

Mikrostruktura powłok cermetalowych natryskiwanych metodą płomieniowo-proszkową

Microstructure of flame sprayed cermet coatings

Streszczenie

W artykule przedstawiono wyniki badań mikrostruktury powłok natryskiwanych metodą płomieniowo-proszkową mieszaninami proszków NiMoAl/ZrO₂-30% CaO oraz NiAlMo/Al₂O₃-40% TiO₂. Skład fazowy określono metodą XRD i wykazano, że w powłoce ZrO₂-30% CaO występują fazy ZrO₂ oraz CaZrO₃, a w powłoce Al₂O₃-40% TiO₂ – β tytanian glinu, korund, rutil. Porowatość powłok cermetalowych zależała od składu proszków zastosowanych do natryskiwania. Wartości parametrów struktury geometrycznej powierzchni malały ze wzrastającą zawartością materiału ceramicznego. Dodanie do materiału bazowego tworzącego osnowę cermetalów niewielkiej ilości innego materiału zmienia mechanizm formowania powłoki.

Abstract

The paper presents results of microstructural investigations of coatings flame sprayed with the mixtures of powders NiMoAl/ZrO₂-30% CaO and NiAlMo/Al₂O₃-40% TiO₂. Phase composition was evaluated by means of the XRD method. The phases which appear in the ZrO₂-30% CaO coating are ZrO₂ and CaZrO₃, whereas in the Al₂O₃-40% TiO₂ coating – β aluminium titanate, corundum and rutile. Porosity of cermet coatings depends on the composition of powders used for spraying. The values of parameters describing the geometrical structure of the coating surface decreased with increasing ceramic content. The admixture of low content of other material to the matrix-creating base material changes the mechanism of the coating formation.

Wstęp

Zasadniczymi czynnikami wpływającymi na mikrostrukturę powłoki natryskiwanej są: prędkość cząstek i rozkład ich wielkości, temperatura cząstek oraz kąt ich padania. Jeśli cząstki natryskiwane padają pod małym kątem, to tworzona powłoka charakteryzuje się niską przyczepnością. Bardzo istotne jest, aby podczas natryskiwania poddźwiękowego większość cząstek była stopiona. Cząstki, które osiągnęły powierzchnię w stanie stałym, mogą być łatwo oddzielone od powłoki, cząstki częściowo stopione również pogarszają kohezję powłoki. Jeśli temperatura cząstek jest zbyt wysoka, to następuje ich nadmierne rozpryskiwanie podczas uderzenia w podłoże, co obniża sprawność procesu. Wysoka temperatura cząstki intensyfikuje również utlenianie jej powierzchni [1].

W modelu procesu formowania powłoki zakłada się, że stopiona cząstka uderzająca z dużą prędkością w powierzchnię podłoża rozplaszcza się, tworząc dysk, jednak proces radialnego płynięcia nie jest stabilny i dlatego na brzegu dysku tworzą się, niewielkie krople materiału. Krzepnięcie materiału hamuje proces tworzenia się dysku. Prędkość chłodzenia materiału natryskiwanego wynosi ok. 10⁶ K/s. Krystalizacja cząstek powłoki następuje przez powstanie i rozwój zarodka. Powierzchnia styku utworzonej lamelli z sąsiednimi lamellami jest niewielka, dużą część powierzchni kontaktu zajmują pory oraz tlenki. Rozkład wielkości porów jest bimodalny, pory o większych rozmiarach powstają wskutek niedopasowania tworzącej się lamelli do topografii podłoża. Obecność mniejszych porów o wielkości ok. 0,1 μm jest cechą charakterystyczną procesu natryskiwania [2]. Badania mikrostruktury wykazują również istnienie pęknięć w powłoce prostych do podłoża (*segmentation cracks*), powstałych w materiale ceramicznym wskutek naprężeń cieplnych w czasie stygnięcia powłoki. Badania mikrostruktur powłok natryskiwanych metodą plazmową Al₂O₃ wykazały, że rzeczywista powierzchnia kontaktu lamelli

wynosi 10÷32%, zależnie od parametrów procesu natryskiwania. W przypadku natryskiwanej metodą detonacyjną powłoki Al_2O_3 efektywna powierzchnia styku wynosi ok. 10% powierzchni lamelli [3, 4]. Obecność pęknięć i porów w powłoce silnie wpływa na jej właściwości, powodując zmniejszenie wartości modułu Younga i współczynnika przewodzenia ciepła.

Gwałtowne chłodzenie lamelli podczas natryskiwania sprzyja powstawaniu faz metastabilnych, przesyconych roztworów oraz struktury polikrystalicznej o znacznie wyższym stopniu dyspersji niż materiałów konwencjonalnych.

Chemicznie czysty ZrO_2 wykazuje polimorfizm, zachodząca podczas zmiany temperatury przemiana fazowa jest związana ze znaczną zmianą objętości, co powoduje pękanie ceramiki. W celu wykluczenia przemian fazowych stosuje się domieszki Y_2O_3 , MgO , CeO_2 lub CaO . Główne zastosowanie częściowo stabilizowanego ZrO_2 stanowią bariery cieplne.

Powłoki natryskiwane mieszaninami Al_2O_3 - TiO_2 charakteryzują się wysoką odpornością na zużycie ścierne, erozyjne i kawitacyjne. Stosowane są również natryskiwane plazmowo bariery cieplne na bazie Al_2O_3 -40% TiO_2 na denkach tłoków silników wysokoprężnych oraz iskrowych [5].

Wadą materiałów ceramicznych jest ich kruchość. Materiał ceramiczny może również wykazywać wysoką transmisję światła w zakresie podczerwieni. Zastosowanie powłok kompozytowych zawierających oprócz fazy ceramicznej również fazę metaliczną może stanowić rozwiązanie tego problemu. W spiekanych materiałach kompozytowych ziarna metaliczne powodują „mostkowanie” ścian pęknięcia, a także obniżenie współczynnika intensywności naprężeń przy wierzchołku pęknięcia [6]. Powłoki cermetalowe natryskiwane plazmowo mieszaniną $CoNiCrAlY/Al_2O_3$ oraz mieszaniną $NiAl/Al_2O_3$ wykazują wysoką odporność na zużycie erozyjne [7, 8]. Udziały fazy metalicznej i fazy ceramicznej mogą być tak dobrane, aby uzyskać maksimum odporności na erozję dla założonego kąta padania ścierniwa [9].

Mikrostruktura powłok cermetalowych natryskiwanych metodą płomieniowo-proszkową była dotychczas przedmiotem bardzo nielicznych i fragmentarycznych badań. W pracy przedstawiono wyniki badań właściwości powłok cermetalowych natryskiwanych metodą płomieniowo-proszkową mieszaninami proszków $NiMoAl/ZrO_2$ -30% mas. CaO oraz $NiMoAl/Al_2O_3$ -40% mas. TiO_2 . Zbadano zależność parametrów charakteryzujących strukturę geometryczną powierzchni od składu chemicznego powłoki. Określono skład fazowy powłok, nanotwardość oraz porowatość.

Metodyka badań

Próbki ze stali S235JR przed natryskiwaniem poddano obróbce strumieniowo-ściernej luźnym ścierniwem korundowym o wielkości ziarna 70, na własnym

stanowisku. Powłoki wykonano metodą natryskiwania płomieniowo-proszkowego poddźwiękowego palnikiem UNI-SPRAY-JET firmy Amil. Warstwę wiążącą natryskiwano proszkiem AMI 3452.6 $NiMoAl$ ($Al = 5,2\%$; $Mo = 4,9\%$; $Fe = 0,8\%$; $Si = 0,4\%$; Ni – reszta) o wielkości ziarna -125 + 45 μm .

Warstwy cermetalowe natryskiwano mieszaniną proszków zawierającą AMI 3452.6 oraz UTP MX 6-3018 (Al_2O_3 -40% TiO_2 , o wielkości ziarna -45 + 15 μm , – proszek A) lub UTP MX 3-3020 (ZrO_2 -30% CaO , o wielkości ziarna -45 + 15 μm – proszek B). Przygotowaną mieszaninę proszków podawano do palnika w strumieniu argonu z własnego podajnika fluidalnego. Parametry natryskiwania powłok z mieszaniny proszków były zgodne z zalecanymi do natryskiwania powłoki z proszków ceramicznych. Grubość warstwy cermetalowej wynosiła ok. 0,3 mm. Zawartość proszku ceramicznego była zmieniana w zakresie 0÷100%. Przedstawione badania stanowią część wykonywanych prac, których celem jest określenie możliwości zastosowania natryskiwanych metodą płomieniowo-proszkową powłok cermetalowych do wytwarzania wielowarstwowych barier cieplnych lub do zwiększania odporności elementów przemysłowych na erozję.

Powłoki impregnowano żywicą epoksydową przed cięciem na przecinarce metalograficznej. Fotografie zglądów metalograficznych wykonano za pomocą mikroskopu świetlnego Nikon Eclipse MA100 wyposażonego w kamerę cyfrową. Badania metalograficzne ilościowe wykonano, używając programu Image J, analizowano 10 zdjęć każdej powłoki. Wykonano również badania na mikroskopie skaningowym Zeiss Ultra Plus. Badaniom SEM poddano powierzchnie powłok natryskiwanych oraz powierzchnie przełomów otrzymanych w próbie zginania próbek pokrytych powłokami.

Analizę składu fazowego wykonano na powierzchni natryskiwanych powłok za pomocą dyfraktometru rentgenowskiego HZG-4 metodą Bragga-Brentano. Wykorzystano promieniowanie $CuK\alpha$. Dane pomiarowe były zbierane i opracowywane za pomocą programu XRAYAN. Pomiaru chropowatości wykonano na przyrządzie do pomiaru kształtów i chropowatości Form Talysurf 120 Inductive firmy Taylor Hobson. Końcówkę pomiarową stanowił diament w kształcie stożka o kącie wierzchołkowym 90° i promieniu zaokrąglenia ostrza 2 μm . Analizę fraktalną wykonano za pomocą programów Benoit 1.3 i Tisean, wykorzystano pliki ze współrzędnymi punktów tworzących profil powierzchni.

Pomiary nanotwardości wykonano za pomocą nanotwardościomierza CSM NHT. Maksymalne obciążenie wgłębnika Vickersa wynosiło 150 mN, czas utrzymywania stałego obciążenia był równy 10 s. Moduł Younga został obliczony wg modelu Olivera Pharr'a przy założeniu wartości współczynnika Poissona $\nu = 0,3$.

Wyniki badań i dyskusja

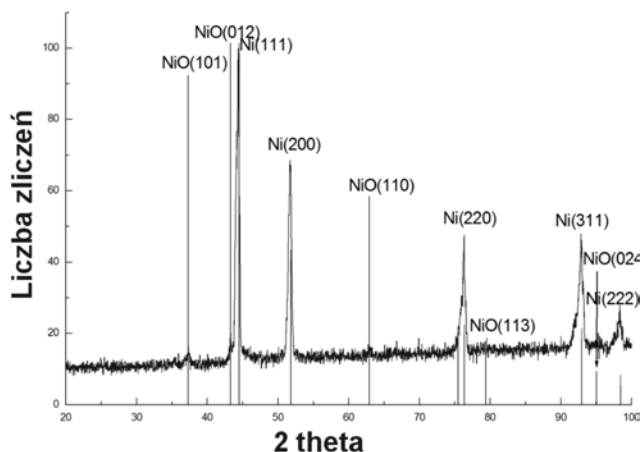
Dyfraktogramy otrzymane w badaniach składu fazowego powłok natrykiwanych przedstawiono na rysunkach 1÷5. Badania składu fazowego powłoki natrykiwanej proszkiem AMI 3452.6 ujawniły głównie roztwór stały niklu krystalizujący w układzie regularnym powierzchniowo centrowanym oraz NiO w układzie heksagonalnym (rys. 1). Uzyskane wyniki są zbliżone do obserwowanych w pracach [10, 11].

Mikrostruktura powłoki natrykiwanej UTP MX 6-3018 (Al_2O_3 -40% mas. TiO_2) zawiera β tytanian glinu Al_2TiO_5 (układ ortorombowy) oraz w znacznie mniejszych zawartościach Al_2O_3 (korund, układ heksagonalny) i TiO_2 (rutyl, układ tetragonalny) (rys. 2). Skład fazowy jest zbliżony do powłok natrykiwanych metodą plazmową [12] i jest związany z dużą prędkością chłodzenia cząstek tworzących powłokę (10^5 - 10^6 K/s) [13]. β tytanian glinu Al_2TiO_5 charakteryzuje się dużą odpornością na zmęczenie cieplne.

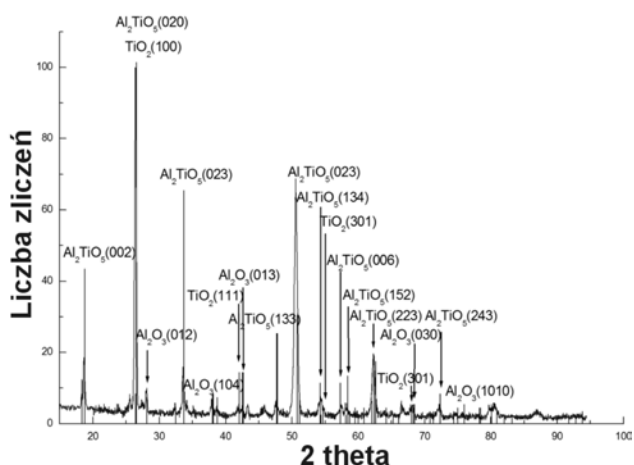
Mikrostruktura powłoki natrykiwanej proszkiem ZrO_2 -30% mas. CaO składa się z ZrO_2 oraz CaZrO_3

krystalizujących w układzie ortorombowym (rys. 3). Zawartość tlenku stabilizującego CaO w badanej powłoce była znacznie większa od zwykle stosowanej [14].

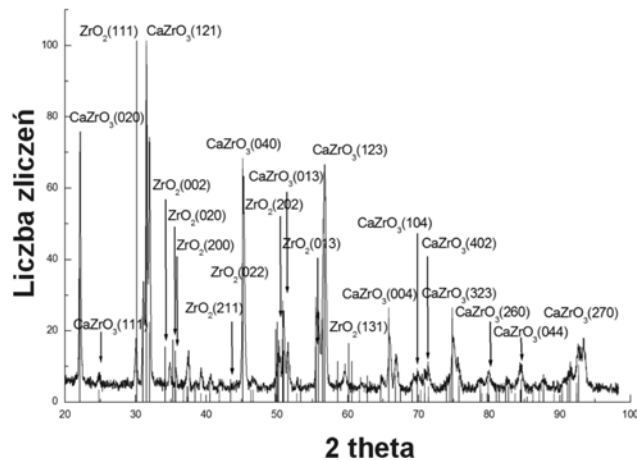
Dyfraktogramy powłok cermetalowych przedstawiono na rysunku 4 i 5. Możliwość występowania



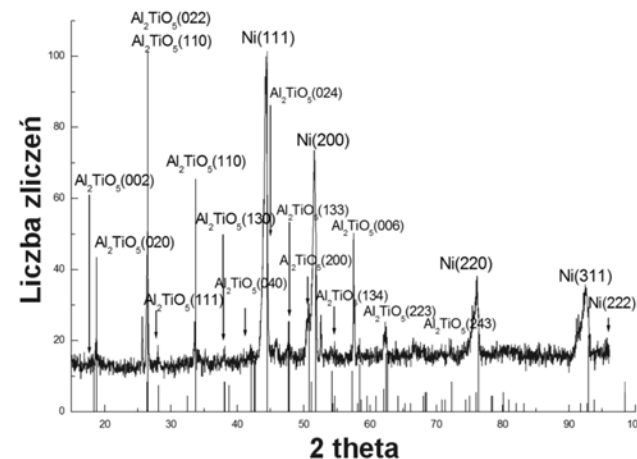
Rys. 1. Dyfraktogram powłoki natrykiwanej proszkiem AMI 3452.6
Fig. 1. XRD pattern of coating sprayed with AMI 3452.6



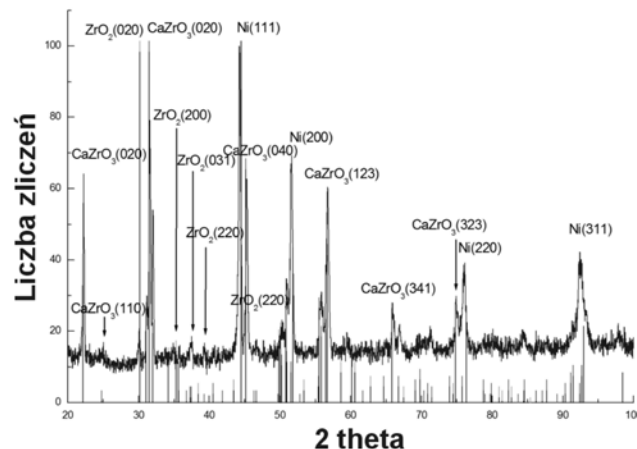
Rys. 2. Dyfraktogram powłoki natrykiwanej proszkiem UTP MX 6-3018
Fig. 2. XRD pattern of coating sprayed with UTP MX 6-3018



Rys. 3. Dyfraktogram powłoki natrykiwanej proszkiem UTP MX 3-3020
Fig. 3. XRD pattern of coating sprayed with UTP MX 3-3020

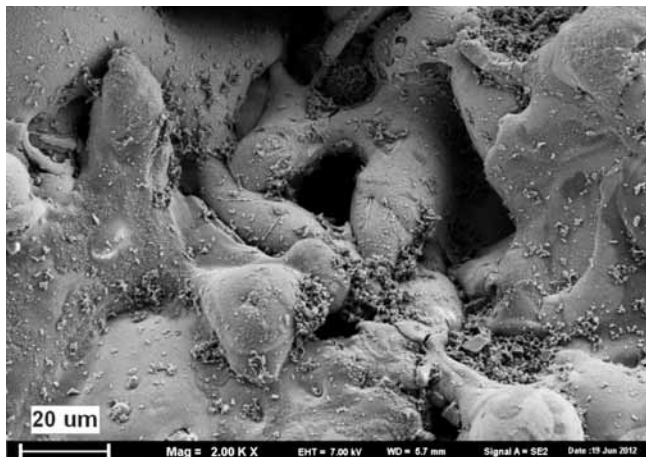


Rys. 4. Dyfraktogram powłoki natrykiwanej mieszaniną proszków zawierającą 50% mas. UTP MX 6-3018
Fig. 4. XRD pattern of coating sprayed with powder mixture containing 50 wt. % UTP MX 6-3018

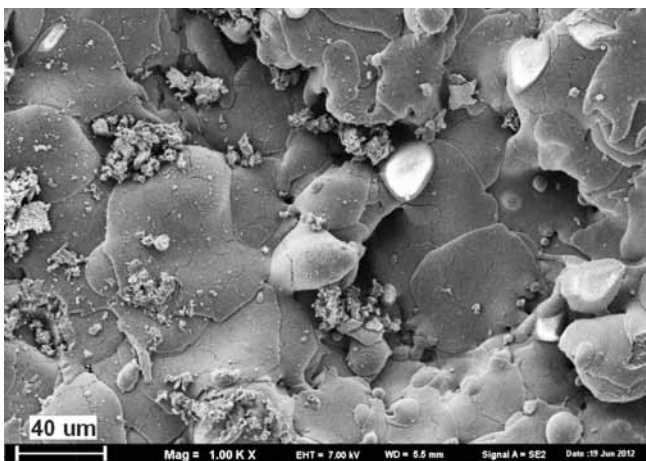


Rys. 5. Dyfraktogram powłoki natrykiwanej mieszaniną proszków zawierającą 50% mas. UTP MX 3-3020
Fig. 5. XRD pattern of coating sprayed with powder mixture containing 50 wt. % UTP MX 6-3020

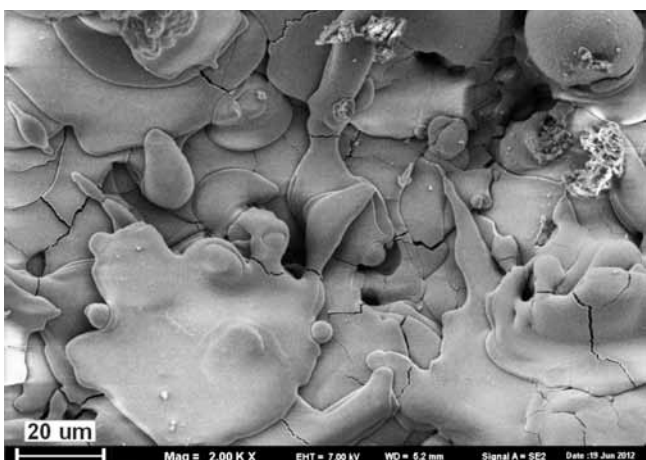
reakcji chemicznej pomiędzy fazą ceramiczną i metaliczną stwierdzono w [15]. w przedstawionej pracy nie zauważono obecności podobnych efektów i dyfraktogramy powłok cermetalowych są superpozycją dyfraktogramu zarejestrowanego dla powłoki natryskiwanej materiałem wiążącym oraz dyfraktogramu powłoki natryskiwanej proszkiem ceramicznym.



Rys. 6. Powierzchnia powłoki natryskiwanej proszkiem AMI 3452.6
Fig. 6. Surface of coating sprayed with AMI 3452.6



Rys. 7. Powierzchnia powłoki natryskiwanej proszkiem UTP MX 6-3018, SEM
Fig. 7. Surface of coating sprayed with UTP MX 6-3018, SEM



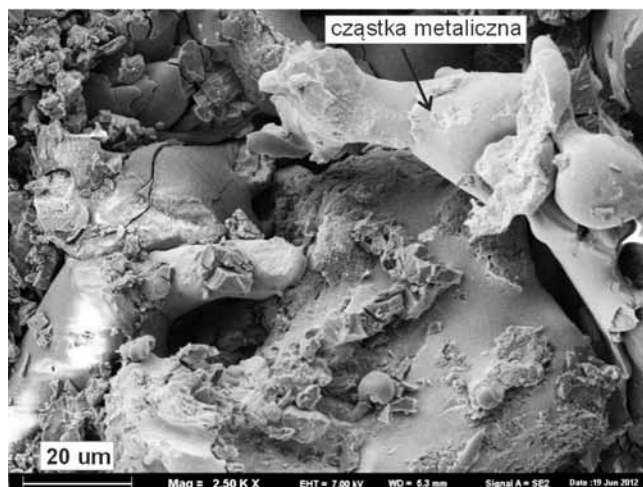
Rys. 8. Powierzchnia powłoki natryskiwanej proszkiem MX 3-3020, SEM
Fig. 8. Surface of coating sprayed with MX 3-3020, SEM

Powierzchnie powłok natryskiwanych przedstawiono na rysunkach 6÷8. Powierzchnia powłoki natryskiwanej materiałem podkładowym jest typowa dla powłok natryskiwanych (rys. 6). Nie występują w niej pęknięcia w ziarnach powłoki, widać też jej porowatość otwartą.

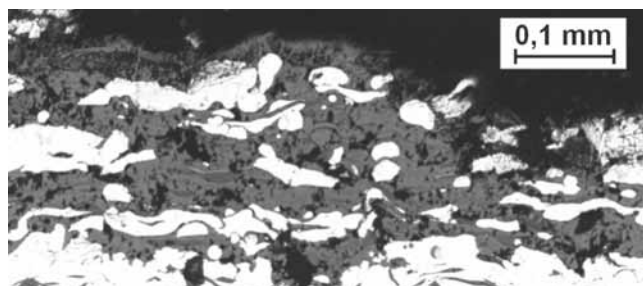
W ziarnach powłoki natryskiwanej UTP MX 6-3018 widoczne są mikropęknięcia powstałe podczas stygnięcia powłoki i związane z dużą anizotropią współczynników rozszerzalności cieplnej dominującej fazy β – tytanianu glinu Al_2TiO_5 (rys. 7).

Na powierzchni powłoki natryskiwanej proszkiem MX 3-3020 widać mikropęknięcia prostopadłe do powierzchni (rys. 8). Pęknięcia mogą powstać w czasie stygnięcia lamelli wskutek naprężeń występujących podczas schładzania. Można zauważyć ziarna o kształcie zbliżonym do sferycznego, utworzone przez cząstki, które były częściowo stopione w chwili uderzenia w podłoże.

Obraz powierzchni przełomu powstałego w próbie zginania powłoki zawierającej 50% mas. MX 6-3018 wskazuje na mostkowanie przez cząstki metaliczne. Pęknięcie przebiega częściowo po granicy cząstek, a częściowo przez cząstki ceramiczne (rys. 9). Mikrostrukturę powłoki przedstawiono na rysunku 10. Grubość lamelli jest większa niż grubość lamelli w powłoce natryskiwanej metodą plazmową ze względu na mniejszą prędkość cząstek i temperaturę [1].



Rys. 9. Powierzchnia przełomu powłoki natryskiwanej mieszaniną proszków zawierającą 50% mas. UTP MX 6-3018
Fig. 9. Fracture surface of coating sprayed with powder mixture containing 50 wt. % UTP MX 6-3018



Rys. 10. Mikrostruktura powłoki zawierającej 50% mas. MX 6-3018, pow. 120x
Fig. 10. Mikrostruktura powłoki zawierającej 50 wt. % MX 6-3018, magn. 120x

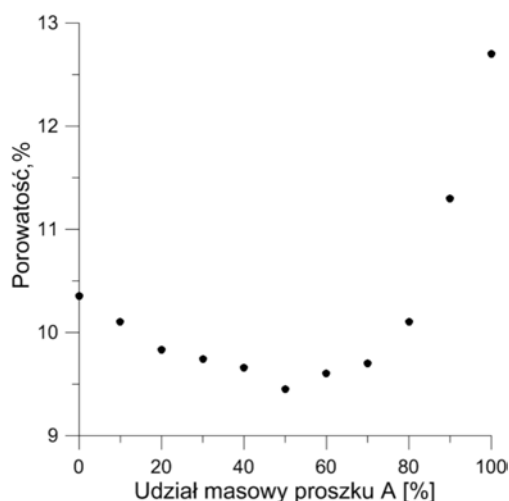
Tablica. Wyniki pomiarów nanotwardości powłok
Table. Results of hardness investigation of coatings

Powłoka	Nanotwardość, HV		Moduł Younga, GPa	
	zakres	wartość średnia	zakres	wartość średnia
AMI 3452.6	284,3÷387,8	327,9	94,3÷182,1	115,1
UTP MX-3018	415,2÷1274,1	727,1	85,5÷144,9	109,2
UTP MX-3020	257,7÷1520,3	449,5	81÷113,8	95,1

Wyniki pomiarów nanotwardości wykonane na zglądach poprzecznych powłok przedstawiono w tablicy. Wykonane odciski w próbie nanotwardości mieściły się w obrębie jednej lamelli powłoki. Wartości pomiarów nanotwardości ziaren ceramicznych różniły się znacznie ze względu na występowanie różnych faz w obrębie tego samego ziarna powłoki. Zakres wartości mierzonych właściwości wyznaczono na podstawie 20 punktów pomiarowych. Nie stwierdzono występowania istotnych różnic w zakresach nanotwardości cząstek metalicznych i ceramicznych mierzonych na zglądach powłok, spowodowanych składem chemicznym powłoki. Moduł Younga natryskiwanej plazmowo ZrO_2 -8%mas. Y_2O_3 wyznaczony metodą zginania czteropunktowego wynosi $2,5 \div 20$ GPa i zależy od gęstości pęknięć prostopadłych do powierzchni [16]. Przyczyną rozbieżności z prezentowaną pracą jest wpływ pęknięć i porów na wyniki próby zginania. W opracowaniu [17] stwierdzono, że twardość natryskiwanej plazmowo powłoki zależy od jej składu chemicznego i ze względu na różną porowatość badanych powłok wynosi $4 \div 5,5$ GPa. Wartości modułu Younga i twardości warstwy wiążącej uzyskane w pracy są zbliżone do wyznaczonych dla powłok natryskiwanych metodą APS [18]. Zbieżne wyniki uzyskano także dla powłok natryskiwanych Al_2O_3 -40%mas. TiO_2 [19].

Wyniki pomiarów porowatości przedstawiono na rysunku 11 i 12. Porowatości powłok natryskiwanych proszkami ceramicznymi są wyraźnie wyższe od porowatości powłoki natryskiwanej proszkiem metalicznym. Zwiększanie udziału proszku ceramicznego do zawartości 50% mas. UTP MX 6-3018 oraz 40% mas. w przypadku mieszaniny zawierającej UTP MX 6-3020 powoduje zmniejszenie porowatości powłoki. Wprowadzenie do proszku ceramicznego materiału metalicznego o zawartości 10÷20% mas. powoduje wyraźne obniżenie porowatości.

W badaniach natryskiwanych plazmowo powłok cermetalowych wykazano, że dla małej zawartości fazy ceramicznej w proszku cząstki metaliczne po uderzeniu w powierzchnię ulegały spłaszczeniu, natomiast dla dużych udziałów fazy ceramicznej miały inny kształt i były „wciśnięte” pomiędzy cząstki ceramiczne powłoki [20]. Zwiększenie zawartości ceramiki w powłoce zmniejsza przewodnictwo cieplne powłoki i zwiększa temperaturę powierzchni natryskiwanej. Wykazano, że kształt tworzącej się cząstki powłoki silnie zależy od temperatury podłoża [21]. Podane mechanizmy mogą mieć wpływ na proces formowania się natryskiwanej płomieniowo powłoki cermetalowej.



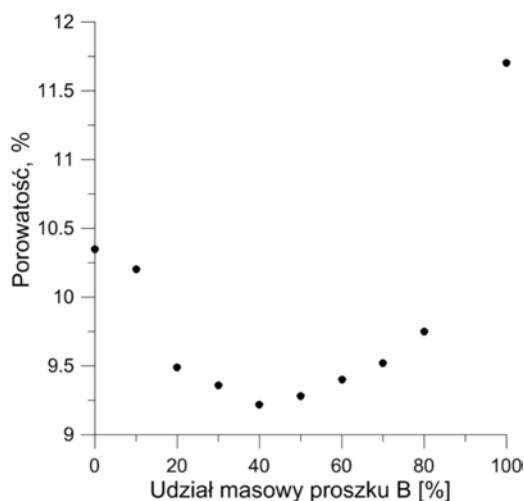
Rys. 11. Zależność porowatości od składu powłoki natryskiwanej mieszaniną proszków zawierającą UTP MX 6-3018

Fig. 11. Dependence of porosity on coating composition sprayed with mixture containing UTP MX 6-3018

Właściwości materiałów natryskiwanych mają bardzo istotny wpływ na proces powstawania powłoki:

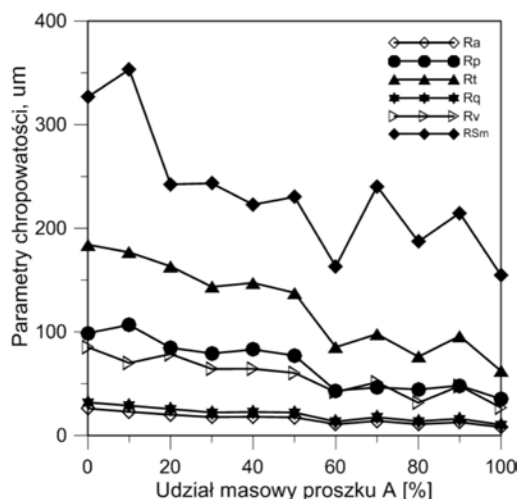
- Al_2O_3 -40% mas. TiO_2 ma temperaturę topnienia ok. $1840^\circ C$, gęstość ok. 3700 kg/m^3 , współczynnik rozszerzalności cieplnej poniżej $1 \cdot 10^{-6} \text{ 1/K}$ i ciepło właściwe $800 \text{ J/(kg} \cdot \text{K)}$,
- ZrO_2 -30% mas. CaO ma temperaturę topnienia $2340^\circ C$, gęstość 4900 kg/m^3 , współczynnik rozszerzalności ok. $1 \cdot 10^{-5} \text{ 1/K}$ i ciepło właściwe ok. $400 \text{ J/(kg} \cdot \text{K)}$,
- Ni-Al ma temperaturę topnienia $1425^\circ C$ gęstość 8000 kg/m^3 , współczynnik rozszerzalności $19 \cdot 10^{-6} \text{ 1/K}$ i ciepło właściwe $450 \text{ J/(kg} \cdot \text{K)}$.

Materiały UTP MX 6-3018 i UTP MX 6-3020 znacznie różnią się temperaturą topnienia oraz wartościami współczynnika rozszerzalności cieplnej. W związku z tym można oczekiwać istotnej różnicy w odporności na zużycie powłok cermetalowych wykonywanych z tych materiałów. Znaczna różnica we współczynniku rozszerzalności cieplnej fazy



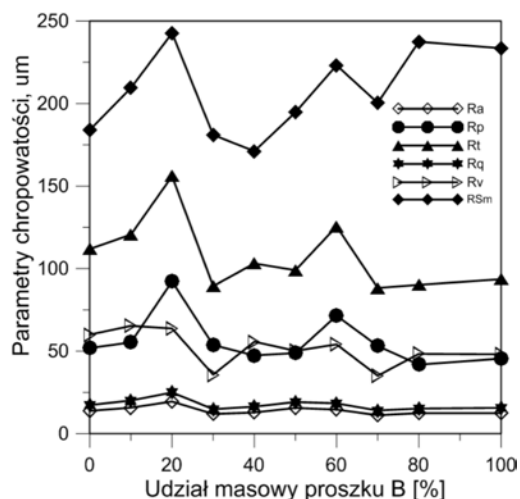
Rys. 12. Zależność porowatości od składu powłoki natryskiwanej mieszaniną proszków zawierającą UTP MX 6-3020

Fig. 12. Dependence of porosity on coating composition sprayed with mixture containing UTP MX 6-3020



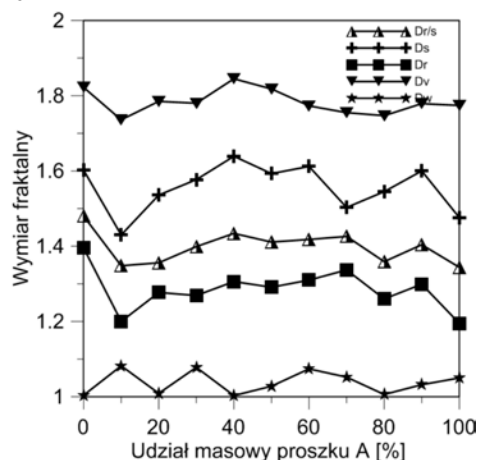
Rys. 13. Zależność parametrów struktury geometrycznej powierzchni od składu powłoki natryskiwanej mieszaniną proszków zawierającą UTP MX 6-3018

Fig. 13. Dependence of surface geometrical parameters on composition of coating sprayed with powder mixture containing UTP MX 6-3018



Rys. 14. Zależność parametrów struktury geometrycznej powierzchni od składu powłoki natryskiwanej mieszaniną proszków zawierającą UTP MX 6-3020

Fig. 14. Dependence of surface geometrical parameters on composition of coating sprayed with powder mixture containing UTP MX 6-3020



Rys. 15. Zależność wymiarów fraktalnych od składu powłoki natryskiwanej mieszaniną proszków zawierającą UTP MX 6-3018

Fig. 15. Dependence of fractal dimensions on composition of coating sprayed with powder mixture containing UTP MX 6-3018

ceramicznej oraz metalicznej pogarsza kohezję powłoki cermetalowej. Zaobserwowane w lamellach powłoki natryskiwanej proszkiem UTP MX 6-3018 mikropęknięcia mogą ułatwić usuwanie ziaren ceramicznych w badaniach zużycia.

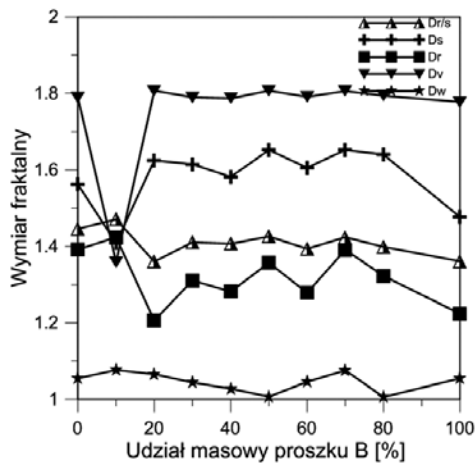
Parametry chropowatości powłoki cermetalowej zawierającej UTP MX 6-3018 pogarszają się z rosnącą zawartością proszku ceramicznego, którego ziarna mają mniejszą średnicę, ale wyższą temperaturę topnienia (rys. 13). W powłoce zawierającej UTP MX 6-3020 parametry maleją, z wyjątkiem Rsm (średnia szerokość rowków elementów profilu), ze wzrastającym udziałem ceramiki (rys. 14).

Analiza fraktalna jest metodą opisu struktury powierzchni komplementarną do metod tradycyjnych. Parametry fraktalne opisują zarówno wysokość nierówności, jak i ich kształt. Metody fraktalne były stosowane do: scharakteryzowania chropowatości powłok z częściowo stabilizowanego tlenku cyrkonu natapianych metodą laserową [22], charakteryzowania porowatości powłok nakładanych metodą hybrydową płomieniowo-laserową [23], badania związku pomiędzy odpornością na pęknięcie i strukturą geometryczną powierzchni przelomu [24], związku pomiędzy odpornością na pęknięcie kompozytów ceramicznych i drogą rozwoju pęknięcia [25]. Stwierdzono również związek pomiędzy przyczepnością i parametrami fraktalnymi opisującymi powierzchnię podłoża [26, 27]. W badaniach powłok Ti + Ti(C,N) nanoszonych metodą magnetronową stwierdzono, że większa wartość wymiaru fraktalnego powierzchni określonego metodą *projective covering method* odpowiada wyższej twardości powłok [28]. Na podstawie wyników cytowanych prac można sformułować tezę, że określenie wymiaru fraktalnego powłok cermetalowych daje informację na temat kohezji powłok.

Wymiary fraktalne określono następującymi metodami: analizy R/S (D_r/s), *power spectrum* (D_s), *roughness-length* (D_r), metodą wariogramu (D_v) oraz metodą *wavelets* (D_w). Wymiar korelacyjny d_2 określono metodami AMI (*Average Mutual Information*) oraz FNM (*False Nearest Neighbours Method*). Wyniki obliczeń podano na rysunkach 15÷20.

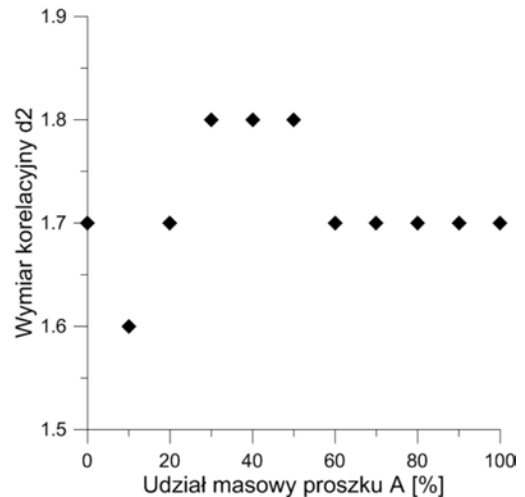
Nie stwierdzono występowania korelacji pomiędzy wymiarem fraktalnym powierzchni powłok i porowatością dla obu typów powłok. Dodawanie do mieszaniny proszku o małym ziarnie powinno systematycznie obniżać wartość wymiaru fraktalnego [29]. Wartość wymiaru fraktalnego jest miarą stopnia rozwinięcia powierzchni, ale zależy od metody obliczania. Duże zmiany wartości wymiaru fraktalnego spowodowane niewielką zawartością materiału ceramicznego wskazują na zmianę mechanizmu formowania powłoki. Należy pamiętać, że pomiar profilu powierzchni powłok metodą kontaktową wprowadza systematyczny błąd pomiarowy ze względu na docisk końcówki pomiarowej i jej kształt.

Analizowane szeregi, ze względu na wartość współczynnika Hursta $> 0,5$ mm, można nazwać perystentnymi ze względu na obecność trendów w analizowanych danych.



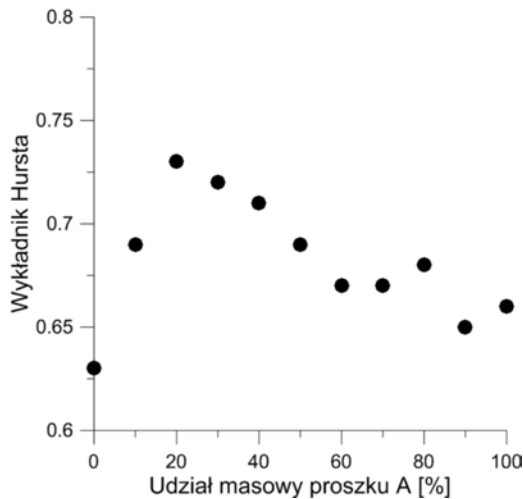
Rys. 16. Zależność wymiarów fraktalnych od składu powłoki natryskiwanej mieszaniną proszków zawierającą UTP MX 6-3020

Fig. 16. Dependence of fractal dimensions on composition of coating sprayed with powder mixture containing UTP MX 6-3020



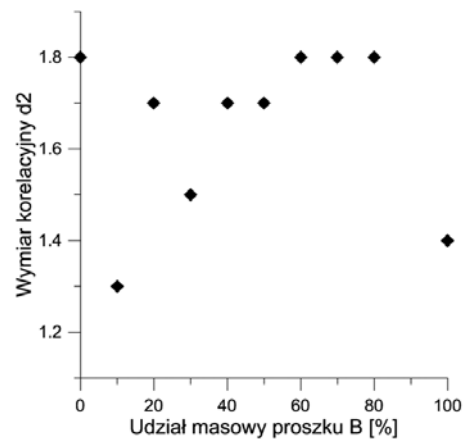
Rys. 19. Zależność wymiaru korelacyjnego d2 od składu powłoki natryskiwanej mieszaniną proszków zawierającą UTP MX 6-3018

Fig. 19. Dependence of d2 correlation dimension on composition of coating sprayed with powder mixture containing UTP MX 6-3018



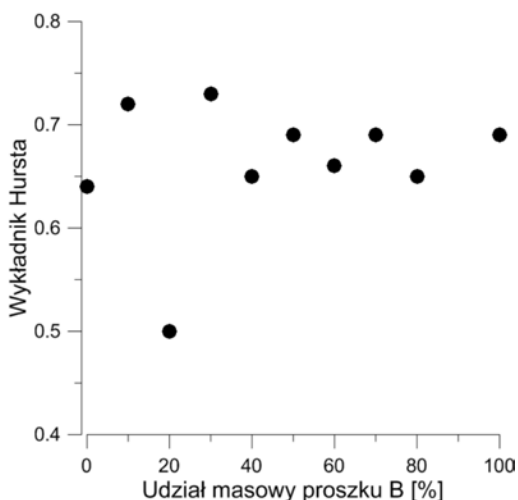
Rys. 17. Zależność wykładnika Hursta od składu powłoki natryskiwanej mieszaniną proszków zawierającą UTP MX 6-3018

Fig. 17. Dependence of Hurst exponent on composition of coating sprayed with powder mixture containing UTP MX 6-3018



Rys. 20. Zależność wymiaru korelacyjnego d2 od składu powłoki natryskiwanej mieszaniną proszków zawierającą UTP MX 6-3020

Fig. 20. Dependence of d2 correlation dimension on composition of coating sprayed with powder mixture containing UTP MX 6-3020



Rys. 18. Zależność wykładnika Hursta od składu powłoki natryskiwanej mieszaniną proszków zawierającą UTP MX 6-3020

Fig. 18. Dependence of Hurst exponent on composition of coating sprayed with powder mixture containing UTP MX 6-3020

Wnioski

W natryskiwanych powłokach cermetalowych występują następujące fazy:

- powłoka NiMoAl/Al₂O₃-40% mas. TiO₂: roztwór stały Ni, NiO, tytanian glinu (układ ortorombowy), korund, rutyl,
- powłoka NiMoAl/ZrO₂-30% mas. CaO: roztwór stały Ni, NiO, ZrO₂ oraz CaZrO₃ krystalizujące w układzie ortorombowym,
- średnia wartość twardości jest zbliżona z danymi dla powłok natryskiwanych metodą plazmową,
- wartość porowatości zależy silnie od udziału proszku metalicznego w mieszaninie proszków stosowanych do natryskiwania,
- wartości parametrów struktury geometrycznej powierzchni malały ze wzrastającą zawartością materiału ceramicznego.

Literatura

- [1] Hejwowski T.: Studium procesów zużywania erozyjnego, ściernego i zmęczenia cieplnego elementów maszyn oraz kształtowanie struktur o korzystnych właściwościach eksploatacyjnych. Wydawnictwa Politechniki Lubelskiej, Lublin 2003.
- [2] Mc Pherson R.: A review of microstructure and properties of plasma sprayed ceramic coatings. *Surface and Coatings Technology* 39/40 (1989).
- [3] Li C., Ohmori A., McPherson R.: The relationship between microstructure and Young's modulus of thermally sprayed ceramic coatings. *Journal of Materials Science* 32 (1997).
- [4] Li C.-J., Ohomori A.: The lamellar structure of a detonation gun sprayed Al_2O_3 coating. *Surface and Coatings Technology* 82 (1996).
- [5] Hejwowski T.: Comparative study of thermal barrier coatings for internal combustion engine. *Vacuum* 85 (2007).
- [6] Jin Z.-H., Batra R.C.: Thermal shock cracking in a metal-reinforced ceramic matrix composite. *Engineering Fracture Mechanics* 62 (1999).
- [7] Gudmundsson B., Jacobson B., Berglin L., L'Estrade L., Gruner H.: Microstructure and erosion resistance of vacuum-plasma-sprayed Co-Ni-Cr-Al-Y/ Al_2O_3 composite coatings. *Materials Science and Engineering A108* (1989).
- [8] Wang B., Lee S.W.: Erosion-corrosion behavior of HVOF NiAl- Al_2O_3 intermetallic-ceramic coating. *Wear* 239 (2000).
- [9] Ramm D.A.J., Hutchings I.M., Clyne T.W.: Erosion resistance and adhesion of composite metal/ceramic coatings produced by plasma spraying. *Journal de Physique IV* 3 (1993).
- [10] Mahesh R.A., Jayaganthan R., Prakash S.: Microstructural characteristics and mechanical properties of HVOF sprayed NiCrAl coating on superalloys. *Journal of Alloys and Compounds* 468 (2009).
- [11] Mahesh R.A., Jayaganthan R., Prakash S.: Microstructural characterization and hardness evaluation of HVOF sprayed Ni-5Al coatings on Ni- and Fe-based superalloys. *Journal of Materials Processing Technology* 209 (2009).
- [12] Hejwowski T.: Degradation of aluminium titanate based TBC in thermal fatigue and diesel engine tests. *Applied Plasma Science* (12) 2004.
- [13] Górski L.: Przemiany fazowe w materiałach ceramicznych na bazie Al_2O_3 w warunkach natryskiwania plazmowego i wygrzewania stacjonarnego – część II – układ Al_2O_3 - TiO_2 . *Inżynieria Materiałowa* (1995) 1.
- [14] Brandt R.: Thermal diffusivity measurements on plasma-sprayed Ca-stabilized ZrO_2 . *High Temperatures – High Pressures* 13 (1987).
- [15] Chwa S.O., Klein D., Toma F.L., Bertrand G., Liao H., Coddet C., Ohmori A.: Microstructure and mechanical properties of plasma sprayed nanostructured TiO_2 -Al composite coatings. *Surface and Coatings Technology* 194 (2005).
- [16] Schwingel D., Taylor R., Haubold T., Wigren J., Gualco C.: Mechanical and thermophysical properties of thick PYSZ thermal barrier coatings: correlation with microstructure and spraying parameters. *Surface and Coatings Technology* 108-109 (1998).
- [17] Sodeoka S., Suzuki M., Ueno K., Sakuramoto H., Shibata T., Ando M.: Thermal and mechanical properties of ZrO_2 - CeO_2 plasma sprayed coating. *Journal of Thermal Spray Technology* 6 (3) (1997).
- [18] Alcalá J., Gaudette F., Suresh S., Sampath S.: Instrumented spherical micro-indentation of plasma sprayed coatings. *Materials Science and Engineering A316* (2001).
- [19] Fervel V., Normand B., Coddet C.: Tribological behavior of plasma sprayed Al_2O_3 -based cermet coatings. *Wear* 230 (1999).
- [20] Pan C., Xu X.: Microstructural characteristics in plasma sprayed functionally graded ZrO_2 /NiCrAl coatings. *Surface and Coatings Technology* 162 (2003).
- [21] Sampath S., Jiang X.Y., Matejicek J., Leger A.C., Vardelle A.: Substrate temperature effects on splat formation, microstructure development and properties of plasma sprayed coatings. Part I: Case study for partially stabilized zirconia. *Materials Science and Engineering A272* (1999).
- [22] Kurella A., Dahotre N.B.: Laser induced multi-scale textured zirconia coating on Ti-6Al-4V. *J. Mater. Sci: Mater Med* 17 (2006).
- [23] Li J.F., Li L., Stott F.H.: Fractal characteristics of apparent pores present on polished cross sections of alumina coatings prepared by laser-assisted flame hybrid spraying. *Thin Solid Films* 453-454 (2004).
- [24] Su Y., Lei W.-S.: Relationship between fracture toughness and fractal dimension of fracture surface of steel. *International Journal of Fracture* 106 (2000).
- [25] Celli A., Tucci A., Esposito L., Palmonari C.: Fractal analysis of cracks in alumina-zirconia composites. *Journal of European Ceramic Society* 23 (2003).
- [26] Amada S., Hirose T.: Planar fractal characteristics of blasted surfaces and its relation with adhesion strength of coatings. *Surface and Coatings Technology* 130 (2000).
- [27] Amada S., Yamada H.: Introduction of fractal dimension to adhesive strength evaluation of plasma-sprayed coatings. *Surface and Coatings Technology* 78 (1996).
- [28] Kwaśny W., Dobrzański L.A., Pawlyta M., Gulbiński W.: Fractal nature of surface topography and physical properties of the coatings obtained using magnetron sputtering. *Journal of Materials Processing Technology* 157-158 (2004).
- [29] Reisel G., Heimann R.B.: Correlation between surface roughness of plasmas-prayed chromium oxide coatings and powder size distribution: a fractal approach. *Surface and Coatings Technology* 185 (2004).