

Artur Rusowicz

Instytut Techniki Ciepłej

NATRYSKIWANIE PLAZMOWE POWŁOK Z PROSZKÓW UTLENIAJĄCYCH SIĘ

W pracy przedstawiono wyniki badań natryskiwania plazmowego powłok z materiałów utleniających się. Zastosowano różne metody natryskiwania kontrolując utlenianie powłoki. Otrzymywane powłoki poddawano badaniom diagnostycznym. Określano stopień utleniania powłoki za pomocą rentgenowskiej analizy fazowej. Następnie badano właściwości mechaniczne otrzymanych powłok. Zwrócono szczególną uwagę na natryskiwanie pod ciśnieniem atmosferycznym z pierścieniową strugą ochronną. Dokonano ukształtowania pierścieniowej strugi ochronnej, zabezpieczającej przed utlenianiem materiał proszkowy tworzący powłokę.

WSTĘP

Pojęcie plazmy wprowadzili po raz pierwszy w 1929 roku L. Tonks i I. Langmuir jako nazwę zbioru cząstek naładowanych. Zajmowali się oni niskociśnieniowymi wyładowaniami elektrycznymi, podczas których cząsteczki świecącego, przewodzącego gazu wypełniały naczynia próżniowe. Plazma zachowuje się wtedy tak samo, jak żywe substancje biologiczne (protoplazmy). Zjawisko to zostało zaobserwowane i opisane wcześniej po raz pierwszy przez Lorda Rayleigha w 1906 roku przy okazji analizy drgań elektronowych w thomsonskim modelu atomu. Pojęcie „czwartego stanu materii”, które do dziś słyszy się w odniesieniu do plazmy, zostało wprowadzone przez W. Crookesa w 1879 roku. Określało ono materię zjonizowaną w wyładowaniach gazowych.

Plazma to 99,9% materii w dostępnej obserwacjom części kosmosu. Z plazmy są zbudowane gwiazdy i mgławice oraz materia międzygwiazdowa. W Układzie Słonecznym wyłącznie z plazmy składa się Słońce oraz zewnętrzne warstwy niektórych planet (np. jonosfera ziemska). Naturalne występowanie plazmy na Ziemi jest bardzo rzadkie. Częściowo przepływa ona od Słońca do Ziemi w postaci tzw. wiatru słonecznego. Nad Ziemią plazma jest przechwytywana przez ziemskie pole magnetyczne w warunkach niemal próżniowych. W jonosferze plazma występuje na skutek fotojonizacji rzadkiej tam atmosfery. Występuje również w zorzy polarnej i w wyładowaniach atmosferycznych.

W warunkach ziemskich wytwarza się plazmę w laboratoriach w różnych urządzeniach technicznych. Ze sztucznych sposobów otrzymywania plazmy wymienić trzeba procesy wyładowań w rozrzedzonych gazach (np. rury fluorescencyjne), wyładowania łukowe, gorące płomienie z dodatkiem metali alkalicznych, procesy zachodzące w fali uderzeniowej rakiet wchodzących w atmosferę, w badaniach termonuklearnych [1], [2].

W pracy skupiono się nad zastosowaniem plazmy niskotemperaturowej do natryskiwania powłok. Natryskiwanie plazmowe powłok stanowi jedną z technologii inżynierii powierzchni. Zapoczątkowane zostało ono na przełomie XIX i XX w., gdy A. Schoop rozpylał roztopiony metal, w strumieniu gazu o dużej szybkości, na podłoże metalowe. Ponieważ najpierw praktycznie natryskiwano metale, dlatego proces nazwano metalizacją natryskową. Później, gdy stosowano intensywniejsze źródła ciepła i intensywniejszy ruch gazu rozpylającego, pozwalające na rozpylanie nie tylko materiałów metalowych, ale i ceramicznych – proces nazwano natryskiwaniem cieplnym. Natryskiwanie cieplne rozwinęło się w latach sześćdziesiątych początkowo wykorzystywane było w regeneracji powierzchni i ich zabezpieczeniu antykorozyjnym. Metody natryskiwania cieplnego zostały nazwane od wykorzystywanego w pistoletach natryskowych źródła ciepła: płomieniowe, indukcyjne, łukowe, plazmowe, detonacyjne.

W ciągu ostatnich 15 lat rozwój metod wykorzystywany był do zabezpieczenia materiału powłokowego przed utlenianiem w trakcie natryskiwania – przez natryskiwanie plazmowe w próżni VPS (ang.: *Vacuum Plasma Spraying*) i w stronę zapewnienia lepszych właściwości natryskiwanych powłok przez nadanie cząstkom materiału natryskiwanego jak największej prędkości (J. Browning 1982 HVOF; ang: *High Velocity Oxyfuel Flamespraying*) lub działa detonacyjnego (D-Gun). W ciągu ostatnich lat nie obserwuje się nowych metod natryskiwania cieplnego, choć pojawiły się próby kojarzenia poszczególnych metod np. plazmowego natryskiwania z przetapianiem laserowym [3], czy natryskiwania łukowego z naddźwiękowym rozpylaniem w strumieniu gazu [4]. Działania te mają na celu polepszenie właściwości otrzymywanych powłok przez zmniejszenie ich porowatości i zwiększenie adhezji do podłoża. Osobną kwestię stanowi dynamiczny rozwój materiałów powłokowych, które na potrzeby natryskiwania są specjalnie przygotowywane o kształcie kulistym o podwyższonej wytrzymałości, homogeniczne o małej porowatości [5], [6].

W pracy podjęto próby sprawdzenia przydatności do natryskiwania plazmowego proszku Si_3N_4 , którego sposób produkcji zaprezentowano w pracach [7], [8]. Według ówczesnego stanu wiedzy [9], jak również informacji uzyskanej od renomowanego wytwórcy proszków do natryskiwania plazmowego [4], proszek Si_3N_4 nie nadawał się do natryskiwania plazmowego i stąd potrzeba weryfikacji doświadczalnej. Odrębną sprawą, ważną dla rozwiązania wspomnianego problemu, było zdobycie wiedzy na temat natryskiwania plazmowego ceramiki beztlenkowej: węglików, azotków, borków i krzemków, z uwagi na możliwość jej utleniania [10], [11], [12], [3]. Ceramika beztlenkowa zajęła

poważne miejsce na początku lat osiemdziesiątych obok ceramiki tlenkowej. Ceramika beztlenkowa ma lepsze własności takie jak: duża twardość, odporność chemiczna i termiczna przy jej niskiej gęstości. Lepszą ma również odporność na kruche pękanie i wytrzymałość na rozciąganie w szerokim zakresie temperatur [13], [5]. Zasadniczą słabością ceramiki beztlenkowej do natryskiwania plazmowego jest jej wrażliwość na utlenianie podczas natryskiwania w powietrzu [14], [15], [16]. Początkowo próbowano temu przeciwdziałać realizując dwie koncepcje: modyfikację materiału proszkowego lub ograniczenie strumienia tlenu dopływającego do plazmy [17]. Pierwsza, polegająca na okludowaniu ziaren ceramiki materiałem niedopuszczającym tlen do ziarna lub utleniającym się i zabierającym tlen np. grafitowa otoczka ziaren z węgla [11], okazała się nieekonomiczna i dlatego postanowiono w niniejszej pracy skupić się na doskonaleniu drugiej.

1. CEL PRACY

Ogólnym celem pracy było zbadanie przydatności proszków azotkowych (szczególnie Si_3N_4 produkowanego na Wydziale Chemicznym Politechniki Warszawskiej) do natryskiwania plazmowego. Jest to nowa generacja materiałów ceramicznych beztlenkowych, charakteryzująca się wysokimi własnościami użytkowymi. Podczas natryskiwania plazmowego mogą mieć miejsce reakcje chemiczne materiału proszkowego z niektórymi gazami plazmotwórczymi, albo z tlenem znajdującym się w strudze. Tlen w strudze może się znaleźć w wyniku jego obecności w gazie plazmotwórczym – argonie lub przez dyfuzję tlenu z powietrza. W wyniku tych reakcji następuje zmiana składu chemicznego ziaren, które wbudowują się w tworzoną powłokę i pogarszają jej własności poniżej wymaganych. Zwiększa się porowatość powłoki, pojawiają się wytrącenia w postaci innych faz, o gorszych własnościach mechanicznych. Powstaje warstwa tlenków na granicy powłoka-podłoże zmniejszająca adhezję powłoki do podłoża. Dlatego tak ważna jest analiza stężenia tlenu w strudze plazmy, której poświęcona jest praca. Dotyczy to zarówno technologii procesu natryskiwania plazmowego, jak też oceny materiałowej otrzymanych powłok oraz procesów transportu ciepła i masy zachodzących w ciągu technologicznym (kanał plazmotronu, struga plazmy, oddziaływania strumienia plazmy z ziarnami proszku).

Jak wiadomo, dobre kontrolowanie stężenia tlenu w otoczeniu strugi plazmy może być realizowane przez natryskiwanie w atmosferze gazu obojętnego i to nazwano w pracy etapem pierwszym. Szczegółowym celem pierwszego etapu była odpowiedź, czy z Si_3N_4 można uzyskać powłoki natryskiwane plazmowo. Przez kolejne płukania zbiornika azotem, w którym realizowano natryskiwanie,

można było obniżać stężenie tlenu obecnego w komorze (co szczegółowo opisano w p. 2.1). Uzyskano w tych warunkach powłoki z Si_3N_4 , a ich jakość mechaniczną poprawiono przez dodanie Al_2O_3 . Jednakże z uwagi na wysokie koszty technologia ta nie mogła być polecana.

Celem etapu drugiego było uproszczenie technologii przez przeprowadzenie prób natryskiwania plazmowego pod obniżonym ciśnieniem, z czym związane było niskie stężenie tlenu w otoczeniu strugi. Jednakże w tych warunkach nie udało się uzyskać dobrych powłok, natomiast uzyskiwano powłoki w różnym stopniu utlenione.

Wymagało to dalszych poszukiwań, a w pracy doprowadziło do powstania etapu trzeciego. Celem etapu trzeciego było sprawdzenie możliwości natryskiwania pod ciśnieniem atmosferycznym z pierścieniową strugą ochronną (przeciwdziałającą transportowi tlenu do wnętrza strugi).

Zakres pracy obejmował eksperymenty prowadzone w ramach wymienionych etapów, szczegółowo opisane w rozdz. „Przeprowadzone badania”. Przeprowadzono eksperymenty cząstkowe, które dotyczyły pomiaru stężenia tlenu w powłoce oraz właściwości powłok (przy współpracy z Wydziałem Inżynierii Materiałowej).

2. PRZEPROWADZONE BADANIA

Próby uzyskania powłok obejmowały następujące badania, które uwzględniając ich kolejność można by nazwać etapami:

etap I w atmosferze kontrolowanej,

II w atmosferze otoczenia (nieudane),

III pod obniżonym ciśnieniem,

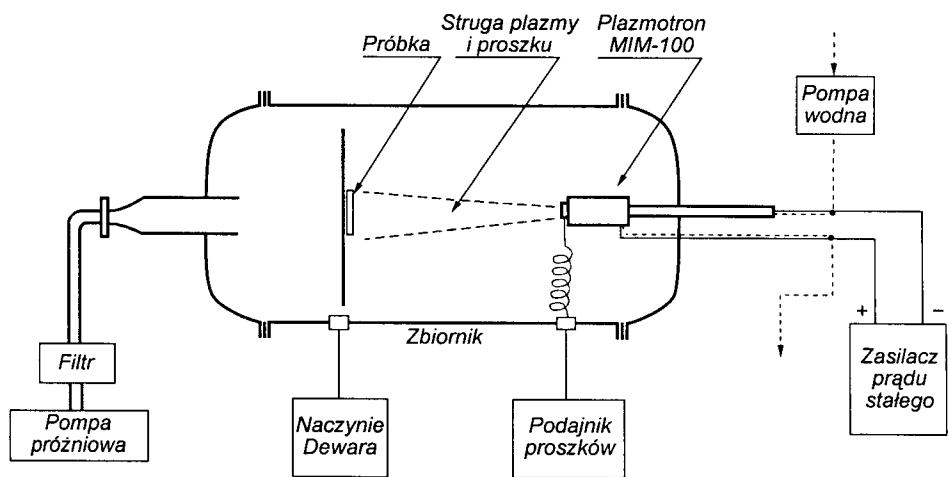
IV pod ciśnieniem atmosferycznym z pierścieniową strugą ochronną.

Docelowo był etap IV, który skończył się opracowaniem wytycznych do realizacji procesu natryskiwania powłok. Fundamentalną rolę spełnił etap III, szczegółowo opisany w p. 2.2. Natomiast wyniki natryskiwania w atmosferze kontrolowanej, które wykazały możliwość uzyskania powłok, mające dla pracy charakter wstępny, przedstawiono w p. 2.1. Wyniki natryskiwania w atmosferze bez strugi ochronnej (kiedy nie uzyskiwano powłok) włączone są do rozdz. 2.3 (zerowy wydatek pierścieniowej strugi ochronnej).

2.1. NATRYSKIWANIE W ATMOSFERZE KONTROLOWANEJ

Próby natryskiwania plazmowego przeprowadzono na stanowisku, przedstawionym na rys. 1, w którym podstawowym elementem była komora próżniowa o pojemności $8,5 \text{ m}^3$ z układem 3 pomp próżniowych. Wewnątrz komory umie-

szczono plazmotron MIM 100, który pozwala na pracę w zakresie mocy od 30 do 120 kW. Połączony jest on śluzą rurową, przez którą doprowadzone są potrzebne czynniki zasilania. Śluzą przenika przez elastyczny przegub, co umożliwia manipulację plazmotronem w obszarze stożka o kącie $\pm 15^\circ$ i długości tworzącej 1 m, bez możliwości płynnej zmiany odległości natryskiwania podczas trwania procesu. Proszek podawano do plazmotronu w ilości $30 \div 45$ g/min, przy wydatku $5 \div 10$ dm³/h gazu transportującego (argonu). Proszek Si₃N₄ dostarczony przez producenta przeznaczony był do wykonywania spieków i posiadał ziarna o średnicach 0,5–2 μm. Proszek ten na potrzeby natryskiwania plazmowego poddano granulacji, aby otrzymać ziarna o wielkości 30 μm. Tworzono pastę z drobnych ziaren i alkoholu, którą następnie przeciskano przez sito i odparowywano alkohol w strumieniu gorącego gazu. Tak otrzymany granulat Si₃N₄ mógł być już transportowany przez układ podawania proszku do plazmotronu. Wcześniej drobny proszek oblepiał ściany podajnika proszku i przewodów doprowadzających do plazmotronu, uniemożliwiając transport proszku w procesie natryskiwania.



Rys. 1. Schemat stanowiska plazmowego do natryskiwania powłok pod obniżonym ciśnieniem i atmosferze kontrolowanej

Komorę przed procesem poddano trzykrotnemu płukaniu azotem uzyskując w komorze stężenie tlenu rzędu 15 ppm. Początkowo do przepłukiwania używano azotu z butli o czystości ~99,99, jednak następnie, ze względów ekonomicznych, korzystano z ciekłego azotu z naczynia Dewara. Podczas prób w komorze umieszczono uchwyt utrzymujący próbki w różnej odległości od plazmotronu i wielokrotnie zmieniano parametry procesu natryskiwania, aż do momentu otrzymania powłoki na którejś z próbek. Po tych zabiegach dla parametrów natryskiwania z tabl. 1 otrzymano powłoki nieutlenione w odległości

36 cm od plazmotronu pod ciśnieniem 0,05 MPa w komorze oraz w odległości 50 cm pod ciśnieniem 0,01 MPa. Ciśnienie w komorze utrzymywano na stałym poziomie, wykorzystując układ pomp próżniowych.

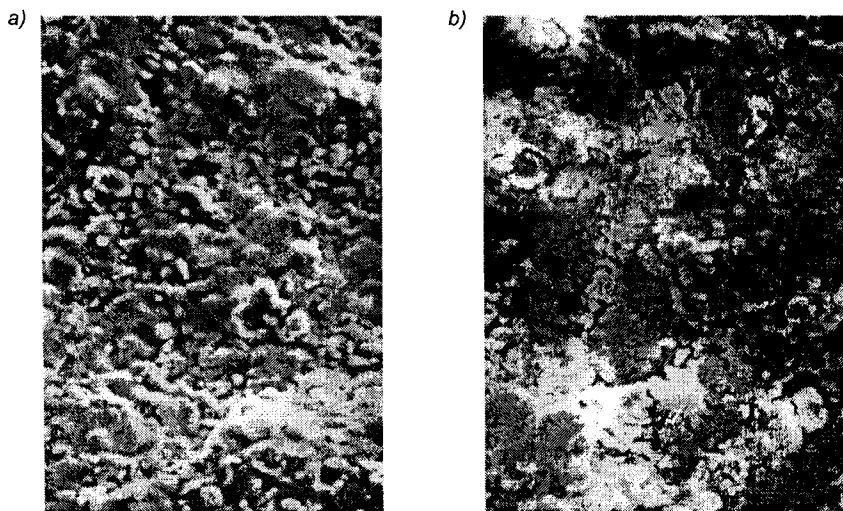
Tablica 1

Zestawienie optymalnych parametrów do natryskiwania w atmosferze kontrolowanej, wykonanych plazmotronem MIM 100

Nr	Rodzaj powłoki	Ciśnienie [MPa]	Prąd [A]	Moc [kW]	Strumień obj. gazu [dm ³ /h]
1	azotek tytanu TiN	0,05	600	48,0	1940 Ar +200 H ₂
2	azotek tytanu TiN	0,01	600	42,0	2200 Ar +700 N ₂
3	azotek krzemu Si ₃ N ₄	0,01	600	42,0	2100 Ar +200 H ₂

W wyniku natryskiwania w atmosferze kontrolowanej uzyskano nieutlenione powłoki. W przypadku Si₃N₄ powłoki charakteryzowały się bardzo dużą kruchością i wysoką porowatością. Posiadały bardzo słabą adhezję do podłoża. Na rysunku 2 przedstawiono dla porównania powierzchnie powłok z TiN oraz Si₃N₄. Widoczne jest dobre przetopienie ziaren TiN (rys. 2a), powierzchnia ma zwartą, jednorodną budowę. Powierzchnia powłoki z Si₃N₄ (rys. 2b) charakteryzuje się niejednorodną budową oraz dużą chropowatością (widoczne ciemniejsze plamy zagłębień).

Właściwości powłok z Si₃N₄ próbowano poprawić stosując proszek do wytwarzania spieków zawierający 2% dodatek Al₂O₃ i 3% Y₂O₃, lecz nie udało się otrzymać powłok o dobrych właściwościach mechanicznych. Stosowano również do natryskiwania mieszaninę Si₃N₄ i TiN oraz powłoki dwuwarstwowe, gdzie na przemian natryskiwano Si₃N₄ i TiN [18]. W przypadku mieszaniny nie uzyskiwano dobrej jednorodnej budowy powłoki oraz słabe właściwości mechaniczne. Powłoki z TiN z natryśniętym Si₃N₄ stanowiły interesującą grupę powłok. W tym przypadku otrzymywano dobrą warstwę TiN oraz na niej warstwę Si₃N₄, która była krucha i porowata. W wyniku obróbki mechanicznej zdejmowano część tej warstwy (Si₃N₄) i otrzymywano cienką ok. 5–10 μm warstwę o bardzo dobrych właściwościach mechanicznych. Jednak docelowo w dalszych badaniach starano się uzyskiwać znacznie grubsze powłoki (200–300 μm). W związku z tym następnym zabiegiem, opartym na konsultacji z autorem pracy [19], było dodanie Al₂O₃ do Si₃N₄. Sądzone, że jeżeli nie uda się otrzymać powłoki będącej mieszaniną Al₂O₃ i Si₃N₄ to może opanuje się otrzymywanie powłok z sialonów. Początkowo dodawano Al₂O₃ w ilości 10%, zwiększając stopniowo jego ilość do 50% uzyskując wyraźną poprawę właściwości powłok.



Rys. 2. Zdjęcia skaningowe powierzchni powłok (pow. 500×) natryskiwanych w atmosferze kontrolowanej: a) powierzchnia powłoki z TiN – regularne, dobrze przetopione ziarna tworzące zwartą powłokę z zamkniętymi mikroporami; b) powierzchnia powłoki z Si_3N_4 – nieregularne ziarna, duża chropowatość oraz liczne pory otwarte

2.2. NATRYSKIWANIE POD OBNIŻONYM CIŚNIENIEM

Na stanowisku opisanym w poprzednim rozdziale przeprowadzono natryskiwanie powłok w warunkach obniżonego ciśnienia w komorze (0,01 MPa). Nie udało się uzyskać zadowolających powłok z powodu słabego ich chłodzenia. W eksperymencie próbowano natryskiwać powłoki w różnych odległościach od plazmotronu. Im odległość była większa, tym powłoka była bardziej utleniona, na co wskazywał jej kolor. TiN nieutleniony ma barwę złotą, która stopniowo się zmienia na brunatną, a następnie szarą w miarę powstawania tlenków. Z tych wyników wyciągnięto dwa ważne wnioski dla postawienia zadania realizowanego w pracy:

- stopień utlenienia powłoki jest proporcjonalny do długości strugi, tzn., że dyfuzja tlenu na długości kontroluje utlenianie ziaren wzdłuż ich trajektorii w strudze plazmy, a w konsekwencji i powłoki;
- aby uzyskać dobrą powłokę należało odpowiednio skrócić odległość natryskiwania; jednak, nie udało się tego zrealizować, bo na zbyt małych odległościach nie można było rozwinąć dostatecznego chłodzenia powłoki; uzyskiwano zamiast powłoki nalot, który powierzchni się nie trzymał i nieliczne zakrzepłe pojedyncze krople.

Natomiast na dalszych odległościach chłodzenie było wystarczające, lecz uzyskano powłoki częściowo utlenione. W związku z tym powstała koncepcja wykorzystania stopnia utlenienia jako miary określenia dopuszczalnej zawartości tlenu w strudze na odległości natryskiwania i potraktowanie tego III etapu jako

eksperymentu, nazwanego tu modelowym, bo umożliwił on przeniesienie wyników na inne warunki natryskiwania powłok, a szczególnie przy natryskiwaniu atmosferycznym z pierścieniową strugą ochronną.

Modelowy charakter tego eksperymentu przejawiał się:

- użyciem TiN jako proszku do badań. Proszek TiN zastosowano z trzech powodów. Po pierwsze był on wykonany specjalnie do natryskiwania plazmowego przez renomowaną firmę (H.C. Starck), po drugie poprawność powłoki można ocenić wizualnie, a przez to i bezpośrednio w czasie prowadzonych badań. Po trzecie jest on bardziej wrażliwy na utlenianie niż Si_3N_4 , a więc uzyskane wyniki są „bezpieczne” do przeniesienia na Si_3N_4 .
- uzyskaniem powłok o różnym stopniu utlenienia przez zmianę odległości natryskiwania. Otrzymane różnie utlenione powłoki poddano rentgenowskiej analizie fazowej, pozwalającej na ilościową ocenę stopnia ich utlenienia. Jednocześnie wprowadzono postulat, aby zawartość tlenków w powłoce była niższa od 2%, gdyż jest to wartość wynikająca z czułości rentgenowskiej analizy fazowej.

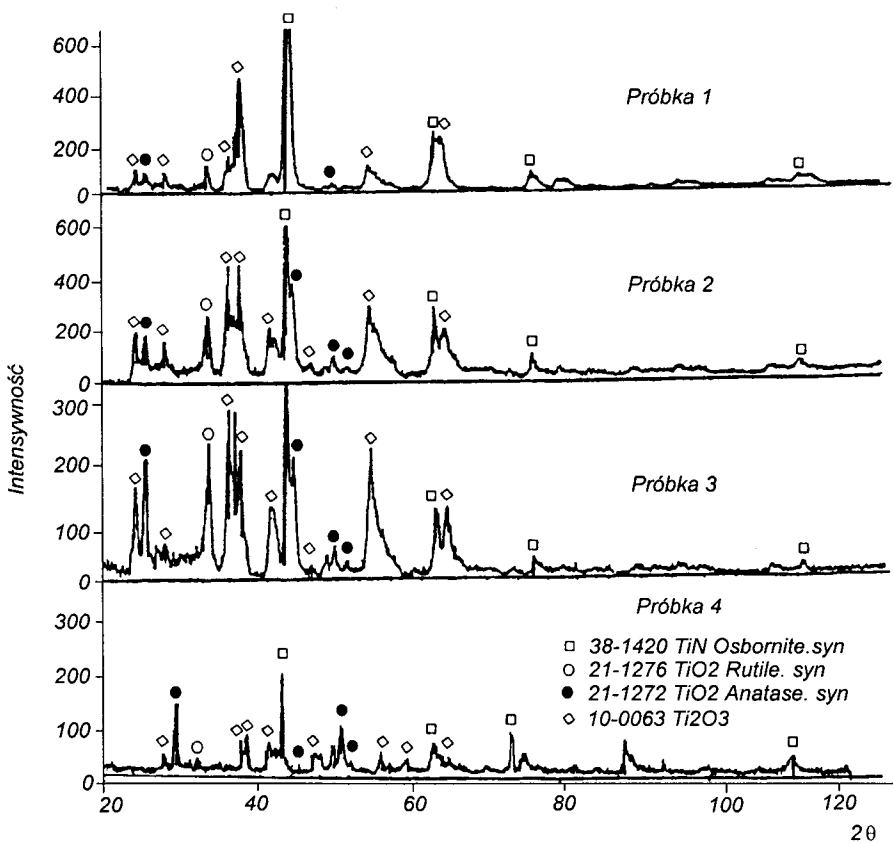
Otrzymane powłoki poddano rentgenowskiej analizie fazowej. Analizę tę przeprowadzono przy użyciu dyfraktometru Philips 1830 pracującego w układzie θ - 2θ wyposażonego w lampę kobaltową Co ($K_{\alpha} = 1,7902 \text{ \AA}$). Skład fazowy analizowanych próbek podaje tabl. 2, zaś na rys. 3 przedstawiono ich dyfraktogramy.

W ilościowej analizie fazowej wykorzystuje się zależność między natężeniem linii dyfrakcyjnych oznaczanej fazy, a jej zawartością w mieszaninie wielofazowej. W zależności od liczby faz w mieszaninie i wzajemnych stosunków współczynników absorpcji oznaczanej fazy i mieszaniny, stosuje się odpowiednią metodę oznaczeń. W niniejszej pracy do ilościowego określenia zidentyfikowanych faz posłużono się jedną z metod wzorca wewnętrznego opracowaną przez Chunga [20]. Metoda ta podaje prostą zależność między natężeniem refleksu analizowanej fazy, a jej udziałem masowym w mieszaninie, pomijając wpływ absorpcji pozostałych składników.

Tablica 2

Skład fazowy próbek otrzymanych w eksperymencie modelowym

Numer powłoki	Odległość natryskiwania h [cm]	TiN	Ti ₂ N	Ti ₂ O ₃	TiO ₂ (rutyl i anatas)	Suma tlenków
1	35	40%	40%	16%	4%	20%
2	39	37%	32%	20%	11%	31%
3	43	32%	28%	25%	15%	40%
4	47	37%	–	30%	33%	63%



Rys. 3. Dyfraktogram powłok otrzymanych w eksperymencie modelowym o różnym stopniu utlenienia z zaznaczonymi pikami dyfrakcyjnymi od poszczególnych faz

Dokładność rentgenowskiej analizy fazowej zależy od wielu czynników:

- błędów związanych ze strukturą oznaczanych faz,
- błędów wynikających z przygotowania próbek,
- błędów aparaturowych.

Źródłem błędów pierwszej grupy są przede wszystkim różnice w czynnikach struktury, różnice w wymiarach komórek, pociągające za sobą różnice w ich objętości, różnice w gęstościach. Istniejących różnic nie można wyeliminować, a uzyskane rezultaty oznaczeń są obarczone błędem systematycznym. Druga grupa błędów związana jest z przygotowaniem preparatów do badań. Trzecia zaś wynika z pracy aparatury i ma istotny wpływ na pomiar natężenia linii dyfrakcyjnych.

Podane źródła błędów wskazują, że dokładność rentgenograficznej ilościowej analizy fazowej nie jest zbyt duża. Waha się ona w granicach od dziesiętnych części procenta do kilku procent, w zależności od analizowanej mieszaniny. Biorąc pod uwagę granicę wykrywalności tej metody (około 2%) oszacowano błąd pomiaru zawartości poszczególnych faz na nie większy od 5% [21].

2.2.1. Właściwości powłok natryskiwanych pod obniżonym ciśnieniem

Powłoki z eksperymentu modelowego, po stwierdzeniu ich różnego stopnia utlenienia, poddawano badaniom laboratoryjnym, mającym na celu określenie wpływu zwiększanie obecności tlenków na właściwości powłok. Powłoki badano metalograficznie oraz na odporność na korozję.

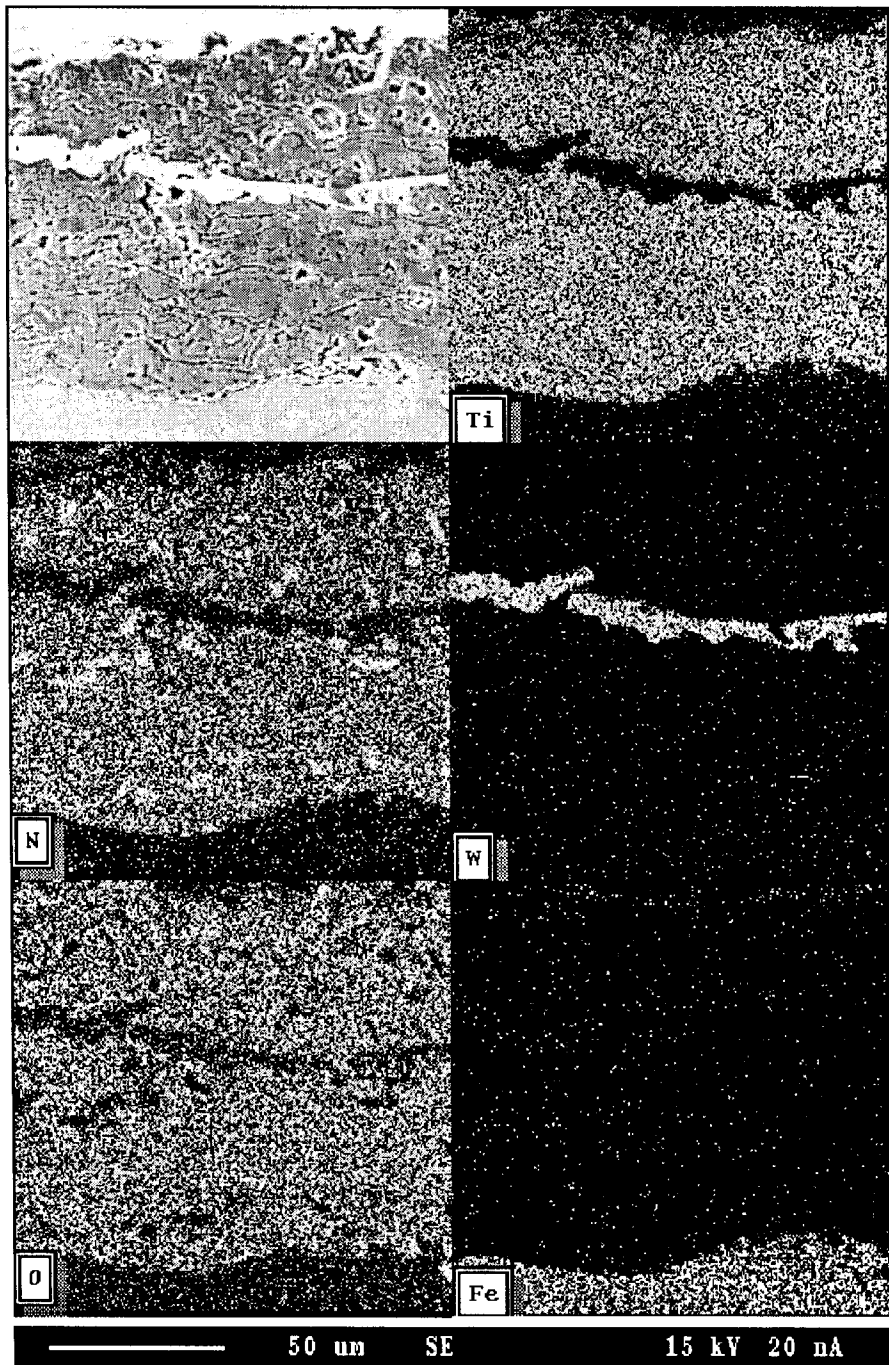
Badania metalograficzne wykazały dobre przyleganie powłoki do podłoża, bez warstwy tlenków na granicy oraz dobre przetopienie ziaren tworzących powłokę. W miarę wzrostu stopnia utlenienia powłoki wzrastała porowatość. Dodatkowo dla powłoki najmniej utlenionej wykonano analizę rozmieszczania pierwiastków w przekrojach poprzecznych powłoki. Badania wykonano na mikrosondzie elektronowej CAMECA SU-30 produkcji francuskiej, wyposażonej w spektrometry: z dyspersją długości fali (WDS) i z dyspersją energii (EDS) typu VOYADER 3100 firmy NORAN INSTRUMENTS produkcji USA w następujących warunkach pomiarowych: napięcie przyspieszające wiązkę elektronów wzbudzających $V = 15 \text{ kV}$, prąd wiązki $I = 20 \cdot 10^{-9} \text{ A}$ (analizy WDS). Analiza rozmieszczania pierwiastków potwierdziła równomierność powstawania tlenków w przekroju poprzecznym powłoki (rys. 3). Nie zaobserwowano zwiększonej ilości tlenu na granicy podłoże-powłoka. W wyniku przeszukiwania przekroju poprzecznego znaleziono w powłoce pojedyncze krople wolframu, pochodzące z katody plazmotronu, co zaprezentowano na zamieszczonym rys. 4. Znaleziono również atomy żelaza równomiernie rozmieszczone w przekroju. Pochodzą one z materiału proszkowego przeznaczonego do natryskiwania. Producent proszku (H.C. Starck) informuje, że w TiN znajduje się 5600 ppm Fe, co zaobserwowano w badanych przekrojach.

Odporność korozyjną powłok badano metodą potencjodynamiczną w 0,5 n roztworze NaCl w temperaturze 20°C , polegającą na ciągłej zmianie potencjału próbki (z określoną szybkością) i ciągłej rejestracji wartości prądu za pomocą rejestratora. Badania prowadzono na próbkach o powierzchni eksponowanej 1 cm^2 . Jako elektrodę odniesienia zastosowano elektrodę kalomelową. Wyniki badań przedstawiono na rys. 5 i w tabl. 3.

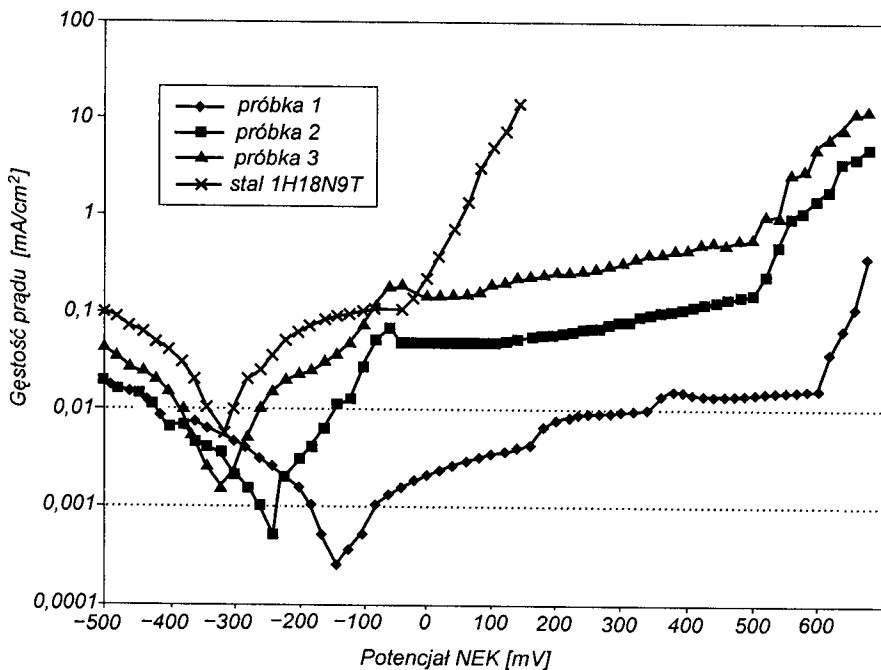
Tablica 3

Potencjały korozyjne i przebicia powłok TiN natryskiwanych plazmowo w eksperymencie modelowym

Materiał	Odległość natryskiwania [cm]	Potencjał korozyjny [mV]	Potencjał przebicia [mV]
Podłoże – stal 1H18N9T		-308	-20
TiN	35	-145	+605
TiN	39	-230	+515
TiN	43	-310	+500



Rys. 4. Rozmieszczenie pierwiastków w przekroju poprzecznym powłoki najmniej utlenionej, otrzymanej w eksperymencie modelowym. W lewym górnym rogu przedstawiono zgląd badanego przekroju, a w następnych kwadratach rozmieszczenie pierwiastków: tytanu, azotu, wolframu, tlenu i żelaza



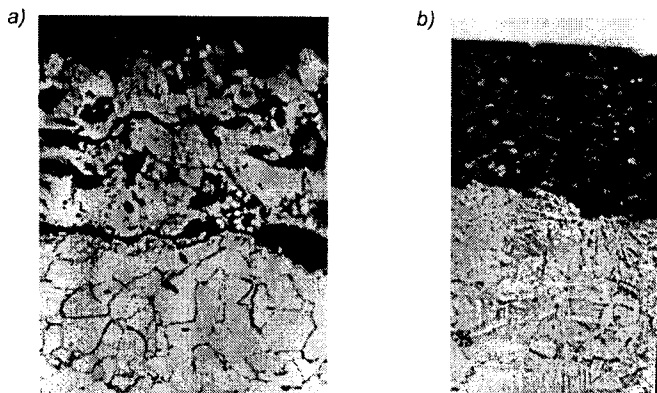
Rys. 5. Krzywe polaryzacji anodowej stali 1H18N9T oraz powłok TiN na tej stali wytworzonych w eksperymencie modelowym

Badania odporności na korozję potwierdziły, iż najlepsza powłoka powstała przy odległości natryskiwania 35 cm. Charakteryzuje się ona najwyższym potencjałem korozyjnym (-145 mV) oraz najwyższym potencjałem przebicia ($+605$ mV). Świadczy to o dobrych cechach antykorozyjnych powłoki. Pośrednio informuje o niskiej porowatości, a szczególnie o braku porów otwartych.

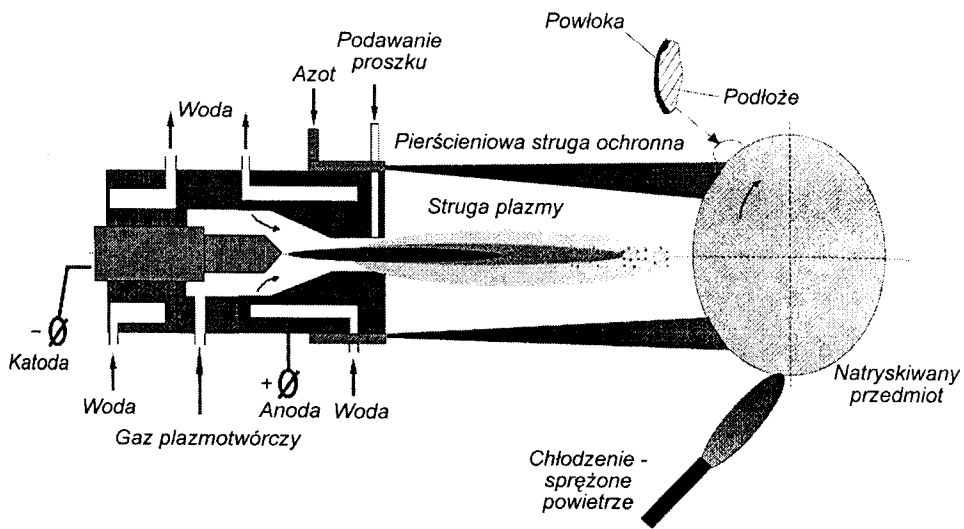
2.3. NATRYSKIWANIE POD CIŚNIENIEM ATMOSFERYCZNYM Z PIERŚCIENIOWĄ STRUGĄ OCHRONNĄ

Natryskiwanie plazmowe pod ciśnieniem atmosferycznym powoduje utlenianie azotków. Próbowano się przed tym zabezpieczyć stosując chłodzenie azotem przedmiotu podczas natryskiwania, tak aby strumień azotu delikatnie omywał strugę plazmy i jej nie zakłócał. Stosowano również plazmę azotową [22], aby zwiększyć ilość azotu obecnego w otoczeniu ziaren azotkowych. Następnie umieszczono na anodzie plazmotronu 3 rurki podające azot równoległe do osi strugi plazmy i otrzymano powłoki o mniejszym stopniu utlenienia (rys. 6a). Następnie na anodę nałożono tuleję z blachy nierdzewnej o długości 10 cm i do jej środka podawano azot. Tuleja w czasie natryskiwania mocno się nagrzewała i należało ją chłodzić sprężonym powietrzem, ponadto zakłócała przepływ strugi plazmy. W związku z tym stopniowo skracano długość tulei, aż do

otrzymania pierścienia osadzonego na anodzie i podającego kanalikami azot równoległe do osi strugi. Schematycznie proces natryskiwania pod ciśnieniem atmosferycznym z pierścieniową strugą ochronną przedstawiono na rys. 7. Wydatek azotu w pierścieniowej strudze ochronnej początkowo dobrano na podstawie [23] i był on 2,5 raza większy od wydatku gazów plazmotwórczych.



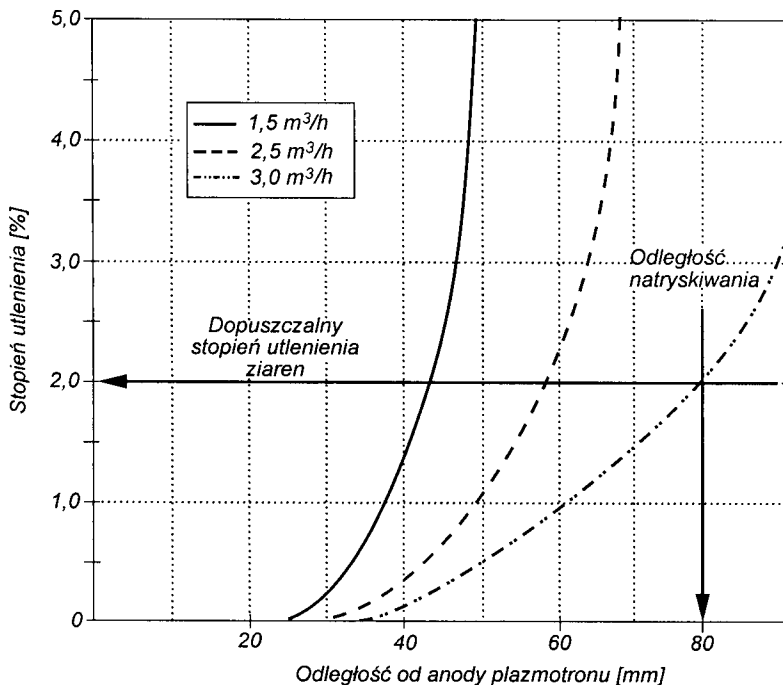
Rys. 6. Zgłady metalograficzne (pow. 500x) powłok TiN natrykiwanych przy ciśnieniu atmosferycznym z warstwą ochronną gazu: a) powłoka z początkowych eksperymentów o dużej porowatości, braku zwartej budowy, widoczna linia wiązania powłoki z podłożem za pomocą tlenków; b) powłoka o dobrych własnościach o zwartej budowie, dobra adhezja powłoki do podłoża



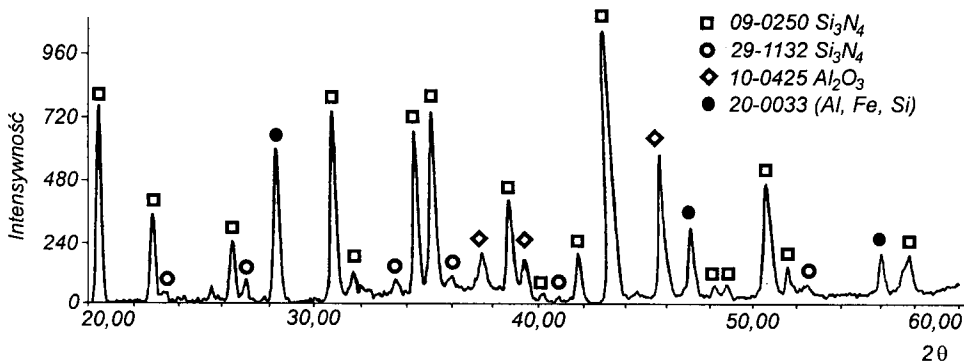
Rys. 7. Schemat natryskiwania plazmowego powłok z materiałów utleniających się pod ciśnieniem atmosferycznym z pierścieniową strugą ochronną

Następnie na podstawie eksperymentu modelowego i obliczeń numerycznych [24], dotyczących dopuszczalnej zawartości tlenu w strudze plazmy, zmniejszono wydatek azotu w pierścieniowej strudze ochronnej. Na rysunku 8 przedsta-

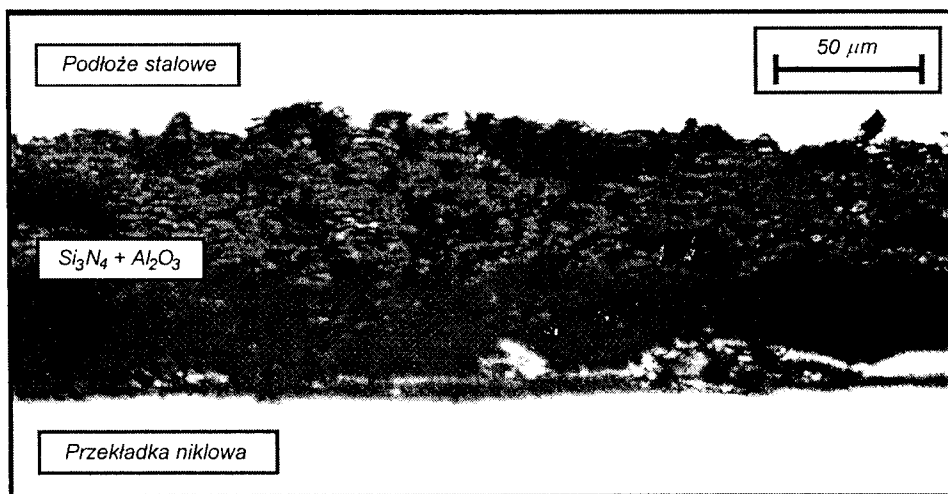
wiono dobór wartości strumienia pierścieniowej strugi ochronnej. Wartość liczbową zweryfikowano eksperymentalnie wykonując powłoki i poddając je rentgenowskiej analizie fazowej. Na rysunku 9 przedstawiono dyfraktogramy wykonanych powłok przy poprawnie dobranej pierścieniowej strudze ochronnej (brak tlenków w powłoce) oraz na rys. 6b i rys. 10 przedstawiono struktury powłok.



Rys. 8. Oszacowanie doboru wartości strumienia pierścieniowej strugi ochronnej, kiedy stężenie tlenu w strudze na optymalnej odległości natryskiwania jest równe stężeniu dopuszczalnemu



Rys. 9. Dyfraktogram nieutlenionych powłok z Si₃N₄ + Al₂O₃, otrzymanych przez natryskiwanie pod ciśnieniem atmosferycznym z pierścieniową strugą ochronną; zaznaczono piki dyfrakcyjne od poszczególnych faz



Rys. 10. Mikrostruktura powłoki z $Si_3N_4 + Al_2O_3$ natryskiwanej przy ciśnieniu atmosferycznym z pierścieniową strugą ochronną, charakteryzująca się dobrą strukturą oraz dobrą adhezją do podłoża, niską porowatością i brakiem wykruszeń [18]

Następnie eksperymentalnie dobierano parametry natryskiwania dla plazmotronów MIM 40, PN 120, MIM 100, aby otrzymać powłoki o optymalnych właściwościach użytkowych. Postępowano podobnie jak w przypadku eksperymentu modelowego, umieszczając w uchwycie grzebieniowym 6 przygotowanych do natryskiwania blaszek ze stali 1H18N9T, o wymiarach $20 \times 40 \times 2$ mm tak, że każda z nich znajdowała się w różnej odległości od wylotu z dyszy plazmotronu. Wielokrotnie zmieniano parametry natryskiwania, aż do uzyskania na którejś z nich powłoki. Jej odległość od wylotu z dyszy plazmotronu określała odległość natryskiwania. W okolicy tej odległości optymalizowano warunki natryskiwania przez dobór właściwej mocy i strumienia gazów plazmotwórczych. Po tych zabiegach, dla parametrów natryskiwania z tabl. 4, otrzymano

Tablica 4

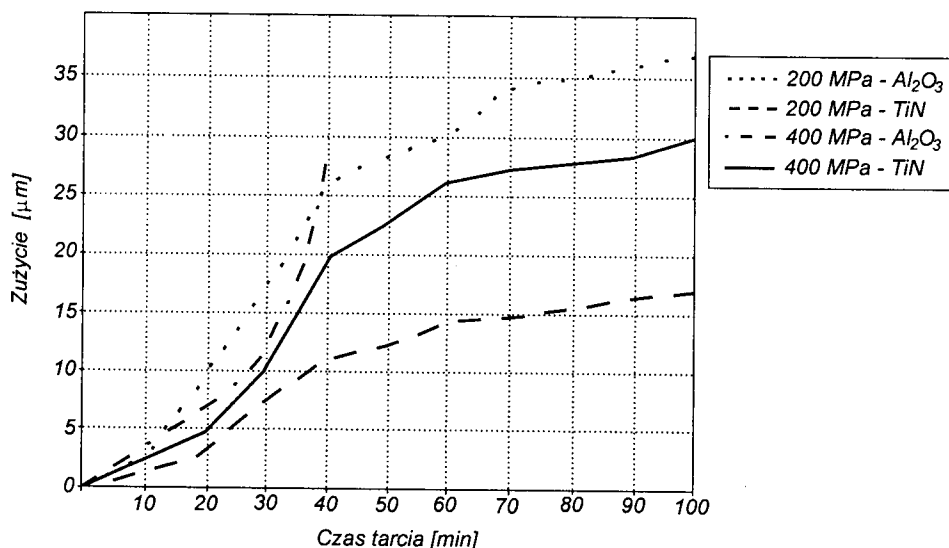
Typowe parametry natryskiwania przy ciśnieniu atmosferycznym z pierścieniową strugą gazu ochronnego plazmotronem MIM 40 i PN 120

Proszek	Prąd [A]	Napięcie [V]	Strumień gazów plazmotwórczych [dm ³ /h]			Odległość natrysk. [mm]
			argonu	azotu	wodoru	
TiN	600	65	2600	–	260	80
$Si_3N_4 + Al_2O_3$	580	58	2500	–	500	80
$Si_3N_4 + Al_2O_3$	580	70	1600	1600	–	80

dobrej jakości powłoki. Za pomocą doświadczeń uzyskanych podczas natryskiwania renomowanego TiN w otaczającym powietrzu z pierścieniową strugą gazu ochronnego przeprowadzono próby uzyskania powłok z Si_3N_4 , o nieznannej przydatności do natryskiwania plazmowego. Natryskiwanie uzyskanych powłok prowadzono przy takich parametrach procesowych, jak dla powłok otrzymywanych z TiN, tabl. 4. Proszek podawano do plazmotronu w ilości 30÷45 g/min, przy wydatku 5÷10 dm^3/h gazu transportującego (argonu).

2.3.1. Właściwości mechaniczne powłok

Badania na zużycie powłok przeprowadzono na podstawie metody „3 wałeczki + stożek” (PN-83 H-04302). W tym celu natrykiwano plazmowo powłoki z TiN i Al_2O_3 na wałeczki ze stali austenitycznej. Natryskiwanie wykonano przy ciśnieniu atmosferycznym (dla TiN z pierścieniową strugą ochronną). Badania realizowano metodą „3 wałeczki + stożek” w następujących warunkach: nacisk jednostkowy 200 i 400 MPa, prędkość obrotowa przeciwpróbkki $9,6 \text{ s}^{-1}$, prędkość tarcia 0,58 m/s, ośrodek smarujący Lux-10 podawany kropłowo z wydatkiem 30 kropli/min, pomiar śladu wytarcia – mikroskopowy z dokładnością do 0,005 mm, zmiana obciążenia trącego co 10 min. Wyniki badań przedstawiono na rysunku 11. Dla porównania zestawiono zużycie ceramiki tlenkowej (Al_2O_3), z ceramiką beztlenkową (TiN). Na uwagę zasługuje znacznie mniejsze zużycie TiN w stosunku do Al_2O_3 . W przypadku obciążenia jednostkowego 400 MPa dla Al_2O_3 nastąpiło zerwanie powłoki.



Rys. 11. Zużycie liniowe powłok TiN i Al_2O_3 w funkcji czasu tarcia przy różnych obciążeniach jednostkowych

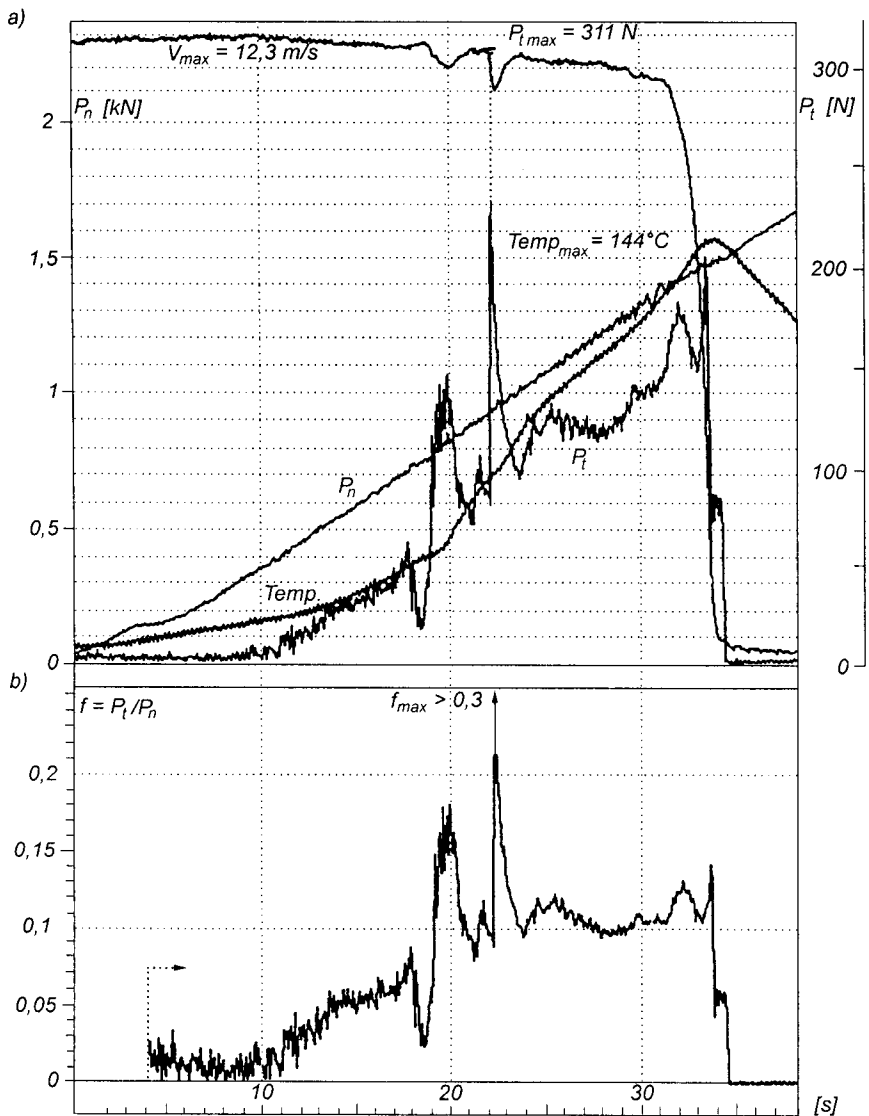
Badania zużycia powłok ceramicznych $\text{Si}_3\text{N}_4+\text{Al}_2\text{O}_3$ przeprowadzono na maszynie SAVINA firmy Škoda [11], która zapewnia możliwość badania stacjonarnej próbki z rolką z węgliku wolframu przy naciskach rzędu $P_{\max} = 250\div 550$ MPa i prędkości ślizgania $V = 1,73$ m/s. Próbka jest chłodzona 0,5% wodnym roztworem chromianu potasu (K_2CrO_4). Wykonano badania dla 7 próbek pokrytych powłoką $\text{Si}_3\text{N}_4+\text{Al}_2\text{O}_3$. Uzyskana średnia wartość współczynnika intensywności zużycia na ścieranie $Wr = 0,26 \cdot 10^{-5}$ mm³/N·m jest mniejsza 8,5 raza od współczynnika dla stali 50 HSA i 5 razy od współczynnika dla powłoki Cr_2C_3 natryskiwanej plazmowo.

Badania zacierania pary cieiernej stal/powłoka ceramiczna wykonano na stanowisku badawczym szczegółowo opisanym w sprawozdaniu z pracy „Badania trybologiczne wybranych powłok ceramicznych”, ITLiMS, Warszawa 1995. Elementem badanym była stacjonarna próbka pokryta warstwą ceramiczną $\text{Si}_3\text{N}_4+\text{Al}_2\text{O}_3$, współpracująca z obracającą się rolką stalową wykonaną ze stali ŁH15.

Na rysunku 12a przedstawiono zarejestrowany przebieg zacierania pary cieiernej $\text{Si}_3\text{N}_4+\text{Al}_2\text{O}_3/\text{stal}$ ŁH15. Poszczególne krzywe na wykresie oznaczają: P_n – siła normalna obciążająca kontakt, narastająca liniowo od zera aż do obciążenia powodującego zatrzymanie napędu rolki, P_t – siła styczna w kontakcie, temp. – temperatura próbki, mierzona w odległości ok. 4 mm pod powierzchnią kontaktu, V_s – prędkość ślizgania. Na rysunku 12b przedstawiono przebieg współczynnika oporu ruchu f obliczonego jako stosunek P_t/P_n (pominięto pierwsze 4 s pomiaru).

Na wykresie przebiegu siły stycznej P_t można zauważyć kilka charakterystycznych okresów. W okresie od 10 do 18 s bliski liniowemu, wzrost siły stycznej P_t , co odpowiada wzrostowi obciążenia kontaktu $P_n = 350\div 700$ N. W okresie od 18 do 24 s występują dwa gwałtowne wzrosty siły stycznej P_t , pierwszy do wartości ok. 150 N, drugi do > 310 N. Wzrosty te nastąpiły dla wartości siły normalnej P_n odpowiednio 750 N i 950 N. W czasie drugiego wzrostu P_t wystąpiła maksymalna wartość współczynnika oporu f . Osiągnął on wartość $f > 0,3$. Dla siły normalnej $P_n \approx 1450$ N nastąpiło zatrzymanie urządzenia, czemu towarzyszyła maksymalna wartość temperatury próbki – temp. = 144°C. W czasie próby prędkość ślizgania w strefie kontaktu $V_{\max} = 12,3$ m/s.

Analiza wykresów podanych na rysunku 12 oraz obserwacje pola powierzchni współpracy po zatarciu prowadzi do wniosku, że proces zatarcia stal/ceramika przebiega wieloetapowo. Przy stosunkowo małej wartości siły normalnej, $P_n \approx 350$ N, następuje lokalne przerwanie warstwy smaru i pojawiają się mieszane warunki smarowania, czemu towarzyszy wzrost współczynnika oporów ruchu i przyspieszony wzrost temperatury próbki. Temperatura próbki w odległości 4 mm od powierzchni kontaktu, w ciągu kilkunastu sekund osiąga kilkadziesiąt stopni, co oznacza, że temperatura na powierzchni tarcia jest znacznie wyższa, bo przy $P_n \approx 700$ N prawdopodobnie następuje pierwsze osadzanie się



Rys. 12. Wyniki badania zatarcia: a) wykresy: siły normalnej P_n , siły stycznej P_t , temperatury próbki w odległości 4 mm od powierzchni kontaktu T , prędkości ślizgania V_s , b) wykres współczynnika oporów ruchu $f = P_t/P_n$

stali na powierzchni ceramiki i chwilowe lokalne zatarcie. Zatarciu temu towarzyszy wzrost średniego współczynnika oporów ruchu do wartości $f \approx 0,18$, a zaraz potem do $f_{max} > 0,3$. Przy takiej wartości średniej współczynnika, jego lokalna wartość musi być znacznie większa, co oznacza, że siły styczne działające lokalnie mogą powodować oderwanie cząstek ceramiki tworząc zagłębienia w powierzchni ceramiki, nie biorące udziału w dalszym przenoszeniu obciążenia.

żeń. Siły styczne na powierzchni kontaktu, gdzie zachodzi adhezja między stałą rolki i stałą lub tlenkami żelaza rozartymi na powierzchni ceramiki, powodują powstanie naprężeń rozciągających w warstwie ceramiki, co generuje powstanie pęknięć normalnych do powierzchni (wg pierwszego przypadku rozwoju pęknięcia, w mechanice pęknięcia charakteryzowanego współczynnikiem K_I), po czym pęknięcie rozwija się równoległe do powierzchni zgodnie z drugim przypadkiem charakteryzowanym wartością współczynnika K_{II} . Pęknięcie to prowadzi do powstania grup cząsteczek ceramiki łatwych do oderwania, w wyniku czego powstają kraterki, na dnie których widoczna jest ziarnista budowa ceramiki.

3. PODSUMOWANIE I WNIOSKI

Praca powstała w związku z potrzebą zbadania przydatności proszków azotkowych (szczególnie Si_3N_4) do natryskiwania plazmowego. Proszek Si_3N_4 jest materiałem silnie utleniającym się, zwłaszcza w warunkach panujących w strudze plazmy w środowisku powietrza. Przed utlenianiem zabezpieczano się na trzy sposoby, które jednocześnie stanowiły kolejne etapy prowadzonych badań nad analizą wpływu stężenia tlenu w strudze plazmy:

- w atmosferze gazu obojętnego,
- pod obniżonym ciśnieniem,
- pod ciśnieniem atmosferycznym z pierścieniową strugą ochronną otaczającą strugę plazmy.

W pierwszym etapie prowadzono natryskiwanie w atmosferze gazu obojętnego, uzyskiwanej za pomocą azotu w zbiorniku o objętości $8,5\text{ m}^3$ przy ciśnieniach 0,01 do 0,05 MPa. Przed przystąpieniem do natryskiwania zbiornik ten przepłukiwano trzy razy azotem tak, że pozostałości tlenu w zbiorniku wynosiły $8 \cdot 10^{-8}\text{ kmol/m}^3$, a z rozwiązań równania ruchu i dyfuzji z warunkiem brzegowym określonym wspomnianą pozostałością, średnie stężenie w strudze było równe $c = 6 \cdot 10^{-8}\text{ kmol/m}^3$ [24]. Były to zatem wartości niskie i przed utlenianiem zabezpieczały. Niemniej otrzymano powłoki z Si_3N_4 o niewystarczających własnościach. Powłoki te charakteryzowały się słabą adhezją do podłoża, dużą porowatością (ok. 25%) oraz niską odpornością na ścieranie przy dobrej odporności na korozję. Poprawę własności powłok uzyskano, wprowadzając jako dodatek Al_2O_3 . Początkowo dodawano go w ilości 2%, jak w procesie spiekania, a następnie zwiększając: 10, 20, 30, 40 i 50% uzyskując kolejne poprawy powłok. Proces z uwagi na kosztowne nakłady, w tym przygotowanie żądanej atmosfery był na tyle uciążliwy, że nie wiązano z nim żadnej przydatności technologicznej.

Drugim etapem było natryskiwanie w obniżonym ciśnieniu całkowitym 0,01 MPa. Wykorzystano tę samą co w etapie I komorę próżniową. Nie udało się uzyskać poprawnych powłok, gdyż nie można było schłodzić próbki na małej odległości natryskiwania. Natomiast na dalszych odległościach uzyskano powłoki częściowo utlenione. W związku z tym powstała koncepcja wykorzystania stopnia utlenienia jako miary do określenia dopuszczalnej zawartości tlenu w strudze na odległości natryskiwania i potraktowanie tego etapu jako eksperymentu modelowego do analizy wpływu stężenia tlenu w strudze plazmy przy natryskiwaniu powłok z proszków utleniających się [24]. Modelowy charakter tego eksperymentu przejawiał się:

- użyciem TiN jako proszku do badań,
- przeprowadzeniem analizy rentgenowskiej do częściowo utlenionych powłok i ilościowego określenia zawartości tlenków.

Użyty proszek TiN zastosowano z trzech powodów. Po pierwsze był on wykonany specjalnie do natryskiwania plazmowego przez renomowaną firmę, po drugie poprawność powłoki można ocenić wizualnie, a przez to i bezpośrednio w czasie prowadzonych badań. Po trzecie jest on bardziej wrażliwy na utlenianie niż Si_3N_4 , a więc uzyskane wyniki są bezpieczne do przeniesienia na Si_3N_4 .

Otrzymane różnie utlenione powłoki poddano rentgenowskiej analizie fazowej, pozwalającej na ilościową ocenę stopnia ich utlenienia. Jednocześnie wprowadzono postulat, aby zawartość tlenków w powłoce była niższa od 2%, gdyż jest to wartość wynikająca z czułości rentgenowskiej analizy fazowej.

W III etapie, polegającym na natryskiwaniu przy ciśnieniu atmosferycznym z pierścieniową strugą ochronną drogą kolejnych prób, ukształtowano strugę ochronną. Zabezpieczała ona materiał proszkowy przed utlenianiem.

Reasumując, wynikiem całej pracy było uzyskanie nieutlenionych powłok o dobrych właściwościach w wyniku ukształtowania strugi ochronnej. Powłoki o dobrych właściwościach charakteryzują się zwartą budową o dobrej adhezji do podłoża, porowatością w granicach 5–11% (a więc na poziomie powłok otrzymywanych przy obniżonym ciśnieniu), twardością $\text{HV}_{0,02} = 950\text{--}1000$ dla TiN = 1100–1300 dla $\text{Si}_3\text{N}_4 + \text{Al}_2\text{O}_3$. Dla pełnej weryfikacji metody wykonano wiele powłok aplikacyjnych [25], [26], które wdrożono do eksploatacji i które się w pełni sprawdziły, m.in. na uszczelniaczach pomp wirowych (TiN, $\text{Si}_3\text{N}_4 + \text{Al}_2\text{O}_3$), na elektrorolkach i nożycach do kęsisk dla przemysłu hutniczego (Cr_2C_3 z NiCr) oraz na elementach roboczych łopatek turbin, silników i narzędzi skrawających (m.in. TiN, Si_3N_4 + dodatki, AlN).

Z przeprowadzonych badań wyciągnięto następujące wnioski:

1. Określono minimalny wydatek azotu w strudze ochronnej, zabezpieczający warunek stopnia utlenienia powłoki poniżej 2%, a wynoszący $3 \text{ m}^3/\text{h}$;
2. W ramach opracowania procesu otrzymano powłoki z TiN i $\text{Si}_3\text{N}_4 + \text{Al}_2\text{O}_3$, ocenione pozytywnie przez specjalistów z inżynierii powierzchni.

Bibliografia

- [1] Kordus A.: Plazma własności i zastosowanie w technice. WNT, Warszawa 1985.
- [2] Krall N.A., Trivelpiece A.W.: Fizyka plazmy. PWN, Warszawa 1979.
- [3] Ohmori A., Hirano S., Kamada K.: Spraying TiN by a combined laser and low-pressure plasma spray system. *Journal of Thermal Spray Technology*, no 2, vol. 2, 1993.
- [4] Katalog: Przegląd technologii i urządzeń. Sulzer Metco, Westbury, New York, USA 1996.
- [5] Materiały z Seminarium Naukowo-Technicznego: Nowoczesne materiały i technologie natryskiwania cieplnego, ich zastosowanie w przemyśle energetycznym, maszynowym i chemicznym. Katowice 1996.
- [6] Morel S.: Powłoki natryskiwane cieplnie. Wyd. Politechniki Częstochowskiej, Częstochowa 1997.
- [7] Podsiadło S.: Wytwarzanie proszków azotku krzemu i azotku glinu oraz spieków z azotku krzemu. *Prace Naukowe PW Inżynieria Materiałowa z. 1*, Warszawa 1995.
- [8] Podsiadło S.: Wytwarzanie proszków azotku krzemu i azotku glinu oraz spieków z azotku krzemu. Cz. II. *Prace Naukowe PW Inżynieria Materiałowa z. 3*, Warszawa 1995.
- [9] Fletcher A.: Silicon nitride and sialons 3rd Edition. Elsevier Science Publisher Ltd., England 1993.
- [10] Balat M., Olalde G., Lebrun M.: Comportement physico-chimique de matériaux céramiques á haute température sous air dissocié par plasma microonde. *Colloque, supplément n° 3*, vol. 1, Septembre 1992.
- [11] Blandenet O., Priem Th., Polak C.: Evaluation of submicron powders of titanium carbide/titanium nitride for thermal spraying. *Journal of high temperature chemical processes. Colloque, supplément n° 3*, vol. 1, Septembre 1992.
- [12] Chambon G., Trassy C., Vardelle M., Vardelle A., Fauchais P.: Investigations of WC-Co particles vaporization in a thermal plasma jet. *Journal of high temperature chemical processes. Colloque, supplément n° 3*, vol. 1, Septembre 1992.
- [13] Oczko K.: Kształtowanie ceramicznych materiałów technicznych. Oficyna Wydawnicza Politechniki Rzeszowskiej, Rzeszów 1996.
- [14] Samsonow G.W.: Nitrydy. Naukowa Dumka, Kijew 1969.
- [15] Podsiadło S.: Azotki. WNT, Warszawa 1991.
- [16] Huczko A.: Badania nad przemianami krzemu w strumieniu plazmy niskotemperaturowej. Praca doktorska, Uniwersytet Warszawski, Warszawa 1977.
- [17] Brodowicz K., Mikoś M., Rusowicz A.: Opracowanie podstaw technologii wytwarzania warstw z azotków metodą natryskiwania plazmowego. *Prace Naukowe PW Inżynieria Materiałowa z. 3*, Warszawa 1995.
- [18] Brodowicz K., Mikoś M., Rusowicz A. i in.: Badanie przydatności powłok natryskiwanych plazmowo z azotku krzemu uzyskanego z przeprowadzonej syntezy. *Prace Naukowe PW Inżynieria Materiałowa z. 6*, Warszawa 1997.
- [19] Podsiadło S.: Konsultacje ustne.
- [20] Chung F.M.: Quantitative interpretation of X-ray diffraction patterns of mixtures. *J. Appl. Cryst.*, 7, 1974.
- [21] Mizera J.: Konsultacje ustne.

- [22] Brodowicz K., Mikoś M., Rusowicz A.: Zastosowanie plazmy azotowej w natryskiwaniu powłok ceramicznych. Przegląd spawalnictwa 9'96.
- [23] Elsner J.W.: Turbulencja przepływów. PWN, Warszawa 1987.
- [24] Rusowicz A.: Analiza wpływu stężenia tlenu w strudze plazmy przy natryskiwaniu powłok z proszków utleniających się. Praca doktorska, Politechnika Warszawska, Warszawa 1999.
- [25] Peróńczyk J., Rusowicz A., Stefko A.: Regeneracja części maszyn poprzez natryskiwanie plazmowe powłok ceramicznych. Konferencja „Regeneracja'98”, Bydgoszcz 1998.
- [26] Brodowicz K., Rusowicz A., Mizera J., Pakieła Z.: Aplikacyjne natryskiwanie cieplne powłok na częściach maszyn. Prace Naukowe PW Inżynieria Materiałowa z. 12, Warszawa 2000.

PLASMA SPRAYING OF THE COATINGS' OF OXIDIZING MATERIALS

Summary

In this paper sample investigations of plasma spraying coatings made with easily oxidizing materials are presented. Different methods of plasma spraying were applied including the control of a coating's oxidation. The presented coatings were investigated and the degree of a coating's oxidation was examined with X-ray analysis. Then, the mechanical properties of the coatings were examined. Spraying under atmospheric pressure with a protective ring-shaped jet was the most successful. The shaping of an annular protective gas jet (a screen against oxidation of the powder materials for coatings) was carried out.