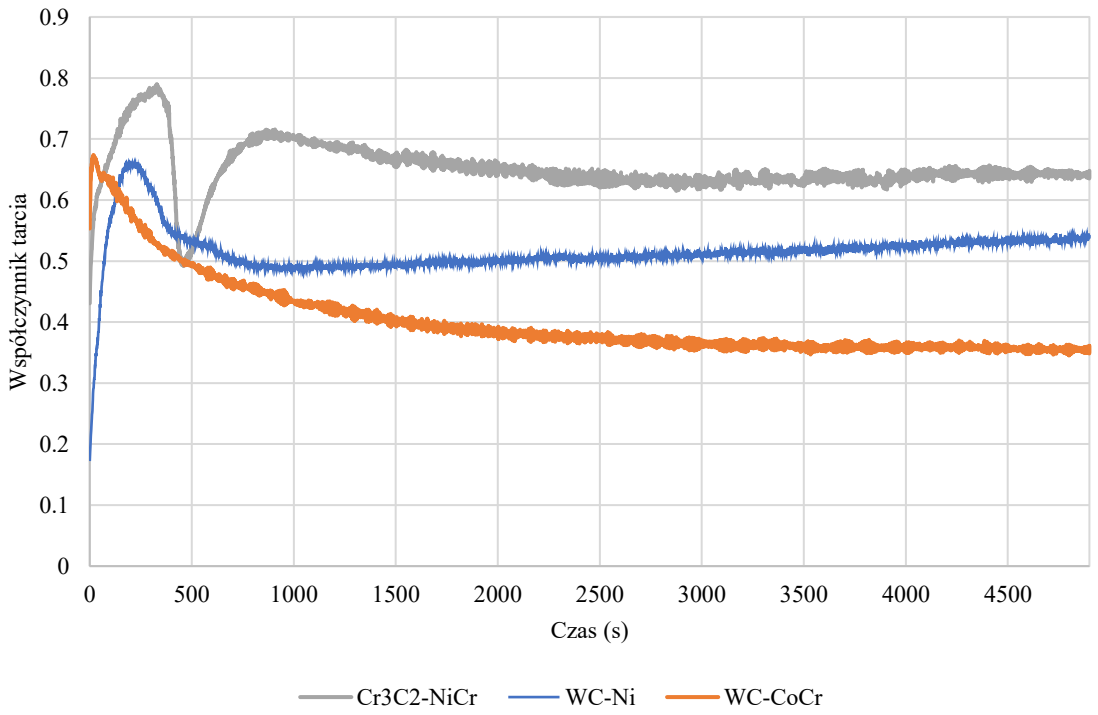
Celem badań przedstawionych w niniejszym podrozdziale była ocena właściwości tribologicznych wybranych powłok wytworzonych metodą HV-APS, ze szczególnym uwzględnieniem przebiegu współczynnika tarcia, intensywności zużycia oraz morfologii śladów zużycia. Analizę przeprowadzono dla powłok WC-CoCr, Cr_3C_2–NiCr oraz WC-Ni. Badania tribologiczne nie zostały przeprowadzone dla powłoki WC-CrC-Ni ze względu na

wyczerpanie zapasu materiału proszkowego oraz brak możliwości jego zakupu w związku z wycofaniem proszku Thermico SJA 175/080A z oferty producenta.

6.6.1. Współczynnik tarcia

Przebieg współczynnika tarcia w funkcji czasu przedstawiony na rysunku 6.14 wskazuje na wyraźne różnice w zachowaniu poszczególnych powłok podczas próby tribologicznej. W początkowym etapie badań dla wszystkich analizowanych materiałów obserwowano zmienność współczynnika tarcia, związaną z procesem docierania powierzchni. W tym okresie rzeczywista powierzchnia kontaktu ulegała stopniowej zmianie w wyniku usuwania nierówności oraz przekształcania warstwy wierzchniej.

W dalszym etapie próby przebieg współczynnika tarcia uległ stabilizacji, jednak poziom oraz charakter jego zmian były zależne od rodzaju powłoki. Różnice te mogą wynikać z odmiennego składu fazowego, właściwości osnowy metalicznej oraz charakteru mikrostruktury poszczególnych powłok. Istotną rolę mogą odgrywać również lokalne defekty, które w trakcie tarcia mogą prowadzić do okresowego odrywania fragmentów materiału i powstawania produktów zużycia uczestniczących w kontakcie jako tzw. trzecie ciało [57, 70].



Rys. 6.14. Przebieg współczynnika tarcia w funkcji czasu tarcia dla powłok wytworzonych metodą HV-APS.

Najniższy ustabilizowany poziom współczynnika tarcia zaobserwowano dla powłoki WC-CoCr. Po początkowym okresie docierania wartość współczynnika tarcia stopniowo zmniejszała się i w dalszej części próby utrzymywała się na poziomie około 0,35-0,40. Przebieg charakteryzował się stosunkowo niewielkimi fluktuacjami. Może to wskazywać na względnie stabilne warunki kontaktu tribologicznego oraz stopniowe ustabilizowanie warstwy wierzchniej podczas testu.

Dla powłoki WC-Ni początkowo obserwowano gwałtowny wzrost współczynnika tarcia, po którym następowało jego stopniowe obniżenie. W dalszej części próby wartość współczynnika tarcia utrzymywała się na poziomie około 0,50-0,55. Przebieg był stosunkowo stabilny, chociaż charakteryzował się nieco większym poziomem tarcia niż w przypadku powłoki WC-CoCr.

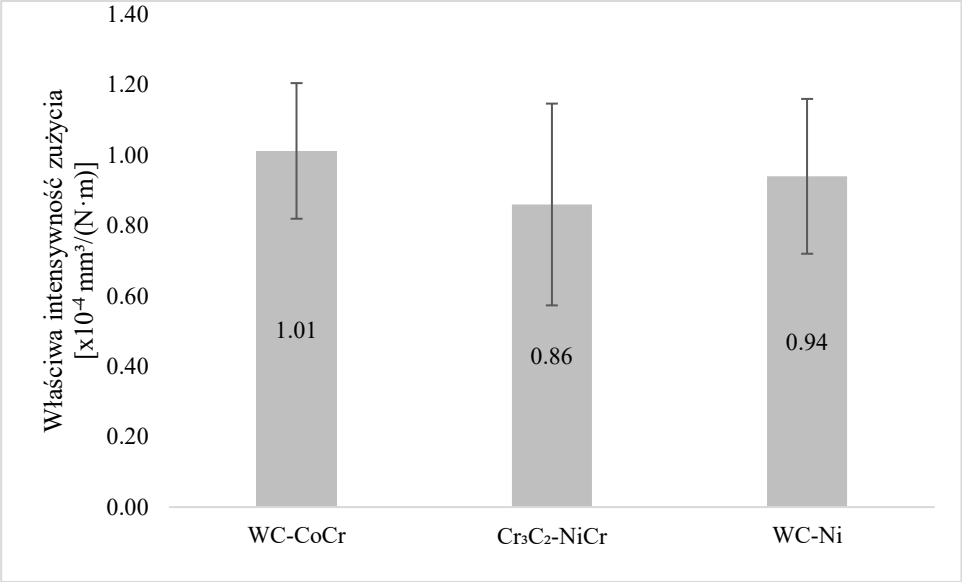
Najwyższe wartości współczynnika tarcia zaobserwowano dla powłoki Cr_3C_2–NiCr. W początkowej fazie próby nastąpił wzrost współczynnika tarcia do około 0,75, po czym obserwowano jego obniżenie i ustabilizowanie na poziomie około 0,63-0,66. W porównaniu z pozostałymi powłokami przebieg ten charakteryzował się również większą zmiennością.

Wyższy i bardziej zmienny współczynnik tarcia powłoki Cr_3C_2–NiCr może być związany z procesami zachodzącymi w warstwie wierzchniej podczas tarcia, w tym z lokalnym odkształcaniem, przemieszczaniem produktów zużycia oraz okresową zmianą rzeczywistego obszaru kontaktu. Należy jednak podkreślić, że sam współczynnik tarcia nie stanowi bezpośredniej miary odporności na zużycie. Wysoka lub niska wartość tego parametru nie musi odpowiadać odpowiednio wysokiej lub niskiej intensywności zużycia, ponieważ oba parametry zależą od mechanizmu degradacji oraz warunków panujących w strefie kontaktu.

W przypadku badanych powłok zależność ta jest szczególnie widoczna w zestawieniu wyników współczynnika tarcia z intensywnością zużycia przedstawioną w dalszej części podrozdziału. Powłoka Cr_3C_2–NiCr, pomimo najwyższego współczynnika tarcia, charakteryzowała się jednocześnie najniższą intensywnością zużycia spośród analizowanych materiałów. Wskazuje to, że oporu tarcia i odporności na zużycie nie należy traktować jako parametrów wzajemnie równoważnych.

6.6.2. Intensywność zużycia

Wyniki badań intensywności zużycia ściernego dla analizowanych powłok przedstawiono na rysunku 6.15. Uzyskane wartości wskazują na zróżnicowaną odporność badanych materiałów na zużycie w warunkach przeprowadzonej próby.



Rys. 6.15. Porównanie intensywności zużycia powłok wytworzonych metodą HV-APS.

Najniższą intensywność zużycia, wynoszącą 0,86 × 10^{-4} $mm^3/(N·m)$, uzyskano dla powłoki Cr_3C_2–NiCr. Powłoka WC-Ni charakteryzowała się wartości 0,94 × 10^{-4} $mm^3/(N·m)$, natomiast najwyższą wartość intensywności zużycia, wynoszącą 1,01 × 10^{-4} $mm^3/(N·m$, odnotowano dla powłoki WC-CoCr. Różnice pomiędzy wartościami intensywności zużycia są stosunkowo niewielkie, dlatego ich interpretacja powinna uwzględniać również przedstawione na wykresie przedziały zmienności wyników.

Najlepszą odporność na zużycie w przeprowadzonych badaniach wykazała powłoka Cr_3C_2–NiCr. Wynik ten można wiązać z charakterem fazy węglikowej Cr_3C_2 oraz właściwościami osnowy NiCr. W przypadku tego rodzaju powłok istotną rolę może odgrywać również zdolność osnowy do podtrzymywania twardych cząstek węglikowych oraz ograniczania ich przedwczesnego wyrywania podczas tarcia [5, 34, 94].

Powłoka WC-Ni wykazała nieco wyższą intensywność zużycia niż Cr_3C_2–NiCr. Uzyskana wartość pozostaje jednak zbliżona do wartości powłoki Cr_3C_2–NiCr. W przypadku WC-Ni istotne znaczenie może mieć wysoka twardość fazy WC, przy jednoczesnym wpływie lokalnych nieciągłości mikrostruktury i możliwości wykruszania pojedynczych składników powłoki. Tego rodzaju mechanizmy mogą prowadzić do powstawania luźnych cząstek uczestniczących następnie w procesie zużycia jako trzecie ciało [94].

Najwyższą intensywność zużycia uzyskano dla powłoki WC-CoCr, pomimo że materiał ten charakteryzował się najwyższą spośród badanych powłok mikrotwardością, oraz najniższym ustabilizowanym współczynnikiem tarcia. Wynik ten pokazuje, że sama wysoka mikrotwardość nie gwarantuje uzyskania najmniejszego ubytku materiału. O rzeczywistej

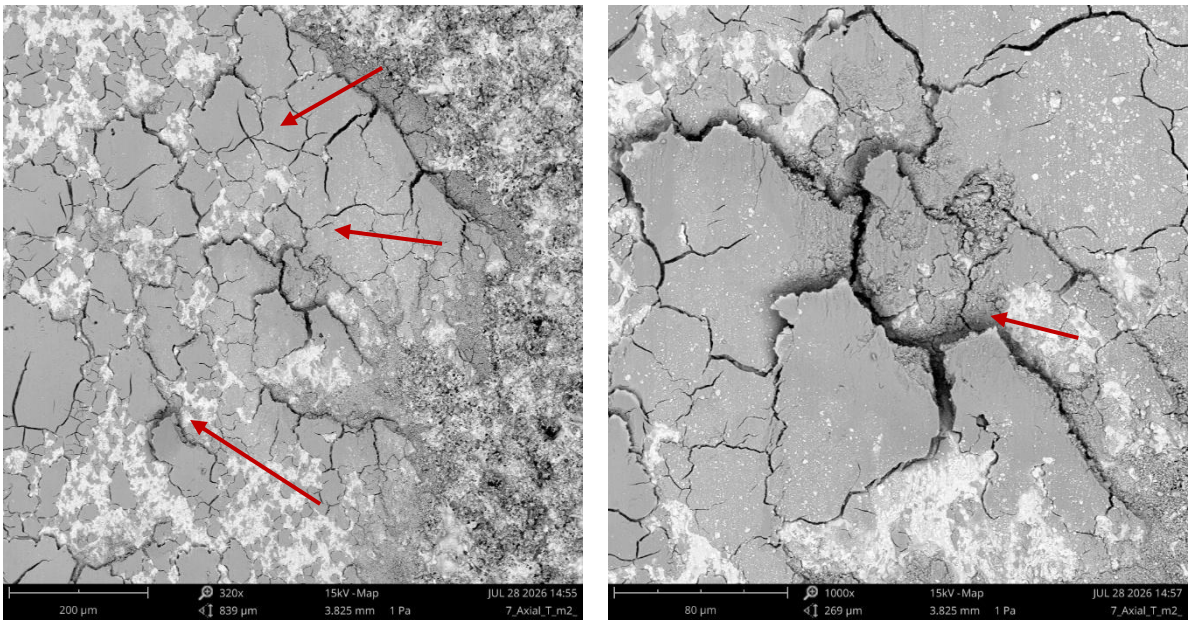
odporności tribologicznej decyduje również sposób związania fazy twardej z osnową, odporność struktury na propagację pęknięć oraz stabilność warstwy wierzchniej podczas wielokrotnego obciążania [51, 71, 95].

Zaobserwowane zależności potwierdzają, że ocena właściwości tribologicznych powłok powinna być prowadzona na podstawie kilku wzajemnie uzupełniających się parametrów. W przypadku analizowanych materiałów nie występuje jednoznaczna korelacja pomiędzy mikrotwardością, współczynnikiem tarcia i intensywnością zużycia. Szczególnie dobrze widoczne jest to dla powłoki WC-CoCr, która mimo najwyższej mikrotwardości i najniższego współczynnika tarcia wykazała najwyższą intensywność zużycia.

6.6.3. Analiza mechanizmów zużycia

Analiza morfologii śladów zużycia stanowi uzupełnienie wyników badań ilościowych i pozwala na określenie charakteru procesów zachodzących w warstwie wierzchniej podczas tarcia. Obserwacja powierzchni po badaniu umożliwia identyfikację takich cech, jak bruzdy, ubytki materiału, pęknięcia, obszary odspojenia i delaminacji oraz zmiany morfologii warstwy wierzchniej. Należy jednak zaznaczyć, że identyfikacja mechanizmu zużycia wyłącznie na podstawie obrazu SEM ma charakter interpretacyjny. Jednoznaczne potwierdzenie udziału określonych mechanizmów wymagałoby dodatkowo na przykład analizy EDS śladu zużycia, analizy produktów zużycia lub profilometrii powierzchni.

Na rysunkach 6.16 - 6.18 przedstawiono obrazy SEM śladów zużycia powłok WC-CoCr, Cr_3C_2–NiCr oraz WC-Ni.

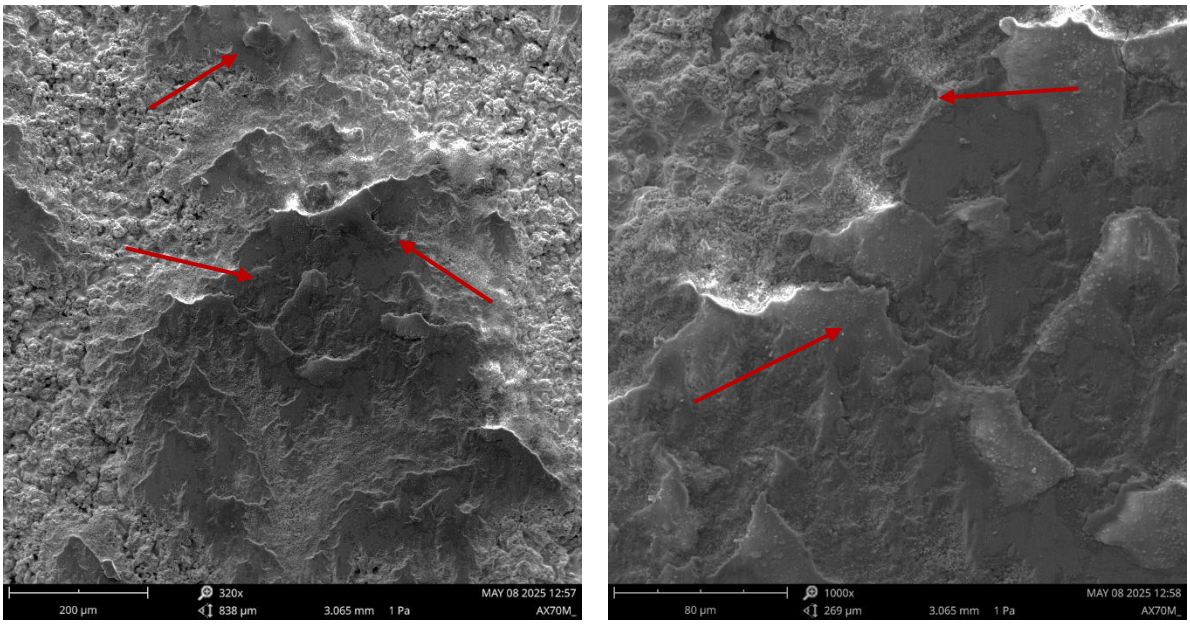


Rys. 6.16. Obrazy SEM śladu zużycia powłoki WC–CoCr – identyfikacja mechanizmów zużycia.

Powierzchnia śladu zużycia powłoki WC-CoCr charakteryzuje się obecnością rozległych obszarów o stosunkowo gładkiej morfologii, rozdzielonych licznymi pęknięciami. Szczególnie na obrazie wykonanym przy większym powiększeniu widoczne są rozwinięte spękania przecinające warstwę wierzchnią oraz lokalne obszary oddzielania fragmentów materiału. Taki charakter powierzchni wskazuje na istotny udział procesów pękania i lokalnego odspajania warstwy wierzchniej. Można przypuszczać, że wielokrotne obciążenie kontaktowe podczas tarcia prowadziło do akumulacji uszkodzeń i rozwoju pęknięć w najbardziej obciążonych obszarach powłoki. Obserwowane uszkodzenia mogą być związane zarówno z właściwościami samej powłoki, jak i z obecnością lokalnych nieciągłości mikrostrukturalnych.

W przypadku WC-CoCr obserwowany mechanizm można zatem określić jako zużycie o charakterze mieszanym, z istotnym udziałem pękania i lokalnego odspajania materiału. Na podstawie obrazów SEM nie ma jednak wystarczających podstaw do jednoznacznego przypisania obserwowanych zmian wyłącznie do zużycia zmęczeniowego lub adhezyjnego.

Morfologia śladu pozostaje spójna w zestawieniu z wynikami ilościowymi. Powłoka WC-CoCr charakteryzowała się najniższym ustabilizowanym współczynnikiem tarcia, lecz jednocześnie najwyższą intensywnością zużycia, Oznacza to, że korzystny przebieg współczynnika tarcia nie zapobiegł intensywnemu uszkadzaniu warstwy wierzchniej. W tym przypadku o końcowej odporności na zużycie mogła decydować przede wszystkim stabilność struktury powłoki podczas kolejnych cykli obciążenia.

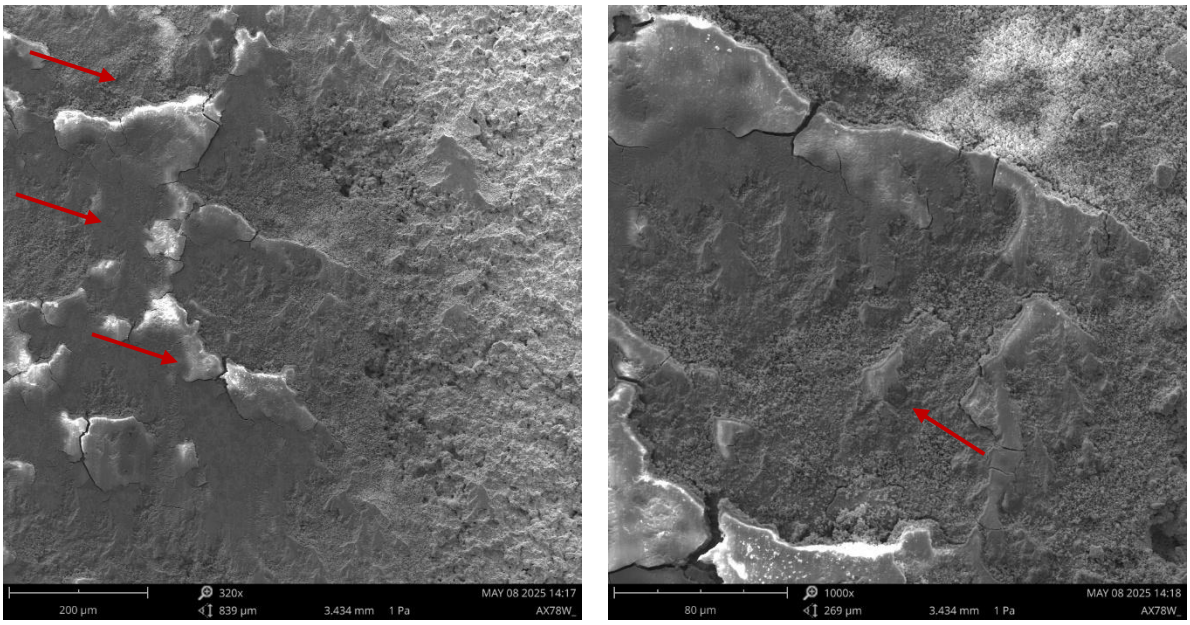


Rys. 6.17. Obrazy SEM śladów zużycia powłoki Cr_3C_2-NiCr – identyfikacja mechanizmów zużycia.

Ślad zużycia powłoki Cr_3C_2-NiCr charakteryzuje się odmienną morfologią niż obserwowana dla WC-CoCr. Na powierzchni widoczne są rozległe obszary o zmienionej strukturze, lokalne zagłębienia oraz fragmenty powierzchni o bardziej gładkiej morfologii. Widoczne są również lokalne granice pomiędzy obszarami o różnym stopniu uszkodzenia. Obserwowany obraz wskazuje na występowanie złożonego mechanizmu zużycia, obejmującego lokalne odkształcenie warstwy wierzchniej, usuwanie materiału oraz jego przemieszczanie w obrębie śladu. Na podstawie samego obrazu SEM nie można natomiast jednoznacznie potwierdzić dominującego udziału zużycia adhezyjnego.

Wyniki te należy zestawić z przebiegiem współczynnika tarcia. Powłoka Cr_3C_2-NiCr charakteryzowała się najwyższym ustabilizowanym współczynnikiem tarcia, a jednocześnie uzyskała najniższą intensywność zużycia spośród analizowanych powłok. Zależność ta potwierdza, że wysoki współczynnik tarcia nie musi oznaczać wysokiego zużycia materiału.

Możliwe jest, że w przypadku tej powłoki proces tarcia prowadził do modyfikacji warstwy wierzchniej bez intensywnego usuwania materiału z głębszych obszarów powłoki. Potwierdzenie takiego mechanizmu wymagałoby jednak dodatkowych badań powierzchni śladu, dlatego w niniejszej pracy należy traktować tę interpretację jako możliwe wyjaśnienie obserwowanego zjawiska.



Rys. 6.18. Obrazy SEM śladów zużycia powłoki WC-Ni – identyfikacja mechanizmów zużycia.

W przypadku powłoki WC-Ni obserwuje się powierzchnię o zróżnicowanej morfologii, z obecnością lokalnych zagłębień, ubytków oraz obszarów o bardziej gładkiej powierzchni. Widoczne są również lokalne pęknięcia przebiegające w obrębie warstwy wierzchniej. W niektórych obszarach można zaobserwować struktury przypominające bruzdy i ślady mechanicznego oddziaływania przeciwpróbki.

Morfologia ta wskazuje na udział mechanizmu ściernego, któremu może towarzyszyć lokalne wykruszanie składników fazy twardej. Szczególnie istotne może być powstawanie luźnych cząstek w wyniku lokalnego uszkodzenia struktury. Jeżeli cząstki takie pozostają w strefie kontaktu, mogą uczestniczyć w dalszym procesie zużycia jako trzecie ciało, powodując dodatkowe mikroskrawanie i bruzdowanie powierzchni [94]. Charakter śladu zażycia jest zgodny z pośrednią pozycją powłoki WC-Ni pod względem intensywności zużycia.

Wyniki wskazują zatem, że w przypadku WC-Ni zarówno charakter fazy twardej i osnowy, jak również sposób degradacji warstwy wierzchniej wpływały na końcową odporność powłoki na zużycie. Obecność WC zapewniała wysoką twardość, jednak lokalne uszkodzenia struktury mogły sprzyjać powstawaniu produktów zużycia i dalszemu rozwojowi uszkodzeń.

6.6.4. Podsumowanie właściwości tribologicznych

Przeprowadzone badania wykazały, że analizowane powłoki HV-APS charakteryzowały się zróżnicowanym przebiegiem współczynnika tarcia oraz intensywnością zużycia. Najniższy ustabilizowany współczynnik tarcia uzyskano dla powłoki WC-CoCr,

natomiast najwyższy dla Cr_3C_2-NiCr. Jednocześnie kolejność ta nie odpowiadała odporności na zużycie. Najniższą intensywność zużycia uzyskano dla powłoki Cr_3C_2-NiCr, następnie WC-Ni, a najwyższą dla WC-CoCr.

Zaobserwowana zależność potwierdza, że współczynnik tarcia nie może być traktowany jako samodzielny wskaźnik odporności powłok na zużycie. O właściwościach tribologicznych decyduje jednocześnie charakter warstwy wierzchniej, stabilność mikrostruktury, udział i sposób wiązania faz twardych z osnową oraz mechanizm usuwania materiału podczas tarcia [57, 71].

Analiza obrazów SEM wskazała na występowanie różnych form degradacji powierzchni, obejmujących przede wszystkim pękanie, lokalne odspajanie, odkształcenie warstwy wierzchniej oraz zużycie ścierne. W przypadku powłoki WC-CoCr szczególnie widoczny był rozwój pęknięć i lokalne odspajanie materiału, natomiast dla WC-Ni obserwowano cechy wskazujące na udział procesów ściernych i lokalnego wykruszania składników powłoki. Powłoka Cr_3C_2-NiCr charakteryzowała się odmienną morfologią śladu zużycia, w której obserwowano obszary odkształcenia warstwy wierzchniej, lokalne ubytki materiału oraz ślady jej odspajania. Pomimo występowania wymienionych form degradacji powłoka ta wykazała najniższą intensywność zużycia spośród analizowanych materiałów, co wskazuje na ograniczony zakres całkowitego ubytku materiału w przyjętych warunkach testu.

Uzyskane wyniki wskazują tym samym na złożony charakter zależności mikrostruktura - właściwości mechaniczne - zużycie. Nie stwierdzono jednoznacznej zależności pomiędzy pojedynczym parametrem, takim jak mikrotwardość lub współczynnik tarcia, a odpornością na zużycie. Ostateczna ocena właściwości tribologicznych wymaga zatem jednoczesnego uwzględnienia wyników badań współczynnika tarcia, intensywności zużycia oraz obserwacji morfologii śladów zużycia.

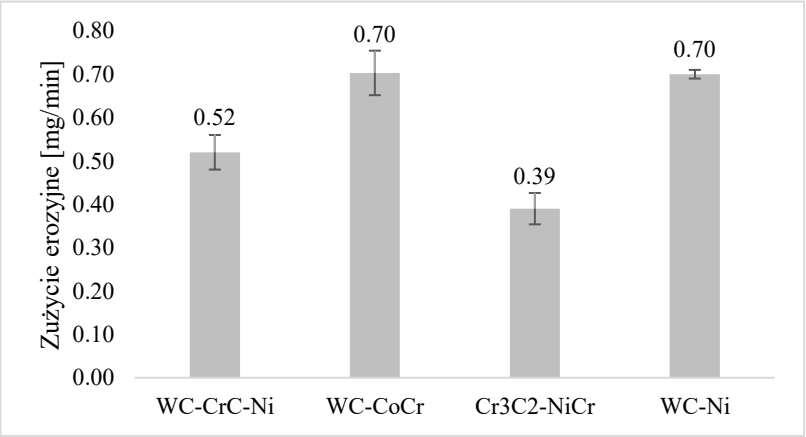
6.7. Odporność powłok na zużycie erozyjne

Zużycie erozyjne stanowi jeden z istotnych mechanizmów degradacji powierzchni materiałów pracujących w warunkach oddziaływania strumienia cząstek stałych. W wyniku wielokrotnych uderzeń cząstek o powierzchnię powłoki dochodzi do lokalnego odkształcenia, pękania oraz stopniowego usuwania materiału. Odporność na tego rodzaju oddziaływanie zależy między innymi od właściwości mechanicznych powłoki, jej mikrostruktury, udziału i rozmieszczenia faz twardych, a także spójności osnowy metalicznej.

Istotne znaczenie w procesie zużycia erozyjnego ma również obecność defektów mikrostrukturalnych, takich jak pory, mikropęknięcia i obszary o obniżonej spójności między

splatami. Mogą one stanowić miejsca koncentracji naprężeń i ułatwiać inicjację oraz propagację pęknięć podczas oddziaływania cząstek erozyjnych. Jednocześnie odporność na erozję nie musi być bezpośrednio związana z pojedynczym parametrem mechanicznym, ponieważ o przebiegu degradacji decyduje również charakter faz obecnych w powłoce oraz sposób ich współdziałania z osnową metaliczną [96, 97].

Na rysunku 6.19 przedstawiono porównanie zużycia erozyjnego badanych powłok.



Rys. 6.19. Porównanie zużycia erozyjnego powłok wytworzonych metodą HV-APS.

Analiza wyników wykazała zróżnicowaną odporność badanych powłok na zużycie erozyjne. Najmniejszą wartość zużycia, wynoszącą 0,39 mg/min, odnotowano dla powłoki Cr_3C_2-NiCr. Powłoki WC-CoCr oraz WC-Ni wykazały największy ubytek materiału, wynoszący w obu przypadkach 0,70 mg/min, natomiast dla powłoki WC-CrC-Ni uzyskano wartość pośrednią, równą 0,52 mg/min.

Uzyskane wyniki wskazują, że powłoka Cr_3C_2-NiCr wykazała najwyższą odporność na zużycie erozyjne spośród analizowanych materiałów. Jest to szczególnie istotne w kontekście wyników uzyskanych w badaniach tribologicznych, w których również dla tej powłoki odnotowano najniższą intensywność zużycia. Zbieżność obu wyników wskazuje na korzystne zachowanie powłoki Cr_3C_2-NiCr w warunkach różnych form oddziaływania mechanicznego.

Największy ubytek materiału zaobserwowano dla powłok WC-CoCr i WC-Ni. W przypadku WC-CoCr wynik ten nie odpowiada jej najwyższej spośród analizowanych powłok mikrotwardości, co potwierdza, że wysoka twardość materiału nie jest wystarczającym kryterium ocen odporności na zużycie. Istotne znaczenie mają również spójność struktury, charakter osnowy metalicznej oraz sposób zachowania faz twardych podczas oddziaływania cząstek erozyjnych.

Powłoka WC-CrC-Ni wykazała pośrednią wartość zużycia erozyjnego. Jej ubytek materiału był mniejszy niż w przypadku WC-CoCr i WC-Ni, lecz większy niż dla Cr_3C_2-NiCr. Uzyskany wynik wskazuje na umiarkowaną odporność erozyjną powłoki WC-CrC-Ni w porównaniu z pozostałymi analizowanymi materiałami.

Przedstawione wyniki potwierdzają, że odporność powłok na zużycie erozyjne jest właściwością złożoną i nie może być jednoznacznie przewidywana na podstawie pojedynczego parametru powłoki. W przypadku analizowanych powłok korzystne właściwości w zakresie odporności na zużycie wykazywała przede wszystkim powłoka Cr_3C_2-NiCr, natomiast najwyższy ubytek materiału odnotowano dla WC-CoCr i WC-Ni.

6.8. Podsumowanie charakterystyki powłok HV-APS

Przeprowadzona charakterystyka powłok HV-APS wykazała, że ich właściwości są wynikiem współdziałania mikrostruktury, składu chemicznego i fazowego oraz właściwości mechanicznych.

Analiza mikrostruktury i składu chemicznego wykazała zróżnicowanie charakteru poszczególnych powłok, przy zachowaniu typowej dla natryskiwania cieplnego budowy lamelarnej. W obrazach SEM obserwowano lokalne nieciągłości struktury, których charakter i rozmieszczenie zależały od rodzaju zastosowanego materiału. Analiza EDS potwierdziła obecność składników związanych z fazami węglikowymi oraz osnową metaliczną i pozwoliła na ocenę ich rozmieszczenia. Stwierdzona obecność tlenu w wybranych obszarach może wskazywać na zachodzenie procesów utleniania podczas natryskiwania.

Analiza XRD wykazała zamiany składu fazowego powłok w stosunku do materiałów wyjściowych, wskazujące na zachodzenie przemian fazowych podczas procesu HV-APS. W przypadku powłok zawierających WC obserwowano zachowanie tej fazy w różnym stopniu oraz obecność faz wtórnych związanych z przemianami zachodzącymi pod wpływem oddziaływania cieplnego. Uzyskane wyniki potwierdziły, że przebieg procesu natryskiwania wpływa nie tylko na uformowanie mikrostruktury, ale również na stabilność fazową zastosowanych materiałów.

Badane powłoki różniły się pod względem mikrotwardości oraz właściwości tribologicznych. Najwyższą mikrotwardość uzyskano dla WC-CoCr, natomiast najniższą dla WC-CrC-Ni. Zróżnicowanie mikrotwardości nie przekładało się jednak jednoznacznie na odporność powłok na zużycie. Również wartość współczynnika tarcia nie stanowiła jednoznacznego wyznacznika odporności na zużycie. Szczególnie wyraźne było to w przypadku powłoki Cr_3C_2-NiCr, która pomimo najwyższego współczynnika tarcia wykazała

najniższą intensywność zużycia ściernego oraz najmniejszy ubytek materiału w badaniu erozyjnym.

Analiza morfologii śladów zużycia potwierdziła zróżnicowany charakter degradacji poszczególnych powłok. Obserwowano między innymi pękanie, lokalne odspajanie, odkształcenie warstwy wierzchniej, bruzdy ścierne oraz lokalne wykruszanie składników powłoki. Wyniki te wskazują, że o odporności powłok na zużycie decyduje nie pojedynczy parametr, lecz wzajemne oddziaływanie ich mikrostruktury, składu fazowego, właściwości mechanicznych oraz charakteru warstwy wierzchniej podczas oddziaływania tribologicznego.

Uzyskane wyniki stanowią podstawę do przeprowadzonej w kolejnym rozdziale analizy porównawczej powłoki WC-CoCr wytworzonej metodami HV-APS i HVOF, pozwalającej na ocenę wpływu technologii natryskiwania na jej strukturę i właściwości.

ROZDZIAŁ 7. PORÓWNANIE POWŁOK WC-CoCr WYKONANYCH METODAMI HV-APS I HVOF

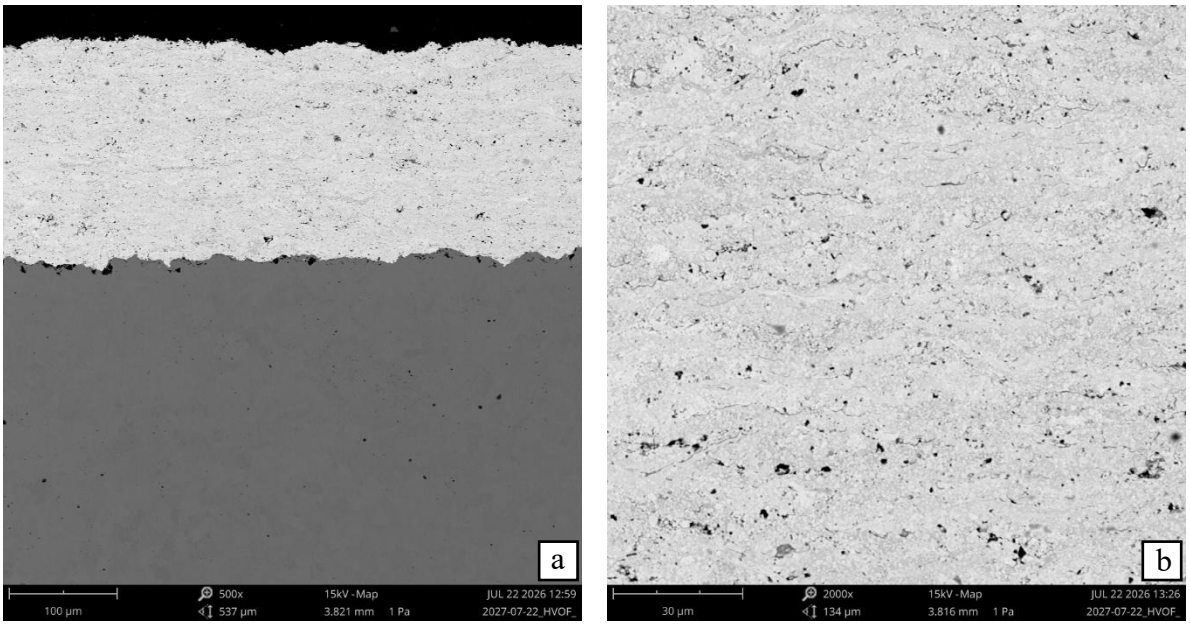
7.1. Charakterystyka powłok WC-CoCr wykonanych metodami HV-APS i HVOF

W niniejszym rozdziale przeprowadzono porównanie powłok WC-CoCr otrzymanych przy użyciu technologii HV-APS i HVOF. Analizę skoncentrowano na bezpośrednim zestawieniu wyników uzyskanych dla obu technologii oraz określeniu różnic w strukturze i właściwościach powłok. Porównanie przeprowadzono dla tego samego materiału powłokowego, co umożliwiło ograniczenie wpływu składu chemicznego materiału i skupienie się na znaczeniu zastosowanej technologii natryskiwania.

W analizie uwzględniono mikrostrukturę i porowatość powłok, ich skład chemiczny i fazowy oraz właściwości mechaniczne i tribologiczne. Takie zestawienie pozwala na określenie zależności pomiędzy warunkami formowania powłoki a uzyskanymi właściwościami użytkowymi materiału.

7.2. Porównanie mikrostruktury i porowatości

Powłoka WC-CoCr wykonana metodą natryskiwania naddźwiękowego HVOF charakteryzowała się zwartą mikrostrukturą, w której obserwowano stosunkowo niewielką liczbę nieciągłości. Na obrazie wykonanym przy powiększeniu 500x (rys. 7.1a) widoczna jest ciągła warstwa powłoki o stosunkowo jednorodnym charakterze. Przy większym powiększeniu 2000x (rys. 7.1b) można zaobserwować drobne, ciemne obszary odpowiadające nieciągłościom strukturalnym, rozmieszczone w obrębie powłoki.



Rys. 7.1. Mikrostruktura powłoki WC-CoCr wytworzonej metodą HVOF: (a) powiększenie 500x, (b) powiększenie 2000x.

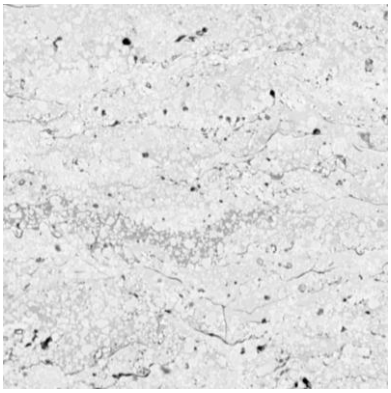
W porównaniu z powłoką WC-CoCr otrzymaną metodą HV-APS (rys. 6.2), powłoka HVOF charakteryzowała się bardziej zwartą mikrostrukturą. Różnice można wiązać ze specyfiką obu procesów natryskiwania, w szczególności z odmiennymi warunkami cieplnymi i prędkością cząstek podczas ich oddziaływania z podłożem. W procesie HVOF cząstki materiału osiągają wysoką prędkość przed uderzeniem w podłoże, co sprzyja ich deformacji i tworzeniu bardziej jednorodnej mikrostruktury powłoki. Jednocześnie niższa temperatura płomienia w porównaniu z procesem plazmowym może ograniczać zakres przemian zachodzących w materiale podczas natryskiwania [37, 38]. Uzyskana mikrostruktura powłoki HVOF wskazuje zatem na korzystne warunki formowania powłoki, sprzyjające uzyskaniu wysokiej spójności i ograniczeniu liczby nieciągłości.

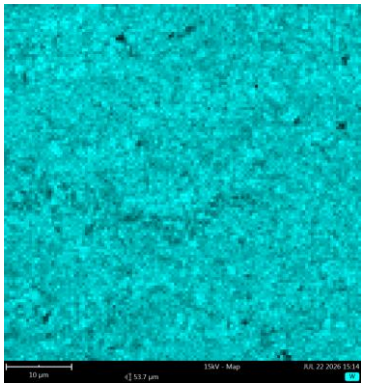
Analiza ilościowa porowatości potwierdziła różnice obserwowane w mikrostrukturze. Powłoka HVOF charakteryzowała się porowatością na poziomie 1%, natomiast dla powłoki WC-CoCr wykonanej metodą HV-APS uzyskano wartość 3,4%. Otrzymane wyniki wskazują na mniejszy udział porów w powłoce HVOF. Jest to zgodne z obserwacjami mikroskopowymi, w których dla powłoki HVOF widoczna była zwarta struktura z ograniczoną liczbą nieciągłości.

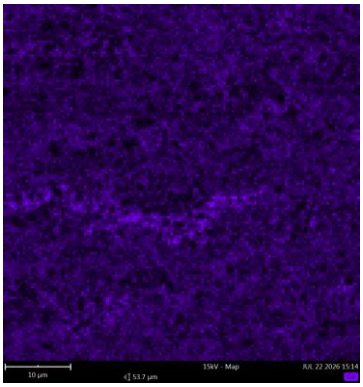
7.3. Porównanie składu chemicznego

W celu określenia rozmieszczenia podstawowym składników w powłoce WC-CoCr wykonanej metodą HVOF przeprowadzono analizę EDS wraz z mapowaniem rozkładu wybranych pierwiastków. Wyniki przedstawiono na rysunku 7.2 Analizie poddano rozmieszczenie wolframu, kobaltu, chromu oraz tlenu w obrębie badanego obszaru.

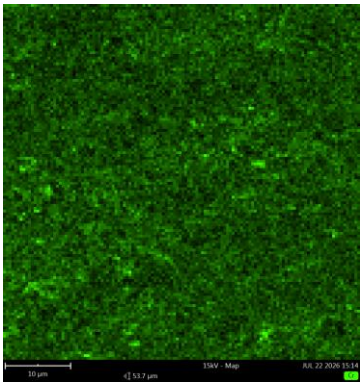
a) obraz SEM b) wolfram c) kobalt

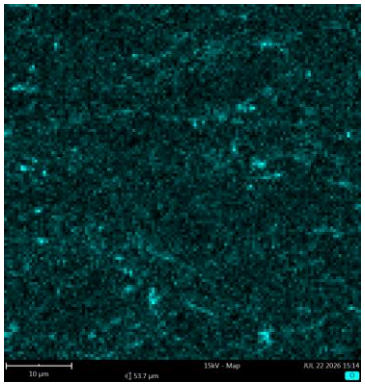






d) chrom e) tlen





Rys. 7.2. Obraz SEM (a) powłoki WC-CoCr wytworzonej metodą HVOF oraz odpowiadające mu mapy rozkładu pierwiastków: wolfram (b), kobalt (c), chrom (d), tlen (e).

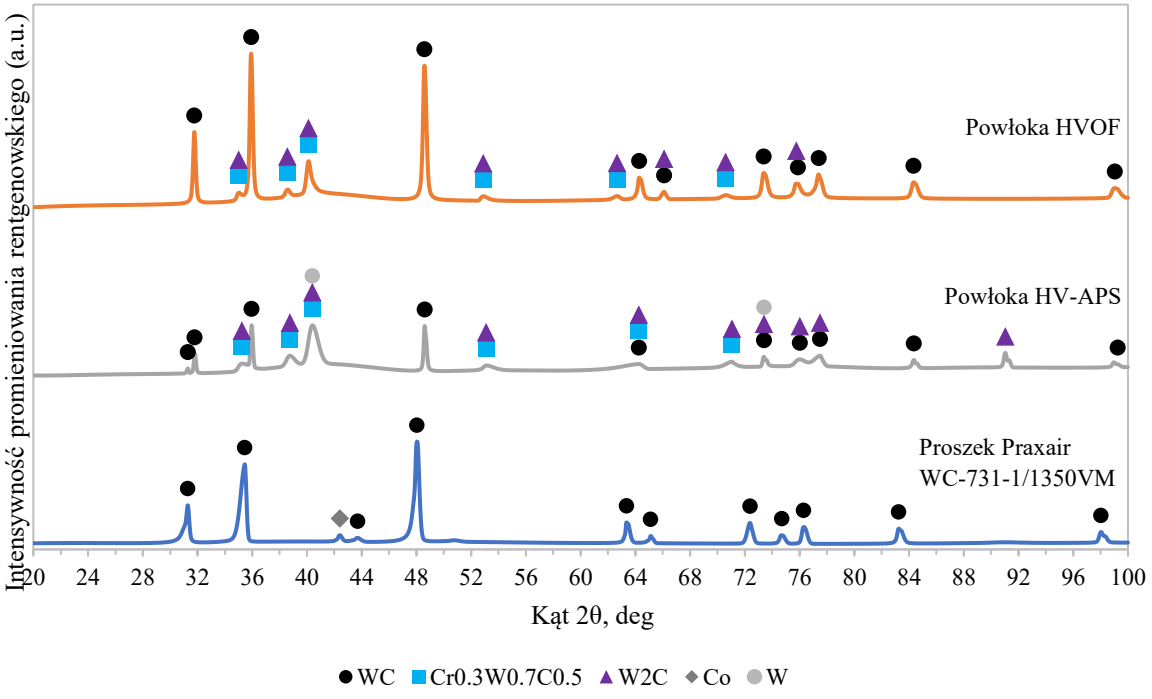
Na mapie rozkładu wolframu (rys. 7.2b) widoczna jest jego obecność w całym analizowanym obszarze powłoki, z lokalnymi różnicami intensywności sygnału. Jest to związane z obecnością składników zawierających wolfram, przede wszystkim faz węglikowych. Mapa rozkładu kobaltu (rys. 7.2c) również wskazuje na jego obecność w całym analizowanym obszarze, bez wyraźnie zaznaczonych lokalnych skupisk tego pierwiastka. Rozkład chromu (rys. 7.2d) wykazuje podobny, względnie ciągły charakter, przy czym widoczne są lokalne różnice intensywności sygnału. Mapa rozkładu tlenu (rys. 7.2e) charakteryzuje się bardziej zróżnicowanym rozkładem sygnału. Widoczne są lokalne obszary o zwiększonej intensywności, które mogą wskazywać na obecność składników zawierających tlen. Na podstawie samego mapowania EDS nie można jednak jednoznacznie określić rodzaju powstałych produktów utleniania.

Dla porównania, mapy EDS powłoki WC-CoCr wykonanej metodą HV-APS (rys. 6.6) wykazują podobny charakter rozmieszczenia analizowanych pierwiastków w obrębie badanej mikrostruktury. W obu powłokach rozkład wolframu, kobaltu i chromu odpowiada ich obecności w materiale powłokowym, przy czym obserwowane lokalne różnice w zawartości

poszczególnych pierwiastków mogą być związane z charakterem mikrostruktury oraz rozmieszczeniem poszczególnych składników. Na podstawie map EDS nie stwierdzono wyraźnych różnic w rozkładzie pierwiastków, które pozwalałyby jednoznacznie wskazać na większą jednorodność chemiczną jednej z analizowanych powłok. Szczegółową ocenę zmian zachodzących w materiale w wyniku zastosowania obu technologii przeprowadzono na podstawie analizy składu fazowego.

7.4. Porównanie składu fazowego

Analizę składu fazowego przeprowadzono na podstawie porównania dyfraktogramów rentgenowskich proszku Praxair WC-731-1/1350VM oraz powłok WC-CoCr wytworzonych metodami HV-APS i HVOF przedstawionych na rysunku 7.3. Zestawienie materiału wyjściowego
z powłokami pozwoliło na ocenę zmian zachodzących w składzie fazowym w wyniku zastosowania obu technologii natryskiwania.



Rys. 7.3. Dyfraktogramy XRD proszku Praxair WC-731-1/1350VM oraz powłoki WC-CoCr wytworzonej metodą HV-APS i HVOF.

Dyfraktogram proszku WC-731-1/1350VM charakteryzuje się występowaniem intensywnych refleksów przypisanych fazie WC, która stanowi podstawowy składnik materiału wyjściowego. Na dyfraktogramie zaznaczono zidentyfikowano refleks odpowiadający fazie

Co. Obraz dyfrakcyjny proszku wskazuje zatem na dominujący udział fazy WC przy obecności składnika osnowy metalicznej.

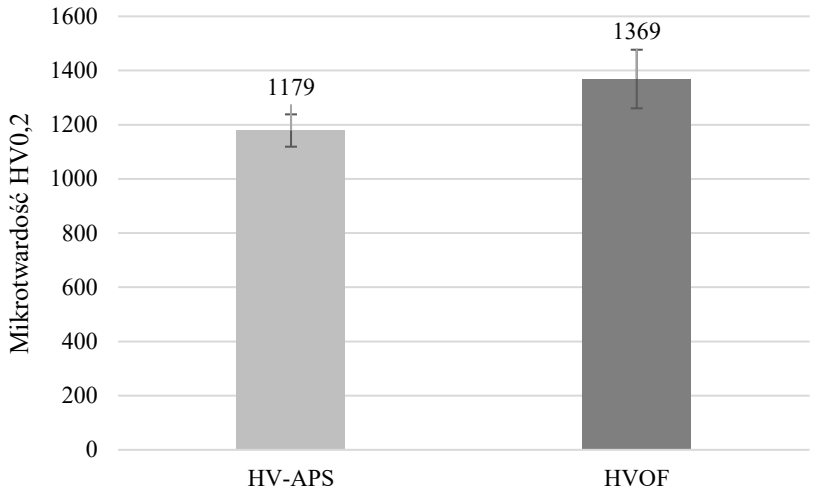
Dyfraktogram powłoki wykonanej metodą HVOF wykazuje obecność faz WC, W_2C oraz $Cr_{0,3}W_{0,7}C_{0,5}$. W porównaniu z powłoką HV-APS nie zidentyfikowano natomiast refleksu odpowiadającego fazie metalicznego wolframu. Charakterystyczne refleksy dla fazy WC pozostają w powłoce HVOF wyraźne i intensywne, co wskazuje na zachowanie znacznego udziału tej fazy po procesie natryskiwania. Jednocześnie obecność refleksów przypisanych węglikowi W_2C wskazuje, że również podczas procesu HVOF zachodzi częściowa transformacja fazy WC.

Porównanie dyfraktogramów obu powłok wskazuje, że w obu technologiach zachodzą przemiany fazowe prowadzące do pojawienia się refleksów przypisanych węglikom W_2C oraz $Cr_{0,3}W_{0,7}C_{0,5}$, których nie zidentyfikowano na dyfraktogramie materiału wyjściowego. Jednocześnie powłoki różnią się charakterem zidentyfikowanych faz wtórnych. W przypadku HV-APS dodatkowo wskazano refleksy przypisane fazie metalicznego wolframu, co może wskazywać na bardziej zaawansowany przebieg przemian związanych z degradacją fazy WC.

Istotną różnicę stanowi również charakter refleksów fazy WC. W powłoce HVOF obserwuje się wyraźne i intensywne refleksy węglik WC, podczas gdy w przypadku HV-APS ich przebieg jest bardziej rozmyty. Może to wskazywać na różnice w stanie strukturalnym fazy WC po zastosowaniu obu technologii. Uzyskane wyniki wskazują, że zastosowanie technologii HVOF sprzyja zachowaniu fazy WC i ograniczeniu jej przemian w porównaniu z HV-APS, jednak nie eliminuje całkowicie przemian zachodzących podczas procesu natryskiwania.

7.5. Porównanie mikrotwardości

Na rysunku 7.4 przedstawiono porównanie średnich wartości mikrotwardości powłok WC-CoCr wykonanych metodami HV-APS i HVOF. Powłoka HVOF wykazała wyższą średnią mikrotwardość, wynoszącą 1369 HV0,2, w porównaniu z 1179 HV0,2 dla powłoki HV-APS. Wyższa mikrotwardość powłoki HVOF może być związana z jej bardziej zwartą strukturą, niższą porowatością oraz korzystniejszym zachowaniem faz węglikowych podczas procesu natryskiwania. Uzyskana różnica wskazuje na wyższą odporność powłoki HVOF na lokalne odkształcenie plastyczne. Wysoka prędkość cząstek w procesie HVOF sprzyja ich intensywnej deformacji i tworzeniu zwartej mikrostruktury powłoki, co może prowadzić do uzyskania materiału o wysokiej spójności strukturalnej [11, 37, 38].



Rys. 7.4. Porównanie mikrotwardości powłok WC-CoCr wykonanych metodą HV-APS i HVOF.

Uzyskane wyniki wskazują jednak, że mikrotwardość stanowi istotny, lecz niewystarczający parametr opisujący zachowanie powłok w warunkach tribologicznych. Wyższa twardość może ograniczać odkształcenie powierzchni i zwiększać odporność na mikroskrawanie, jednak jej wpływ na odporność na zużycie zależy również od mikrostruktury, spójności powłoki oraz charakteru zachodzących przemian fazowych.

7.6. Porównanie właściwości tribologicznych

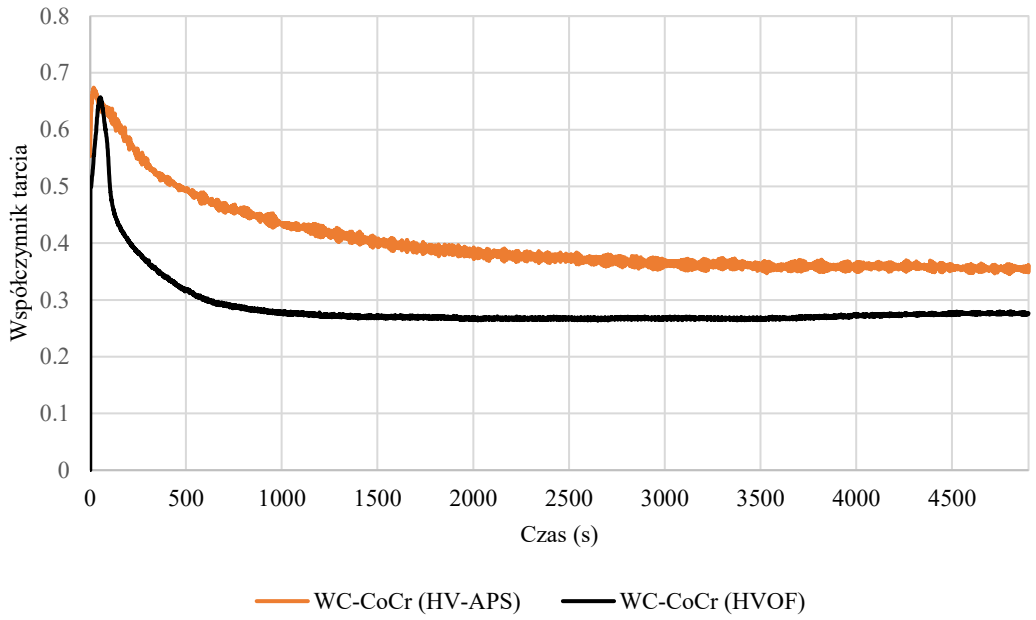
Porównanie właściwości tribologicznych powłok WC-CoCr wykonanych metodami HV-APS i HVOF obejmowało analizę przebiegu współczynnika tarcia, intensywności zużycia ściernego oraz morfologii śladów zużycia. Zestawienie wyników pozwala na ocenę wpływu technologii natryskiwania na zachowanie powłoki w warunkach oddziaływania tribologicznego.

7.6.1. Współczynnik tarcia

Powłoka HVOF wykazywała niższą wartość współczynnika tarcia oraz bardziej stabilny jego przebieg w czasie. Po początkowym okresie docierania współczynnik tarcia dla tej powłoki osiągnął względnie stały poziom, podczas gdy w przypadku powłoki HV-APS obserwowano większe zmiany jego wartości. Różnice w przebiegu współczynnika tarcia mogą być związane z odmienną mikrostrukturą oraz charakterem warstwy wierzchniej obu powłok. Bardziej zwarta struktura powłoki HVOF może sprzyjać stabilniejszym warunkom kontaktu tribologicznego, ograniczając lokalne zmiany zachodzące na powierzchni podczas tarcia.

Powłoka HV-APS charakteryzowała się większą zmiennością współczynnika tarcia oraz wyraźnymi fluktuacjami jego wartości w stosunku do powłoki HVOF. Zjawisko to może być związane z lokalnymi zmianami warunków kontaktu wynikającymi z procesów zachodzących w warstwie wierzchniej. Okresowe pękanie i odspajanie fragmentów materiału oraz odsłanianie kolejnych obszarów powierzchni może prowadzić do chwilowych zmian warunków tarcia i zwiększenia jego niestabilności [94].

Przebieg współczynnika tarcia w funkcji czasu tarcia dla obu powłok WC-CoCr przedstawiono na rys. 7.5.



Rys. 7.5. Przebieg współczynnika tarcia w funkcji czasu tarcia dla powłok wykonanych metodą HV-APS i HVOF.

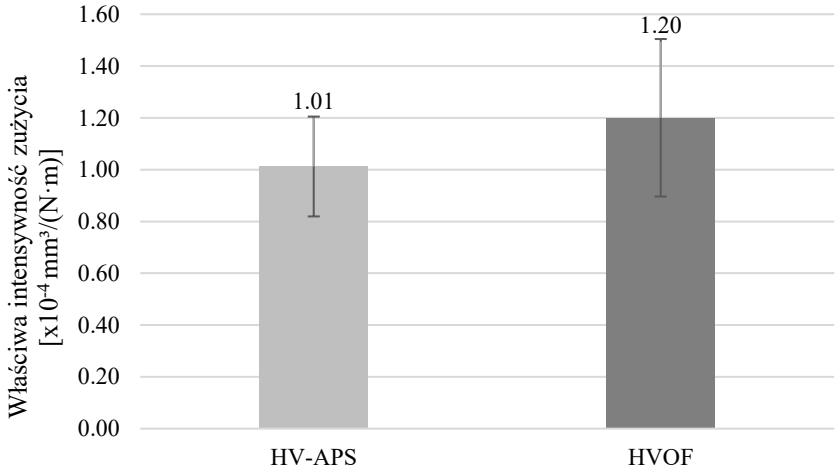
7.6.2. Intensywność zużycia ściernego

Porównanie intensywności zużycia ściernego powłok WC-CoCr wykonanych metodami HV-APS i HVOF przedstawiono na rys. 7.6. W przeprowadzonych badaniach powłoka HV-APS wykazała niższą intensywność zużycia niż powłoka referencyjna HVOF. Wartość intensywności zużycia wynosiła odpowiednio $1{,}01 \times 10^{-4}$ $mm^3/(N \cdot m)$ dla powłoki HV-APS oraz $1{,}20 \times 10^{-4}$ $mm^3/(N \cdot m)$ dla powłoki HVOF.

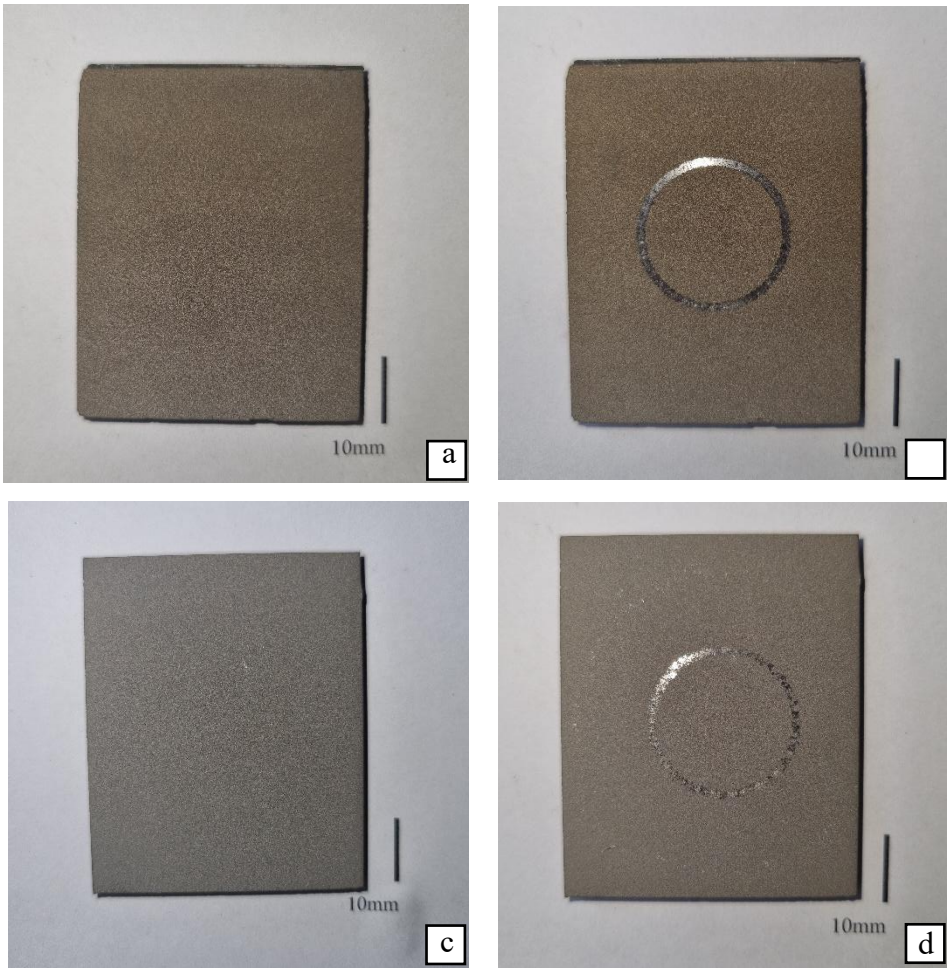
Uzyskany wynik wskazuje, że wyższa mikrotwardość oraz bardziej zwarta mikrostruktura powłoki HVOF nie przełożyły się bezpośrednio na niższą intensywność zużycia. Oznacza to, że odporność na zużycie w analizowanych warunkach nie była determinowana wyłącznie przez właściwości mechaniczne powłoki, lecz zależała również od

jej mikrostruktury, składu fazowego oraz charakteru procesów zachodzących w warstwie wierzchniej podczas tarcia.

Na rysunku 7.7 przedstawiono makroskopowe obrazy próbek z powłoką WC-CoCr wykonaną metodami HV-APS i HVOF przed oraz po przeprowadzeniu badań zużycia ściernego. Po badaniu na obu próbkach widoczny jest ślad zużycia zlokalizowany w obszarze kontaktu tribologicznego. Ślady różnią się jednak wyglądem, co może wskazywać na odmienny charakter zmian zachodzących na powierzchni obu powłok podczas testu. Ich ocena ilościowa została przeprowadzona na podstawie wyznaczonej intensywności zużycia.



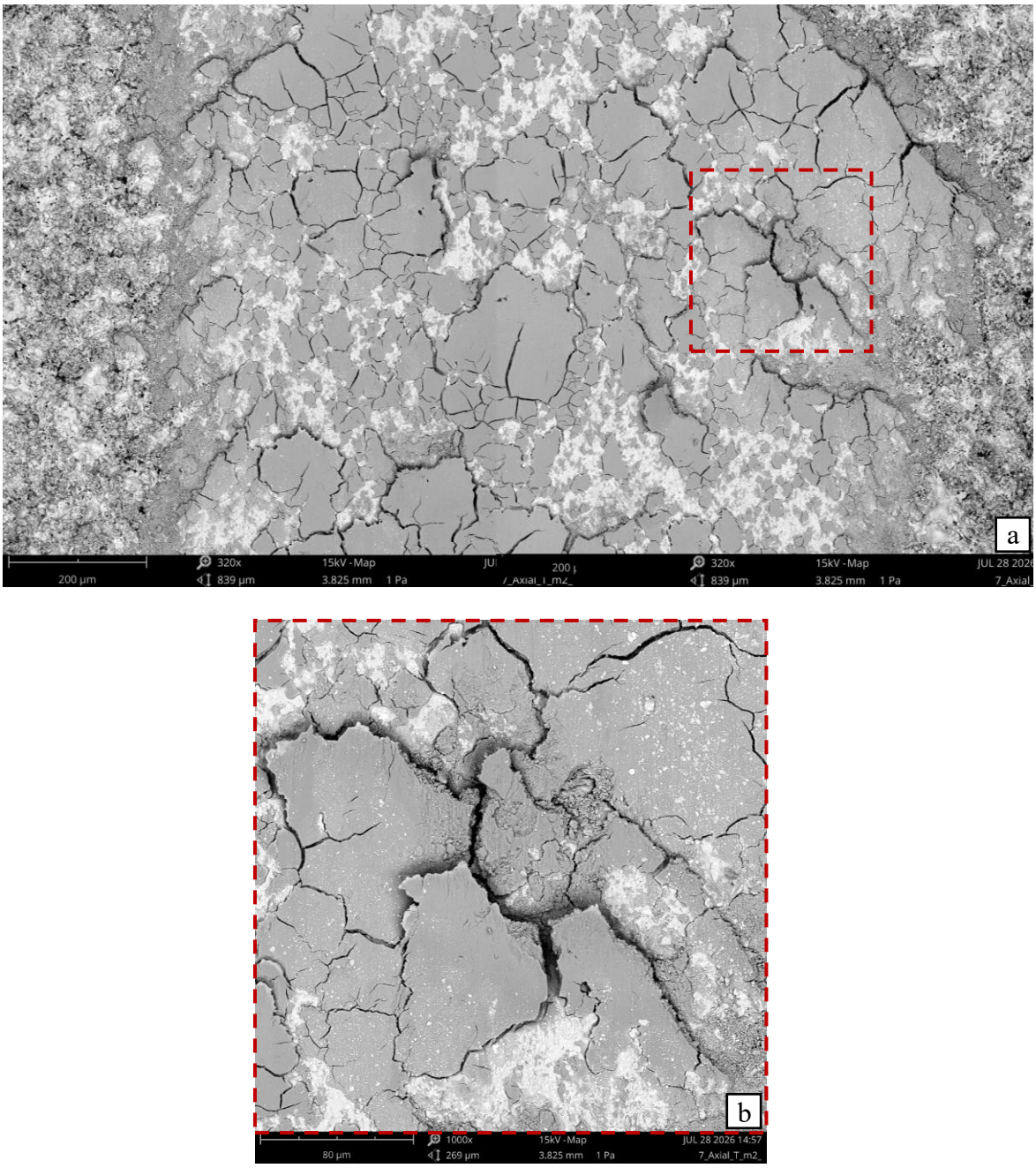
Rys. 7.6. Porównanie intensywności zużycia powłok WC-CoCr wykonanych metodą HV-APS i HVOF.



Rys. 7.7. Makroskopowa morfologia powłok WC-CoCr wykonanych metodami HV-APS (a, b) oraz HVOF (c, d) przed (a, c) i po (b, d) badaniu zużycia ściernego.

7.6.3. Porównanie mechanizmów zużycia

Analiza mikroskopowa śladów zużycia powstałych po teście pin-on-disc pozwala na ocenę charakteru zmian zachodzących w warstwie wierzchniej powłok WC-CoCr wykonanych metodami HV-APS i HVOF. Obrazy SEM przedstawiono odpowiednio na rys. 7.8 i 7.9.

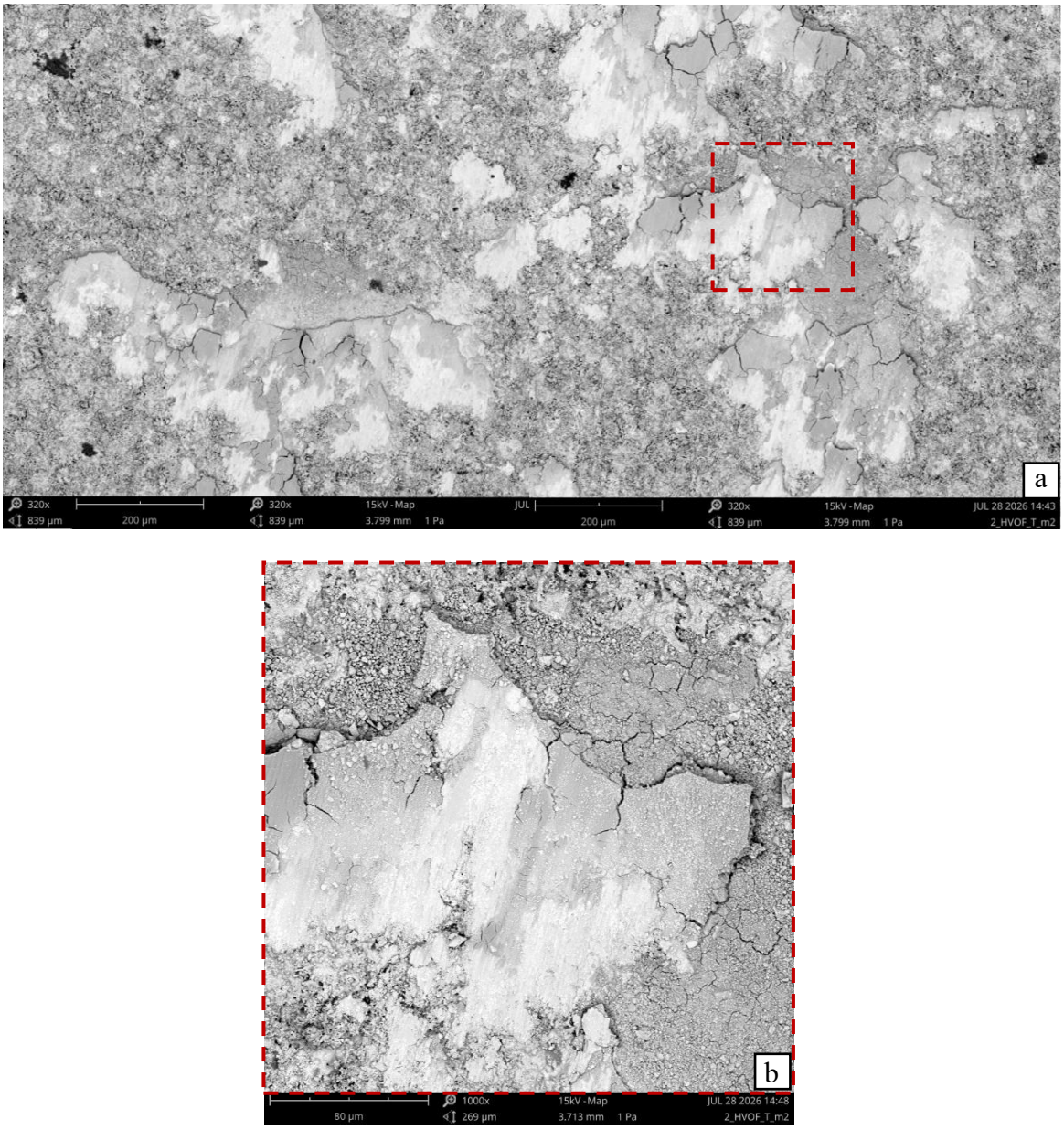


Rys. 7.8. Obrazy SEM śladów zużycia powłoki WC-CoCr wykonanej metodą HV-APS – identyfikacja śladów zużycia.

Na powierzchni powłoki wykonanej metodą HV-APS obserwuje się liczne pęknięcia oraz lokalne obszary odspajania materiału. Widoczna jest rozwinięta sieć pęknięć, która w niektórych miejscach prowadzi do wydzielenia fragmentów warstwy wierzchniej. Obserwuje się również obszary o zmienionej morfologii powierzchni, związane z przebiegiem procesów zużycia. Morfologia śladu wskazuje na istotny udział pękania i lokalnego odspajania materiału w procesie degradacji powłoki HV-APS.

Charakter obserwowanych zmian można powiązać z przebieg współczynnika tarcia. Większe fluktuacje jego wartości w przypadku powłoki HV-APS mogą być związane z okresowym pękaniem i odspajaniem fragmentów warstwy wierzchniej oraz zmianami obszaru rzeczywistego kontaktu. Jednocześnie powłoka ta wykazywała niższą intensywność zużycia niż powłoka HVOF. Oznacza to, że obserwowane lokalne odspajanie materiału nie przekładało się bezpośrednio na większy ubytek powłoki w przyjętych warunkach badania.

Odmienną morfologię śladu zużycia obserwowano dla powłoki HVOF przedstawioną na rysunku 7.9.



Rys. 7.9. Obrazy SEM śladów zużycia powłoki WC-CoCr wykonanej metodą HVOF – identyfikacja mechanizmów zużycia.

Na powierzchni powłoki wytworzonej metodą HVOF widoczne są przede wszystkim podłużne bruzdy i rysy zorientowane zgodnie z kierunkiem tarcia, stanowiące cechy charakterystyczne dla udziału procesów ściernych. W porównaniu z powłoką HV-APS nie obserwuje się równie wyraźnej, rozbudowanej sieci pęknięć oraz lokalnych obszarów odspajania materiału. Obserwowana morfologia może wskazywać na bardziej stabilny charakter kontaktu tribologicznego oraz mniejszą skłonność powłoki HVOF do lokalnego odspajania materiału.

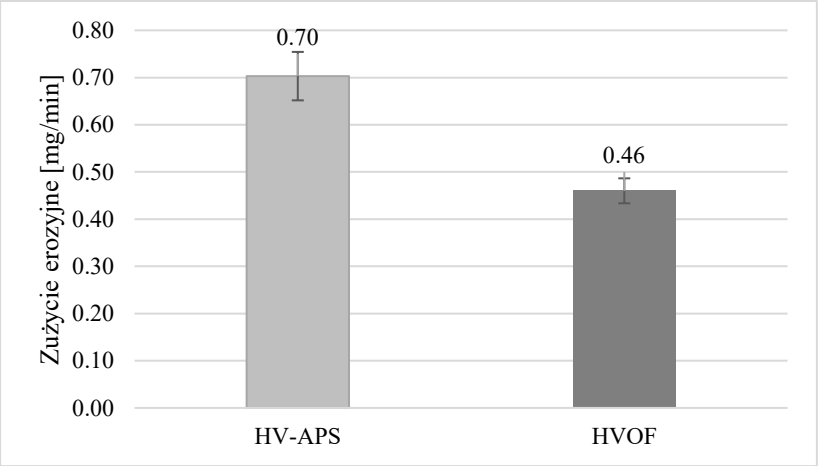
Porównanie morfologii śladów zużycia wskazuje zatem na odmienny charakter degradacji obu powłok. W przypadku powłoki HV-APS większą rolę odgrywały pękanie i lokalne odspajanie warstwy wierzchniej, natomiast dla powłoki HVOF bardziej widoczne były mechanizmy związane z działaniem ściernym i powstawaniem bruzd. Różnice te znajdują odzwierciedlenie w przebiegu współczynnika tarcia, jednak nie odpowiadają bezpośrednio różnicy w intensywności zużycia. Pomimo bardziej rozbudowanych uszkodzeń powierzchniowych obserwowanych dla powłoki HV-APS, powłoka ta wykazała niższą intensywność zużycia niż powłoka HVOF. Wskazuje to, że o końcowym ubytku materiału decyduje nie tylko rodzaj obserwowanych mechanizmów, lecz również ich wzajemne oddziaływanie z mikrostrukturą i właściwościami próbki.

7.7. Porównanie odporności na zużycie erozyjne

Porównanie odporności na zużycie erozyjne powłok WC-CoCr wykonanych metodami HV-APS i HVOF obejmowało analizę ubytku masy oraz morfologii powierzchni po oddziaływaniu strumienia erozyjnego. Zestawienie wyników pozwala na ocenę wpływu technologii natryskiwania na zachowanie powłoki w warunkach oddziaływania cząstek erozyjnych.

7.7.1. Ubytek masy

Na rysunku 7.10 przedstawiono wyniki zużycia erozyjnego powłok WC-CoCr wykonanych metodami HV-APS i HVOF, określone na podstawie ubytku masy po zakończeniu badania.



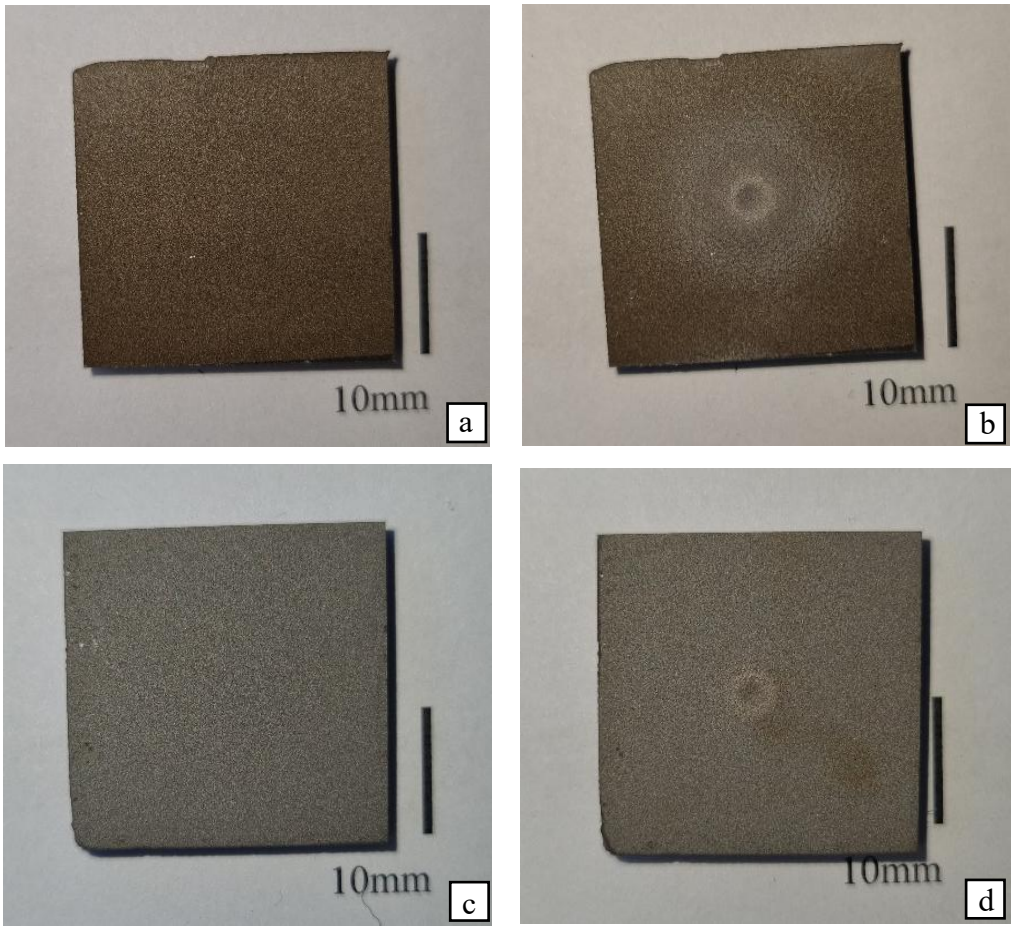
Rys. 7.10. Porównanie zużycia erozyjnego powłok WC-CoCr wykonanych metodami HV-APS i HVOF.

Powłoka HVOF charakteryzowała się mniejszą wartością zużycia erozyjnego, wynoszącą 0,46 mg/min, w porównaniu z 0,70 mg/min dla powłoki HV-APS. Oznacza to, że w przyjętych warunkach badania powłoka wykonana metodą HVOF wykazała większą odporność na zużycie erozyjne.

Uzyskana różnica może być związana z różnicami w mikrostrukturze obu powłok. Bardziej zwarta struktura powłoki HVOF oraz mniejsza liczba nieciągłości mogą ograniczać podatność warstwy wierzchniej na usuwanie materiału podczas oddziaływania cząstek erozyjnych. Uzyskany wynik jest również zgodny z wyższą mikrotwardością powłoki HVOF, która może sprzyjać ograniczeniu lokalnego odkształcenia i usuwania materiału podczas erozji.

7.7.2. Charakterystyka powierzchni po badaniu erozyjnym

Makroskopowa morfologię powierzchni powłok WC-CoCr przed i po badaniu erozyjnym przedstawiono na rysunku 7.11. Przed badaniem powierzchnia jest stosunkowo jednorodna, natomiast po oddziaływaniu strumienia erozyjnego widoczny jest wyraźny, lokalny obszar odpowiadający miejscu prowadzenia badania.



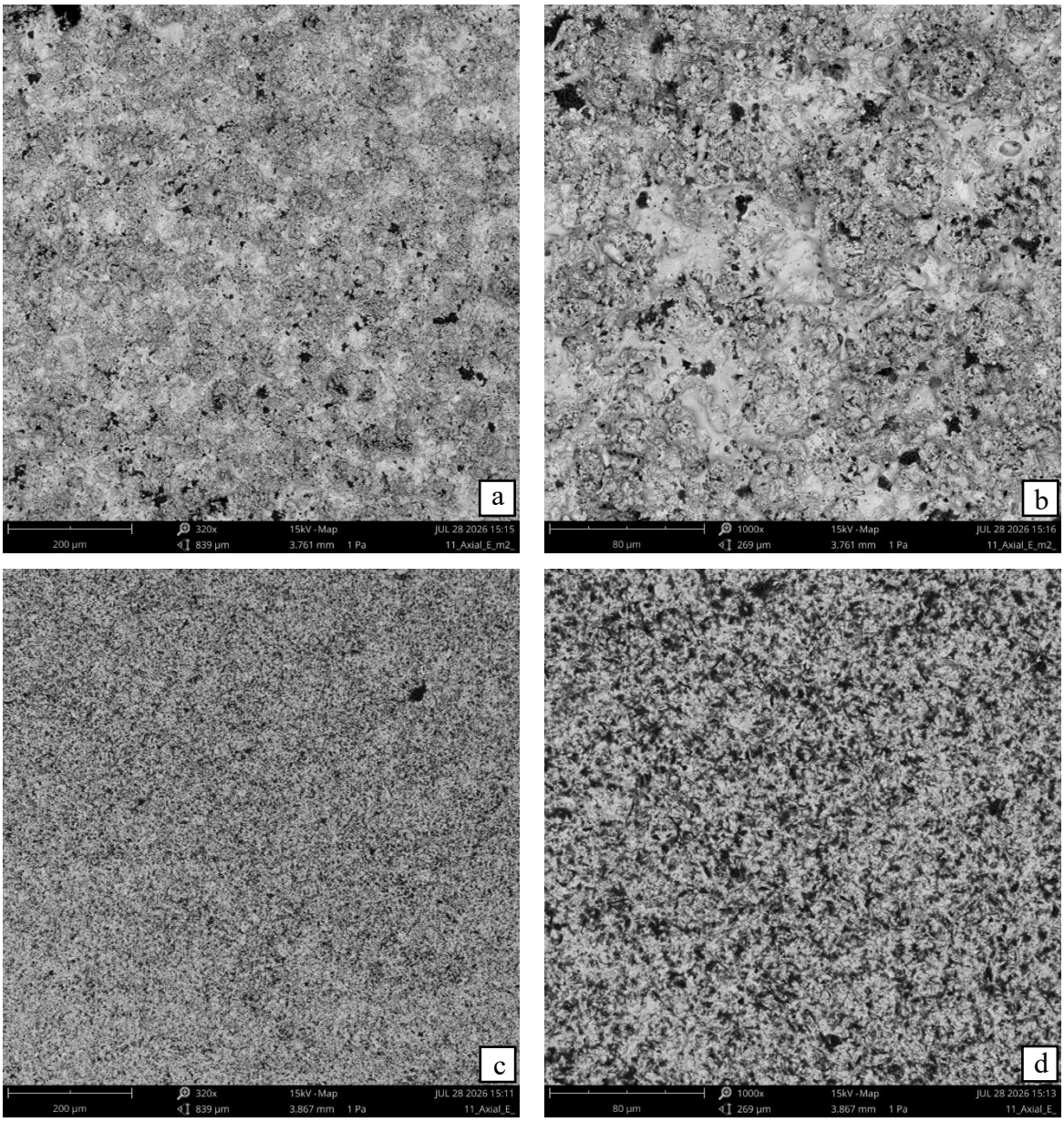
Rys. 7.11. Makroskopowa morfologia powłok WC-CoCr wykonanych metodami HV-APS (a, b) oraz HVOF (c, d) przed (a, c) i po (b, d) badaniu erozyjnym.

W przypadku obu powłok obszar po badaniu różni się wyglądem powierzchni niepoddanej działaniu erodenta. W celu dokładniejszej analizy charakteru zmian zachodzących w warstwie wierzchniej oraz porównania sposobu degradacji obu powłok przeprowadzono obserwacje SEM obszarów poddanych oddziaływaniu strumienia erozyjnego.

7.7.3. Porównanie zmian morfologii powierzchni po zużyciu erozyjnym

Obserwacje SEM wskazują na występowanie zmian w morfologii powierzchni obu powłok po badaniu erozyjnym. Ich charakter należy rozpatrywać w powiazaniu z uzyskanymi wartościami ubytku masy oraz różnicami w mikrostrukturze i właściwościach mechanicznych powłok. Należy również uwzględnić, że powłoki HV-APS i HVOF różniły się morfologią powierzchni przed rozpoczęciem badania, dlatego bezpośrednie porównanie ich obrazów SEM wymaga ostrożnej interpretacji.

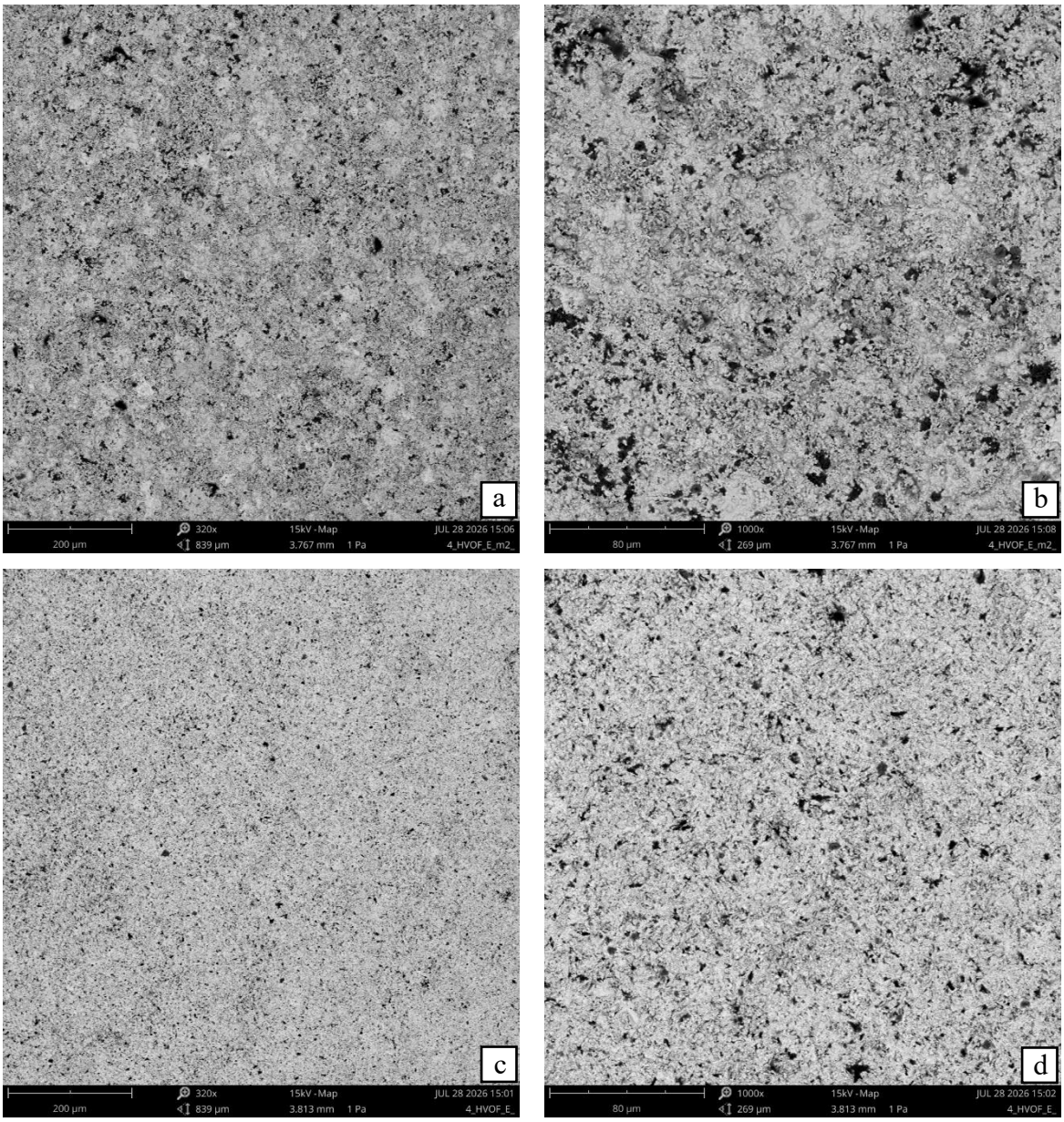
Na rysunku 7.12 przedstawiono obrazy SEM śladów zużycia powłoki HV-APS.



Rys. 7.12. Obrazy SEM śladów zużycia powłok HV-APS: obszar poza kraterem erozyjnym (a, b), obszar wewnątrz krateru erozyjnego (c,d).

W przypadku powłoki HV-APS pomiędzy obszarem poza kraterem erozyjnym a obszarem poddanym bezpośredniemu oddziaływaniu strumienia erodenta widoczne są różnice w morfologii powierzchni. W obrębie krateru obserwuje się zmiany charakteru morfologii powierzchni oraz lokalnych nieciągłości struktury. Zmiany te wskazują na modyfikację warstwy wierzchniej w wyniku oddziaływania cząstek erodenta. Większy ubytek masy powłoki HV-APS wskazuje na większą podatność tej powłoki na usuwanie materiału w zastosowanych warunkach badania.

Na rysunku 7.13 przedstawiono obrazy SEM śladów zużycia powłoki HVOF.



Rys. 7. 13. Obrazy SEM śladów zużycia powłok HVOF: obszar poza kraterem erozyjnym (a, b), obszar wewnątrz krateru erozyjnego (c, d).

W przypadku powłoki HVOF również obserwuje się różnice pomiędzy obszarem poza kraterem a obszarem znajdującym się w jego obrębie. Zmiany morfologii powierzchni są jednak mniej wyraźne niż w przypadku powłoki HV-APS. Obserwowane modyfikacje powierzchni pozostają zgodne z mniejszym ubytkiem masy powłoki HVOF uzyskanym podczas badania erozyjnego.

Porównanie obrazów SEM wskazuje, że w obu powłokach dochodzi do modyfikacji warstwy wierzchniej w wyniku oddziaływania erodenta, przy czym charakter obserwowanych zmian jest odmienny. W powłoce HV-APS zmiany morfologii powierzchni są bardziej wyraźne niż w przypadku HVOF, co pozostaje zgodne z wynikami ilościowymi dotyczącymi zużycia

erozyjnego obu powłok określonego na podstawie ubytku masy po zakończeniu badania. Jednocześnie, porównanie obszarów przed i po badaniu w obrębie każdej z powłok pozwala określić zakres zmian wywołanych oddziaływaniem erodenta, natomiast ich zestawienie pomiędzy technologiami umożliwia ocenę wpływu sposobu wytwarzania powłoki na jej zachowanie podczas erozji.

Uzyskane wyniki potwierdzają, że w warunkach przeprowadzonego badania powłoka HVOF wykazała większą odporność na zużycie erozyjne niż powłoka HV-APS, co znajduje odzwierciedlenie w mniejszym ubytku masy oraz mniej wyraźnych zmianach morfologii powierzchni po badaniu. Różnica ta może być związana z odmienną mikrostrukturą i właściwościami mechanicznymi obu powłok, które wpływają na sposób degradacji warstwy wierzchniej podczas oddziaływania cząstek erodenta.

ROZDZIAŁ 8. ANALIZA WYNIKÓW BADAŃ I DYSKUSJA

8.1. Założenia analizy

Celem niniejszego rozdziału jest kompleksowa interpretacja wyników badań własnych w odniesieniu do aktualnego stanu wiedzy dotyczącego cermetalowych powłok węglikowych natryskiwanych cieplnie oraz określenie zależności pomiędzy warunkami procesu, uzyskaną strukturą i właściwościami powłok.

Analizę przeprowadzono zgodnie z relacją proces – struktura – właściwości, przyjmując jako główny ciąg interpretacji zależność: technologia natryskiwania → warunki oddziaływania na cząstki → mikrostruktura i skład fazowy → właściwości mechaniczne → właściwości tribologiczne i odporność na zużycie. Takie podejście umożliwia ocenę wzajemnych zależności pomiędzy poszczególnymi wynikami oraz wskazanie czynników, które mogły mieć istotne znaczenie dla uzyskanego zachowania badanych powłok.

Istotnym elementem analizy jest odniesienie wyników badań własnych do danych literaturowych. Pozwala to ocenić zgodność obserwowanych zależności z dotychczasowym stanem wiedzy, a także wskazać wyniki i zależności charakterystyczne dla zastosowanego w pracy układu HV-APS z palnikiem Axial III. Szczególną uwagę poświęcono wpływowi warunków cieplnych i kinetycznych procesu natryskiwania na mikrostrukturę, stabilność fazową oraz właściwości użytkowe powłok.

8.2. Analiza wpływu parametrów procesu HV-APS na grubość i porowatość powłok

W pierwszym etapie badań wykazano, że zmiana parametrów technologicznych procesu HV-APS wpływała na grubość i porowatość powłok, przy czym charakter obserwowanych zmian był zależny od rodzaju zastosowanego materiału proszkowego. Zwiększenie natężenia prądu palnika, zmiana przepływu gazów plazmotwórczych oraz zmiana natężenia podawania proszku prowadziły do zróżnicowanych zmian analizowanych cech. Wyniki te wskazują, że wpływ parametrów procesu wynika ze zmiany warunków cieplnych i kinetycznych, w jakich cząstki są nagrzewane, przyspieszane i osadzane na podłożu [7, 92].

Analiza uzyskanych wyników nie wykazała jednej, jednoznacznej zależności pomiędzy zmianą parametrów procesu a jednoczesnym zwiększeniem grubości i zmniejszeniem porowatości dla badanych materiałów. W przypadku poszczególnych parametrów obserwowano odmienne tendencje zmian obu analizowanych cech, a odpowiedź powłok zależała również od rodzaju zastosowanego proszku. Jednocześnie różnice pomiędzy analizowanymi wariantami procesu były umiarkowane.

Z tego względu ocena badanych wariantów procesu uwzględniała jednocześnie grubość i porowatość powłok. Przy wyborze warunków do dalszych badań uwzględniono stopień narastania powłoki oraz poziom jej porowatości. Na podstawie tak przeprowadzonej oceny wybrano warunki procesu zastosowane następnie do wytworzenia powłok przeznaczonych do szczegółowej charakterystyki.

8.3. Wpływ technologii natryskiwania na mikrostrukturę

Mikrostruktura powłok natryskiwanych cieplnie jest kształtowana przez warunki, w jakich cząstki materiału są nagrzewane, przyspieszane i osadzane na podłożu. Ostateczny charakter powłoki zależy zatem zarówno od parametrów procesu, jak i od właściwości materiału proszkowego. Szczególne znaczenie mają stopień nagrzania i uplastycznienia cząstek oraz ich prędkość w momencie uderzenia w podłoże, które wpływają na sposób formowania kolejnych splatów i zwartość powstającej struktury [4, 7, 92].

W przypadku badanych powłok HV-APS obserwowane różnice w mikrostrukturze można wiązać z odmiennym składem i właściwościami zastosowanych materiałów proszkowych. Przy jednakowych warunkach procesu poszczególne materiały wykazywały różny charakter struktury obejmujący różnice w morfologii splatów oraz występowaniu lokalnych porów i innych nieciągłości. Wskazuje to, że warunki procesu nie determinują w sposób niezależny końcowej mikrostruktury, a ich działanie jest modyfikowane przez właściwości przetwarzanego materiału.

Wpływ samej technologii natryskiwania można wyraźniej ocenić na przykładzie powłok WC-CoCr wykonanych metodami HV-APS i HVOF. W tym przypadku skład materiału powłokowego pozostawał taki sam, a zmianie uległa technologia jego nanoszenia. Powłoka HVOF charakteryzowała się niższą porowatością i bardziej zwartą strukturą niż powłoka wykonana metodą HV-APS. Jest to związane z odmiennymi warunkami cieplnymi i kinetycznymi obu procesów. Wysoka prędkość cząstek w procesie HVOF sprzyja ich intensywnej deformacji podczas uderzenia w podłoże, co ułatwia tworzenie zwartej struktury powłoki [37, 38, 61].

Znaczenie ma również sposób oddziaływania cieplnego na materiał. W procesie HVOF cząstki są nagrzewane do temperatury umożliwiającej ich odkształcenie przy jednoczesnym ograniczeniu czasu oddziaływania wysokiej temperatury. W przypadku HV-APS intensywne oddziaływanie strumienia plazmy może prowadzić do silniejszego nagrzewania cząstek i związanych z tym przemian zachodzących przed ich osadzaniem. Różnice te znajdują odzwierciedlenie nie tylko w zwartości mikrostruktury powłok, ale również w ich składzie

fazowym, co wskazuje na powiązanie warunków formowania mikrostruktury z przebiegiem przemian zachodzących podczas natryskiwania.

Uzyskane wyniki wskazują, że w przypadku tego samego materiału powłokowego zastosowana technologia natryskiwania miała istotny wpływ na uzyskaną mikrostrukturę. Technologia HVOF sprzyjała uzyskaniu bardziej zwartej struktury WC-CoCr i ograniczeniu porowatości w porównaniu z HV-APS. Jednocześnie wyniki uzyskane dla różnych materiałów HV-APS wskazują, że charakter powłoki jest zależny od właściwości materiału wyjściowego. Zależności te stanowią podstawę do analizy wpływu technologii natryskiwania na stabilność fazową i przemiany zachodzące w składnikach węglikowych.

8.4. Stabilność fazowa i zjawisko odwęglenia

Analiza składu fazowego wykazała, że proces HV-APS prowadził do zmian w strukturze fazowej materiałów powłokowych, których charakter zależał od zastosowanego materiału wyjściowego. Szczególnie istotne zmiany obserwowano w przypadku powłok zawierających WC, dla których zachowanie tej fazy oraz możliwość jej częściowej transformacji mają znaczenie dla właściwości użytkowych powłok.

W powłokach WC-CrC-Ni i WC-CoCr zachowanie fazy WC było związane z jednoczesnym pojawieniem się faz wtórnych zawierających W_2C oraz metaliczny wolfram. Obecność W_2C wskazuje na zachodzenie przemian fazowych związanych z częściową utratą węgla z WC podczas oddziaływania cieplnego procesu, natomiast pojawienie się metalicznego wolframu może wskazywać na bardziej zaawansowany przebieg tych przemian. Powłoka WC-Ni zachowała natomiast WC jako dominującą fazę, przy jednoczesnej obecności W_2C, co wskazuje na częściową, lecz ograniczoną transformację WC.

Istotne różnice zaobserwowano również w bezpośrednim porównaniu powłok WC-CoCr wykonanych metodami HV-APS i HVOF. W obu przypadkach zachowano dominujący udział WC oraz obserwowano refleksy przypisane W_2C, jednak w przypadku HV-APS dodatkowo zidentyfikowano metaliczny wolfram. Może to wskazywać na większy zakres przemian związanych z degradacją WC w warunkach procesu HV-APS. Jednocześnie powłoka HVOF zachowała bardziej zbliżony do materiału wyjściowego dyfraktogram, co wskazuje na większą stabilność fazy WC podczas tego procesu.

Różnice można wiązać z odmiennymi warunkami cieplnymi obu technologii. Wyższa temperatura i charakter oddziaływania cieplnego strumienia plazmy w HV-APS sprzyjają intensywniejszym przemianom materiału, podczas gdy w procesie HVOF krótszy czas oddziaływania wysokiej temperatury ogranicza zakres tych przemian [37, 38].

Należy jednak podkreślić, że przeprowadzona analiza ma charakter jakościowy. Obecność W_2C oraz metaliczny wolfram stanowi przesłankę do oceny przebiegu przemian związanych z odwęgleniem, jednak na podstawie uzyskanych dyfraktogramów nie określono ilościowego stopnia odwęglenia poszczególnych powłok.

8.5. Korelacja mikrostruktura – właściwości mechaniczne

Uzyskane wartości mikrotwardości wskazują na wyraźne zróżnicowanie właściwości mechanicznych badanych powłok, związane z ich składem fazowym i charakterem mikrostruktury. Na mikrotwardość wpływają przede wszystkim właściwości faz twardych, charakter osnowy metalicznej oraz obecność nieciągłości strukturalnych, które mogą modyfikować lokalną zdolność materiału do przenoszenia obciążenia [34, 57].

W przypadku powłok HV-APS najwyższą mikrotwardość uzyskano dla powłoki WC-CoCr, natomiast najniższą dla WC-CrC-Ni. Powłoki Cr_3C_2-NiCr i WC-Ni zajmowały pozycje pośrednie. Zróżnicowanie tych wartości nie wynika z jednego czynnika, lecz jest związane z jednoczesnym oddziaływaniem faz twardych, osnowy metalicznej oraz mikrostruktury powłok.

Szczególnie istotne jest porównanie powłok WC-CoCr wykonanych metodami HV-APS i HVOF. Dla powłoki HVOF uzyskano wyższą mikrotwardość niż dla HV-APS. Wynik ten jest zgodny z obserwowaną większą zwartością struktury i niższą porowatością powłoki HVOF oraz bardziej stabilnym zachowaniem fazy WC. Ograniczenie liczby nieciągłości oraz zachowanie twardych składników struktury sprzyjają uzyskaniu większej odporności na lokalne zagłębianie się indentera podczas pomiaru mikrotwardości.

Uzyskane wyniki pokazują jednocześnie, że mikrotwardość nie jest determinowana wyłącznie przez obecność faz twardych. Jej wartość może zależeć również od sposobu ich rozmieszczenia, charakteru osnowy oraz jakości mikrostruktury powłoki.

Wyniki wskazują zatem, że właściwości mechaniczne powłok są kształtowane przez współdziałanie składu fazowego i mikrostruktury, a korzystny układ tych czynników sprzyja uzyskaniu wyższej mikrotwardości. Jednocześnie wysoka mikrotwardość nie stanowi samodzielnego wyznacznika odporności powłoki na zużycie, co znajduje odzwierciedlenie w wynikach badań tribologicznych.

8.6 Korelacja mikrostruktura – właściwości tribologiczne

Uzyskane wyniki wskazują, że właściwości tribologiczne badanych powłok pozostają w związku z charakterem ich mikrostruktury, składem fazowym oraz sposobem degradacji warstwy wierzchniej. Obecność nieciągłości strukturalnych może sprzyjać lokalnemu odspajaniu i pękaniu materiału, natomiast charakter osnowy i rozmieszczenie faz twardych wpływają na przebieg procesów zachodzących w strefie kontaktu [34, 57].

W przypadku powłok HV-APS nie stwierdzono jednoznacznej zależności pomiędzy wartością współczynnika tarcia a intensywnością zużycia. Powłoka WC-CoCr charakteryzowała się najniższym współczynnikiem tarcia, lecz uzyskała najwyższą intensywność zużycia. Odwrotną zależność obserwowano dla powłoki Cr_3C_2-NiCr, która pomimo najwyższego współczynnika tarcia wykazała najmniejszą intensywność zużycia. Wskazuje to, że o rzeczywistej odporności na zużycie decyduje przede wszystkim sposób degradacji warstwy wierzchniej, a nie sam opór tarcia.

Istotne znaczenie ma również bezpośrednie porównanie powłok WC-CoCr wykonanych metodami HV-APS i HVOF. Powłoka HVOF wykazywała wyższą mikrotwardość, niższą porowatość oraz bardziej stabilny przebieg współczynnika tarcia, jednak jej intensywność zużycia była wyższa niż w przypadku powłoki HV-APS. W obrazach SEM różnice te znajdowały odzwierciedlenie w odmiennym charakterze degradacji warstwy wierzchniej. W przypadku HV-APS obserwowano przede wszystkim pękanie i lokalne odspajanie materiału, natomiast dla HVOF bardziej wyraźne były charakterystyki związane z oddziaływaniem ściernym.

Uzyskane wyniki wskazują zatem że odporność tribologiczna powłok jest wynikiem współdziałania ich mikrostruktury, składu fazowego, właściwości mechanicznych oraz charakteru zmian zachodzących w warstwie wierzchniej podczas tarcia. Sama wysoka mikrotwardość lub niski współczynnik tarcia nie gwarantują uzyskania najmniejszego zużycia, co potwierdzają zarówno porównanie poszczególnych materiałów HV-APS, jak i zestawienie powłok WC-CoCr wykonanych metodami HV-APS i HVOF.

8.7. Korelacja mikrostruktura – odporność na zużycie erozyjne

Odporność na zużycie erozyjne badanych powłok pozostawała w związku z ich mikrostrukturą oraz właściwościami mechanicznymi. W przypadku powłok WC-CoCr powłoka HVOF, charakteryzująca się niższą porowatością i wyższą mikrotwardością, wykazała mniejsze zużycie erozyjne niż powłoka wykonana metodą HV-APS. Może to wskazywać, że

zwarta struktura oraz większa odporność na lokalne odkształcenie sprzyjają ograniczeniu erozyjnego usuwania materiału.

Wyniki badań erozyjnych różniły się od obserwowanych podczas zużycia ściernego, w którym wyższa mikrotwardość i niższa porowatość powłoki HVOF nie przełożyły się na mniejszą intensywność zużycia. Wskazuje to, że znaczenie poszczególnych cech mikrostruktury i właściwości mechanicznych zależy od charakteru działania zużyciowego.

Wśród powłok HV-APS najmniejszy ubytek masy w badaniu erozyjnym uzyskano dla Cr_3C_2-NiCr, natomiast największy dla WC-CoCr i WC-Ni. Powłoka WC-CrC-Ni zajmowała pozycję pośrednią. Przy interpretacji wyników dla różnych powłok należy uwzględnić ich zróżnicowany skład materiałowy, a tym samym możliwe różnice gęstości, ponieważ jako miarę zużycia przyjęto ubytek masy.

Uzyskane wyniki wskazują, że odporność na zużycie erozyjne zależy od zespołu ich cech strukturalnych i mechanicznych, a znaczenie poszczególnych czynników może zmieniać się w zależności od rodzaju materiału i warunków oddziaływania.

8.8. Ocena zastosowania technologii HV-APS na tle HVOF

Przeprowadzone badania umożliwiły bezpośrednie porównanie technologii HV-APS z wykorzystaniem palnika Axial III oraz HVOF w przypadku powłok WC-CoCr. Zestawienie wyników wskazuje, że zastosowana technologia natryskiwania w istotny sposób wpływa na mikrostrukturę, właściwości mechaniczne oraz odporność powłok na różne mechanizmy zużycia.

Powłoka HVOF charakteryzowała się bardziej zwartą mikrostrukturą, niższą porowatością oraz wyższą mikrotwardością. Korzystniejszy charakter zmian fazowych związany z większym zachowaniem fazy WC, również przemawia na korzyść tej technologii.

Lepsze parametry strukturalne i mechaniczne powłoki HVOF nie przełożyły się jednak na jednoznaczną przewagę tej technologii w zakresie odporności na zużycie. W przeprowadzonym badaniu zużycia ściernego korzystniejszy rezultat uzyskano dla HV-APS, natomiast w warunkach zużycia erozyjnego większą odporność wykazała powłoka HVOF. Wskazuje to, że odporność eksploatacyjna powłok nie jest determinowana wyłącznie przez ich porowatość i mikrotwardość, lecz zależy również od rodzaju obciążenia oraz dominującego mechanizmu degradacji.

Na podstawie przeprowadzonych badań można stwierdzić, że technologia HVOF zapewniła korzystniejsze właściwości strukturalne i mechaniczne oraz większą odporność na zużycie erozyjne powłoki, natomiast technologia HV-APS wykazała przewagę w zakresie

odporności powłoki na zużycie tribologiczne w przyjętych warunkach testu. Nie stwierdzono zatem bezwzględnej przewagi jednej z technologii we wszystkich analizowanych kryteriach.

Z punktu widzenia zastosowań praktycznych technologię HVOF można uznać za korzystniejsze rozwiązanie w przypadku aplikacji wymagających niskiej porowatości powłoki, wysokiej mikrotwardości oraz odporności na zużycie erozyjne. Technologia HV-APS, pomimo większej porowatości i bardziej zaawansowanych przemian fazowych, wykazała natomiast potencjał do zastosowania w warunkach dominującego zużycia ściernego. Jej wykorzystanie jako alternatywy dla HVOF powinno być więc każdorazowo odnoszone do rodzaju przewidywanego obciążenia oraz odpowiedniego doboru parametrów procesu.

8.9. Weryfikacja hipotez badawczych

Na podstawie przeprowadzonej analizy wyników badań dokonano weryfikacji hipotez badawczych sformułowanych w rozdziale 3.3. Weryfikację przeprowadzono z uwzględnieniem zależności pomiędzy parametrami procesu HV-APS, mikrostrukturą, składem fazowym, właściwościami mechanicznymi oraz tribologicznymi badanych powłok.

Hipoteza H1 została potwierdzona. W pierwszym etapie badań wykazano, że zmiana natężenia prądu palnika, składu gazów plazmotwórczych oraz natężenia podawania proszku prowadziła do zmian grubości i porowatości powłok. Jednocześnie charakter tych zmian nie był jednakowy dla wszystkich analizowanych materiałów. Oznacza to, że odpowiedź powłoki na zmianę parametrów procesu jest zależna nie tylko od warunków energetycznych strumienia plazmy, ale również od właściwości materiału proszkowego. Wyniki te potwierdzają, że dobór parametrów procesu HV-APS powinien być prowadzony indywidualnie dla danego układu materiałowego.

Hipoteza H2 została potwierdzona w zakresie przeprowadzonych badań. W pierwszym etapie wykazano, że zmiana parametrów procesu HV-APS wpływa na cechy strukturalne powłok, takie jak grubość i porowatość, co potwierdza zależność pomiędzy warunkami energetycznymi procesu a sposobem formowania powłoki. Wyniki drugiego etapu, prowadzonego przy stałych parametrach bazowych, wykazały natomiast zróżnicowanie mikrostruktury i składu fazowego w zależności od zastosowanego materiału. Zaobserwowane przemiany fazowe w powłokach zawierających WC skazują również na możliwość degradacji faz węglikowych podczas procesu. Należy jednak zaznaczyć, że stopień nagrzania i deformacji cząstek nie był mierzony bezpośrednio, a oceniany pośrednio na podstawie cech uzyskanej powłoki.

Hipoteza H3 została potwierdzona. Wykazano, że mikrostruktura i skład fazowy powłok wpływają na ich właściwości mechaniczne i tribologiczne. Jednocześnie nie stwierdzono jednoznacznej zależności pomiędzy mikrotwardością, współczynnikiem tarcia a odpornością na zużycie, co wskazuje na złożony charakter zależności pomiędzy właściwościami strukturalnymi i tribologicznymi powłok.

Hipoteza H4 została potwierdzona. Przy zastosowaniu tych samych bazowych parametrów procesu poszczególne materiały powłokowe wykazały zróżnicowaną mikrostrukturę, skład fazowy, właściwości mechaniczne oraz odporność na zużycie. Potwierdza to istotny wpływ rodzaju materiału na jego zachowanie podczas procesu HV-APS i późniejszą odpowiedź tribologiczną.

Hipoteza H5 została częściowo potwierdzona. Powłoka WC-CoCr wytworzona metodą HVOF charakteryzowała się korzystniejszą mikrostrukturą, niższą porowatością, wyższą mikrotwardością i większą odpornością na zużycie erozyjne niż powłoka HV-APS. Jednocześnie w badaniu zużycia ściernego korzystniejszy wynik uzyskano dla HV-APS, co wskazuje, że różnice pomiędzy technologiami zależą od dominującego mechanizmu zużycia.

ROZDZIAŁ 9. WNIOSKI

9.1. Wnioski naukowe

Na podstawie przeprowadzonych badań eksperymentalnych oraz przeprowadzonej analizy zależności pomiędzy parametrami procesu, mikrostrukturą, składem fazowym, właściwościami mechanicznymi i tribologicznymi sformułowano następujące wnioski naukowe:

1. Warunki procesu HV-APS wpływają na strukturę otrzymanych powłok, przy czym charakter i zakres tego wpływu zależą od rodzaju zastosowanego materiału proszkowego. Zmiana natężenia prądu palnika, składu gazów plazmotwórczych oraz natężenia podawania proszku prowadziła do zmian grubości i porowatości powłok, jednak nie stwierdzono jednej uniwersalnej zależności obowiązującej dla wszystkich analizowanych układów materiałowych.
2. Mikrostruktura powłok HV-APS jest wynikiem współdziałania warunków energetycznych procesu oraz właściwości materiału proszkowego. Przy jednakowych lub zbliżonych warunkach procesu poszczególne materiały wykazywały odmienne cechy mikrostrukturalne, co potwierdza znaczenie właściwości fizycznych i chemicznych materiału wsadowego w procesie formowania powłoki.
3. Proces HV-APS prowadzi do częściowej degradacji faz węglikowych w badanych materiałach zawierających WC. W zależności od zastosowanego materiału proszkowego obserwowano powstawanie W_2C oraz wolframu. Obecność tych faz wskazuje na zachodzenie przemian związanych z utratą węgla z fazy WC podczas oddziaływania cieplnego procesu. Jednocześnie przeprowadzona analiza XRD miała charakter jakościowy i nie pozwalała na ilościowe określenie stopnia odwęglenia.
4. Rodzaj materiału powłokowego w istotny sposób wpływa na jego właściwości mechaniczne i tribologiczne. Wśród badanych powłok HV-APS najwyższą mikrotwardość uzyskano dla WC-CoCr, natomiast najniższą dla WC-CrC-Ni. Zróżnicowanie mikrotwardości nie odpowiadało jednak bezpośrednio zróżnicowaniu odporności na zużycie.
5. Nie stwierdzono jednoznacznej zależności pomiędzy współczynnikiem tarcia, mikrotwardością a intensywnością zużycia ściernego. Szczególnie wyraźnym przykładem jest powłoka WC-CoCr, która pomimo najwyższej mikrotwardości i najniższego ustabilizowanego współczynnika tarcia wykazała najwyższą

intensywność zużycia. Z kolei Cr_3C_2-NiCr, charakteryzująca się najwyższym współczynnikiem tarcia, wykazała najniższą intensywność zużycia.

6. Odporność tribologiczna powłok jest determinowana przez współdziałanie mikrostruktury, składu fazowego, właściwości mechanicznych oraz mechanizmu degradacji warstwy wierzchniej. Obserwacje SEM wykazały występowanie między innymi pękania, lokalnego odspajania, odkształcenia warstwy wierzchniej, bruzdowania oraz lokalnego wykruszania składników powłoki.
7. Powłoka Cr_3C_2-NiCr wykazała najkorzystniejsze zachowanie w prowadzonych badaniach zużycia. Uzyskała najniższą intensywność zużycia ściernego oraz najmniejszy ubytek materiału podczas badania erozyjnego. Wynik ten wskazuje na korzystne połączenie właściwości fazy węglikowej oraz osnowy w przyjętych warunkach badań.
8. Technologia HVOF zapewniła korzystniejsze właściwości strukturalne i mechaniczne powłoki WC-CoCr niż HV-APS. Powłoka HVOF charakteryzowała się porowatością około 1%, w porównaniu z 3,4% dla HV-APS, oraz wyższą mikrotwardością wynoszącą 1369 HV0,2 w porównaniu z 1179 HV0,2 dla HV-APS.
9. Powłoka HVOF wykazała większą stabilność fazową niż powłoka HV-APS. W przypadku obu technologii obserwowano częściową transformację fazy WC do W_2C, jednak w powłoce HV-APS dodatkowo zidentyfikowano metaliczny wolfram, co wskazuje na bardziej zaawansowany przebieg przemian fazowych.
10. Wyższa mikrotwardość i niższa porowatość powłoki HVOF nie zapewniły niższej intensywności zużycia ściernego. W przeprowadzonych badaniach intensywność zużycia wynosiła $1{,}01 \times 10^{-4}$ mm^3/(N·m) dla HV-APS oraz $1{,}20 \times 10^{-4}$ mm^3/(N·m) dla HVOF.
11. W warunkach zużycia erozyjnego korzystniejsze właściwości uzyskano dla powłoki HVOF. Ubytek masy wynosił 0,46 mg/min dla HVOF oraz 0,70 mg/min dla HV-APS. Wynik ten pozostaje zgodny z niższą porowatością i wyższą mikrotwardością powłoki HVOF.
12. Nie stwierdzono bezwzględnej przewagi jednej z technologii we wszystkich analizowanych kryteriach. Technologia HVOF zapewniła korzystniejsze właściwości strukturalne, fazowe i mechaniczne oraz większą odporność na zużycie erozyjne, natomiast HV-APS wykazała niższą intensywność zużycia ściernego w przyjętych warunkach badania.

13. Uzyskane wyniki potwierdzają, że technologia HV-APS z wykorzystaniem palnika Axial III może stanowić alternatywę dla HVOF w wybranych zastosowaniach, jednak jej użycie wymaga indywidualnego doboru parametrów procesu oraz uwzględnienia dominującego mechanizmu zużycia.

9.2. Wnioski technologiczne

Na podstawie uzyskanych wyników można sformułować następujące wnioski dotyczące możliwości wykorzystania technologii HV-APS z zastosowaniem palnika Axial III do wytwarzania cermetalowych powłok węglikowych:

1. Technologia HV-APS umożliwia wytwarzanie powłok cermetalowych o zróżnicowanych właściwościach w zależności od zastosowanego materiału i warunków procesu. Oznacza to, że technologia ta może być stosowana do różnych układów materiałowych, jednak parametry procesu powinny być dobierane indywidualnie.
2. Istotnym zadaniem podczas doboru parametrów procesu HV-APS jest ograniczenie zjawiska odwęglenia przy jednoczesnym zapewnieniu odpowiedniego stopnia przetworzenia cząstek. Zmienność porowatości oraz występowanie częściowych przemian fazowych wskazują na złożony wpływ parametrów procesu.
3. Przy doborze parametrów procesu nie powinno się kierować wyłącznie wartością porowatości lub mikrotwardości. Wyniki badań wykazały, że poprawa tych parametrów nie musi prowadzić do proporcjonalnego zwiększenia odporności na zużycie. Ocena powinna obejmować jednocześnie mikrostrukturę, skład fazowy, mikrotwardość oraz właściwości tribologiczne.
4. Palnik Axial III zapewnia możliwość prowadzenia procesu HV-APS z osiowym wprowadzaniem proszku do strumienia plazmy, co sprzyja efektywnemu oddziaływaniu strumienia energetycznego na cząstki. Z punktu widzenia zastosowania technologicznego istotna jest jednak kontrola energii procesu, ponieważ zwiększenie oddziaływania cieplnego może nasilać przemiany fazowe materiałów węglikowych.
5. Technologia HVOF pozostaje korzystniejszym rozwiązaniem w przypadku aplikacji wymagających niskiej porowatości, wysokiej mikrotwardości oraz odporności na zużycie erozyjne. W badanym układzie WC-CoCr uzyskano dla niej korzystniejsze właściwości strukturalne i fazowe.
6. Technologia HV-APS może być rozpatrywana jako alternatywa dla HVOF w przypadkach, w których dominujących mechanizmem degradacji jest zużycie ścierne,

ponieważ w przeprowadzonych badaniach powłoka HV-APS wykazała niższą intensywność zużycia ściernego niż powłoka HVOF.

7. Z punktu widzenia wdrożenia przemysłowego nie jest zasadne traktowanie technologii HV-APS jako bezpośredniego zamiennika HVOF we wszystkich zastosowaniach. Bardziej właściwe jest traktowanie jej jako technologii komplementarnej, której przydatność zależy od rodzaju materiału powłokowego, warunków procesu oraz przewidywanego mechanizmu zużycia.
8. W przypadku zastosowań lotniczych szczególne znaczenie ma zapewnienie powtarzalności właściwości powłoki, dlatego dalsze wdrażanie technologii HV-APS powinno obejmować nie tylko dobór pojedynczych parametrów procesu, lecz również określenie stabilnego okna technologicznego oraz tolerancji poszczególnych parametrów.

9.3. Kierunki dalszych badań

Uzyskane wyniki wskazują na szereg zagadnień, które wymagają dalszych badań w celu pełniejszego określenia możliwości zastosowania technologii HV-APS z wykorzystaniem palnika Axial III do wytwarzania cermetalowych powłok węglikowych.

Pierwszym kierunkiem dalszych badań powinno być dokładniejsze określenie wpływu energii procesu na stopień degradacji faz węglikowych. W niniejszej pracy obecność W_2C i wolframu wykorzystano jako jakościowy wskaźnik zachodzących przemian. W dalszych badaniach zasadne byłoby zastosowanie metod umożliwiających ilościową ocenę udziału poszczególnych faz oraz określenie rzeczywistego stopnia odwęglenia.

Drugim istotnym kierunkiem jest dobór parametrów procesu HV-APS z wykorzystaniem podejścia wieloczynnikowego. Z uwagi na wzajemne oddziaływanie natężenia prądu, składu gazów plazmotwórczych, natężenia podawania proszku oraz innych parametrów technologicznych, analiza pojedynczych zmiennych może nie pozwalać na pełne określenie korzystnego obszaru parametrów zapewniającego korzystny kompromis pomiędzy porowatością, mikrotwardością i stabilnością fazową.

Kolejnym kierunkiem powinno być rozszerzenie charakterystyki tribologicznej powłok o warunki bardziej zbliżone do rzeczywistych zastosowań eksploatacyjnych. W szczególności zasadne jest przeprowadzenie badań przy zmiennych obciążeniach, prędkościach ślizgu, podwyższonej temperaturze oraz w obecności środowiska korozyjnego. Pozwoliłoby to na określenie, czy obserwowane w warunkach laboratoryjnych różnice pomiędzy technologiami HV-APS i HVOF zachowują się również w warunkach bardziej złożonych.

Istotne byłoby również rozszerzenie analizy mechanizmów zużycia poprzez zastosowanie dodatkowych metod charakteryzacji śladów zużycia. Analiza EDS, profilometria powierzchni, analiza produktów zużycia oraz badania przekrojów przez ślady zużycia pozwoliłyby na bardziej jednoznaczne określenie udziału poszczególnych mechanizmów degradacji. Jest to szczególnie istotne w przypadku powłok, dla których obserwowano jednocześnie pękanie, odspajanie i zużycie ścierne.

Kolejnym obszarem badań powinno być określenie wpływu właściwości proszku wyjściowego na przebieg procesu HV-APS. Szczególne znaczenie mogą mieć granulacja, morfologia cząstek, stopień ich wytwarzania oraz stopień aglomeracji i spiekania. Porównanie materiałów o zbliżonym składzie chemicznym, lecz odmiennej charakterystyce proszku, pozwoliłoby oddzielić wpływ parametrów procesu od wpływu właściwości materiału wsadowego.

Perspektywicznym kierunkiem jest także opracowanie modeli opisujących zależność proces – struktura - właściwości. Połącznie wyników eksperymentalnych z modelowaniem numerycznym lub metodami statystycznymi i uczenia maszynowego może umożliwić przewidywanie właściwości powłok na podstawie parametrów procesu oraz ograniczyć liczbę koniecznych eksperymentów podczas doboru technologii.

Ostatecznym celem dalszych badań powinno być określenie stabilnego okna technologicznego dla HV-APS, pozwalającego na uzyskiwanie powtarzalnych właściwości powłok przy jednoczesnym ograniczeniu degradacji faz węglikowych. Pozwoliłoby to na bardziej jednoznaczną ocenę możliwości wdrożenia technologii HV-APS jako alternatywy lub technologii uzupełniającej względem HVOF w wybranych zastosowaniach przemysłu lotniczego.

LITERATURA

[1] Pawłowski L., The Science and Engineering of Thermal Spray Coatings, *Wiley*, 2008.

[2] Fauchais, P., Vardelle A., Dussoubs B., Quo Vadis Thermal Spraying?, *Journal of Thermal Spray Technology*, 10(1), 2001, 44–66.

[3] Gildersleeve E., Vaßen R.: Thermally Sprayed Functional Coatings and Multilayers: A Selection of Historical Applications and Potential Pathways for Future Innovation*, Journal of Thermal Spray Technology*, 32, 2023, 778-817.

[4] Davis J.R. (ed.), Handbook of Thermal Spray Technology, *ASM International*, 2004.

[5] Klimpel A., Napawanie i natryskiwanie cieplne: technologie, *Wydawnictwo Naukowo-Techniczne*, 2000.

[6] An Introduction to Thermal Spray, *Oerlikon Metco*, 7, May 2022. https://www.oerlikon.com/ecoma/files/BRO-0005_Thermal_Spray_Brochure_EN.pdf?download=true. Dostęp 01.05.2026.

[7] Fauchais P., Heberlein J., Boulos M., Thermal Spray Fundamentals: From Powder to Part, *Springer*, 2014.

[8] Sampath S., Jiang X., Matejicek J., Prchlik L., Kulkarni A., Vaidya A.: Role of thermal spray processing method on microstructure and properties of coatings: an integrated study for Ni-5 wt.%Al bond coats, *Materials Science and Engineering*, 364, 2004.

[9] Dorfman M. R., Dwivedi G., Dambra C., Wilson S.: Perspective: Challenges in the Aerospace Marketplace and Growth Opportunities for Thermal Spray, *Journal of Thermal Spray Technology*, 31, 2022, 672-684.

[10] Houdkova S., Zahalka F., Kasparova M., Berger L.M.: Comparative Study of Thermally Sprayed Coatings Under Different Types of Wear Conditions for Hard Chromium Replacement, *Tribology Letters*, 43, 2011, 139-154.

[11] Picas, J.A., Fornells X., Villanueva M., Cárdenas G.: Tribological evaluation of HVOF thermal-spray coatings as a hard chrome replacement*, Surface and Interface Analysis*, 43(10), 2011, 1346–1353.

[12] Sartwell, B.D., Legg, K.O., Schell, J., Sauer, J., Natishan, P.: Validation of HVOF WC/Co Thermal Spray Coatings as a Replacement for Hard Chrome Plating on Aircraft Landing Gear. *Naval Research Laboratory Report*, 2004, NRL/MR/6170-04-8762.

[13] Dennis J. K., Such T. E., Nickel and Chromium Plating, *Woodhead Publishing*, 1993.

[14] ASM International, ASM Handbook, Volume 5: Surface Engineering, *ASM International*, 1994.

[15] Mandich N., Snyder D.: Electrodeposition of Chromium, in: Schlesinger M., Paunovic M., Modern Electroplating, 5th ed., *Wiley*, 7, 2010, 205-249.

[16] Kear B.H., Skandan G., Sadangi R., Factors controlling decarburization in HVOF sprayed Nano-WC/Co hard coatings, *Scripta Materialia*, 44, 2001.

[17] European Parliament and Council, Regulation (EC) No 1907/2006 (REACH).

[18] Fauchais P., Vardelle A., Thermal sprayed coatings used against corrosion and corrosive wear, *Surface and Coatings Technology*, 2012.

[19] Pawlowski L., Suspension and solution thermal spraying, *Surface and Coatings Technology*, 203, 2009, 2807-2829.

[20] Ji, G., Zhang C., Zhang C., HVOF-sprayed tungsten carbide cermet coatings on metal substrates: An overview, *International Journal of Applied Ceramic Technology*, 2026.

[21] R.C. Tucker, Jr., red., ASM Handbook, Volume 5A: Thermal Spray Technology, *ASM International*, 2013.

[22] Heimann R.B., Plasma Spray Coating: Principles and Applications, *Wiley-VCH*, 2008.

[23] Mauer G., Moreau C., Process Diagnostics and Control in Thermal Spray, *Journal of Thermal Spray Technology*, 31, 2022, 818-828.

[24] Fauchais P.: Current status and future directions of thermal spray coatings and techniques, in: Espallargas, N.: Future Development of Thermal Spray Coatings: Types, Designs, Manufacture and Applications, *Woodhead Publishing*, 2, 2015, 17-49.

[25] Vardelle A., Moreau C., et al.: The 2016 Thermal Spray Roadmap, *Journal of Thermal Spray Technology*, 25, 2016, 1376-1440.

[26] Fauchais P., Montavon G., Bertrand G.: From Powders to Thermally Sprayed Coatings, *Journal of Thermal Spray Technology*, 19, 2010, 56-80.

[27] Quadir D., Sharif R., Nasir R., Awad A., Mannan H.: A review on coatings through thermal spraying, *Chemical Papers*, 78, 2023, 71-91.

[28] Liu S.-H., Trelles J., Li C.-J., Li C.-X., Guo H.-B.: A review and progress of multiphase flows in atmospheric and low pressure plasma spray advanced coating, *Materials Today Physics*, 27, 2022, 100832.

[29] Chandra S., Fauchais P.: Formation of Solid Splats During Thermal Spray Deposition, *Journal of Thermal Spray Technology*, 18, 2009, 148-180.

[30] Yang C., Chen Q.-Y., Bai X.-B., Zhu Z., Ji G.-C., Wang H.-T., Yao H.-L., Wang F.: Influence of spray parameters on particle deposition behaviour, microstructure, phase constitutions, and mechanical properties of high velocity oxy-fuel sprayed WC-Cr3C2-Co coatings, *Ceramics International*, 49, 2023, 8463-8477.

[31] Dykhuizen R.C., Smith M.F., Gas dynamic principles of cold spray, *Journal of Thermal Spray Technology*, 7, 1998, 205-212.

[32] Schmidt T., Assadi H., Gartner F., Richter H., Stoltenhoff T., Kreye H., Klassen T.: From Particle Acceleration to Impact and Bonding in Cold Spraying, *Journal of Thermal Spray Technology*, 18, 2009, 794-808.

[33] Fauchais P., Verdelle M., Goutier S.: Latest Researches Advances of Plasma Spraying: From Splat to Coating Formation, *Journal of Thermal Spray Technology*, 25, 2016, 1534-1553.

[34] Torkashvand K., Shrikant J., Gupta M.: Advances in Thermally Sprayed WC-Based Wear-Resistant Coatings: Co-free Binders, Processing Routes and Tribological Behavior, *Journal of Thermal Spray Technology*, 31, 2022, 342-377.

[35] Kumar S., Kumar R.: Influence of processing conditions on the properties of thermal sprayed coating: a review, *Surface Engineering*, 37, 2021, 1339-1372.

[36] A.S.M. Ang, and C.C. Berndt, A Review of Testing Methods for Thermal Spray Coatings, *International Materials Review*, 59, 2014, 179-223.

[37] Myalska H., Szymański K., Moskal G.: Microstructure and Selected Properties of WC-Co-Cr Coatings Deposited by High Velocity Thermal Spray Processes, *Solid State Phenomena*, 246, 2016, 117-122.

[38] Sarkar S., Bandyopadhyay P.P., Role of carbide grit size and in-flight particle parameters on the microstructure, phases, and nanoscale properties of HVOF sprayed WC-12Co coatings, *Surface and Coatings Technology*, 484, 2024, 130879.

[39] Schwetzke R., Kreye H., Microstructure and properties of tungsten carbide coatings sprayed with various High-Velocity Oxygen Fuel spray systems. *Journal of Thermal Spray Technology*, 8, 1999, 433-439.

[40] Oksa M., Turunen E., Suhonen T., Varis T., Hannula S-P.: Optimization and Characterization of High Velocity Oxy-fuel Sprayed Coatings: Techniques, Materials, and Applications, *Coatings*, 1, 2011, 17-52.

[41] C. Lyphout, S. Bjorklund, M. Karlsson, M. Runte, G. Reisel, P. Boccaccio, Screening design of supersonic air fuel processing for hard metal coatings, *Journal of Thermal Spray Technology*, 23, 2014, 1323-1332.

[42] J.-G. Legoux, B. Arsenault, L. Leblanc, V. Bouyer, C. Moreau, Evaluation of Four High Velocity Thermal Spray Guns Using WC-10% Co-4% Cr Cermets, *Journal of Thermal Spray Technology*, 11, 2002, 86–94.

[43] W. Rusch, Comparison of Operating Characteristics for Gas and Liquid Fuel HVOF Torches, *Thermal Spray*, 2007, 572-576.

[44] T.S. Sidhu, S. Prakash, R.D. Agrawal, State of the Art of HVOF Coating Investigations - A Review, *Journal of Minerals & Materials Characterization & Engineering*, 39, 2006, 27–44.

[45] Owoseni T., Gupta M. Joshi S., Ingmar M., Varis T.: Wear and Corrosion of HVAF and HVOF-Sprayed WC-CoCr Coatings on Aluminum Alloy, *Journal of Thermal Spray Technology*, 34, 2024, 970-991.

[46] Fauchais P., Vardelle A., Vardelle M., Fukumoto M.: Knowledge concerning splat formation: An invited review, *Journal of Thermal Spray Technology*, 13, 2004, 337-360.

[47] Zhang D., Zheng L., Hu X., Zhang H.: Numerical studies of arc plasma generation in single cathode and three-cathode plasma torch and its impact on plasma spraying, *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 98, 2016, 508-522.

[48] McPherson R.: A review of microstructure and properties of plasma sprayed ceramic coatings, *Surface & Coatings Technology*, 39, 1989, 173-181.

[49] Fauchais P.: Understanding of plasma spraying, Journal of Physics D: *Applied Physics*, 37, 2004, R86-R108.

[50] Wen K., Liu X., Liu M., Zhou K., Long H., Deng C., Mao J., Yan X., Liao H.: Numerical simulation and experimental study of Ar-H2 DC atmospheric plasma spraying, *Surface & Coatings Technology*, 371, 2019, 312-321.

[51] Schein J., Zierhut J., Dzulko M., Forster G., Landes K. D.: Improved Plasma Spray Torch Stability Through Multi-Electrode Design, *Contributions to Plasma Physics*, 47, 2007, 498-504.

[52] Mauer G.: Multiple Electrodes and Cascaded Nozzles: A Review of the Evolution of Modern Plasma Spray Torches, *Journal of Thermal Spray Technology*, 34, 2025, 484-494.

[53] Marqués J.-L., Forster G., Schein J., Multi-Electrode Plasma Torches: Motivation for Development and Current State-of-the-Art, *The Open Plasma Physics Journal*, 2, 2009, 89-98.

[54] Bhosale D., Rathod W.: Tribo-behaviour of APS and HVOF sprayed WC–Cr3C2 –Ni coatings for gears, *Surface Engineering*, 37, 2020, 80-90.

[55] Farmaki S., Exarchos D., Dalla P., Ananiadis E., Kechagias V., Karantzalis A., Matikas T.: Micro-Structured Multifunctional Greener Coatings Obtained by Plasma Spray, *Applied Mechanics*, 6, 2025, 20251001.

[56] Berger L.M.,: Application of hardmetals as thermal spray coatings, *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, 49, 2015, 350-364.

[57] Jonda E., Szala M., Sroka M., Łatka L., Walczak M.: Investigations of cavitation erosion and wear resistance of cermet coatings manufactured by HVOF spraying, *Applied Surface Science*, 608, 2023, 155071

[58] Vardelle A., Moreau C., Fauchais P.: The Dynamics of Deposit Formation in Thermal-Spray Processes, *MRS Bulletin*, 25, 2000, 32-37.

[59] M. Xie, Y. Lin, P. Ke, S. Wang, S. Zhang, Z. Zhen, L. Ge, Influence of process parameters on high velocity oxy-fuel sprayed Cr3C2-25% NiCr coatings, *Coatings*, 7, 2017, 98.

[60] Difallah B., Mebdoua Y., Serdani C., Kharrat M., Dammak M.: Advanced HVOF-Sprayed Carbide Cermet Coatings as Environmentally Friendly Solutions for Tribological Applications: Research Progress and Current Limitations, *Technologies*, 13, 2025, 281.

[61] Varis T., Suhonen T., Ghabchi A., Valarezo A., Sampath S. Liu X., Hannula S.P.: Formation Mechanisms, Structure, and Properties of HVOF-Sprayed WC-CoCr Coatings: An Approach Toward Process Maps, *Journal of Thermal Spray Technology*, 23, 2014, 1009-1018.

[62] Matthews S., Ansbro, C.C. Berndt, A.S.M. Ang, Carbide dissolution in WC-17Co thermal spray coatings: part 1-project concept and as-sprayed coatings, *Journal of Alloys and Compounds*, 856, 2021, 157464.

[63] Yuan J., Zhan Q., Huang J., Ding S., Li H.: Decarburization mechanisms of WC-Co during thermal spraying: Insights from controlled carbon loss and microstructure characterization, *Materials Chemistry and Physics*, 142, 2013, 165-171.

[64] Matthews S., O'Neil F., Prasad P.: Phase transformations in WC-Cr3C2-Ni thermal spray coatings under low, medium and high thermal input: Part 1 - Feedstock and as-sprayed coating characterization, *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, 111, 2023, 202302.

[65] Govande A.R., Chandak A., Sunil B.R., Dumpala R., Carbide-based thermal spray coatings: A review on performance characteristics and post-treatment, *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, 103, 2022.

[66] Murugan K., Ragupathy A., Balasubramanian V., Sridhar K.: Optimizing HVOF spray process parameters to attain minimum porosity and maximum hardness in WC–10Co–4Cr coatings*, Surface and Coatings Technology*, 247, 2014, 90-102.

[67] Valarezo, K. Shinoda, S. Sampath, Effect of deposition rate and deposition temperature on residual stress of HVOF-sprayed coatings, *Journal of Thermal Spray Technology*, 29, 2020, 1322–1338.

[68] Fervel V., Normand B., Liao H., Coddet C., Beche E., Berjoan R.: Friction and wear mechanisms of thermally sprayed ceramic and cermet coatings, *Surface and Coatings Technology*, 111, 1999, 255-262.

[69] Katranidis V., Gu S., Cox D., Whiting M., Kamnis S.: FIB-SEM Sectioning Study of Decarburization Products in the Microstructure of HVOF-Sprayed WC-Co Coatings, *Journal of Thermal Spray Technology*, 27, 2018, 989-908.

[70] Zimmermann S., Mauer G., Rauwald K-H., Schein J.: Characterization of an Axial-Injection Plasma Spray Torch, *Journal of Thermal Spray Technology*, 30, 2021, 1724-1736.

[71] Karaoglanli A., Oge M., Doleker K., Hotamis M.: Comparison of tribological properties of HVOF sprayed coatings with different composition, *Surface & Coatings Technology*, 318, 2017, 299-308.

[72] Yukimura, C.-X. Ding, P.-Y. Zhang, Tribological properties of nanostructured and conventional WC–Co coatings deposited by plasma spraying, *Thin Solid Films*, 388, 2001, 277–282.

[73] V. Matikainen, S.R. Peregrina, N. Ojala, H. Koivuluoto, J. Schubert, S. Houdkova, P. Vuoristo, Erosion wear performance of WC-10Co4Cr and Cr3C2-25NiCr coatings sprayed with high-velocity thermal spray processes, *Surface and Coatings Technology*, 370, 2019, 196–212.

[74] Wang, S. Zhang, Y. Cheng, J. Xiang, X. Zhao, G. Yang, Wear and corrosion performance of WC-10Co4Cr coatings deposited by different HVOF and HVAF spraying processes, *Surface & Coatings Technology*, 218, 2013, 127–136.

[75] Valarezo A., Sampath S.: An Integrated Assessment of Process-Microstructure-Property Relationships for Thermal-Sprayed NiCr Coatings, *Journal of Thermal Spray Technology*, 20, 2011, 1244-1258.

[76] Houdkova S., Cesanek Z., Smazalova E., Lukac F.: The High-Temperature Wear and Oxidation Behavior of CrC-Based HVOF Coatings, *Journal of Thermal Spray Technology*, 27, 2018, 179-195.

[77] A. Yaghtin, E. Salahinejad, A. Khosravifard, A. Araghi, A. Akhbarizadeh, Corrosive wear behavior of chromium carbide coatings deposited by air plasma spraying, *Ceramics International*, 41, 2015, 7916–7920.

[78] R. Pileggi, M. Tului, D. Stocchi, S. Lionetti, Tribo-corrosion behaviour of chromium carbide based coatings deposited by HVOF, *Surface and Coatings Technology*, 268, 2015, 247–251.

[79] Staia, T. Valente, C. Bartuli, D. Lewis, C. Constable, A. Roman, J. Lesage, D. Chicot, G. Mesmacque, Part II: tribological performance of Cr3C2-25% NiCr reactive plasma sprayed coatings deposited at different pressures, *Surface and Coatings Technology*, 146, 2001, 563–570.

[80] Y. Zhang, K. Chong, Q. Liu, Y. Bai, Z. Zhang, D. Wu, Y. Zou, High-temperature tribological behavior of thermally-treated supersonic plasma sprayed Cr3C2-NiCr coatings, International Journal of Refractory Metals and Hard Materials, 95, 2021, 105456.

[81] Gong T., Yao P., Zup X., Zhang Z., Xiao Y., Zhao L., Zhou H., Deng M., Wang Q., Zhong A.: Influence of WC carbide particle size on the microstructure and abrasive wear behavior of WC-10Co-4Cr coatings for aircraft landing gear, *Wear*, 362-363, 2016, 135-145.

[82] X. Ding, X.-D. Cheng, J. Shi, C. Li, C.-Q. Yuan, Z.-X. Ding, Influence of WC size and HVOF process on erosion wear performance of WC-10Co4Cr coatings, *The International Journal of Advanced Manufacturing Technology*, 96, 2018, 1615–1.

[83] L. Zhao, M. Maurer, F. Fischer, E. Lugscheider, Study of HVOF spraying of WC–CoCr using on-line particle monitoring, *Surface & Coatings Technology*, 185, 2004, 160–165.

[84] Li C.-J., Y G.-J.: Relationships between feedstock structure, particle parameter, coating deposition, microstructure and properties for thermally sprayed conventional and nanostructured WC-Co, *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, 39, 2013, 2-17.

[85] B. Song, J.W. Murray, R.G. Wellman, Z. Pala, T. Hussain, Dry sliding wear behaviour of HVOF thermal sprayed WC-Co-Cr and WC-CrxCy-Ni coatings, *Wear*, 442, 2020, 203114.

[86] K. Torkashvand, M. Gupta, S. Bjorklund, F. Marra, L. Baiamonte, S. Joshi, Influence of nozzle configuration and particle size on characteristics and sliding wear behaviour of HVAF-sprayed WC-CoCr coatings, *Surface and Coatings Technology*, 423, 2021, 127585.

[87] Y.-C. Zhu, K. Yukimura, C.-X. Ding, P.-Y. Zhang, Tribological properties of nanostructured and conventional WC–Co coatings deposited by plasma spraying, *Thin Solid Films*, 388, 2001, 277–28.

[88] Y.C. Zhu, C.X. Ding, K. Yukimura, T.D. Xiao, P.R. Strutt, Deposition and characterization of nanostructured WC–Co coating, *Ceramics International*, 27, 2001, 669–674.

[89] Ramesh M.R., Prakash S., Nath S.K., Sapra P., Venkataraman B.: Solid particle erosion of HVOF sprayed WC-Co/NiCrFeSiB coatings, *Wear*, 269, 2010, 197-205.

[90] Al-Mutairi S., Hashmi M.S.J., Yilbas B.S., Stokes J.: Microstructural characterization of HVOF/plasma thermal spray of micro/nano WC-12%Co powders, *Surface & Coatings Technology*, 264, 2015, 175-186.

[91] Dwivedi G., Wentz T., Sampath S., Nakamura T.: Assessing Process and Coating Reliability Through Monitoring of Process and Design Relevant Coating Properties, *Journal of Thermal Spray Technology*, 19, 2010, 695-712.

[92] Bolleddu V., Racherla V., Bandyopadhyay P. P.: Comparative study of air plasma sprayed and high velocity oxy-fuel sprayed nanostructured WC-17wt%Co coatings, *The International Journal of Advanced Manufacturing Technology*, 84, 2016, 1601-1613.

[93] Rayon E., Bonache V., Salvador M.D., Roa J.J, Sanchez E.: Hardness and Young's modulus distributions in atmospheric plasma sprayed WC-Co coatings using nanoindentation, *Surface & Coatings Technology*, 205, 2011, 4192-4197.

[94] Vashishtha N., Khatirkar R.K., Sapate S.G.: Tribological behaviour of HVOF sprayed WC-12Co, WC-10Co-4Cr and Cr3C2−25NiCr coatings, *Tribology International*, 105, 2017, 55-68.

[95] Cao S., Chang Z., Li S., Zhang W., Xu S.: Effect of binder phases on the microstructure and sliding wear properties of HVOF-sprayed WC-based coatings, *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, 122, 2024, 202408.

[96] Rayes M., Abdo H., Khalil K.: Erosion - Corrosion of Cermet Coating, *International Journal of Electrochemical Science*, 8, 2013, 1117-1137.

[97] Bonache V., Salvador M.D., Garcia J.C., Sanchez E., Bannier E.: Influence of Plasma Intensity on Wear and Erosion Resistance of Conventional and Nanometric WC-Co Coatings Deposited by APS, *Journal of Thermal Spray Technology*, 20, 2011, 549-559.

[98] Verdon C., Karimi A., Martin J.L.: A study of high velocity oxy-fuel thermally sprayed tungsten carbide based coatings. Part 1: Microstructures, *Materials Science & Engineering*, 246, 1998, 11-24.

[99] Vackel A., Dwivedi G., Sampath S.: Structurally Integrated, Damage-Tolerant, Thermal Spray Coatings, The Journal of The Minerals, *Metals & Materials Society*, 67, 2015, 1540-1553.