Uniwersytet Warmińsko-Mazurski w Olsztynie
Wydział Nauk Technicznych

Rozprawa doktorska

Właściwości termofizyczne wielofazowej struktury powłok FeAl (DGS) z udziałem ceramiki tlenkowej i jej wpływ na zużywanie ścierne w warunkach tarcia suchego

mgr inż. Tomasz Chrostek

Promotor:
dr hab. inż. Cezary Senderowski, prof. uczelni
Promotor pomocniczy:
dr inż. Krzysztof Karczewski

Olsztyn 2023 r.

Spis treści

Wstęp ... 3
1. Struktura i właściwości faz międzymetalicznych z układu Fe-Al ... 7
2. Natryskiwanie cieplne powłok ochronnych typu Fe-Al ... 14
2.1. Charakterystyka natryskiwania cieplnego metodą łukową (Arc spraying) ... 15
2.2. Natryskiwanie plazmowe ... 20
2.3. Natryskiwanie naddźwiękowe HVOF i HVAF ... 25
2.4. Metoda Cold Spraying ... 31
2.4.1. Metoda niskociśnieniowego natryskiwania na zimno LPCS ... 34
2.4.2. Metoda wysokociśnieniowego natryskiwania na zimno HPCS ... 38
2.5 Metoda DGS ... 43
2.6. Podatność do formowania faz tlenkowych in-situ w warunkach natryskiwania cieplnego powłok ochronnych Fe-Al ... 50
3. Podsumowanie przeglądu literatury, cel, tezy i zakres pracy ... 54
4. Materiał badawczy i stosowane metodyki badań ... 59
4.1. Przedmiot badań ... 59
4.2. Pomiary rozkładu wielkości cząstek proszku ... 61
4.3. Pomiary struktury geometrycznej powłok ... 64
4.4. Badania dyfrakcji rentgenowskiej XRD ... 71
4.5. Badania strukturalne ... 72
4.5.1. Preparatyka próbek ... 72
4.5.2. Badania mikroskopowe ... 73
4.5.3. Analiza składu chemicznego SEM/BSE/EDS ... 74
4.5.4. Ilościowa analiza obrazu ... 74
4.5.5. Badania SEM/EBSD ... 75
4.6. Pomiary termofizyczne ... 76
4.6.1. Różnicowa kalorymetria skaningowa (DSC) ... 77
4.6.2. Pomiary dylatometryczne (DIL) ... 80
4.6.3. Pomiary dyfuzyjności ... 84
4.6.4. Pomiary gęstości ... 88
4.7. Pomiary mikrotwardości ... 88
4.8. Badania zużycia ściernego w warunkach tarcia suchego ... 89
5. Wyniki badań i ich analiza ... 93
5.1 Badania proszków FeAl w stanie wyjściowym, po homogenizacji i po natryskaniu DGS do wody ... 94
5.2 Badania powłok Fe-Al (DGS) ... 110

5.2.1 Badania stereometryczne 3D (badania profilu powłok i ich struktury geometrycznej)..... 111
5.2.2. Badania strukturalne (ocena jakości metalurgicznej powłok Fe-Al) 119
5.2.3. Warunki formowania się faz tlenkowych przy określonych parametrach natryskiwania gazodetonacyjnego – badania strukturalne powłok Fe-Al (DGS)..... 129
5.3. Wyniki badań strukturalnych z użyciem detektora SEM/EBSD..... 136
5.4. Badania termofizyczne 141
5.4.1 Wyniki badań pojemności cieplnej (DSC)..... 141
5.4.2 Wyniki badań dylatometrycznych (DIL)..... 144
5.4.3 Wyniki badań dyfuzyjności i przewodności cieplnej (LFA) 148
5.5. Wpływ faz tlenkowych na mikrotwardość i zużywanie ścierne powłok w warunkach tarcia suchego 151
6. Podsumowanie i wnioski końcowe..... 159
Spis rysunków i tabel..... 164
Rysunki 164
Tabele..... 170
Literatura..... 171
Streszczenie..... 188
Abstract 189

Wstęp

Do grupy innowacyjnych, zaawansowanych materiałów konstrukcyjnych wprowadzanych sukcesywnie do zastosowań przemysłowych na przestrzeni ostatnich czterdziestu lat należą stopy intermetaliczne na osnowie faz międzymetalicznych FMM (zwłaszcza z układu równowagi Ti-Al, Ni-Al oraz Fe-Al) – określane mianem intermetali (*intermetallics*) [1-5].

Jako pierwszy, możliwość utworzenia FMM z połączenia dwóch metali ujawnił w 1839 roku niemiecki badacz Karl Karsten, a już rok później amerykański wynalazca Izaak Babbit przedstawił patent na stop łożyskowy, gdzie fazą umacniającą była faza międzymetaliczna SbSn [6]. Pierwsze funkcjonalne wykorzystanie w zastosowaniach przemysłowych znalazły fazy $Fe_3(Si,Al)$ „Sendust" – o szczególnych właściwościach magnetycznych i wysokiej odporności na ścieranie, które wykorzystano w budowie głowic pierwszych rejestratorów (na taśmach magnetycznych magnetofonów) [7]. Tożsamo na magnesy trwałe z aplikacją przemysłową zastosowano stop nadprzewodzący na osnowie fazy międzymetalicznej Nb_3Sn o sieci krystalicznej typu A15 i materiały do produkcji nadprzewodników na osnowie GaAs, InAs oraz InSb [7].

Do lat siedemdziesiątych XX wieku stopy na osnowie faz międzymetalicznych, zasadniczo stanowiły rolę materiałów funkcjonalnych o specyficznych właściwościach użytkowych lub też jako fazy rozproszone w stopach konwencjonalnych do pracy w podwyższonej temperaturze. Intensywny – światowy rozwój zaawansowanych badań stopów na osnowie uporządkowanych faz międzymetalicznych (głównie Ni_3Al, NiAl, Fe_3Al, FeAl oraz TiAl) nastąpił dopiero w latach dziewięćdziesiątych XX wieku – w tym również w Polsce z udziałem wiodących ośrodków naukowych ze Śląska, Krakowa i Warszawy [1-4].

Unikalne właściwości tej grupy materiałów, w szczególności: stabilność struktury w podwyższonej temperaturze [8-11], odporność na korozję wysokotemperaturową (żaroodporność) w agresywnych środowiskach siarczków i chlorków [12, 13] oraz wysoka wytrzymałość mechaniczna [4, 14] – stwarzają potencjalne możliwości wykorzystania intermetali, jako żaroodpornych tworzyw konstrukcyjnych o znacznie niższej gęstości i wiele tańszych – w stosunku do stali austenitycznych odpornych na korozję i nadstopów z udziałem drogich pierwiastków, jak m.in.: Ni, Co, Cr, Mo.

Pomimo przedstawionych powyżej, potencjalnie bardzo korzystnych właściwości użytkowych intermetali o cechach pośrednich pomiędzy metalem a ceramiką (*co wynika z mieszanego charakteru wiązań międzyatomowych: metalicznych, kowalencyjnych i jonowych – zależnie od składu pierwiastków stopowych i stopnia odchylenia od stechiometrii*), materiały

te wykazują jednak ograniczoną plastyczność i podatność na kruche pękanie w temperaturze otoczenia oraz niską odporność na pełzanie w wysokiej temperaturze i dodatkowo niską udarność (stopy typu Ni-Al i Ti-Al) [4, 8, 14–19].

Przedmiotem niniejszej rozprawy są powłoki intermetaliczne typu Fe-Al natryskiwane cieplnie metodą gazodetonacyjną (DGS – *detonation gas spraying*).

Dla stopów intermetalicznych typu Fe-Al ograniczenia ich zastosowania w formie litej wynikają głównie z podatności do kruchego pękania w temperaturze pokojowej, na co wpływ ma:

- wysoki stopień uprządkowania struktury $D0_3$ lub B2 (odpowiednio dla fazy Fe_3Al i FeAl) [20, 21],
- podatność do przesycania nadmiarowymi wakansami [19–21],
- złożona geometria poślizgu i niska ruchliwość dyslokacji śrubowych [4, 19],
- jak też oddziaływanie czynników środowiskowych [4, 19–22]:
  - kruchość wodorowa w temperaturze -150 do 150 ^oC [20, 22],
  - „zjawisko kawitacji" powyżej 500 ^oC w środowisku z udziałem tlenu, wpływającego na dynamiczne utlenianie i oddziaływanie ruchomych dyslokacji oraz formowanie się szkodliwych domieszek segregujących po granicach ziaren, osłabiając ich wytrzymałość kohezyjną [20].

Wszystkie te uwarunkowania budowy strukturalnej i środowiskowe, utrudniają a nawet wręcz uniemożliwiają obróbkę plastyczną stopów litych dla uzyskania drobnoziarnistej struktury bez mikropęknięć i pustek, które występują po procesie odlewania stopów Fe-Al charakteryzujących się grubokrystaliczną strukturą [23–25]. Wady te występują nawet przy stosowaniu zaawansowanej technologicznie metody Exo-Melt [25], czy indukcyjnego topienia w próżni [23] – również z udziałem mikrododatków stopowych (boru i/lub cyrkonu), pomimo ich korzystnego wpływu na poprawę wytrzymałości kohezyjnej granic ziaren [7, 19, 20].

Równie duża porowatość struktury i podatność do kruchego pękania stopów typu Fe-Al występuje w przypadku wytwarzania ich metodami metalurgii proszków podczas spiekania z udziałem proszków stopowych (FeAl, Fe_3Al), czy też czystych składników (żelaza i aluminium), gdzie dodatkowo wskutek samoistnie rozwijającej się reakcji wysokotemperaturowej syntezy (SHS – *self propagation high temperature syntesis*), tworzą się bardzo kruche wysokoaluminiowe fazy intermetaliczne $FeAl_3$ i Fe_2Al_5 [26–28]. Ich udział sprzyja dodatkowo podatności do kruchego pękania stopu Fe-Al w procesie spiekania przy wymaganym bardzo dużym odkształceniu (nawet 80% zgniotu), jakie stosuje się do

zagęszczenia materiału przy obciążeniu nawet ok. 8 GPa, celem redukcji porowatości sięgającej do 50% bez prasowania [20, 29].

Dlatego też pewną szansę na wykorzystanie potencjalnie bardzo dobrych właściwości użytkowych intermetali typu Fe-Al daje możliwość zastosowania ich w formie powłok ochronnych natryskiwanych cieplnie, co jest przedmiotem zainteresowania wielu naukowców w kraju i za granicą [4, 11–13, 30–63]. Szczególną uwagę poświęca się powłokom natryskiwanym plazmowo metodą APS (*atmospheric plasma spraying*) [43, 50, 52, 62] oraz łukowo (*arc spraying*) [32, 42, 64], ale w szczególności bardzo dużo badań materiałowo-technologicznych poświęcono natryskiwaniu powłok Fe-Al w warunkach naddźwiękowego przepływu strumienia metalizacyjnego metodami HVOF / HVAF (*high velocity oxygen / air fuel*) i gazodetonacyjną DGS [11–13, 20, 30–31, 34–41, 44–50, 53–61].

Bardzo szerokie spektrum badań ukierunkowanych jest zarówno na:

- dobór parametrów natryskiwania, mających istotny wpływ na jakość metalurgiczną otrzymanych powłok (*stopień porowatości, udział nieprzetopionych cząstek proszku, jednorodność strukturalną i geometryczną oraz stan połączenia powłoki z materiałem podłoża*), gdzie omawiane są też zjawiska i mechanizmy formowania struktury powłok Fe-Al w warunkach natryskiwania cieplnego [20, 30, 36, 39–41, 44, 45, 47–49, 53, 54],
- oraz właściwości użytkowe wytworzonych powłok Fe-Al w aspekcie możliwości ich zastosowania (szczególnie w sektorze energetyki cieplnej w warunkach zużywania ściernego oraz wysokotemperaturowego utleniania i erozji w agresywnym środowisku siarczków i chlorków), gdzie analizowane są też właściwości mechaniczne (*mikrotwardość, moduł Younga, rozkład naprężeń własnych*) oraz wytrzymałość adhezyjna, stabilność strukturalna w wysokiej temperaturze, czy mechanizmy formowania się faz tlenkowych i degradacja struktury w warunkach wysokotemperaturowego utleniania [11–13, 31–35, 37, 38, 42, 43, 46, 50, 55–64].

W okolicznościach rozpatrywanych wcześniej czynników budowy strukturalnej i uwarunkowań środowiskowych ograniczających podatność do odkształcenia plastycznego stopów na osnowie faz międzymetalicznych z układu Fe-Al, bardzo ważną rolę odgrywają warunki natryskiwania cieplnego powłok ochronnych, które są różne w zależności od użytej metody natryskiwania (gazowo-płomieniowej, łukowej, plazmowej, cold spraying, HVOF/HVAF, czy DGS). Warunki te określają stopień nagrzania oraz prędkość przepływu cząstek proszku (lub przetopionych cząstek drutu w metodzie łukowej arc spraying), co stanowi o ich stanie skupienia i energii kinetycznej w chwili zderzenia z materiałem podłoża (a te dwa czynniki mają największy wpływ na jakość metalurgiczną wytworzonych powłok). Przy czym,

równie istotny jest stopień utleniania się cząstek proszku w strumieniu metalizacyjnym w środowisku powietrza i charakter formowania się faz tlenkowych w strukturze powłoki.

W odniesieniu do powłok intermetalicznych typu Fe-Al (DGS) bardzo szczegółowe badania w tym zakresie przeprowadził Senderowski [20, 54], wykazując tworzenie się faz tlenkowych, które in situ w warunkach DGS ulegały amorfizacji, formując się po granicach ziaren w postaci cienkich błonek – bez oznak delaminacji w intermetalicznej osnowie powłoki na bazie fazy FeAl (B2), ale również z udziałem fazy Fe_3Al ($D0_3$) zidentyfikowanej w miejscach zubożenia w aluminium (wskutek formowania się faz tlenkowych).

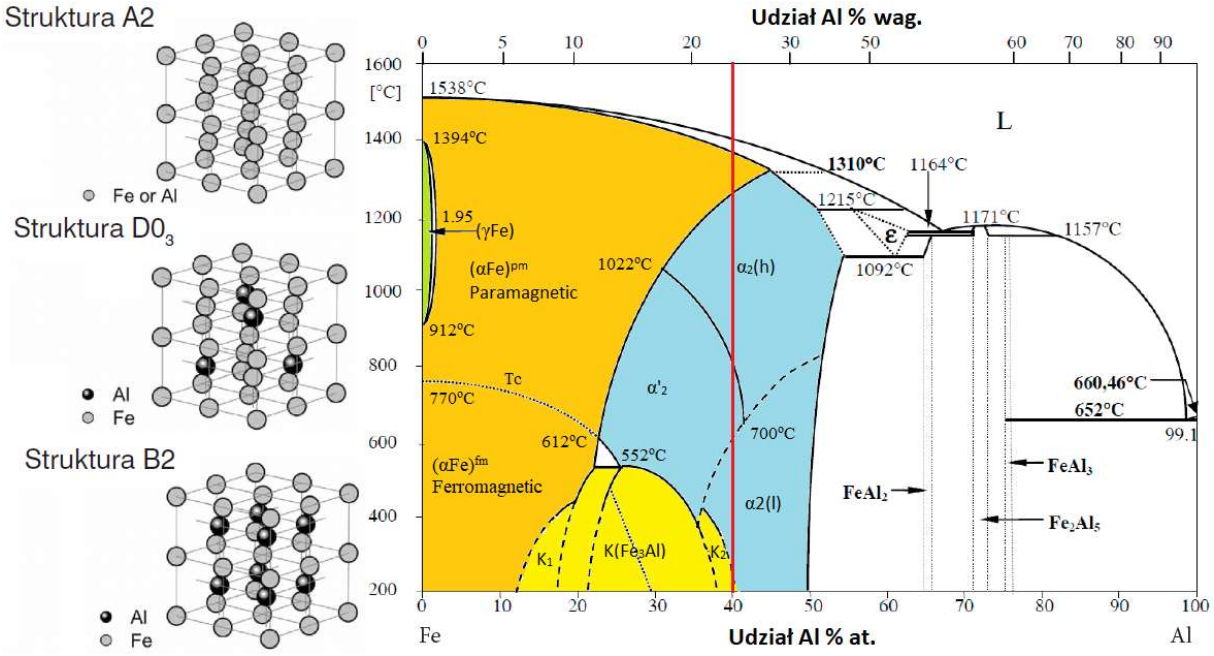
Przedstawione powyżej okoliczności stanowiły podstawę podjętej w rozprawie oceny właściwości termofizycznych wytworzonych powłok intermetalicznych FeAl (DGS), co jest szczególnie istotne w aspekcie wielofazowej struktury powłoki Fe-Al z udziałem faz tlenkowych, ze względu na zróżnicowany charakter wiązań międzyatomowych i liniowy współczynnik rozszerzalności cieplnej (różny dla intermetalicznej osnowy FeAl i formowanych faz tlenkowych). Potencjalnie, taka cermetaliczna wielofazowa struktura na osnowie fazy FeAl (B2) o wysokim stopniu uporządkowania i z udziałem innych FMM z układu Fe-Al oraz ceramiki tlenkowej (kształtowanych in situ w warunkach detonacji gazowej), może generować mikropęknięcia i delaminację powłoki, ale też z drugiej strony tworzyć materiał stabilny fazowo w warunkach wysokotemperaturowego wygrzewania i o bardzo dużej odporności na zużywanie ścierne.

Uwzględniając przedstawione powyżej uwarunkowania w pracy określono udział faz tlenkowych identyfikując skład fazowy wytworzonych powłok Fe-Al (DGS), poddając je następnie badaniom właściwości termofizycznych (*ciepło właściwe, rozszerzalność cieplna, dyfuzyjność i przewodność cieplna*) oraz zużywaniu ściernemu w aspekcie ich utylitarnego zastosowania w węzłach tarcia suchego w przemyśle maszynowym i / lub automotive.

1. Struktura i właściwości faz międzymetalicznych z układu Fe-Al

Zasadniczo, fazy międzymetaliczne występują przy ściśle określonych stężeniach składników stopowych, tworząc uporządkowane roztwory stałe przy ustalonym rozmieszczeniu atomów w sieci krystalicznej. W pewnym zakresie stężeń tworzą się wtórne roztwory stałe o mniejszym stopniu uporządkowania struktury charakteryzującej się mieszanym charakterem wiązań międzyatomowych (metalicznych, kowalencyjnych i jonowych – z różnym ich udziałem zależnie od elektroujemności składników stopowych).

Dla określonej stechiometrii pierwiastków stopowych w proporcji 1:1 lub 1:3 (np. FeAl lub Fe_3Al) – w warunkach wolnego chłodzenia, wskutek porządkowania atomów tworzy się nadstruktura o określonym typie sieci krystalograficznej. W przypadku intermetali z układu równowagi Fe-Al (rys. 1.1) jest to uporządkowanie B2 i $D0_3$ – dla faz międzymetalicznych, odpowiednio: FeAl (B2) i Fe_3Al ($D0_3$) [4, 7 20, 65, 66].



αFe – nieuporządkowany roztwór stały Fe(Al) – sieć A2,
α_2(h) – roztwór wtórny na bazie wysokotemperaturowej fazy FeAl – sieć B2,
α_2(l) – roztwór wtórny na bazie niskotemperaturowej fazy FeAl – sieć B2,
α'_2 – roztwór wtórny na bazie wysokotemperaturowej fazy FeAl – sieć B2 (podlegający przemianie w fazę K),
K – roztwór wtórny na bazie fazy Fe_3Al – sieć $D0_3$,
K_1 – (α + $D0_3$),
K_2 – ($D0_3$ + B2).

Rys. 1.1. Układ równowagi Fe-Al i komórki elementarne struktur A2, $D0_3$ i B2 [4, 20]

Zgodnie z układem równowagi (rys. 1.1), fazy FeAl i Fe_3Al występują przy określonych stężeniach składników stopowych, tworząc wtórny roztwór stały Al w Fe(α) przy ustalonym zakresie zawartości aluminium [7, 20, 66, 66]:

- od ok. 36,5 do 50 %at. Al dla fazy FeAl (o strukturze B2 z parametrem sieci a = 2,909Å) – stabilnej od temperatury otoczenia aż do ok. 1310°C dla składu ok. 45 %at. Al;
- od. ok. 18,5 do 36,5 % at. Al dla fazy Fe_3Al (o strukturze $D0_3$ z parametrem sieci a = 5,7923Å) – stabilnej do ok. 552 °C dla składu około stechiometrycznego, gdzie powyżej tej temperatury następuje zmiana uprządkowania struktury z $D0_3$ na B2 (α_2') stabilnej do temperatury ok. 770 °C, po przekroczeniu której powstaje nieuporządkowany roztwór stały o strukturze A2;

przy czym, zgodnie z literaturą [20, 65, 66], poza ważnymi z inżynierskiego punktu widzenia stopami intermetalicznymi na osnowie faz międzymetalicznych Fe_3Al i FeAl w aspekcie ich zastosowania jako materiałów konstrukcyjnych o niskiej gęstości (od 5,7 do 6,7 g cm^{-3}) i bardzo korzystnych właściwościach użytkowych, istotną rolę odgrywają również stopy z udziałem stabilnych do ok. 400 °C przejściowych struktur dwufazowych $K_1(\alpha+D0_3)$ i $K_2(D0_3+B2)$ – o składach podstechiometrycznym oraz nadstechiometrycznym względem fazy Fe_3Al ($D0_3$) – rysunek 1.1. Stopy te charakteryzują się znacznie korzystniejszymi właściwościami mechanicznymi w stosunku do klasycznych stopów konstrukcyjnych do pracy w podwyższonej temperaturze i są w obszarze zainteresowania naukowców, niestety przy obecnie jeszcze ograniczonej ilości danych literaturowych [65, 66].

Informacje na temat pozostałych faz wysokoaluminiowych ($FeAl_2$, Fe_2Al_5 i $FeAl_3$) – powyżej 50 %at. zawartości Al, ujawniają ich bardzo wysoką kruchość, przez co stopy na osnowie tych faz nie spełniają wymagań stawianych materiałom konstrukcyjnym. Jakkolwiek, fazy te w postaci bardzo twardych dyspersyjnych wydzieleń ODS (*oxide dispersion strengthening*) formujących się in situ w procesach technologicznych wytwarzania – mogą stanowić umocnienie i podwyższenie stabilności cieplnej intermetalicznej osnowy, a w konsekwencji wzrost wytrzymałości na pełzanie w warunkach oddziaływania wysokiej temperatury powyżej 700 °C [66–73]. Przy czym, zgodnie z wykresem równowagi (rys. 1.1) i danymi literaturowymi [66, 68, 72, 73], występuje też faza ε (Fe_5Al_8), która jest stabilna w zakresie temperatury pomiędzy ok. 1095–1231 °C, a w niższej temperaturze (w wyniku przemiany eutektoidalnej, której nie można wyeliminować nawet przez szybkie chłodzenie) rozkłada się na $\varepsilon \leftrightarrow FeAl + Al_2Fe$ [66].

Jak już wcześniej podkreślono, mocno ograniczoną podatność do odkształcenia plastycznego ze skłonnością do kruchego pękania w temperaturze otoczenia, niestety wykazują też stopy na osnowie fazy międzymetalicznej FeAl (B2) ale również i Fe_3Al ($D0_3$) – szczególnie o wysokiej około stechiometrycznej zawartości Al.

Rozpatrując czynniki strukturalne dla określonej sieci krystalicznej B2 lub $D0_3$ (niezależnie od składu chemicznego i stopnia odchylenia od stechiometrii odpowiednio dla fazy FeAl lub Fe_3Al), skłonność do kruchego pękania faz międzymetalicznych FeAl (B2) i Fe_3Al ($D0_3$) o zawartości aluminium powyżej 20 %at., przypisuje się *„złożonej geometrii poślizgu i słabej ruchliwości dyslokacji w mocno uporządkowanej sieci krystalicznej przy jednocześnie słabych chemicznych wiązaniach poprzecznych między określonymi płaszczyznami krystalograficznymi stanowiącymi płaszczyzny łupliwości”* [4, 7, 17, 19–21, 75].

Pod względem budowy strukturalnej polikryształy FeAl (B2) i Fe_3Al ($D0_3$) mają znacznie więcej niż 5 aktywnych systemów łatwego poślizgu dyslokacji <111> {110} – teoretycznie spełniając tym samym kryterium plastyczności von Misesa [7, 20]. Przy odkształceniu plastycznym z dyslokacji częściowych tworzą się superdyslokacje i granice antyfazowe (GAF) wg opisanych szczegółowo przez Bystrzyckiego i Jóźwiaka mechanizmów przebudowy struktury dyslokacyjnej z ograniczoną ruchliwością dyslokacji [4, 7, 19], co w konsekwencji skutkuje umocnieniem struktury – szczególnie dla składów około stechiometrycznych z dużym udziałem aluminium, zaburzając jednocześnie uporządkowanie dalekiego zasięgu w płaszczyźnie poślizgu [4, 7, 19–21, 74].

Przy czym, modelową nadstrukturę z maksymalnym stopniem uporządkowania dalekiego zasięgu w sieci $B2/D0_3$, można uzyskać jedynie w temperaturze zera bezwzględnego dla składów stechiometrycznych FeAl (B2) i Fe_3Al ($D0_3$) [7], co realnie w procesach technologicznych wytwarzania stopów intermetalicznych jest niemożliwe, gdzie zasadniczo wyższy stopień uporządkowania struktury i tym samym podatność do kruchego pękania uzyskuje się przy nie dużym odchyleniu zawartości aluminium od składu stechiometrycznego [7, 74].

Obok wysokiego stopnia uporządkowania struktury, przyczyną podatności do kruchego pękania stopów na osnowie faz FeAl i Fe_3Al jest również udział defektów sieciowych (nazywanych wtórnymi) [4, 19], których przyczyną powstawania jest kondensacja wakansów (strukturalnych i termicznych) [4, 7, 19, 75–80]. Szczególnie stopy FeAl (B2) o dużej zawartości aluminium (>40 % at.) są bardzo wrażliwe na przesycanie wakansami cieplnymi, których koncentracja wzrasta „wręcz lawinowo” wraz ze wzrostem zawartości aluminium

w warunkach wysokotemperaturowego wygrzewania i gwałtownego przechłodzenia [4, 7, 19, 20, 76-80].

W konsekwencji skutkuje to istotnym wzrostem twardości i granicy plastyczności stopu na osnowie fazy FeAl (B2) – z jednoczesnym spadkiem jego plastyczności i zwiększoną podatnością do kruchego pękania [4, 7, 8, 19, 76-80]. Te niekorzystne skutki przesycania wakansami cieplnymi wysokoaluminiowych stopów na osnowie fazy FeAl (B2) można częściowo wyeliminować, stosując długotrwałą obróbkę cieplną w 400 ºC przez 100 godz. wygrzewania, który to zabieg prowadzi do znacznej redukcji nadmiarowych wakansów migrujących zarówno do granic ziaren jak i dyslokacji [4, 19, 75-78]. W efekcie tej migracji następuje jednak tworzenie się nanoporów potwierdzonych w badaniach DSC i TEM po procesie długotrwałego wygrzewania redukującego wakanse [7, 78].

Ograniczenie podatności do nadmiarowego przesycania wakansami cieplnymi stopów FeAl (B2) można też uzyskać poprzez wprowadzenie mikrododatków stopowych *(tzw.* „*pułapkowanie wakansów*"):

- boru w ilości 0,05 %at. wpływającego na wzrost wytrzymałości kohezyjnej granic ziaren i wzrost granicy plastyczności w temperaturze do 600 ºC (*tzw. anomalny wzrost granicy plastyczności*) [4, 19, 80, 81],
- niklu powodującego wzrost umocnienia roztworowego fazy FeAl (B2), jako dominującego w porównaniu z umocnieniem wakansami [7, 80],

przy czym, na wzrost wytrzymałości w wysokiej temperaturze i odporności na pełzanie korzystnie wpływa również dodatek Zr, Hf, Nb, Mo, Ta i Si [4, 82].

W efekcie przedstawionych powyżej uwarunkowań strukturalnych intermetali na osnowie faz międzymetalicznych FeAl (B2) i Fe_3Al ($D0_3$), jedną z charakterystycznych cech dla tych stopów jest wspomniany powyżej anomalny wzrost granicy plastyczności wraz ze wzrostem temperatury w przedziale 300–600 ºC [4, 7, 19, 81, 83], przy czym dla stopów FeAl (B2) występuje on dla składów podstechiometrycznych [4, 7, 19–21].

Zjawisko to na przestrzeni dekad było przedmiotem wielu badań i różnych interpretacji analizowanych wyników, gdzie powstało kilka modeli objaśniających anomalny wzrost granicy plastyczności wraz ze wzrostem temperatury [4, 7, 19–21, 81, 83–87].

Wzrost ten przypisywany jest ograniczonej ruchliwości superdyslokacji <111> w wyniku:

- umocnienia nadmiarowymi wakansami cieplnymi, traktowanymi jak zakotwiczone w roztworze domieszki hamujące ruch superdyslokacji <111> [7, 81, 84],

- dysocjacji superdyslokacji łatwego poślizgu <111> na dyslokacje <110>, <001> i <100> o zmiennym kierunku poślizgu i ograniczonej ruchliwości – powodujące kotwiczenie łatwego poślizgu dyslokacji <111> [4, 7, 19],
- poślizgu poprzecznego zakotwiczonych dyslokacji śrubowych o małej ruchliwości – hamujących drogę łatwego poślizgu dla dyslokacji <111> [4, 7, 19, 20],
- przebudowy struktury dyslokacyjnej z tworzeniem się domen antyfazowych z udziałem granic antyfazowych (GAF), powodujących hamowanie ruchu superdyslokacji <111> [4, 7, 19, 85–87],
- wzrostu uporządkowania struktury B2 / $D0_3$ wpływającego na ekspansję domen antyfazowych o zwiększonej energii GAF, co powoduje hamowanie ruchu superdyslokacji <111> [7, 20, 21]; jednocześnie należy podkreślić, że rozpatrywane stopy typu Fe-Al w przypadku całkowitego rozporządkowania ich struktury w wysokiej temperaturze – wykazują nadplastyczność [4, 21, 75, 88].

Równie ważnym czynnikiem, mającym niezmiernie istotny wpływ na ograniczoną podatność do odkształcenia plastycznego i skłonność do kruchego pękania stopów na osnowie faz międzymetalicznych Fe_3Al i FeAl jest kruchość środowiskowa [2, 4, 19, 20, 22, 89-100]. W temperaturze od –150 ºC do +150 ºC, spowodowana jest ona destruktywnym oddziaływaniem wodoru wpływającego na zmniejszenie wytrzymałości kohezyjnej w strukturze materiału, ulegającego z tego tytułu kruchemu pękaniu międzykrystalicznemu w temperaturze otoczenia (*zarówno po granicach ziaren, jak i w strukturze podziarnowej – w płaszczyznach łupliwości w objętości krystalitów*) [20, 100].

Z dostępnej literatury wynika [20, 22, 89-99], że zaadsorbowany ze środowiska wodór (*niezależnie od jego postaci: atomowej, cząsteczkowej, wodorków czy jonów*), wiąże się z defektami sieci krystalicznej (*na granicach ziaren, jak i w objętości krystalitów*) i osłabia wiązania międzyatomowe, gdzie w ilości już zaledwie kilku ppm powoduje kruche pękanie stopów typu Fe-Al – nawet przy bardzo znikomym ich obciążeniu.

Dodatkowo, istotną rolę odgrywają wakanse sprzyjające osadzaniu się wodoru w ich strefie, gdzie przy omawianej wcześniej łatwości przesycania wakansami stopu FeAl (B2), zwiększa się diametralnie jego podatność do kruchego pękania. Skutecznym sposobem na ograniczenie destruktywnego oddziaływania wodoru w stopach typu Fe_3Al ($D0_3$) i FeAl (B2) – jest domieszkowanie ich borem, ale też węglem, niobem, itrem, chromem czy cyrkonem [7, 19, 20, 101-109]. Dlatego też w tej pracy do wytworzenia powłok ochronnych FeAl (DGS)

zastosowano proszek stopowy domieszkowany cyrkonem i borem (Fe40Al0,05Zr %at. + 50 ppm B) [20, 110, 111].

Zgodnie z literaturą bor dodatkowo służy „*podwyższaniu symetrii struktury krystalicznej poprzez generowanie nowych systemów poślizgu i zmniejszeniu stopnia uporządkowania dalekiego zasięgu stopów typu Fe-Al*", co ogranicza ich podatność do kruchego pękania [20, 102]. Istotnym ograniczeniem dyfuzji wodoru jest też udział tlenku aluminium $Al_2O_3(\alpha)$ [75], który w postaci cienkich błonek formowanych po granicach ziaren jest nieodzownym elementem struktury powłok intermetalicznych typu Fe-Al natryskiwanych w warunkach detonacji gazowej [20, 44, 54, 111].

Udział tlenku aluminium $Al_2O_3(\alpha)$ zabezpiecza też przed dynamicznym utlenianiem stopów typu Fe-Al w wysokiej temperaturze (powyżej 500^{o}C w środowisku zawierającym tlen), gdzie w wyniku jego dyfuzji po granicach ziaren i w strefie ruchomych dyslokacji, następuje propagacja pęknięć międzykrystalicznych i spadek wytrzymałości kohezyjnej, powodowanej też zwiększonym udziałem porowatości struktury [75].

Charakteryzując przedstawione powyżej specyficzne właściwości stopów intermetalicznych z układu równowagi Fe-Al, w podsumowaniu można stwierdzić, że niezależnie od sposobu ich wytwarzania zawsze należy mieć na uwadze uwarunkowania środowiskowe i warunki technologiczne kształtowania struktury. Mają one bardzo istotny wpływ na przemiany fazowe na etapie formowania struktury, stopień jej uporządkowania, przesycenia wakansami cieplnymi i formowanie faz tlenkowych – a wszystkie te czynniki wraz z udziałem wodoru i tlenu zaadsorbowanych ze środowiska decydują o właściwościach użytkowych tych stopów (twardości, wytrzymałości mechanicznej, odporności na pełzanie, żaroodporności, odporności na zużycie ścierne, erozję i kawitację) [8, 11-13, 34, 35, 112, 113].

W odniesieniu do powłok Fe-Al natryskiwanych cieplnie metodą DGS z użyciem proszków stopowych (*co jest przedmiotem tej pracy*), szczególne znaczenie będzie miał udział faz tlenkowych w osnowie intermetalicznej powłoki Fe-Al, formowanych in situ w procesie detonacji gazowej. Wielofazowość struktury z udziałem faz tlenkowych zdeterminuje stopień uporządkowania intermetalicznej osnowy i podatność do odkształcenia plastycznego cząstek proszku FeAl, ale również właściwości termofizyczne (*intermetalicznego „cermetalu" w formie wielowarstwowej powłoki ochronnej DGS*), które będą różne w stosunku do klasycznych intermetali typu Fe-Al (*wytworzonych np. przez odlewanie, czy metodami metalurgii proszków*). W konsekwencji właściwości termofizyczne, będą miały też bardzo istotny wpływ na stan naprężeń własnych i umocnienie struktury, a tym samym i na wytrzymałość adhezyjną połączenia powłoki z materiałem podłoża, co w następstwie stanowić

będzie o innych cechach użytkowych wytworzonych powłok, np. ich odporności na zużycie ścierne – analizowane w badaniach własnych w warunkach tarcia suchego.

2. Natryskiwanie cieplne powłok ochronnych typu Fe-Al

Jednym ze sposobów wytwarzania stopów typu Fe-Al o potencjalnie bardzo dobrych właściwościach użytkowych jest natryskiwanie cieplne i uzyskanie ich w formie:

- powłok ochronnych o adhezyjnym charakterze połączenia z materiałem podłoża
- lub napoin (o połączeniu dyfuzyjnym wskutek przetopienia jego warstwy wierzchniej) – zależnie od technologii natryskiwania, gdzie wyróżnia się szereg metod z pod- i naddźwiękowym przepływem strumienia metalizacyjnego – w zależności od konstrukcji urządzeń do natryskiwania oraz parametrów procesu.

Wieloletnie badania rozwojowe: konstrukcyjne i materiałowo-technologiczne oraz praktyczne doświadczenia przemysłowe, doprowadziły do rozwoju technologii różniących się między sobą budową urządzeń i sposobem generowania strumienia metalizacyjnego o różnej (zmiennej) temperaturze i prędkości cząstek proszku materiału powłokowego (lub stopionego drutu).

Z przeglądu literatury wynika, że powłoki intermetaliczne (w tym również z układu Fe-Al) uzyskiwane są praktycznie wszelkimi powszechnie dostępnymi metodami natryskiwania cieplnego, takimi jak:

- metoda łukowa – w tym z naddźwiękowym przepływem strumienia metalizacyjnego HVAS (*high velocity arc spraying*) [20, 32, 42, 64, 114-120],
- natryskiwanie plazmowe APS (*atmospheric plasma spraying*), SPS (*suspension plasma spraying*), ISPS (*induction suspension plasma spraying*), SPPS (*solution precursor plasma spraying*), VPS (*vacuum plasma spraying*) i LPPS (*low pressure plasma spraying*) [20, 43, 50, 62, 127-136, 143, 161],
- metalizacja naddźwiękowa HVOF / HVAF [11, 13, 20, 35, 45, 46, 50, 55-61, 63, 122, 127, 130, 134, 143-155, 163],
- natryskiwanie detonacyjne DGS [12, 20, 30, 31, 34, 36-41, 44, 46, 48-50, 53, 54, 75, 110, 111, 122, 156-160, 187-189],
- natryskiwanie na zimno (*cold spraying*) [20, 189, 211-217].

Przedstawione powyżej technologie natryskiwania cieplnego są obecnie procesami dość złożonymi, w których bez względu na zastosowanie danej metody wspólną ich cechą jest uzyskanie określonej temperatury i prędkości strumienia metalizacyjnego. To głównie te dwa parametry stanowią o energii cieplnej i energii kinetycznej natryskiwanych cząstek materiału powłokowego, które to wartości energii mają bezpośredni wpływ na właściwości użytkowe natryskiwanych powłok z uwzględnieniem: rodzaju natryskiwanego materiału powłokowego,

jego składu chemicznego, właściwości termofizycznych oraz podatności do utleniania i przemian fazowych przy określonych parametrach procesu natryskiwania. Wszystkie te czynniki wpływają na stopień utlenienia, twardość, rozkład naprężeń własnych, wytrzymałość adhezyjną i porowatość struktury powłoki lub napoiny formowanej w bardzo krótkim czasie w warunkach oddziaływania medium gazowego. Najczęściej wykorzystuje się energię wyzwoloną podczas spalania pod wysokim ciśnieniem mieszaniny gazowej paliwowo-tlenowej (*HVOF, HVAF*), a nawet jej detonacji (*DGS*), choć można ją osiągnąć także w strumieniu plazmy (*APS, VPS, LPPS*), oddziaływania łuku elektrycznego (*arc spraying*) lub tylko w wyniku przepływu gazu transportującego proszek z jego ogrzewaniem (*cold spraying*).

O wyborze danej metody decydują najczęściej właściwości użytkowe natryskiwanej powłoki, przy czym godnym odnotowania jest fakt, że we wszystkich wymienionych powyżej metodach natryskiwania cieplnego, przepływ strumienia metalizacyjnego może być naddźwiękowy przy ograniczonym wpływie temperatury na stopień nagrzania warstwy wierzchniej materiału podłoża (nawet poniżej 100 ºC w przypadku DGS, czy cold spraying).

2.1. Charakterystyka natryskiwania cieplnego metodą łukową (Arc spraying)

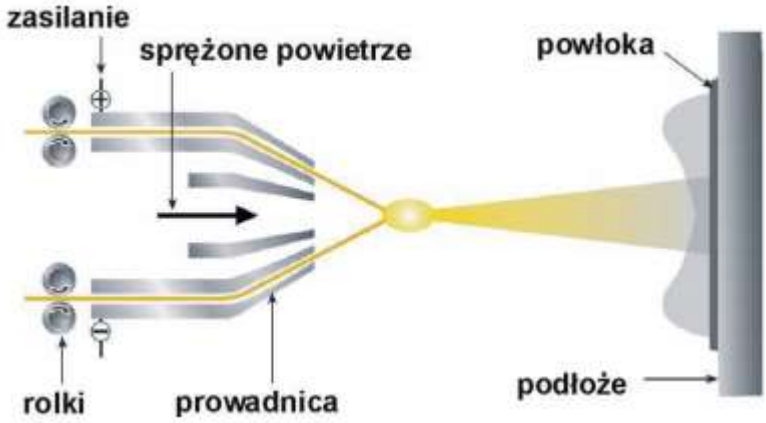
W metodzie natryskiwania łukowego źródłem energii cieplnej jest łuk elektryczny o temperaturze jarzenia w przedziale 4000–7000 ºC (w zależności od mocy źródła), powodujący topienie materiału powłokowego w postaci dwóch przewodzących drutów podawanych automatycznie, gdzie stopione cząstki atomizowane są sprężonym powietrzem w kierunku materiału podłoża z prędkością ok. 150 m/s rys. 2.1 [114]. Ze względu na wyższy stopień koncentracji energii łuku elektrycznego (w stosunku do natryskiwania gazotermicznego) – w metodzie łukowej dopuszczalnymi i przeważnie stosowanymi materiałami powłokowymi (w miejsce proszków) są druty, zarówno z jednolitych metali i stopów metali, jak i kompozytowe złożone z rdzenia i płaszcza (np. rdzeń WC-W_2C w płaszczu Co stanowiącym zwykle 50 % obj. udziału kompozycji). Stosowane są również druty z udziałem faz międzymetalicznych z układu Fe-Al i NiAl wytwarzane poprzez: walcowanie rurek Al napełnionych proszkiem Ni lub Fe, ciągnienie drutów z taśmy napełnionej proszkiem, lub ciągnienie taśmy wspólnie z litym rdzeniem.

Poprawnie realizowany proces natryskiwania łukowego określa się też mianem natryskiwania na zimno „*cold spraying*" – z racji niskiej temperatury nagrzewania się materiału podłoża, co zapobiega zmianie jego składu chemicznego i fazowego oraz deformacji

(*odkształcania w przypadku cienkich blach stalowych*) wskutek generowania się naprężeń cieplnych.

Z drugiej strony formowanie struktury powłoki z bardzo „*gorących*" cząstek topionego drutu na „*zimne podłoże*" generuje występowanie tzw. „*indukowania się ściskających naprężeń własnych w strukturze powłoki*", co ogranicza możliwość natryskiwania grubych powłok [114]. W przypadku natryskiwania łukowego powłok typu Fe-Al w jednym przejściu procesu uzyskuje się powłokę o grubości ok. 120 - 250 μm, co ma istotny wpływ na efektywność natryskiwania powłoki FeAl – zależnie od warunków natryskiwania (*prędkość posuwu pistoletu sterowana ręcznie lub półautomatycznie i odległość natryskiwania od 50 - 200 mm przy stałym posuwie drutów 2,6 m/s i ciśnieniu powietrza rozpylającego 0,3 MPa*) [114].

Zjawisko indukowania się naprężeń własnych w objętości powłoki podczas jej stygnięcia (z możliwością wystąpienia nawet niekorzystnych naprężeń rozciągających) – jest efektem bardzo silnego gradientu temperatury przy zderzeniu z „zimnym" podłożem roztopionych cząstek materiału powłokowego (o temperaturze wyższej od temperatury topnienia), co można zniwelować poprzez podgrzewanie materiału podłoża dodatkowym źródłem ciepła (najczęściej palnikiem).



Rys. 2.1. Schemat budowy urządzenia do natryskiwania łukowego [fot. materiał prasowy Advanced Coating]

Dane literaturowe dotyczące badań powłok intermetalicznych typu Fe-Al natryskiwanych łukowo wykazują, że wytwarzano je in situ w procesie arc z użyciem dwóch różnych drutów elektrodowych: stalowego i aluminium przetapianych jednocześnie, gdzie w wyniku reakcji pierwiastków stopowych Fe i Al podczas ich krzepnięcia przy zderzeniu z materiałem podłoża, formuje się kompozytowa (wielofazowa) struktura powłoki na osnowie roztworów Al(Fe-α) i Fe-α(Al) ale również z udziałem różnych faz międzymetalicznych z układu Fe-Al oraz spineli i faz tlenkowych wzmacniających intermetaliczną osnowę o zróżnicowanej mikrotwardości

[64, 114-116]. Efekt ujednorodnienia składu fazowego realizowano poprzez wieloetapowe wygrzewanie w temperaturze, odpowiednio 700 ºC, 800 ºC i 900 ºC – każdorazowo przez 2 godziny [64]. Przy temperaturze wygrzewania w 700 ºC, trwająca przez 2 godziny reakcja aluminium z nieprzereagowanym do końca w procesie arc żelazem, prowadzi do formowania się fazy wysokoaluminiowej Fe_2Al_5 zidentyfikowanej w badaniach XRD oprócz dominującego udziału roztworu stałego bcc Fe-α(Al). Wzrost temperatury do 800 ºC przez 2 godziny wygrzewania, aktywuje procesy dyfuzyjne i tworzenie się nieuporządkowanych faz międzymetalicznych Fe_xAl_y o różnym składzie chemicznym (zgodnie z układem równowagi Fe-Al). Podczas wygrzewania powłoki w 900 ºC przez kolejne 2 godziny, następuje dyfuzyjne ujednorodnienie budowy fazowej powłoki z osnową na bazie fazy międzymetalicznej FeAl o uporządkowaniu B2 – potwierdzonej w badaniach XRD refleksem od nadstruktury {100}, jednocześnie też z mniej zróżnicowanym rozkładem mikrotwardości w strukturze powłoki [64].

Podobne efekty uzyskano dla powłok na osnowie fazy Fe_3Al natryskanych łukowo drutami litymi Fe+Al oraz w formie rurki z zawalcowanej taśmy z rdzeniem proszkowym Fe+AlMg, gdzie intermetaliczną osnowę Fe_3Al o uporządkowaniu $D0_3$ uzyskano dopiero po wygrzewaniu powłoki w 650 ºC przez 2 godziny [116].

Alternatywnym rozwiązaniem wytwarzania metodą łukową intermetalicznej struktury z udziałem faz międzymetalicznych typu Fe-Al jest [117]:

- natryskanie arc na stalowe podłoże powłoki aluminiowej o grubości ok. 0,3 mm,
- następnie przetopienie jej wiązką laserową (CO_2) wraz z WW materiału stalowego podłoża.

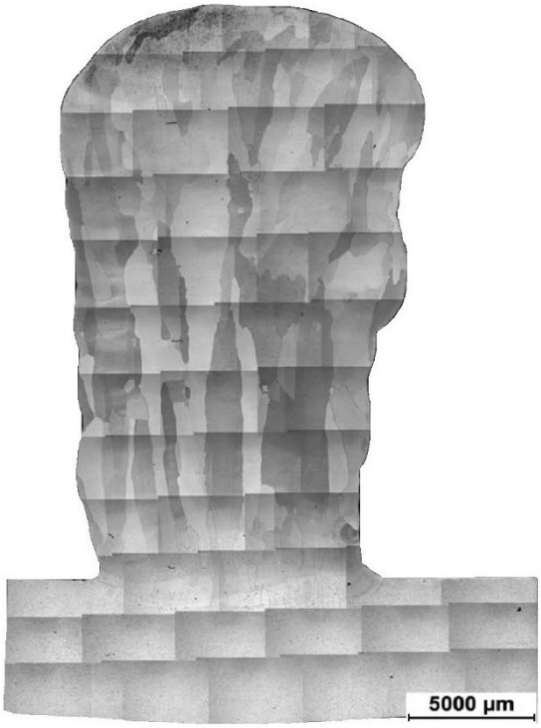
W konsekwencji tworzy się napoina na osnowie fazy międzymetalicznej FeAl o dyfuzyjnym charakterze połączenia z materiałem podłoża – z przyczepnością o rząd wielkości wyższą niż uzyskuje się to standardowo w warunkach natryskiwania cieplnego metodą arc. Ponadto istotnie duży udział formującej się w warunkach przetapiania laserowego fazy Al_2O_3 powoduje znaczny wzrost mikrotwardości struktury wytworzonej napoiny (*rzędu 800 - 900 HV0.1 w strefie zidentyfikowanych tlenków aluminium*) [117].

Opracowano też kompozycje spoiwa z aluminidków żelaza, które stosowano do napawania łukowego zautomatyzowanymi metodami, zarówno GTAW (*gas tungsten arc welding*) jak i GMAW (*gas metal arc welding*) z zużyciem różnych materiałów podłoża (stali 9Cr-1Mo, 2-1/4Cr-1 Mo oraz nierdzewnych stali austenitycznych typu 304, 316 i 316L) [118]. Przy czym do wytwarzania intermetalicznych drutów stopowych o różnym składzie fazowym (Fe_3Al i FeAl), stosowano odlewanie „zasysające" polegające na wciąganiu cieczy ze stopionego stopu do szklanych rurek [118].

Procesy zrobotyzowanego napawania łukowego GTAW w osłonie argonu z użyciem 2-ch drutów „czystego” Fe i Al, wykorzystano również do addytywnego (przyrostowego) wytwarzania 3D napoin intermetalicznych typu Fe_3Al (*WAAM – wire arc additive manufacturing*) [119–123]. Poprzez sterowanie parametrami procesu GTWA (*natężenie prądu, długość łuku elektrycznego i jego energia oddziaływania na materiał [kJ/g], prędkość przesuwu palnika i prędkość posuwu drutów Fe i Al oraz natężenie przepływu gazu ochronnego – azotu)*, wytworzono napawane łukowo napoiny intermetaliczne o wymiarach 24 x 40 x 12 mm i gradientowej strukturze o zróżnicowanym, ale kontrolowanym składzie chemicznym w poszczególnych strefach napoiny na osnowie fazy międzymetalicznej Fe_3Al (rys. 2.2) [120].

Wielowarstwowe napoiny (zbudowane z 25 do 40 warstw), charakteryzują się zróżnicowaną morfologią ziaren, typową dla złącz spawalniczych – z udziałem dużych kolumnowych ziaren (od 300 do 500 µm) i wydzieleń węglików o iglastej morfologii oraz ziaren bainitu w strefie przetopu z WW materiału podłoża (*stal LRDH36 o grubości 5,5 mm – dla przemysłu stoczniowego*) [120].

Z technologicznego punktu widzenia istotnym jest, że przy budowie intermetalicznej struktury napoiny Fe_3Al formowanej przyrostowo, stosowano podgrzewanie wstępne WW materiału podłoża oraz utrzymanie temperatury międzyściegowej (ok. 400 °C) – warstwa po warstwie, co jest kluczowe dla zapobiegania pęknięciom „naprężeniowym” intermetalicznej osnowy [120, 122].



Rys. 2.2. Przekrój poprzeczny napoiny Fe_3Al wytwarzanej addytywnie metodą łukową (WAAM) w procesie GTWA z użyciem 2 drutów Fe i Al o grubości 0,9 mm podawanych ze zmienną prędkością dla wytworzenia gradientowej struktury o zróżnicowanym składzie chemicznym – zbudowanej z 25 warstw [122]

Ponadto, wytworzone napoiny poddano poprocesowej – wielowariantowej obróbce cieplnej [123]:

- wygrzewania ujednorodniającego (homogenizacji) w temperaturze 1000 ^{o}C przez 7 godzin,
- oraz wygrzewania w temperaturze 850 ^{o}C przez 24 godziny i 500 ^{o}C przez 120 godzin – dla uzyskania przemian fazowych, odpowiednio FeAl (B2) i Fe_3Al ($D0_3$).

Przy czym, godnym odnotowania jest fakt, że dla określonego w publikacji [123] składu chemicznego Fe30Al %at. dla fazy Fe_3Al, zgodnie z wcześniej opisanym układem równowagi (rozdz. 1, rys. 1.1) – faza Fe_3Al po zmianie uprządkowania struktury z $D0_3$ na B2 (w temperaturze ok. 550 ^{o}C) jest stabilna do temperatury ok. 770 ^{o}C, po przekroczeniu której powstaje już nieuporządkowany roztwór stały o strukturze A2 – przez co wydaje się, że temperatura wygrzewania napoiny w 850^{o}C była zbyt wysoka dla zachowania uporządkowania struktury Fe_3Al (B2). Jakkolwiek, trzeba mieć też na uwadze, że wytworzona napoina miała gradientową strukturę o zróżnicowanej zawartości aluminium, a poprzez zastosowanie określonej powyżej obróbki cieplnej, uzyskano rozdrobnienie dużych ziaren kolumnowych wytworzonych w procesie WAAM (GTWA) oraz ujednorodnienie struktury materiału i w konsekwencji korzystniejsze właściwości mechaniczne (bardziej jednorodny rozkład mikrotwardości i wyższą wytrzymałość na rozciąganie) – w stosunku do napoiny bezpośrednio po procesie WAAM bez obróbki cieplnej [123].

Kolejnym przykładem natryskiwania łukowego powłok intermetalicznych typu Fe-Al jest zastosowanie metody HVAS (*high velocity arc spraying*) z naddźwiękowym przepływem strumienia metalizacyjnego [20, 32], gdzie transport materiału powłokowego ze stopionych elektrod żelaza i aluminium na stalowe podłoże odbywa się w naddźwiękowym strumieniu gorących produktów spalania gazu ziemnego z powietrzem. Metodę tą wykorzystano między innymi do wytwarzania powłok kompozytowych typu Fe-Al/WC natryskanych na rury parowników kotła energetycznego ulegające korozyjno-erozyjnemu oddziaływaniu pary wodnej w temperaturze 550 °C [20, 32]. Istotnym mankamentem naddźwiękowego przepływu strumienia metalizacyjnego w metodzie HVAS jest zapewnienie stabilności jarzenia łuku elektrycznego, a tym samym dostarczanie stałej ilości ciepła topiącym się elektrodom, co w konsekwencji stanowi problem uzyskania stabilnej, jednorodnej fragmentacji transportowanych cząstek roztopionego metalu (żelaza i aluminium), gdzie dodatkowo aluminium ulega utlenieniu, a przy nadmiernym zwiększeniu mocy łuku elektrycznego zbyt duży wzrost temperatury topionych cząstek aluminium powoduje ich przegrzanie i częściowe odparowanie (poza silnym utlenianiem).

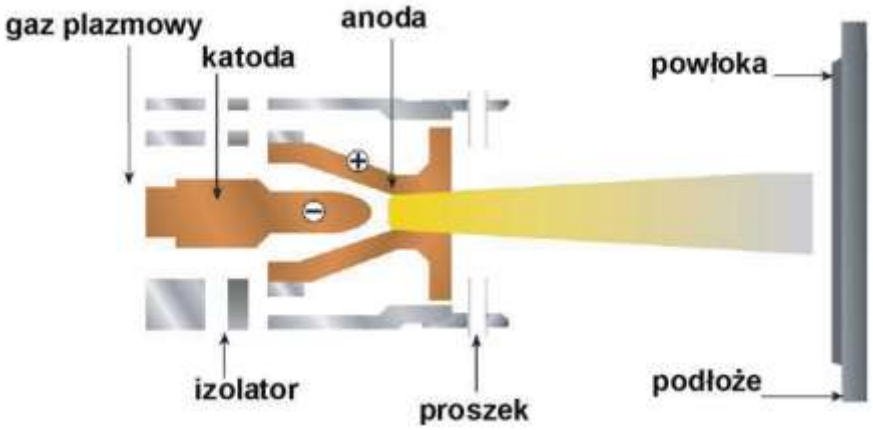
2.2. Natryskiwanie plazmowe

Rozwój technologii natryskiwania plazmowego datuje się od lat 50-ch XX wieku, kiedy to gwałtowny postęp w dziedzinie lotnictwa oraz kosmonautyki wymusił poszukiwanie nowych, coraz to lepszych materiałów konstrukcyjnych – odpornych na ekstremalne warunki pracy silników statków powietrznych [125, 126]. Wysoka temperatura pracy, a przede wszystkim szoki termiczne, praca w warunkach przyspieszonego zużycia erozyjno-ściernego w środowisku o silnym oddziaływaniu korozyjnym, to główne czynniki, z którymi musiano sobie poradzić przy projektowaniu i budowie nowoczesnych samolotów odrzutowych, czy rakiet kosmicznych. W wielu przypadkach dopiero zastosowanie żaroodpornych/ żarowytrzymałych powłok ochronnych natryskiwanych plazmowo z materiałów ceramicznych i cermetalicznych (tlenków i węglików metali), pozwoliło uzyskać odpowiednią trwałość i niezawodność części silników lotniczych, m. in.: łopatek wieńca dyszowego i wieńca wirnika turbiny oraz dysz wylotowych komór spalania i innych układów mechanicznych statków powietrznych.

Ze względu na wysokie temperatury topnienia materiałów powłokowych, klasyczne technologie natryskiwania cieplnego (*natryskiwanie płomieniowe i natryskiwanie łukowe*) nie pozwalały na uzyskanie odpowiednio wysokiej jakości powłok z materiałów wysokotopliwych, gdzie potrzebny był bardziej „*energetyczny*" proces natryskiwania z użyciem plazmy (stanowiącej tzw. czwarty stan skupienia materii w postaci zjonizowanego gazu).

Przy natryskiwaniu plazmowym, źródłem ciepła służącym do stopienia i przyspieszenia cząstek proszku jako materiału powłokowego jest strumień plazmy o wysokich wartościach entalpii, temperatury (*5000 - 55000 ^oC*) i prędkości (*1000 - 1500 m/s*) – uzyskiwany z plazmotronu (*generator: arc, indukcyjny, laserowy, mikrofalowy, częstotliwości radiowej RF czy pojemnościowy*) [75, 122].

Standardowo, technologia natryskiwania plazmowego APS z najbardziej rozpowszechnionym generatorem arc (rys. 2.3) – opiera się na jarzeniu łuku elektrycznego pomiędzy wolframową katodą, a cylindryczną anodą miedzianą tworzącą dyszę, gdzie łuk elektryczny jarzy się w gazie plazmotwórczym doprowadzanym do palnika, z którego uwalnia się plazma o temperaturze od 15000 do 30000 K (*zależnie od mocy plazmotronu i rodzaju stosowanych gazów plazmotwórczych: argonu, azotu, wodoru, tlenu czy helu*) [126]. Przy czym, stosowanie jedynie argonu daje niską energię, przez co dla podwyższenia entalpii plazmy stosuje się mieszaniny gazów plazmotwórczych, np.: Ar/He, Ar/H_2 czy N_2/H_2.



Rys. 2.3. Schemat budowy urządzenia do natryskiwania plazmowego [126]

W wyniku wymuszonego źródłem arc wyładowania łuku elektrycznego o temperaturze ok. 16000 ^{o}C, atomy przepływającego gazu ulegają jonizacji – będącej efektem oderwania elektronów walencyjnych, gdzie w przypadku cząstek dwuatomowych proces ten poprzedzony jest ich dysocjacją (*rozpad cząstek na pojedyncze atomy*). W efekcie, strumień zjonizowanych atomów i swobodnych elektronów zawężony w otworze dyszy miedzianej, ulega silnemu przyspieszeniu z prędkością przepływu plazmy do 1500 m/s, gdzie pomimo szybkiego spadku temperatury zjonizowanego gazu (*wraz z oddalaniem się od wylotu dyszy*) – wynoszącej w plazmotronie od 15000 K do 30000 K – istnieje możliwość stopienia praktycznie każdego proszkowego materiału powłokowego. Przy czym, ze względu na wysoką temperaturę wytworzonej plazmy, zarówno katoda jak i anoda muszą być intensywnie chłodzone wodą, aby zapobiec ich stopieniu.

Natryskiwanie plazmowe jest jednym z najbardziej zaawansowanych technologicznie i jednocześnie uniwersalnym procesem – ze wszystkich technologii natryskiwania cieplnego, gdzie przy wytwarzaniu plazmy łukowej, po zainicjowaniu łuku elektrycznego jest on podtrzymywany przez przepływający zjonizowany gaz przewodzący prąd elektryczny.

Możliwość sterowania miejscem wprowadzenia proszku do strumienia plazmy, umożliwia natryskiwanie materiałów zarówno o bardzo wysokiej temperaturze topnienia (*tlenki, węgliki*), jak i materiałów metalowych o dużo niższej temperaturze topnienia. Istotnym jest też fakt, że cząstki proszków materiałów metalowych, topione są w strumieniu plazmy powstałej z gazów obojętnych chemicznie. Tym samym nie są one narażone bezpośrednio na utlenianie, jak w przypadku natryskiwania cieplnego metodami gazotermicznymi (*płomieniowo, HVOF czy DGS*) – przy kontakcie z tlenem, czy też sprężonym powietrzem będących składnikami gazów palnych. Ponadto w metodzie SPS (*suspension plasma spraying*) – opartej o konwencjonalną technologię APS [137, 138], proszkowy materiał powłokowy jest w formie zawiesiny

z udziałem dyspersyjnych (rozproszonych) cząstek o mikro-, submikro- lub nono- metrycznym rozmiarze – natryskiwanych z fazy ciekłej w formie żelu, co oprócz utleniania rozwiązuje problem transportu cząstek o bardzo małych rozmiarach.

Tego typu rozwiązanie technologiczne stosowane jest również w procesie indukcyjnego natryskiwania plazmowego z zawiesiny ISPS (*induction suspension plasma spraying*) – wykorzystywanego między innymi do natryskiwania powłok TiO_2 na endoprotezy dla zastosowań biomedycznych [139]. W przypadku natryskiwania indukcyjnego wytwarzanie plazmy realizowane jest z użyciem generatora mikrofalowego mocy 40 kW, podtrzymywanej częstotliwością radiową w indukcyjnie sprzężonym systemie natryskiwania plazmowego – z osiowym podawaniem zawiesiny z prędkością poddźwiękową, gdzie cząstki w zawiesinie są wprowadzane do plazmy, suszone i topione, a następnie równomiernie osadzane na materiale podłoża [139].

Bardzo podobnym do SPS, innowacyjnym rozwiązaniem technologicznym natryskiwania plazmowego jest technologia SPPS (*solution precursor plasma spraying*) – z zastosowaniem prekursora o dużym stężeniu molowym, co jednocześnie stanowi wyzwanie dla znalezienia stabilnych roztworów prekursorów z rozpuszczalnych i wzajemnie kompatybilnych związków chemicznych w danym – ściśle określonym rozpuszczalniku [137, 140]. Standardowo, poszczególne etapy wytwarzania powłok w procesie SPPS obejmują rozbijanie kropel, odparowywanie rozpuszczalnika, pirolizę cząstek, topienie i ostatecznie syntezę powłoki.

Unikalną cechą procesu SPPS jest to, że prekursory chemiczne podczas pirolizy mogą wykazywać endotermiczne lub egzotermiczne reakcje chemiczne (*lub powiązanie obu*), a energia tych reakcji jest wystarczająco wysoka, aby mieć istotny wpływ na rozkład i topienie natryskiwanych cząstek proszku. Stąd też wykorzystanie specyficznych właściwości procesu SPPS (*jak występowanie reakcji egzotermicznych*), daje możliwość uzyskania unikalnych cech podczas formowania struktury, jak tworzenie metastabilnych faz tlenkowych i wytwarzanie jednorodnych mikrostruktur dwufazowych – przydatnych w powłokach typu TBC (*thermal barier coatings*).

W tym celu po raz pierwszy użyto roztworów azotanu cyrkonu $Zr(NO_3)_4{}^x5H_2O$ i azotanu iterbu $Yb(NO_3)_3{}^xH_2O$ do wytworzenia powłok typu (YbSZ), tj. powłok na bazie tlenku iterbu Yb_2O_3 stabilizowanego tlenkiem cyrkonu ZrO_2 [137], gdzie w przeprowadzonych badaniach udowodniono, że w porównaniu z tradycyjnym natryskiwaniem plazmowym APS, powłoki te mają wyższą trwałość wysokotemperaturową (w przypadku powłok o tej samej grubości).

Poza źródłem generowania plazmy i jej podtrzymywania (*plazma łukowa i mikrofalowa*) oraz formami stosowanego materiału powłokowego (*stapiany drut, proszek, zawiesina,*

prekursory chemiczne), kolejnym istotnym kryterium podziału metod natryskiwania plazmowego jest środowisko syntezy powłok, gdzie poza wyżej scharakteryzowanymi metodami natryskiwania plazmowego można wyróżnić technologie LPPS (*low pressure plasma spraying*) lub VPS (*vacuum plasma spraying*) [20, 122, 141, 142].

Niektóre, bardzo reaktywne materiały, takie jak azotki czy borki, a także tytan i tantal muszą być natryskiwane w specjalnych komorach zapewniających atmosferę ochronną i/lub obniżone ciśnienie gazów, co może być realizowane poprzez niskociśnieniowe natryskiwanie plazmowe lub plazmowe próżniowe (LPPS / VPS) – wykonywane w kontrolowanej próżni przy ciśnieniu 3 – 7 kPa lub też w warunkach bardzo niskociśnieniowego natryskiwania plazmowego VLPPS (*very low pressure plasma spraying*) – wykonywanego również w kontrolowanej próżni pod ciśnieniem w zakresie 50–200 Pa [142].

Powłoki natryskiwane wyżej wymienionymi technologiami plazmowymi (o dużej trwałości), posiadają wysokie właściwości użytkowe: odporność na ścieranie i erozję, odporność korozyjną na różne czynniki chemiczne – również w wysokiej temperaturze oraz odporność na ciekłe metale. Są to powłoki o niskim współczynniku przewodzenia ciepła (TBC oraz powłoki elektroizolacyjne) – pracujące w wysokich temperaturach, ale również powłoki z hydroksyapatytu na implantach medycznych ze stopów tytanu [20, 122, 141, 142].

Wykorzystanie strumienia plazmy z użyciem prezentowanych powyżej – niektórych technologii natryskiwania plazmowego, znalazło zastosowanie również przy wytwarzaniu powłok intermetalicznych typu Fe-Al [20, 43, 50, 62, 127-136, 143, 161], gdzie większość prac dotyczy powłok na osnowie fazy międzymetalicznej Fe_3Al natryskanych APS na różny rodzaj materiału podłoża – dla różnych zastosowań.

Reinshagen i Sikka [143] uzyskali powłoki na osnowie fazy Fe_3Al natryskane metodą APS i HVOF na podłożu IN718 z proszku stopowego Fe-15,9Al-2.2Cr-0.01B %wag. o wielkości cząstek 5,5-62 μm.

Luer i in. [127] użyli również proszku stopowego o podobnym składzie Fe-16,8Al-2,25Cr-0,01B %wag. i różnym rozkładzie granulometrycznym (<25μm oraz 25-45μm) natryskanego APS i HVOF na stal węglową, gdzie celem badań było określenie wpływu wielkości cząstek na stabilność struktury powłoki (w stosunku do materiału wsadu proszkowego) i jej odporność na nasiarczanie w środowisku mieszaniny gazów Ar-3,5%H_2-0,1%H_2S podczas wygrzewania w temperaturze 600 °C przez 500 godzin. Natryskane z proszku 25-45μm powłoki APS, wykazały zubożenie aluminium (11,8 %wag. Al) w stosunku do wsadu proszkowego (16,8 %wag. Al), gdzie w strukturze powłoki stwierdzono również fazę α-Fe w otoczeniu zubożonej w aluminium fazy Fe_3Al, jak również udział tlenku Al_2O_3 i spinelu $FeAl_2O_4$.

Generalnie, natryskane powłoki Fe_3Al wykazały doskonałą odporność na nasiarczanie w warunkach przeprowadzonych testów, jakkolwiek powłoki APS ujawniły zlokalizowany atak nasiarczania, w postaci tworzących się sferycznych wydzieleń FeS w strukturze powłoki [127].

Z kolei Magnee i in. [130] wykazali, że powłoki Fe-25Al-1Zr (%wag.) natryskane APS i HVOF stanowiły dobrą ochronę w atmosferze siarkowania i nawęglania w temperaturze 600 °C przez 500 godzin – w porównaniu ze stalą 316L i stopem 800H. Ponadto powłoki wykazały dobrą odporność na szok termiczny i znacznie lepszą odporność na erozję cząstkami kwarcu SiO_2 w temperaturze 600 °C i 900 °C niż stal 316L. Nie zaobserwowano znaczącego zużycia powłok nawet po 500 godzinach pracy w temperaturze do 900 °C. W efekcie wyników przeprowadzonych badań, zainstalowano 16 rur wymiennika ciepła ze stali węglowej natryskanych powłokami Fe_3Al (HVOF i APS). Rury te pracowały w kotle fluidalnym spalającym paliwo niskiej jakości z ponad 50% udziałem cząstek SiO_2 i 25 % Al_2O_3, gdzie natryskane powłoki FeAl nie wykazywały żadnych pęknięć ani delaminacji, pomimo że instalacja doświadczyła 26 przestojów w okresie testowym; rury bez powłok wykazały natomiast zużycie wynoszące 0,5-0,8 mm [130].

Badania korozyjne powłok plazmowych APS Fe-40Al %at. przedstawiono również w pracach [128, 129].

Cappelaere i in. [128] zauważyli, że pomimo dobrej przyczepności powłok FeAl APS do materiału stalowego podłoża, wykazały one słabą jego ochronę podczas wygrzewania w temperaturze 800 °C przez 50 godzin w atmosferze SO_2 (z dodatkiem Ar i pary wodnej) – po wcześniejszym ich testowaniu w temperaturze 700 °C przez 200 godzin w atmosferze zawierającej opary siarki (gdzie wykazały dobrą odporność na korozję wysokotemperaturową).

Z kolei Natesan i Kraus [129] raportują, że powłoki FeAl natryskane plazmowo metodą APS na materiał podłoża T22 (Fe-2,25Cr-1Mo %wag.) i T91 (Fe-9Cr-1Mo %wag.), wykazały znacznie lepszą odporność na korozję wysokotemperaturową w 650 °C w środowisku powietrza (z udziałem siarczanów alkalicznych i chlorku alkalicznego, normalnie występujących w układach spalania generatorów energii) – niż powłoki aluminiowane i powłoki elektroiskrowe FeAl oraz doskonałą ochronę w porównaniu do stopów z chromem 310SS i 800 [129].

W ostatnim czasie Senderowski i in. [161] badali wpływ parametrów natryskiwania plazmowego APS na kształtowanie mikrostruktury powłok intermetalicznych Fe_3Al z wykorzystaniem mechanochemicznie syntetyzowanych nanokrystalicznych proszków Fe-Al. W wyniku przeprowadzonych badań zoptymalizowano parametry natryskiwania plazmowego

APS mechanicznie syntetyzowanych proszków międzymetalicznych Fe_3Al, przy których powstają gęste powłoki intermetaliczne na osnowie fazy Fe_3Al ($D0_3$) o nanokrystalicznej strukturze i porowatości < 1 % – również z udziałem faz tlenkowych (głównie Al_2O_3).

Generalnie można stwierdzić, że ze względu na dużo większą prędkość przetapianych cząstek proszkowego materiału powłokowego i znacznie mniejsze ich utlenianie w strumieniu plazmy (*w stosunku do natryskiwania płomieniowego i łukowego*), możliwe jest uzyskanie bardziej zwartych (*mniej porowatych*) powłok o lepszej wytrzymałości adhezyjnej – w tym również na osnowie faz międzymetalicznych typu Fe-Al.

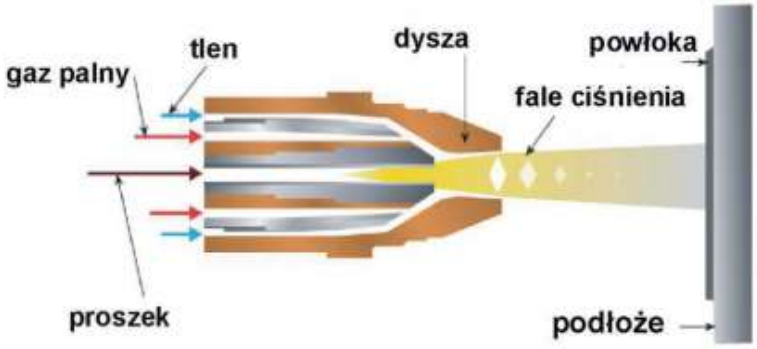
2.3. Natryskiwanie naddźwiękowe HVOF i HVAF

Współcześnie, technologia naddźwiękowego natryskiwania gazowo-płomieniowego pod wysokim ciśnieniem HVOF (*high velocity oxy fuel*) – stała się bardzo popularna ze względu na zdolność do osadzania gęstych powłok o stosunkowo niskiej zawartości tlenków przy naddźwiękowych prędkościach dwufazowego przepływu strumienia metalizacyjnego (gazowo-proszkowego). Krótki czas przebywania cząstek proszku w strumieniu gazowych produktów spalania płomieniowego pod wysokim ciśnieniem ogranicza proces ich utleniania i zmianę składu fazowego, dzięki czemu przy dobrze dobranych parametrach natryskiwania możliwe jest wytwarzanie powłok o małej porowatości (0,5 - 2 %) i bardzo dobrej przyczepności do materiału podłoża 80 - 120 MPa [20].

Natryskiwanie płomieniowe o dużej prędkości opatentowali w 1958 roku amerykanie G.H. Smith, J.F. Pelton i R.C. Eschenbach [162]. Ich pomysł zakładał wykorzystanie materiału powłokowego w postaci proszku lub drutu wraz z wodnym chłodzeniem dyszy urządzenia lecz nie został on wykorzystany w praktyce. W związku z tym za twórcę metody HVOF uważany jest J. Browning, amerykański konstruktor urządzeń plazmowych, który w 1982 roku wdrożył urządzenie JetKote sprzedawane przez firmę Deloro Satellite z Indiany (USA) [162]. Następnie podobne urządzenia pierwszej generacji o prędkości strumienia metalizacyjnego do ok. 350 m/s zaczęto produkować w innych firmach [20]. W 1985 roku w firmie Uni-Spray Systems Inc. w Cambridge (Wielka Brytania) skonstruowano głowicę podobną do tych, które służą do natryskiwania płomieniowego proszkiem, ale jej dysza posiadała specjalną konstrukcję, dzięki której strumień spalającej się mieszanki gazowej rozpędzał się do prędkości naddźwiękowej. Proces przebiegał w sposób quasi-ciągły, a więc inaczej niż przy impulsowym natryskiwaniu detonacyjnym z określoną częstotliwością, dzięki czemu generowany hałas był niższy

w stosunku do stacjonarnych urządzeń detonacyjnych, a głowica była lekka i poręczna, co umożliwiało wykonywanie prac w trybie zarówno zautomatyzowanym jak i ręcznym.

W 1988 roku firma Sulzer METCO zaprezentowała system natryskiwania z naddźwiękowym strumieniem metalizacyjnym pod nazwą Diamond Jet. Była to kolejna już druga generacja technologii HVOF, w której płomień powstawał podczas spalania propylenu, wodoru bądź propanu w tlenie lub powietrzu, gdzie mieszanina gazów spalana była w sposób ciągły pod dużym ciśnieniem, przy osiowym wprowadzaniu cząstek proszku do komory spalania chłodzonej silnie wodą (rys. 2.4) [20, 162, 163]. Temperatura płomienia gazowego oscylowała w granicach około 3200 ºC, gdzie przy naddźwiękowej prędkości przepływu strumienia gazowego (rzędu 1800 do 2200 m/s), wskutek zjawiska falowego – związanego naprzemiennie z kompresją i rozprężaniem strumienia gazowego – formują się tak zwane „*dyski Macha*" o romboidalnym kształcie (rys. 2.5) [20].



Rys. 2.4. Schemat budowy urządzenia do natryskiwania powłok metodą HVOF [fot. materiał prasowy Advanced Coating]



Rys. 2.5. Płomień HVOF i widoczna gołym okiem fala uderzeniowa gazów [fot. materiał prasowy RESUS]

Tak wysoka prędkość strumienia gazowego sprawia, że cząstki materiału powłokowego uzyskują bardzo dużą energię kinetyczną przy ich umiarkowanym nagrzaniu. Ponieważ czas przebywania cząstek w strumieniu gazów jest bardzo krótki, ogranicza to w znacznym stopniu

proces ich utlenienia i powstawania niekorzystnych zmian fazowych, jakie występują podczas natryskiwania plazmowego.

Wprowadzona do przemysłu pod koniec latach 80-ch ubiegłego stulecia metoda HVOF z użyciem systemu Diamond Jet Standard była początkiem poszukiwań rozwiązań konstrukcyjnych ukierunkowanych na jeszcze większy wzrost energii kinetycznej natryskiwanych cząstek proszków. W konsekwencji doprowadziło to do opracowania nowych rozwiązań konstrukcyjnych systemów HVOF drugiej i kolejnej już (trzeciej) generacji: Diamond Jet 2600 (DJ 2600) i Diamond Jet Hybride (DJ 2700) – z prędkością strumienia gazów sięgającą 2900 m/s [20, 162, 163].

Całkowicie innowacyjnym rozwiązaniem było wprowadzenie systemu HP/HVOLF (*high pressure / high velocity oxygen liquid fuel*) z palnikiem zasilanym paliwem płynnym (*naftą lotniczą*); system JP 5000 z działem 5220 trzeciej generacji [20, 162]. Osiągane z użyciem tego działa prędkości natryskiwanych cząstek proszku dochodzą do 1200 m/s, przy jednocześnie nieco niższej temperaturze płomienia wynoszącej około 2700 ºC, co w konsekwencji powoduje wzrost energii kinetycznej bardzo silnie zmiękczonych cząstek proszku w stanie stałym. Natryskane powłoki charakteryzują się wtedy większą jednorodnością chemiczną i fazową struktury dziedziczonej z materiału wsadu proszkowego, przy jednocześnie znikomym stopniu porowatości i niskim stopniu utlenienia oraz bardzo wysokiej wytrzymałości kohezyjnej granic ziaren i adhezyjnej w strefie połączenia z warstwą wierzchnią materiału podłoża.

Dzięki przedstawionym powyżej właściwościom, technologię HP/HVOLF wykorzystuje się do wytwarzania powłok z czystych metali, takich jak: Fe, Mo, Ni, Co, Ti, Ta i ich stopy, cermetali oraz materiałów ceramicznych (w ograniczonym zakresie), np. [162]:

- węglików wolframu,
- węglików chromu w osnowie kobaltu,
- niklu lub stopu Ni-Cr.

Szeroki zakres materiałów powłokowych powoduje, że natryskiwanie naddźwiękowe HP/HVOLF wykorzystuje się do pokrywania wielu elementów maszyn i urządzeń, takich jak: zawory, tłoczyska, siłowniki, prowadnice, rolki transportowe, tuleje, łożyska ślizgowe wymienniki ciepła, korpusy, elementy pomp, powierzchnie robocze wałów maszyn papierniczych, czopy wałów, itp. [20, 55, 60, 61, 124, 125, 164-167].

Ze względu na duże koszty natryskiwania paliwem lotniczym z użyciem systemu HP/HVOLF, stosuje się też technologię gazową HVAF (*high velocity air-fuel*), gdzie w miejsce tlenu w roli utleniacza – do komory spalania wprowadza się powietrze [58, 59, 168-173]. W konsekwencji, proces tzw. „*ciepłego natryskiwania*” HVAF jest chłodniejszy niż HVOF,

przez co można skutecznie stosować materiały na bazie węglika wolframu WC bez jego rozkładu na W_2C. Ponieważ strumień powietrza i paliwa wytwarza znacznie mniej tlenków niż wysokotemperaturowe dysze paliwowo-tlenowe, można natryskiwać również metale – z niemal „zerowym" utlenianiem cząstek proszku formujących powłokę, (podobnie jak w metodzie natryskiwania na zimno – *cold spraying*). Generalnie, wszystkie powszechnie stosowane proszki do natryskiwania cieplnego można nanosić za pomocą HVAF, z wyjątkiem ceramiki, gdzie ze względu na jej wysoką temperaturę topnienia – w strukturze powłoki formują się tak zwane (*unmelted particles*) – nieprzetopione cząstki proszku wysokotopliwej ceramiki tlenkowej (*tzn. niedostatecznie nagrzane w strumieniu gazów o temperaturze ok. 1900-1950°C – przy osiowym wprowadzaniu proszku do dyszy działa*).

W zależności od wymagań – w systemach natryskiwania naddźwiękowego HVAF, jako paliwo robocze mogą być używane: propylen, propan, wodór lub gaz ziemny. W wyniku wysokiej energii kinetycznej mocno nagrzanych cząstek proszku w stanie stałym, ulegają one silnemu odkształceniu plastycznemu przy zderzeniu z powierzchnią natryskiwanego elementu. Przy pomijalnie niskim udziale faz tlenkowych formowanych in situ w procesie natryskiwania HVAF oraz wskutek silnego odkształcenia plastycznego cząstek proszku w stanie stałym – wytworzone powłoki posiadają bardzo mały stopień porowatości (poniżej 0,2 %), uzyskując gęstość bliską teoretycznej, przez co charakteryzują się też bardzo dobrą przyczepnością z materiałem podłoża.

Powłoki natryskiwane metodą HVAF stosuje się zasadniczo jako [58, 59, 168-173]:

- ochrona przed ścieraniem, erozją, korozją,
- dla odtworzenia powierzchni,
- w regeneracji zużytych części maszyn i urządzeń (przywrócenie wymiarów geometrycznych),
- powłoki wewnętrzne rur i tulei.

Generalnie można jednak stwierdzić, że spośród przedstawionych powyżej technologii natryskiwania gazowo-płomieniowego pod wysokim ciśnieniem z naddźwiękowym przepływem strumienia metalizacyjnego, najbardziej rozpowszechniona jest obecnie metoda HVOF z użyciem systemów drugiej i trzeciej generacji. Uzyskane prędkości cząstek proszku są jednak nieco mniejsze w porównaniu do metody gazodetonacyjnej lecz kilkukrotnie większe w stosunku do natryskiwania płomieniowego [20, 162]. Przy bardzo silnie nagrzanych cząstkach proszku, podczas ich zderzenia z materiałem podłoża – jak to już podkreślono, następuje ich bardzo mocne odkształcenie postaciowe, co z kolei przy dobrze dobranych

parametrach natryskiwania HVOF wpływa na niską porowatość struktury i bardzo wysoką wytrzymałość adhezyjną natryskiwanych powłok (nawet z wysokotopliwych i kruchych materiałów powłokowych – w tym również intermetali na osnowie faz międzymetalicznych typu Fe-Al) [11, 13, 20, 35, 45, 46, 48, 56, 63, 122, 133, 134, 143-155, 163, 149-152, 174-186].

Pierwsze dostępne informacje literaturowe w możliwości natryskiwania powłok intermetalicznych typu Fe-Al metodą HVOF dotyczą początku lat 90-ch, gdzie Reinshagen i Sikka [143] uzyskali powłoki na osnowie fazy Fe_3Al natryskane metodą HVOF na podłożu IN718, przy użyciu proszku stopowego Fe-15,9Al-2.2Cr-0.01B %wag. o wielkości cząstek 5,5 – 62 μm rozpylanych gazowo metodą VIGA (*vacuum inert gas atomization*). Z kolei Al-Taie i inni [174] badali możliwość zastosowania powłok Fe_3Al, które po natryskaniu HVOF na materiał podłoża (stal: 800H, 304, Sanicro 28 i Monit) poddano badaniom odporności korozyjno-erozyjnej, w warunkach tożsamych jak przy gazyfikacji węgla (*w atmosferze CO-30%H_2-3,5%H_2O-1,5%H_2S*) podczas wygrzewania w temperaturze 600°C przez 1500 godzin. Pomimo lokalnej delaminacji od materiału podłoża w warunkach erozyjnego oddziaływania strumienia medium gazowego, natryskane powłoki Fe_3Al (HVOF) wykazywały bardzo dobrą odporność na korozję.

Delaminacja jest ważnym problemem i wymaga modyfikacji WW materiału podłoża przed natryskaniem powłoki, na przykład poprzez wytworzenie międzywarstwy (*powłoki pośredniej*), co zastosował Senderowski i in. wytwarzając wielowarstwowe systemy powłokowe NiAl/FeAl i NiCr/FeAl z udziałem warstw pośrednich NiAl i NiCr natryskane metodą HVOF na stal C45 [175]. W wyniku przeprowadzonych badań stwierdzono, że połączenie właściwości fizykochemicznych warstw pośrednich NiAl oraz NiCr z warstwową budową kruchych z natury powłok intermetalicznych typu Fe-Al, pozwoliło uzyskać korzystny układ funkcjonalny, charakteryzujący się zróżnicowaną budową strukturalną i korzystnymi właściwościami użytkowymi systemu powłokowego – przy minimalnym oddziaływaniu niekorzystnych gradientów temperatury i naprężeń własnych na materiał podłoża, co w konsekwencji wpływa na wzrost przyczepności powłoki FeAl do stalowego podłoża [175]. Wytworzone w warunkach procesu HVOF wielofazowe powłoki intermetaliczne typu Fe-Al, wykazywały bardzo dobrą odporność korozyjną podczas cyklicznego wygrzewania w temperaturze 500ºC w środowisku agresywnego gazu N_2+9%O_2+0,2%HCl+0,08%SO_2 symulującym warunki pracy kotła fluidalnego [56, 176].

Równie agresywne warunki pracy powłok typu Fe-Al (*natryskanych HVOF z użyciem systemu Diamond Jet Hybrid – DJH2700*), zastosowano poddając je izotermicznemu wygrzewaniu w 850 ºC przez 45 godzin w środowisku roztopionego siarczanu sodu Na_2SO_4

[13]. Stwierdzono, że udział wysokoaluminiowych faz intermetalicznych Fe_2Al_5 i $FeAl_2$ oraz faz tlenkowych (*wytworzonych in situ w procesie HVOF*) prowadzi do powstawania mikropęknięć, sprzyjających dyfuzji agresywnych składników w środowisku roztopionej soli Na_2SO_4 w warunkach wysokotemperaturowego wygrzewania, gdzie pomimo stabilnego tlenku α-Al_2O_3 powstającego na powierzchni powłok FeAl podczas wygrzewania w 850^{o}C, powłoka Fe-Al uległa lokalnie degradacji wykazując defekty strukturalne, powstające najprawdopodobniej w wyniku niedopasowania współczynników liniowej rozszerzalności cieplnej w wielofazowej strukturze powłoki typu Fe-Al.

W tym kontekście, Totemeier i in. [145, 146] badali mikrostrukturę i naprężenia własne powłok o grubości ok. 300 μm uzyskanych przy zwiększonej prędkości cząstek (*z 390 m/s do 630 m/s wskutek zwiększenia ciśnienia gazów w komorze spalania*), podczas natryskiwania HVOF powłok Fe-28Al-2Cr %at. na stalowe podłoże AISI 304. Uzyskane wyniki badań wykazały, że wyższa prędkość cząstek wpływa na niższą wydajność osadzania powłoki przy istotnie większym udziale tlenków w postaci podłużnych warstewek uformowanych po granicach ziaren spłaszczonych cząstek proszku, co w konsekwencji powoduje też wzrost twardości przy jednocześnie znacznie mniejszym udziale niestopionych cząstek proszku w strukturze powłoki. Wytworzone powłoki HVOF wykazywały ściskające naprężenia własne [146], które zwiększały się od nieznacznie rozciągających do ściskających (–450 MPa) – wraz ze wzrostem prędkości cząstek, gdzie powłoka natryskiwana z najwyższą prędkością dwufazowego strumienia metalizacyjnego wykazywała najwyższą gęstość dyslokacji, których udział zmniejszał się po wyżarzaniu w temperaturze 800 °C.

Jednocześnie, liniowy współczynnik rozszerzalności cieplnej powłoki natryskanej przy prędkości cząstek 630 m/s wynosił ok. 18,5 ppm/°C – w porównaniu do 22 ppm/°C dla wsadu proszkowego w postaci materiału litego po spiekaniu bez udziału tlenków. Wyraźnie niższa wartość liniowego współczynnika rozszerzalności cieplnej powłoki FeAl jest bez wątpienia efektem udziału faz tlenkowych formowanych w strukturze – in situ w warunkach procesu HVOF.

Udział faz tlenkowych (*szczególnie stabilnego w wysokiej temperaturze korundu α-Al_2O_3*), wpływa korzystnie na korozję wysokotemperaturową, co potwierdzono w badaniach porównawczych stopów na osnowie faz międzymetalicznych Fe_3Al i FeAl w formie powłok ochronnych natryskanych metodami HVOF i APS. Wraz z większym udziałem tlenku α-Al_2O_3 formowanego in situ w procesie HVOF – wytworzone powłoki posiadają bardzo dobrą odporność na utlenianie i korozję w zakresie temperatury 700-1100°C w złożonych środowiskach korozyjnych (H_2-H_2S, N_2-11.2O_2-7.5CO_2 z SO_2 w zakresie 100-2000 ppm oraz

w środowisku mieszanych gazów O/S z chlorem, siarką, stopione sole i skondensowane złoża alkaliczne) [122].

Równie korzystny okazał się dodatek tlenku ceru (CeO_2) w ilości 2-5 %mas., wprowadzony przy natryskiwaniu powłok Fe50Al % at. z użyciem systemu HP/HVOF JP-5000 [35, 177]. Domieszkowanie proszku FeAl tlenkiem ceru, wpłynęło na zahamowanie dyfuzji siarki i formowanie się destruktywnego dla powłoki FeAl siarczku FeS (podczas wygrzewania w temperaturze 700 ºC przez 300 godzin, w środowisku agresywnych gazów H_2S-H_2-O_2-Ar) [177]. Dodatek tlenku ceru, bardzo korzystnie wpłynął również na odporność erozyjną powłok (wzrost odporności o 160 % w stosunku do powłoki bez udziału CeO_2) [35].

Szereg badań poświęcono też modyfikacji struktury powłok FeAl (HVOF) natryskanych z proszku Fe-40Al-0,05Zr% at.+50 ppm B wytworzonego metodą VIGA oraz po mieleniu z dodatkiem 1 % obj. Y (*przy użyciu systemu CDS HVOF*) [133, 134, 149, 150, 178-182] lub 1 % obj. Y_2O_3 (*przy użyciu systemu DJH 2700*) [183, 184, 151, 152, 185, 186].

Uzyskane wyniki badań wykazują, że niezależnie od odmiennych warunków natryskiwania powłok Fe-Al, zdeterminowanych użyciem różnych systemów HVOF oraz różnym rodzajem paliwa roboczego (*gaz ziemny i propylen*) – cząstki Y_2O_3 kotwiczone są w formowanych in situ po granicach ziaren tlenkach Al_2O_3 – wzmacniając dodatkowo ich stabilność w strukturze powłoki FeAl podczas wysokotemperaturowego wygrzewania w temperaturze 900 ºC, 1000 °C i 1100 °C – odpowiednio przez 4 godz., 36 godz. i 72 godz. w atmosferze powietrza [20, 152].

Jednocześnie wzrost mikrotwardości powłok FeAl (HVOF) z udziałem tlenku Y_2O_3 – podnosi ich odporność na zużywanie ścierne w warunkach tarcia suchego, ścierania z udziałem luźnego ścierniwa i zużywania erozyjnego z użyciem cząstek Al_2O_3 [20, 151].

2.4. Metoda Cold Spraying

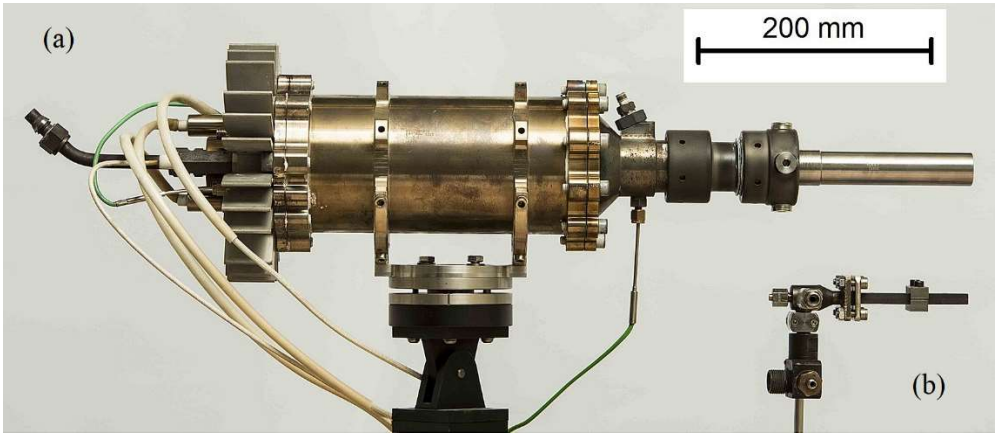
Metodę natryskiwania na zimno (*cold spraying*) oraz pierwszy „pistolet" opracowano w połowie lat 80-ch XX wieku w Rosji (rys. 2.6) [190]. Polega ona na osadzaniu proszkowego materiału powłokowego w stanie stałym, którego bardzo drobne cząstki wielkości 5-150 µm wiążą się z podłożem wskutek oddziaływania wysokiej energii kinetycznej podczas zderzenia z bardzo dużą prędkością, ulegając odkształceniu plastycznemu z mechanicznym kotwiczeniem w mikronierównościach warstwy wierzchniej materiału podłoża [190-193]. W celu uzyskania dobrego połączenia adhezyjnego cząstki proszku muszą osiągnąć odpowiednią dla każdego materiału powłokowego prędkość krytyczną – niezbędną do odkształcenia plastycznego

w stanie stałym. Stąd też niezbędne jest przyspieszenie cząstek do prędkości naddźwiękowych, które uzyskuje się poprzez rozprężenie wcześniej podgrzanego i sprężonego gazu, wykorzystując to tego celu zbieżno-rozbieżną dyszę de Lavala. Pomimo podgrzania gazu, które zapewnia jego większe przyspieszenie, a także ułatwia odkształcenie postaciowe cząstek proszku, pozostają one w stanie stałym silnie zmiękczonym przez cały proces natryskiwania „na zimno".

Metoda Cold Spraying (bez udziału wysokiej temperatury), daje możliwość zachowania w natryskanych powłokach unikalnych właściwości materiału powłokowego – zarówno przy natryskiwaniu, jak i na etapie przygotowania WW materiału podłoża przed procesem natryskiwania.

Uderzające w powierzchnię cząstki proszku początkowo ją aktywują, usuwając z niej jednocześnie warstwę tlenków, gdzie nanoszona pierwsza warstwa powłoki tworzy się z pewnym opóźnieniem wskutek wysokiego ciśnienia w miejscu zetknięcia się cząstki z materiałem podłoża. W efekcie oddziaływania wysokiego ciśnienia, następuje usuwanie zaadsorbowanych tlenków zalegających w mikronierównościach warstwy wierzchniej materiału podłoża – poprzez ich adiabatyczne ścinanie, czemu towarzyszy wzrost temperatury w miejscu styku sprzyjający poprawie wytrzymałości adhezyjnej natryskiwanej powłoki.

Zjawisko to daje możliwość zastosowania szerokiej gammy materiałów niskotopliwych, niemożliwych do natryskiwania z użyciem tradycyjnych metod natryskiwania cieplnego, umożliwiając jednocześnie uzyskanie właściwości powłoki zbliżonych do właściwości materiału wsadu proszkowego [190, 192, 193].



Rys. 2.6. Urządzenie do natryskiwania metodą Cold Spraying: a) pistolet zaprojektowany przez Helmut Schmidt University, b) oryginalny pistolet/dysza opracowany przez Anatolija Papyrina [190]

W metodzie Cold Spraying podgrzany gaz (*hel, azot lub powietrze*) wprowadzany jest do dyszy pod wysokim ciśnieniem, gdzie jak wcześniej już to podkreślono zazwyczaj stosuje się dyszę zbieżno-rozbieżną de Lavala, do której proszek wprowadzany jest osobnym przewodem gazowym, najczęściej w okolicy przewężenia (kryzy) dyszy de Lavala. Jakkolwiek możliwe jest też zastosowanie dyszy o przekroju stałym okrągłym bądź prostokątnym.

W zależności od użytego gazu lub mieszaniny gazów oraz parametrów natryskiwania (*temperatura i ciśnienie gazu nośnego, wielkość cząsteczek proszku, długość dyszy, odległość natryskiwania*) – osiągane są prędkości strumienia metalizacyjnego w szerokim zakresie od 300 do 1200 m/s, przy zalecanym optymalnym rozkładzie granulometrycznym cząstek proszku poniżej 50 μm, gdzie temperatura cząstek podczas zderzenia z materiałem podłoża może wynosić nawet powyżej 1000 K. Efekt ten uzyskuje się poprzez wstępne podgrzanie proszku z użyciem grzałki zainstalowanej pomiędzy podajnikiem a pistoletem lub w bardziej konwencjonalnym rozwiązaniu, poprzez zastosowanie wydłużonej komory wstępnej tuż przed dyszą, gdzie proces natryskiwania jest sterowany i monitorowany przez regulację ciśnienia i temperatury gazu [190, 194].

W konsekwencji, przy optymalnie dobranych parametrach natryskiwania (*temperatury, ciśnienia i rodzaju zastosowanego gazu nośnego*) – po osiągnięciu odpowiedniej prędkości krytycznej strumienia metalizacyjnego, w chwili zderzenia z materiałem podłoża cząstki proszku tworzą silne połączenie adhezyjne oraz wysoką wytrzymałość kohezyjną granic ziaren.

Spowodowane jest to zarówno [194]:

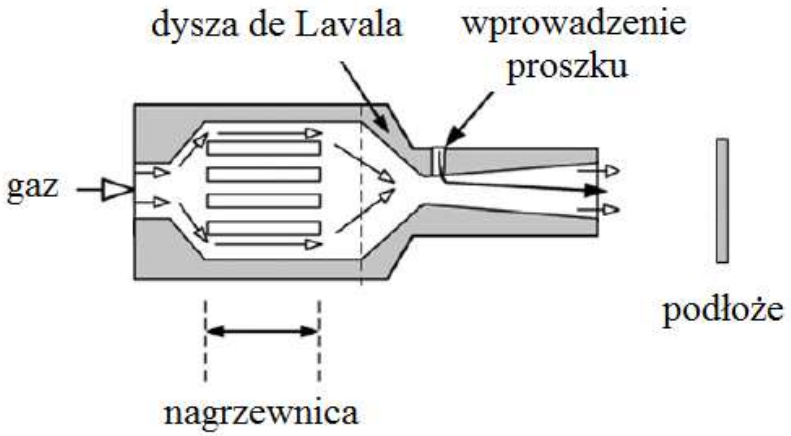
- aktywowaniem powierzchni materiału podłoża (*w pierwszej fazie natryskiwania cząstek proszku*) – wskutek istotnie wysokiej energii kinetycznej (*po przekroczeniu prędkości krytycznej dwufazowego strumienia metalizacyjnego*) z jej przemianą w energię cieplną w czasie ok. 50 ns – przez co uważa się, że proces jest quasi-adiabatyczny,
- znikomym (*praktycznie pomijalnym*) stopniem porowatości struktury przy bardzo dużym odkształceniu postaciowym cząstek proszku, gdzie wytworzone ciepło powoduje zmiękczenie cząstek proszkowego materiału powłokowego, co ułatwia ich odkształcanie plastyczne, generując przy tym korzystny – ściskający charakter naprężeń własnych w strukturze powłoki, jednocześnie bez udziału faz tlenkowych (wskutek niskiej temperatury strumienia gazowego) – w przeciwieństwie do metody natryskiwania naddźwiękowego DGS i HVOF, gdzie fazy tlenkowe formują się in situ w strumieniu gorących produktów spalania mieszanki paliwowo-tlenowej pod wysokim ciśnieniem (*w procesie HVOF*) lub spalania detonacyjnego (*w procesie DGS*).

Formowanie grubej warstwy tlenków na cząstkach proszku jest niekorzystne, ponieważ wraz ze wzrostem ich grubości ograniczone jest odkształcanie postaciowe cząstek proszku, co generuje powstawanie porów i osłabienie wytrzymałości kohezyjnej granic ziaren. Ciepło w większości wytwarzane jest w strefie największych naprężeń ścinających w obszarze kontaktu pomiędzy uderzającą cząsteczką a podłożem, co stwarza doskonałe połączenie adhezyjne. Jednocześnie, ze względu na krótki czas oddziaływania strumienia gazu na cząstki proszku wynoszący ok. 1 ms i prędkość chłodzenia ok. 10 K/s, nie dochodzi do przemian fazowych w strukturze formującej się powłoki.

W zależności od zastosowanego ciśnienia i sposobu wprowadzania proszku wyróżnia się dwie metody procesu natryskiwania na zimno: nisko- bądź wysoko- ciśnieniową [192, 195].

2.4.1. Metoda niskociśnieniowego natryskiwania na zimno LPCS

W metodzie niskociśnieniowego natryskiwania na zimno (*low pressure Cold Spraying*), gaz o temperaturze około 650 °C (*na ogół powietrze lub azot oraz hel*) podawany jest pod ciśnieniem max. do 1 MPa, gdzie nagrzewnica umieszczona jest centralnie w palniku (*wewnątrz pistoletu natryskującego*) – rysunek 2.7. Proszek wprowadzany jest promieniowo w rozbieżnej części dyszy de Lavala na zasadzie wytworzonego podciśnienia, gdzie jego prędkość w strumieniu gazu osiąga do 700 m/s, co w konsekwencji umożliwia nanoszenie proszków tylko metali miękkich, takich jak: Cu, Zn, Sn, Al, Ni [192, 196].



Rys. 2.7. Schemat metody niskociśnieniowego natryskiwania na zimno (Cold Spraying) [192]

W celu poprawienia wydajności procesu niskociśnieniowego natryskiwania na zimno, jako dodatek do wsadu proszkowego metali miękkich stosuje się Al_2O_3, który zapobiega blokowaniu (zapychaniu) się dyszy, wpływając jednocześnie na zmniejszenie stopnia porowatości struktury powłoki i zwiększenie jej przyczepności do warstwy wierzchniej materiału podłoża. Jako faza

twarda, Al_2O_3 ogranicza również odbicie od podłoża miękkich cząstek proszku zapobiegając utracie materiału. W konsekwencji dodatek ceramiki tlenkowej skutkuje wzrostem wydajności natryskiwanego materiału proszkowego o około 20-50 % obj., w zależności od rodzaju natryskiwanego proszku.

Na podstawie danych literaturowych wykazano [197], że największą gęstość powłoki Cu uzyskano w przypadku proszku sferycznego przy 10 % obj. dodatku Al_2O_3, natomiast przy 50 % obj. udziale ceramiki Al_2O_3, powłoka charakteryzuje się najwyższą twardością i najlepszą przyczepnością do materiału podłoża. W przypadku dendrytycznej morfologii cząstek proszku Cu, minimalna zawartość Al_2O_3 pozwalająca uzyskać gęstą powłokę wynosiła 30% obj., gdzie twardość i przyczepność powłoki do materiału podłoża wzrasta wraz z zawartością tlenku aluminium. Przy czym, wysoka zawartość ceramiki w proszkach Cu nie przekłada się na ilość Al_2O_3 w strukturze natryskanej powłoki (tabela 2.1).

Jednocześnie stwierdzono, że największy udział tlenków zawierały powłoki wytworzone z użyciem dendrytycznych cząstek proszku Cu, które to powłoki charakteryzowały się także najwyższą porowatością.

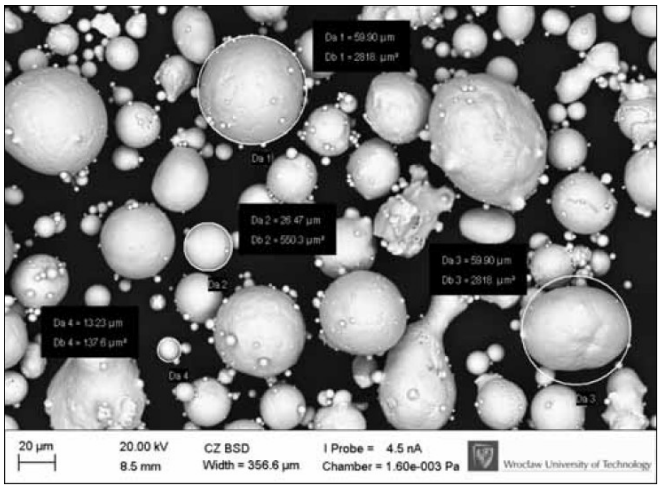
Tabela 2.1. Zawartość Al_2O_3 w proszku i w powłoce Cu: D, E – proszek dendrytyczny; O – proszek sferyczny [197]

Próbka	Zawartość proszku Al_2O_3 w proszku Cu [% obj.]	Zawartość Al_2O_3 w powłoce [% obj.]
D-Cu	50	5,2
E-Cu	10	0,9
E-Cu	30	1,5
E-Cu	50	3,6
O-Cu	10	0,7
O-Cu	30	2,0
O-Cu	50	3,3

Stwierdzono też, że właściwości powłok Cu w dużej mierze zależą od wielkości cząstek Al_2O_3, co wynika z różnej prędkości cząstek dla zastosowanego zakresu granulometrycznego 5-100 µm – przy niedostatecznie dużej prędkości cząstek największych rozmiarów > 80 µm [192, 197-199].

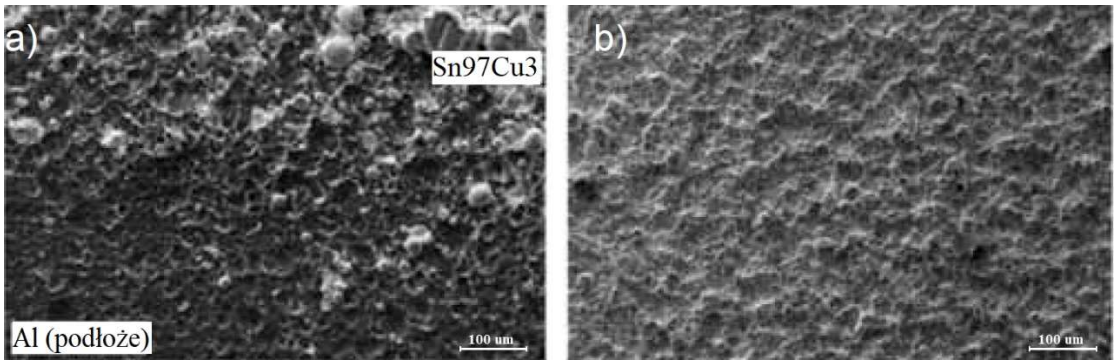
Przykładem zastosowania niskociśnieniowego natryskiwania na zimno są też badania powłoki „cynowej" naniesionej na powierzchnię aluminium z użyciem powietrza jako gazu nośnego (*pod ciśnieniem 0,6 MPa i temperaturze 200 °C, przy odległości natryskiwania 20 mm*), gdzie jako materiał powłokowy zastosowano proszek sferyczny Sn97Cu3

atomizowany azotem – o ziarnistości do 70 µm i bez dodatku ceramiki tlenkowej Al_2O_3 (rys. 2.8).



Rys. 2.8. Proszek cyny Sn97Cu3 użyty do niskociśnieniowego natryskiwania na zimno [192]

Natryskiwane cząstki cyny (*stopu Sn-Cu*) tworzyły kratery powstające wskutek uderzenia i osadzania się na powierzchni aluminiowego podłoża (aktywowanej wcześniej korundem w obróbce strumieniowo-ściernej). Na powierzchni jednorodnej geometrycznie powłoki o grubości ok. 0,3 mm, widoczne jest odkształcenie postaciowe cząstek proszku, które po uderzeniu w aluminiowe podłoże rozpłaszczyły się (rys. 2.9b), gdzie duży stopień ich deformacji jest wynikiem przekroczenia prędkości krytycznej dla cząstek cyny, która wynosi około 200 m/s. Cząstki znajdujące się w ostatniej warstwie na powierzchni powłoki uległy odkształceniu w mniejszym stopniu (rys. 2.9a) [192].



Rys. 2.9. Powłoka „cynowa" Sn97Cu3 naniesiona na powierzchnię aluminium: a-część brzegowa powłoka-podłoże, b-powierzchnia powłoki [192]

Generalnie w metodach natryskiwania cieplnego w nanoszonych powłokach dochodzi do pęknięć w wyniku skurczu termicznego, co skutkuje osłabieniem wytrzymałości kohezyjnej granic ziaren, potęgowanym dodatkowo porowatością struktury natryskiwanych powłok.

W niskociśnieniowej metodzie natryskiwania na zimno, generalnie nie występują naprężenia termiczne, a porowatość struktury natryskiwanych powłok nie przekracza 0,5 %, gdzie dodatkowo zachowana jest jednorodność składu fazowego z proszkowego materiału powłokowego (bez udziału ceramiki tlenkowej formowanej in situ, jak w procesie natryskiwania HVOF lub DGS).

W konsekwencji, przy natryskiwaniu powłok na zimno metodą niskociśnieniową, skutkuje to zachowaniem właściwości termofizycznych materiału wsadu proszkowego, gdzie przy określonym jednorodnym składzie fazowym natryskanych powłok (bez udziału ceramiki tlenkowej) można przewidzieć, np. ich rozszerzalność cieplną lub przewodność elektryczną, co wykorzystano stosując niskociśnieniową metodę Cold Spraying do wytworzenia różnego typu połączeń zakładkowych, celem zwiększenia ochrony przed interferencją magnetyczną (tabela 2.1) [200].

Sterując zawartością określonego rodzaju proszku (również z udziałem ceramiki tlenkowej Al_2O_3 nie przekraczającej 20% obj. – tabela 2.2), stwierdzono, że w przypadku aluminium i cynku nieznacznie poprawia się przewodność w stosunku do czystego proszku [200].

Tabela 2.2. Porównanie wybranych właściwości użytkowych różnego typu powłok wytworzonych niskociśnieniową metodą natryskiwania na zimno (Cold Spraying) [200]

Rodzaj proszku	Grubość [μm]	Adhezja [MPa]	Przewodność [%] IASC
Aluminium	175	5,9	43
90% Al – 10% Al_2O_3	300	12,2	44
90% Al – 10% Zn	500	9,6	21
Cyna	380	4,0	13
90% cyna – 10% Al_2O_3	75	4,2	12
Cynk	150	6,2	19
80% Zn – 20% Al_2O_3	300	11,4	24

Problem oddziaływania termicznego na materiał podłoża przy natryskiwaniu cieplnym powłok ochronnych spowodował, że niskociśnieniową metodę Cold Spraying zastosowano też do natryskiwania powierzchni tworzyw sztucznych powłokami metalicznymi pełniącymi funkcję ochronną lub przewodzącą. Między innymi, sukcesem zakończyły się badania natryskiwania powłok z cyny na polipropylen, polistyren, poliamid-6 i PC/ABS [201, 202] oraz miedzi na poliamid PA66 – w formie międzywarstwy niezbędnej dla zapewnienia przewodności powierzchni wymaganej przed elektrostatycznym malowaniem proszkowym ESD (*electrostatic spray deposition*) – w celu zapewnienia przyczepności lakieru powierzchniowego [203].

Za pomocą niskociśnieniowej metody Cold Spraying możliwe jest również natryskiwanie powłok z tworzyw sztucznych zarówno na podłoża metaliczne, jak i podłoża wykonane z tworzyw sztucznych [204-207]. W przypadku zastosowania podłoża metalicznego konieczne jest jego podgrzanie (*lub podgrzanie materiału proszkowego*), w celu uzyskania wymaganej wydajności przy krytycznej prędkości natryskiwania, która dla tworzyw sztucznych wynosi 100-150 m/s.

W tym celu, uwzględniając też inne parametry natryskiwania zmieniono konstrukcję dyszy, by zapewnić mniejsze prędkości przepływu gazu i wyższą temperaturę w części rozbieżnej dyszy [205]. Wprowadzone zmiany wpływają na wzrost wydajności i eliminują potrzebę podgrzewania materiału podłoża.

Z dotychczas przeprowadzonych badań wynika, że nanoszenie tworzyw sztucznych na powierzchnię metaliczną za pomocą niskociśnieniowego natryskiwania Cold Spraying jest najkorzystniejsze pod względem kosztów i parametrów natryskanych powierzchni warstw przejściowych, w hybrydowych elementach metalowo-polimerowych [205]. Warstwa przejściowa (pośrednia) umożliwia uzyskanie dobrej adhezji podczas późniejszego wytwarzania żeber metodą wtrysku, gdzie dla porównania uwzględniono wiele metod wytwarzania powłok, między innymi: w złożu fluidalnym, poprzez natryskiwanie elektrostatyczne, jak również natryskiwanie cieplne płomieniowe, plazmowe i HVOF [204-207].

W podsumowaniu można stwierdzić, że niskociśnieniowa metoda natryskiwania na zimno (*low pressure Cold Spraying*) umożliwia uzyskanie gęstych powłok metalicznych na powierzchniach metali i tworzyw sztucznych, gdzie wytworzone powłoki charakteryzują się dobrą przewodnością elektryczną. Istotny wpływ na właściwości użytkowe uzyskiwanych powłok ma udział wprowadzanych dodatkowo cząstek Al_2O_3 dla niskotopliwych proszkowych materiałów powłokowych. Możliwe jest także wytwarzanie powłok z tworzyw sztucznych na powierzchniach metali, gdzie prędkość krytyczna dwufazowego strumienia metalizacyjnego jest około o połowę mniejsza w stosunku do natryskiwania wysokociśnieniowego.

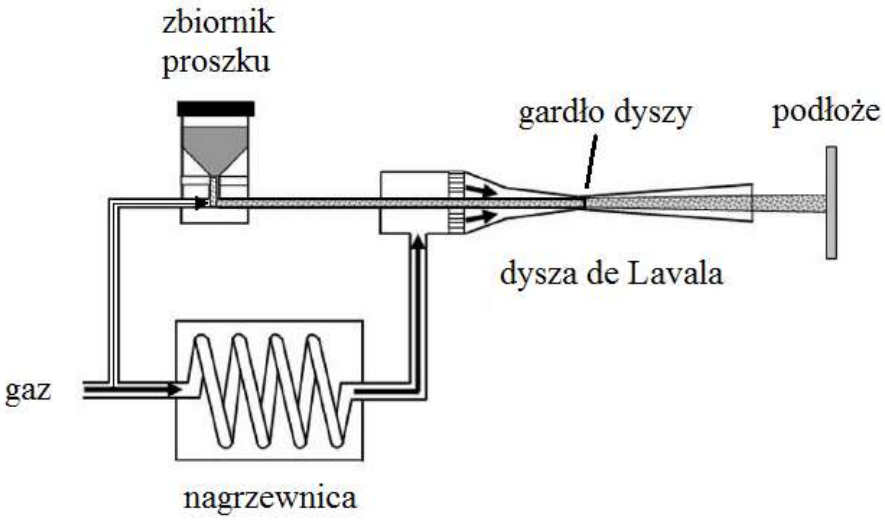
2.4.2. Metoda wysokociśnieniowego natryskiwania na zimno HPCS

Metody nisko- i wysoko- ciśnieniowego natryskiwania na zimno (*low- and high- pressure Cold Spraying*) zostały opracowane równocześnie, jakkolwiek oba procesy różnią się od siebie parametrami natryskiwania mającymi wpływ na prędkość i temperaturę cząstek wsadu proszkowego. W konsekwencji stanowi to o możliwości natryskiwania różnych materiałów

powłokowych, determinując jednocześnie koszty procesu przy komercyjnym wykorzystaniu określonych urządzeń Cold Spraying.

Ze względu na scharakteryzowane już wcześniej w rozdziale 2.4.1 parametry niskociśnieniowego procesu natryskiwania na zimno, zakres zastosowania tej technologii jest mocno ograniczony w stosunku do materiałów wysokotopliwych, których natryskiwanie realizować można metodą wysokociśnieniową. W stosowanych dla niej rozwiązaniach konstrukcyjnych (rys. 2.10), podajnik proszku podłączony jest do instalacji gazowej pod wysokim ciśnieniem gazu roboczego (helu bądź azotu), co przy osiowym wprowadzaniu proszku przed przewężeniem dyszy de Lavala, powoduje przyspieszanie cząstek do prędkości ok. 1200 m/s [208]. Proszek transportowany jest przez strumień gazu roboczego wprowadzanego pod ciśnieniem od 1 do 4 MPa i dodatkowo podgrzewanego przy użyciu nagrzewnic zewnętrznych, które stanowią oddzielny element stanowiska roboczego w procesie LPCS (rys. 2.10).

W efekcie, silnie nagrzane – zmiękczone cząstki proszku, uzyskują wysoką energię kinetyczną przekształcaną w energię odkształcenia plastycznego i energię cieplną, dzięki czemu można natryskiwać powłoki z użyciem wysokotopliwych materiałów proszkowych, takich jak: Ti, Si, Ta, Ag, WC oraz HAP, stali stopowych i niestopowych, stopów na osnowie kobaltu typu CoNiCrAlY i innych materiałów, w tym: Ni i Ni-Cu oraz intermetali typu Fe-Al [190, 192, 193,195, 196, 208-217].



Rys. 2.10. Schemat metody wysokociśnieniowego natryskiwania na zimno (HPCS) [208]

Na szczególną uwagę zasługuje możliwość natryskiwania powłok z udziałem tytanu bez formowania się w strukturze faz tlenkowych, gdzie w procesie HPCS temperatura strumienia gazowego osiąga wartość około połowy niższą od temperatury topnienia tytanu [190, 212, 217],

co jest bardzo istotne przy dużej wrażliwości tytanu na utlenianie w wysokiej temperaturze. Jakkolwiek stwierdzono, że podczas natryskiwania na zimno mieszaniny proszków Ti/Al, wydajność osadzania cząstek tytanu była znacznie niższa niż aluminium, gdzie stratę relatywnie twardego tytanu w stosunku do aluminium, argumentowano różnymi prędkościami krytycznymi dla proszków Ti i Al – wymaganymi do odkształcenia plastycznego cząstek i osadzenia powłoki [217].

Analiza dostępnej literatury w zakresie powłok intermetalicznych typu Fe-Al natryskanych na zimno wysokociśnieniową metodą HPCS wykazuje [211-216], że można je wytwarzać jedynie z użyciem proszków Fe i Al stopowanych mechanicznie w młynie kulowym, gdzie natryskiwany proszkowy materiał powłokowy stanowi roztwór stały Fe(Al) o nanokrystalicznej strukturze po 36 godz. mielenia w wysokoenergetycznym młynku kulowym w atmosferze argonu [211-215]. Natryskane przy określonych parametrach procesu HPCS powłoki Fe-Al dziedziczą skład fazowy wsadu proszkowego bez udziału faz tlenkowych, a metastabilna struktura powłoki na osnowie roztworu stałego aluminium w żelazie α, ulega transformacji in situ w procesie wysokotemperaturowego wygrzewania, tworząc wtórny roztwór stały na osnowie uporządkowanej fazy międzymetalicznej FeAl (B2) o nanokrystalicznej strukturze (dziedziczonej z materiału wsadu proszkowego) [211-215].

Autorzy cytowanych powyżej prac stwierdzają, że ze względu na ograniczoną plastyczność i brak odporności na kruche pękanie intermetali FeAl odkształcanych na zimno, trudno jest w ogóle wytworzyć metodą Cold Spraying wolne od wad strukturalnych powłoki intermetaliczne FeAl – bezpośrednio przy użyciu proszku stopowego FeAl. Jednocześnie, wyniki przeprowadzonych przez Nich badań wykazały, że zastosowane warunki procesu natryskiwania HPCS (z użyciem azotu jako gazu nośnego wprowadzanego pod ciśnieniem 2 i 2,5 MPa i podgrzanego do temperatury 510 ºC w komorze wstępnej pistoletu z dyszą de Lavala o średnicy kryzy 2 mm) – nie pozwalają uzyskać powłok na osnowie faz międzymetalicznych z układu Fe-Al.

W konsekwencji, dla uzyskania intermetalicznej struktury powłok natryskanych na zimno w procesie HPCS, niezbędna jest aktywacja cieplna, którą przeprowadzono przez 25 godzin w atmosferze argonu w temperaturze, odpowiednio:

- 200 ºC, 300 ºC, 400 ºC i 500 ºC dla powłoki Fe40Al [211],
- oraz 500 ºC, 600 ºC, 700 ºC, 900 ºC – dla powłoki Fe50Al [212].

Uzyskane wyniki badań wykazały [211], że wygrzewanie powłok HPCS w temperaturze 200 ºC nie wpływa w ogóle na zmianę ich składu fazowego, która zaczyna się dopiero w temperaturze 300 ºC, gdzie całkowitą transformację metastabilnego roztworu stałego Fe(Al)

w uporządkowany wtórny roztwór stały na osnowie fazy Fe40Al (B2) można uzyskać dopiero po wygrzewaniu w temperaturze 500 ºC przez 25 godzin (z zachowaniem nanokrystalicznej struktury dziedziczonej z wsadu proszkowego).

W przypadku powłoki Fe50Al [212], po jej wygrzewaniu w temperaturze 600 ºC, w badaniach XRD wykazano pojawienie się fazy wysokoaluminiowej Fe_2Al_5, której udział wzrósł diametralnie po wygrzewaniu w temperaturze 700 ºC. Jest to efekt potwierdzonej w badaniach DSC (za pomocą różnicowej kalorymetrii skaningowej), gwałtownej przemiany egzotermicznej z charakterystycznym pikiem w zakresie temperatury: 625 ºC (początek) do 632 ºC (koniec przemiany), gdzie całkowity zanik wysokoaluminiowej fazy przejściowej Fe_2Al_5 nastąpił dopiero po wygrzewaniu w 900 ºC. W tych warunkach uformowała się intermetaliczna struktura powłoki HPCS na osnowie fazy międzymetalicznej FeAl o uporządkowaniu B2.

Wytworzone w ten sposób w procesie HPCS powłoki intermetaliczne FeAl o grubości ok. 250 μm, wykazują trzykrotnie wyższą odporność na zużycie ścierne w wysokiej temperaturze do 800 ºC – w stosunku do żaroodpornej stali nierdzewnej 2520 (1Cr18Ni9Ti) o twardości 201 ± 8 HV [214]. Badania z udziałem luźnego ścierniwa Al_2O_3-α o wielkości cząstek 100 mesh, przeprowadzono w wysokiej temperaturze w zakresie do 800 ºC, gdzie szybkość zużycia powłoki FeAl wzrasta wraz ze wzrostem temperatury od 200 °C do 400 °C, po czym istotnie maleje w zakresie 400 - 800 ºC. Efekt ten, przypisuje się (scharakteryzowanemu wcześniej) anomalnemu wzrostowi granicy plastyczności intermetali na osnowie fazy FeAl – w temperaturze 400 – 550 ºC [214]. Podobny efekt mniejszego zużycia tych samych powłok FeAl (HPCS) o nanokrystalicznej strukturze, uzyskano również w badaniach odporności erozyjnej w temperaturze do 1100 ºC, która to odporność była 3-kronie większa w stosunku do powłoki w stanie bezpośrednio po natryskaniu HPCS – bez przeprowadzonej obróbki cieplnej [215].

Mając na uwadze zachowanie stabilności strukturalnej w warunkach wysokotemperaturowego wygrzewania powłok na osnowie fazy międzymetalicznej FeAl (B2), podjęto też próbę natryskiwania ich na zimno metodą HPCS w formie powłok kompozytowych z udziałem ceramiki tlenkowej Al_2O_3-α [213]. Materiałem powłokowym był wsad proszkowy Fe(Al)/Al_2O_3 mieszany mechanicznie w młynie kulowym, gdzie stop na osnowie roztworu stałego Fe(Al) o nanokrystalicznej strukturze, stopowano mechanicznie w młynku kulowym – tożsamo jak w warunkach prezentowanych powyżej [211]. Pełna przemiana metastabilnej struktury powłoki Fe(Al)/Al_2O_3 (zachowującej skład fazowy wsadu proszkowego po procesie HPCS), nastąpiła dopiero po 5 godzinach wygrzewania w temperaturze 600 ºC, gdzie powstał

uporządkowany wtórny roztwór stały FeAl(B2) o twardości 600 HV0.1, a udział ceramiki tlenkowej Al_2O_3 rzutował na zachowanie wysokiej twardości powłoki (400 HV0.1) – po jej wysokotemperaturowym wygrzewaniu w 1100 ^oC przez 5 godzin [213].

Oprócz scharakteryzowanych powyżej metod natryskiwania zimnego LPCS i HPCS, na uwagę zasługują również inne odmiany Cold Spraying [218-226]:

- Vacuum Cold Spraying (VCS) [225, 226] – system próżniowego natryskiwania na zimno, znany również pod nazwą *Aaerosol Deposition* (AD), stanowiący najnowocześniejszą technologię w dziedzinie cienkowarstwowych powłok natryskowych, gdzie w przeciwieństwie do konwencjonalnych metod Cold Spraying i natryskiwania cieplnego, proces VCS realizowany jest w temperaturze pokojowej. System ten jest zdolny do nakładania powłok cienkowarstwowych z ceramiki w stanie stałym, gdzie przy użyciu opracowanej w Japonii unikalnej metody osadzania „*aerozolu próżniowego*", możliwe jest nakładanie z prędkością naddźwiękową submikronowych cząstek ceramicznych w stanie stałym o wielkości 100 razy mniejszej niż ludzki włos. Naddźwiękową prędkość cząstek w procesie VCS osiąga się dzięki zastosowaniu zaawansowanej technologicznie dyszy zbieżno-rozbieżnej umieszczonej wewnątrz komory próżniowej, połączonej z wysokoprzepływową pompą próżniową CompreVac i wzmacniaczem oraz generatorem aerozolu ze złożem fluidalnym. W niedalekiej przyszłości technologia VCS będzie w stanie zapewnić zaawansowane powłoki dla przemysłu lotniczego, samochodowego, mikroelektronicznego i energetycznego. Niektóre z przewidywanych do osiągnięcia ulepszonych zalet powłok VCS – w stosunku do konwencjonalnych powłok Cold Spraying i natryskiwanych cieplnie – obejmują między innymi: korzystniejsze właściwości mechaniczne, odporność na korozję, odporność termiczną i na zarysowania oraz polepszoną przewodność elektryczną, właściwości magnetyczne, przyczepność i właściwości optyczne;
- Laser Assisted Cold Spraying (LACS) [218-221] – proces laserowego wspomagania natryskiwaniem na zimno jest stosunkowo nowym trendem w dziedzinie obróbki laserowej materiału, którą stosuje się do modyfikacji powierzchni i powlekania elementów konstrukcyjnych w celu zwiększenia ich funkcjonalności. Proces ten charakteryzuje się, jako hybrydową technologię nakładania gęstych powłok w stanie stałym, gdzie łączy się zalety zarówno natryskiwania zimnego (*Cold Spraying*), jak i procesów zmiękczania laserowego. Zaletą takich hybrydowych rozwiązań jest osadzanie gęstych, homogenicznych i pozbawionych porów powłok w stanie stałym – na różnego rodzaju materiałach podłoża, jednocześnie przy niskim koszcie eksploatacji urządzeń bez potrzeby

ogrzewania gazów roboczych. W konsekwencji uzyskuje się też mniejszą wrażliwość na zmianę właściwości natryskiwanych proszków z udziałem cząstek trudnych do konsolidacji;

- Electrostatic force assisted Cold Spraying [222-224] – jest to metoda zimnego natryskiwania mikrocząstek proszku przyspieszanych za pomocą pola elektrostatycznego, w celu zwiększenia prędkości strumienia metalizacyjnego przy zderzeniu z materiałem podłoża. W chwili obecnej metoda ta nie ma komercyjnego zastosowania i jak na razie pozostaje na etapie badań rozwojowych.

2.5 Metoda DGS

Odmienną metodą naddźwiękowego natryskiwania cieplnego – w stosunku do opisanych powyżej (*w rozdziale 2.3*) technologii HVOF / HVAF – jest natryskiwanie gazodetonacyjne DGS (*detonation gas spraying*), w praktyce wykorzystywane też do wytwarzania powłok intermetalicznych typu Fe-Al. Przy czym, dominujący udział w skali światowej w zakresie badań powłok Fe-Al (DGS) mają naukowcy z Wojskowej Akademii Technicznej we współpracy z innymi ośrodkami naukowymi w kraju i za granicą [12, 20, 30, 31, 34, 36-41, 44, 46, 48-50, 53, 54, 75, 110, 111, 122, 156-160, 187, 188]. Najistotniejszą zmianą w procesie DGS (*w stosunku do metody HVOF / HVAF z ciągłym spalaniem pod wysokim ciśnieniem paliwa roboczego*) – jest detonacja gazowej mieszaniny wybuchowej, realizowana cyklicznie ze ściśle określoną częstotliwością pracy działa detonacyjnego, gdzie po każdym jednostkowym cyklu roboczym – lufa działa ulega przepłukiwaniu azotem, przez co temperatura natryskiwanego materiału podłoża (*przy dobrze dobranych parametrach procesu DGS*) nie przekracza 100 ^{o}C [20, 75].

Zjawisko detonacji gazowej wpływa na bardzo silny stopień nagrzania cząstek proszku z nadtopieniem ich powierzchni lub całkowitym przetopieniem dla cząstek o małym rozkładzie granulometrycznym (do 20 μm w przypadku proszku FeAl), których prędkość w strumieniu gazowych produktów spalania detonacyjnego osiąga wartość do ok. 900 m/s [20, 187, 188].

Analiza dostępnych wyników badań wykazuje [20, 36, 39, 40, 157-160], że stopień nagrzania i prędkość natryskiwanych cząstek proszku uwarunkowany jest współmiernie wieloma czynnikami: rodzajem i wydatkiem mieszaniny wybuchowej (*paliwa roboczego i utleniacza*), właściwościami termofizycznymi i rozkładem granulometrycznym natryskiwanych cząstek proszku, sposobem i miejscem wprowadzania cząstek proszku do przewodu lufy działa detonacyjnego w momencie detonacji, długością lufy, częstotliwością

natryskiwania oraz odległością do natryskiwanego materiału podłoża od końca lufy działa detonacyjnego (*odległość natryskiwania*).

Pierwszy patent dotyczący natryskiwania detonacyjnego został zgłoszony w 1952 roku przez firmę Union Carbide Corporation pod nazwą „Metoda i urządzenie wykorzystujące fale detonacyjne do natryskiwania i innych celów" (*method and apparatus utilizing detonation wave for spraying and other purposes*). Natomiast pierwsze działo detonacyjne opracowano w laboratorium Speedway Labs w Indianapolis, którego twórcami byli R. Poorman, H. Sargent i G. Hawley [125]. Opracowane działo miało lufę o długości około 1m i średnicy wewnętrznej 25 mm – z komorą spalania zasilaną mieszanką paliwowo-tlenową C_2H_2+O_2, gdzie elektryczny zapłon generował detonację z częstotliwością w zakresie 4 – 8 Hz. Prędkość dwufazowego strumienia metalizacyjnego (tj. gazowych produktów spalania detonacyjnego i transportowanych przez nie cząstek proszku) – dochodziła do 750 m/s, co w zupełności wystarczało do wytworzenia gęstych powłok WC na powierzchni narzędzi skrawających – głównie dla zastosowań w przemyśle wydobywczym.

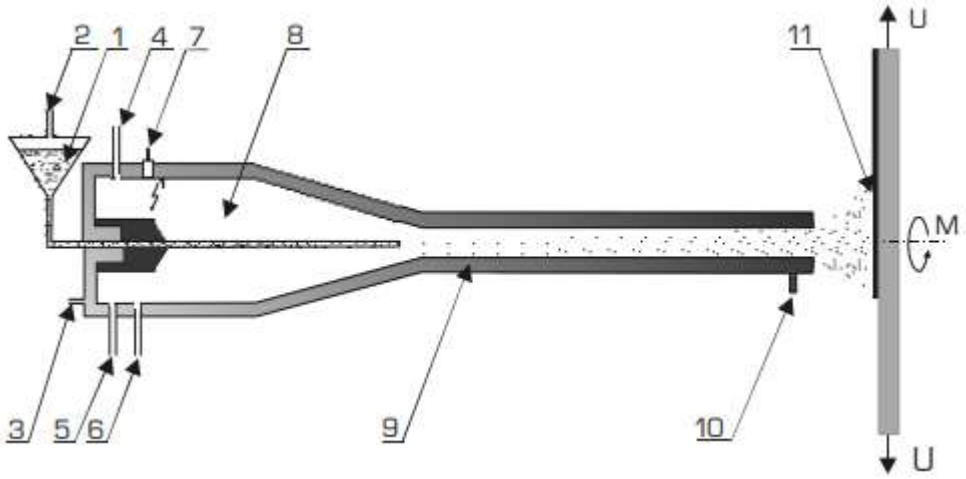
Metoda DGS, oprócz wielu zalet ma również poważne wady, gdzie do najważniejszych zaliczyć można wymóg zachowania szczególnych warunków bezpieczeństwa przed wybuchem gazów roboczych i ogromny hałas na poziomie 145 dB. W konsekwencji wymusza to potrzebę wydzielenia procesu natryskiwania DGS z ciągu technologicznego i przeniesienia działa do izolowanego pomieszczenia, gdzie pierwotnie powłoki natryskiwano nawet na odległych stanowiskach poligonowych, co znacznie utrudniało proces produkcyjny [125].

Metoda DGS do dziś jest przedmiotem licznych badań wykonywanych w różnych ośrodkach naukowych na świecie, przy czym intensywny rozwój technologii DGS nastąpił w połowie lat 60-ch ubiegłego wieku w Związku Radzieckim z udziałem między innymi: A. Zwieriewa, A. Bondarenko, A. Andruszaka, A. Astachowa i innych [125]. W Polsce jednym z nielicznych ośrodków prowadzących intensywne badania nad zastosowaniem technologii DGS do wytwarzania powłok intermetalicznych typu Fe-Al jest Wojskowa Akademia Techniczna w Warszawie, gdzie proces natryskiwania prowadzono w firmie SAT (*Surface and Coatings Technology*) w Warszawie [30, 31, 34, 36-41, 75] oraz Instytucie Patona Ukraińskiej Akademii Nauk w Kijowie [44, 46, 49, 53, 54, 110, 11, 156, 187, 188].

Generalnie, działo detonacyjne składa się z komory spalania detonacyjnego jednostronnie zamkniętej, do której wprowadza się mieszaninę wybuchową. Jednocześnie, przez otwór w dowolnym miejscu działa wprowadza się proszek (osiowo lub promieniowo) za pośrednictwem gazu (najczęściej azotu lub powietrza). Inicjację zapłonu mieszaniny wybuchowej powoduje iskra świecy zapłonowej. Uformowany za czołem fali detonacyjnej

dwufazowy strumień metalizacyjny przemieszcza się w kierunku otwartego wylotu lufy, gdzie zwiększając prędkość uderza w podłoże z bardzo dużą energią kinetyczną. Natryskiwane cząstki proszku ulegają bardzo silnemu odkształceniu plastycznemu tworząc powłokę. Każdy jednostkowy cykl roboczy pracy działa kończy się „płukaniem" lufy azotem, w celu usunięcia pozostałości produktów spalania i zabezpieczenia przed samowybuchem mieszaniny gazowej w komorze spalania detonacyjnego.

Schemat budowy typowego urządzenia do natryskiwania gazodetonacyjnego przedstawiono na rysunku 2.11 [4, 20, 189].

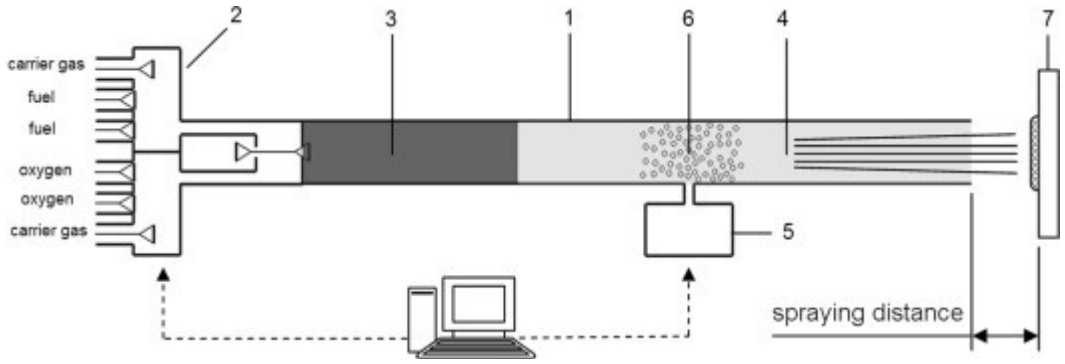


Rys. 2.11. Schemat budowy urządzenia do natryskiwania gazodetonacyjnego: 1-proszkowy materiał powłokowy, 2-dopływ azotu, 3-dopływ wody chłodzącej, 4-dopływ flegmatyzatora (azotu), 5-dopływ gazu palnego, 6-dopływ tlenu, 7-świeca zapłonowa, 8-komora detonacyjna, 9-lufa, 10-odpływ wody, 11-nałożona powłoka [4]

W zastosowaniach przemysłowych są wykorzystywane urządzenia pracujące z różną częstotliwością – od 2 do nawet 100 Hz w opatentowanym ostatnio dziale detonacyjnym z udziałem promotora tej pracy doktorskiej C. Senderowskiego [48, 49, 227].

W 2005 roku pojawiły się urządzenia nowej generacji CCDS (*computer controlled detonation spraying*) – z komputerową kontrolą procesu DGS [157]. Główną ich zaletą jest możliwość precyzyjnego sterowania komputerowego: przepływem wybuchowej mieszaniny gazowej, jej składem, dozowaniem wtrysku proszkowego materiału powłokowego w ściśle określone miejsce w momencie detonacji oraz absolutna kontrola pozostałych parametrów procesu, przy każdym jednostkowym cyklu pracy działa (podczas pojedynczego strzału). Dzięki takiemu rozwiązaniu, można zapewnić optymalne warunki natryskiwania z użyciem jednocześnie dwóch różnych rodzajów proszków podawanych naprzemiennie z określoną (sterowaną) częstotliwością pracy działa. Sterowany numerycznie układ dystrybucji gazów

roboczych i system umożliwiający podawanie dwóch różnych proszków, realizowane są przez oprogramowanie, które pozwala kontrolować reakcje zachodzące wewnątrz lufy, monitorując wydatek paliwa, utleniacza, gazu obojętnego i warunki dozowania proszku (co przedstawiono schematycznie na rysunku 2.12).



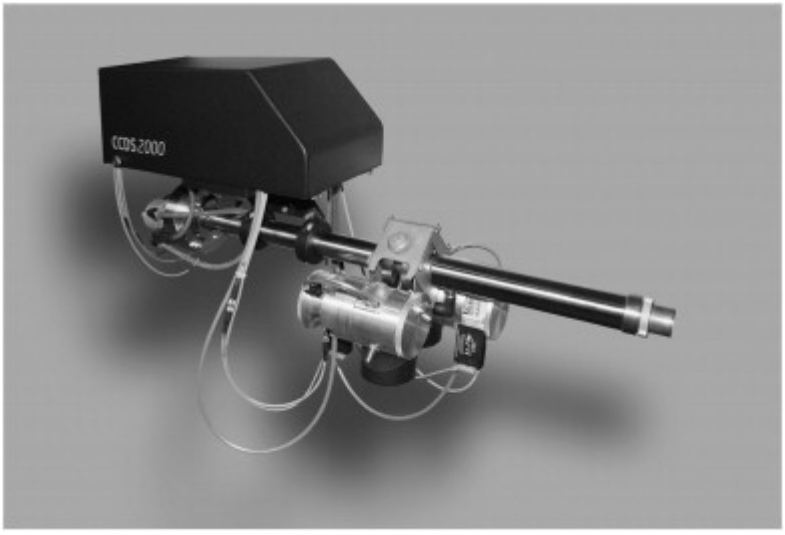
Rys. 2.12. Schemat technologii CCDS: 1-lufa, 2-sterowany komputerowo precyzyjny system dystrybucji gazu, 3-komora detonacyjna, 4-gaz nośny, 5-dozownik proszku sterowany komputerowo, 6-wprowadzony proszkowy materiał powłokowy, 7-podłoże [157]

Proces każdego cyklu pracy działa wygląda następująco: lufa działa detonacyjnego wypełnia się gazem za pomocą komputerowego systemu dystrybucji. Najpierw podawany jest gaz nośny, a po nim mieszanina wybuchowa. Następnie wprowadzany jest proszek za pomocą dozownika sterowanego komputerowo. Wtryśnięty proszek tworzy chmurę o jednolitej gęstości w całym przekroju lufy. Chmura proszku ma rozpiętość 40 - 60 mm. Przy określonym usytuowaniu proszku w lufie działa, komputer wysyła sygnał do zainicjowania detonacji iskrą elektryczną. Gwałtowny wybuch mieszaniny gazowej następuje w czasie 1 ms, co przyczynia się do powstania fali uderzeniowej i wzrostu temperatury do 3500 - 4500 K [157]. Gazowe produkty spalania detonacyjnego transportujące proszek nagrzewają się do temperatury 1000 - 1500 K i rozpędzają do prędkości naddźwiękowej. Wymiana ciepła między produktami spalania, a proszkiem trwa 2 - 5 ms, gdzie cząstki proszku mogą być nagrzewane do temperatury topnienia i osiągają prędkość ok. 500 m/s, co przedstawiono w badaniach numerycznych z uwzględnieniem określonych precyzyjnie kontrolowanych warunków pracy działa detonacyjnego [158, 159].

W 2010 roku w Instytucie Hydrodynamiki Lavrentyeva w Rosji opracowano przenośne działo CCDS-2000 (rys. 2.13) [160] – z podajnikiem, który może zawierać 10 - 15 kg proszku, co zapewnia 5 godzin nieprzerywanej pracy działa, gdzie temperatura i prędkość produktów detonacji osiąga odpowiednio: 4516 K i 1311 m/s – przy przepłukiwaniu lufy strumieniem

azotu po każdym jednostkowym cyklu pracy działa, co przy jego impulsowej pracy ogranicza nagrzewanie się natryskiwanego materiału podłoża – praktycznie do temperatury otoczenia.

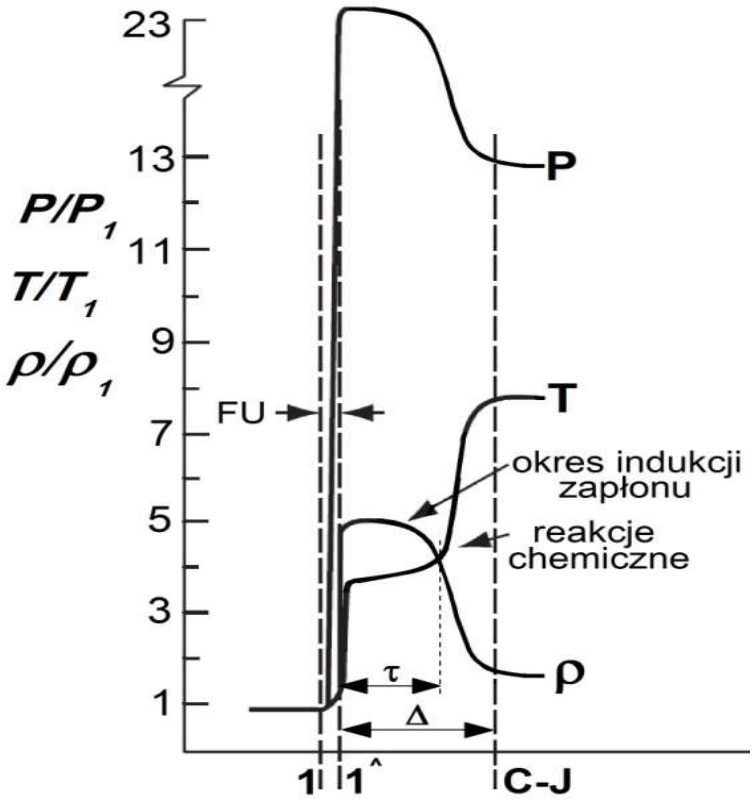
Prezentowane rozwiązanie konstrukcyjne (zastępujące stacjonarne działa DGS i CCDS), stanowi kolejny skok w rozwoju technologii, gdzie przeprowadzono już wiele eksperymentów z różną długością lufy działa: 800, 850 i 1000 mm o średnicy 20 i 26 mm [160].



Rys. 2.13. Przenośne działo detonacyjne CCDS-2000 [160]

Wymagającym szczególnego podkreślenia jest fakt, że zjawisko detonacji gazowej zachodzące podczas nanoszenia powłok ochronnych ma istotny wpływ na utlenianie się cząstek proszku i formowanie się faz tlenkowych, w szczególności z materiałów o dużym powinowactwie do tlenu. Wynika to z tworzenia się fali detonacyjnej (*FD*) przy ekstremalnie wysokim ciśnieniu (p), gęstości (ρ) i temperaturze gazu (T), przy czym FD składa się: z fali uderzeniowej (*FU*), strefy reakcji chemicznych oraz produktów detonacji (rys. 2.14) [20]. Ciśnienie oraz temperatura powodują samoistne wzbudzenie zapłonu z gwałtownym przebiegiem bardzo egzotermicznych reakcji chemicznych i wydzieleniem ogromnej energii cieplnej, gdzie tworzące się gazowe produkty spalania detonacyjnego ulegają przyspieszeniu osiągając naddźwiękową prędkość przepływu wraz z transportowanymi przez nie cząstkami proszku (wprowadzonymi wcześniej do przewodu lufy).

Stan termodynamiczny produktów spalania w strefie oddziaływania fali uderzeniowej inicjującej detonację przedstawiono na rysunku 2.14 [20].



Rys. 2.14. Zmiana parametrów termodynamicznych w strefie oddziaływania fali uderzeniowej inicjującej detonację [20]

Spośród szeregu współzależnych uwarunkowań towarzyszących detonacji gazowej, największy wpływ na strukturę fali detonacyjnej ma skład mieszanki wybuchowej, gdzie w zależności od rodzaju natryskiwanych powłok stosuje się różne mieszaniny wybuchowe.

W przypadku nanoszenia tlenków metali trudnotopliwych, cermetali i spieków ceramicznych najczęściej stosuje się acetylen i tlen. Do nanoszenia powłok z metali łatwo topliwych używa się gazu ziemnego z powietrzem lub propanu, propan-butanu, metanu oraz wodoru z tlenem. Mieszaniną, która znalazła powszechne zastosowanie podczas natryskiwania szerokiego spektrum powłok cermetalicznych (w tym również intermetalicznych typu Fe-Al), jest propan z tlenem oraz powietrzem w różnych proporcjach [20, 39, 40, 187, 188]. Sterując wydatkiem paliwa roboczego i utleniacza, można wpływać na właściwości termo-gazo-kinetyczne gazowych produktów spalania detonacyjnego, a tym samym na stopień nagrzania cząstek proszku transportowanych gazowym strumieniem metalizacyjnym [20, 187, 188].

Najkorzystniejsze warunki tworzenia struktury powłoki występują, gdy proszek nie ulega przetopieniu w trakcie procesu natryskiwania, zderzając się z warstwą wierzchnią materiału podłoża w stanie stałym, bardzo silnie zmiękczonym. Przy naddźwiękowym przepływie strumienia metalizacyjnego, stan ten powoduje bardzo silny stopień odkształcenia

postaciowego cząstek proszku, a tym samym znikomą wręcz porowatość powłoki, która dziedziczy skład fazowy wsadu proszkowego, jakkolwiek również z udziałem faz tlenkowych formowanych in situ w procesie DGS. Przy impulsowym natryskiwaniu z określoną częstotliwością, strukturę powłoki stanowią kolejno uformowane warstwy o silnej anizotropii, ze spłaszczonymi, zorientowanymi równolegle ziarnami o wysokiej kohezji. Szczegółowe badania mechanizmów formowania się intermetalicznej struktury powłok typu Fe-Al (DGS) z użyciem proszków stopowych wytwarzanych metodą samorozpadu z żeliwa typu Peryferal [228] oraz proszków wytwarzanych metodą VIGA (*poprzez indukcyjne topienie w próżni i atomizowanie w argonie*) – przedstawiono w pracach [44, 48, 54].

Kluczowe znaczenie w analizie rozpatrywanych zagadnień strukturalnych powłok intermetalicznych typu Fe-Al, mają badania modelowe (teoretyczne i numeryczne) parametrów termo-kinetycznych gazowego strumienia metalizacyjnego, przy ściśle określonych warunkach natryskiwania DGS, gdzie określono stan termodynamiczny produktów spalania w chwili wybuchu detonacyjnego w płaszczyźnie Chapmana-Jougeta i na tej podstawie ustalono stan skupienia cząstek FeAl w naddźwiękowym strumieniu DGS [20, 187, 188].

Warto podkreślić, że wyniki tych badań są podstawą realizacji tej pracy doktorskiej, w której **głównym celem naukowym jest analiza stopnia utleniania się cząstek proszku FeAl w zbilansowanym energetycznie strumieniu gazowych produktów spalania detonacyjnego i wpływ formujących się faz tlenkowych (in situ w procesie DGS) – na kształtowanie struktury powłoki intermetalicznej Fe-Al oraz jej właściwości termofizyczne (ciepło właściwe, przewodność cieplną i liniowy współczynnik rozszerzalności cieplnej).** ***Określone właściwości termofizyczne powłok intermetalicznych Fe-Al z udziałem faz tlenkowych – są bardzo ważne w aspekcie ich cech użytkowych (twardości, podatności do formowania pęknięć, przyczepności do podłoża, stabilności cieplnej oraz odporności na zużycie ścierne – co jest z kolei ważne w aspekcie ich utylitarnego zastosowania).***

Generalnie, powłoki detonacyjne stosowane są w wielu gałęziach przemysłu: ciężkiego, maszynowego, tekstylnego, włókienniczego, papierniczego, górniczego, a w szczególności w przemyśle lotniczym i rakietowym, gdzie natryskiwane są wysokiej jakości powłoki metaliczne, cermetaliczne oraz intermetaliczne, stosowane na najbardziej obciążone części statków powietrznych (łopatki turbin, prowadnice klap, zawiasy skrzydeł, przeguby łopat śmigieł) [125, 126, 189].

2.6. Podatność do formowania faz tlenkowych in-situ w warunkach natryskiwania cieplnego powłok ochronnych Fe-Al

Generalnie w procesach natryskiwania cieplnego (APS, HVOF i DGS) – wskutek oddziaływania gorących produktów spalania gazów roboczych transportujących proszkowy materiał powłokowy, natryskane powłoki cechuje odmienny skład chemiczny i fazowy w stosunku do materiału wsadu proszkowego w stanie wyjściowym. Odnosi się to również do metody natryskiwania łukowego Arc, gdzie transportowane w strumieniu gazu roboczego cząstki (po przetopieniu pręta, drutu lub drutu proszkowego) ulegają utlenianiu.

Problem utleniania cząstek formujących strukturę powłoki jest o tyle ważny, że przetopiony lub częściowo nadtopiony, silnie zmiękczony materiał powłokowy reagując z tlenem ulega (in situ w warunkach natryskiwania cieplnego) przemianom fazowym z formowaniem się w bardzo krótkim czasie faz tlenkowych, kształtujących właściwości użytkowe powłoki.

Zjawisko to dotyczy głównie metod APS, HVOF i szczególnie gazodetonacyjnej DGS, gdzie w strefie gazowych produktów spalania detonacyjnego (w płaszczyźnie C-J podczas detonacji), ma miejsce bardzo duże stężenie wolnych rodników OH powstających w reakcjach chemicznych w ekstremalnie wysokiej temperaturze spalania detonacyjnego (powyżej 4000^{o}C) [20, 187, 188]. Ponadto, jak już wcześniej wspomniano, wysoka temperatura gazowych produktów spalania detonacyjnego powoduje nadtapianie powierzchni cząstek proszku w dwufazowym strumieniu metalizacyjnym – szczególnie tych o mniejszym rozmiarze granulometrycznym do 40 μm, które mogą ulegać przetopieniu [20, 156-160, 187, 188].

Nawet częściowe nadtopienie cząstek proszku podczas kontaktu fazy ciekłej z atmosferą (powietrzem), powoduje tworzenie się faz tlenkowych formowanych w strukturze powłoki. Szczególnie, aluminium charakteryzuje się dużym powinowactwem do tlenu, co powoduje pokrywanie się cząstek FeAl warstwą tlenkową zachowaną w lamelarnej strukturze powłoki w postaci cienkich błonek formowanych po granicach ziaren (tzw. splatów).

Dlatego przy analizie właściwości niejednorodnych strukturalnie, wielofazowych powłok typu Fe-Al uzyskiwanych z naddźwiękowego strumienia metalizacyjnego w warunkach procesu DGS, niezmiernie istotnym jest uwzględnienie stopnia utlenienia powłoki wytworzonej przy określonych parametrach natryskiwania gazodetonacyjnego, co ma wpływ na budowę strukturalną powłok i ich właściwości użytkowe (podatność do odkształcenia plastycznego cząstek proszku, porowatość struktury, mikrotwardość powłoki, jej skład chemiczny i fazowy –

analizowany w stosunku do materiału proszkowego w stanie wyjściowym, stabilność cieplną, odporność na zużywanie ścierne, erozyjne i inne).

Zawartość tlenków w strukturze powłoki Fe-Al jest niezmiernie ważna, gdyż to one w dużej mierze zmieniają właściwości intermetalicznego materiału powłokowego – w porównaniu do materiału o takim samym składzie chemicznym (wytwarzanego np. poprzez odlewanie w próżni).

Utlenianie stopów intermetalicznych Fe-Al zmniejsza ich podatność do odkształcenia plastycznego wskutek większej skłonności na kruche pękanie. Ponadto, współczynnik rozszerzalności cieplnej tlenków różni się od intermetalicznej osnowy, co generuje większy stan naprężeń własnych w strukturze powłoki sprzyjając dodatkowo tworzeniu się karbów strukturalnych i pękaniu.

Można zatem stwierdzić, że wtrącenia tlenkowe formowane w warunkach DGS wpływają na niejednorodność składu chemicznego i fazowego intermetalicznej struktury na osnowie fazy FeAl. Jednocześnie tlenki, jako fazy kruche mogą potencjalnie zmniejszać wytrzymałość i plastyczność powłoki, co jest szczególnie ważne w przypadku z natury już kruchych faz międzymetalicznych z układu równowagi Fe-Al. Znaczny udział tlenków, bez wątpienia wpływa też na niższą kohezję ziaren i możliwość ich wykruszania w warunkach tarcia, a uformowanie się tlenków na granicy połączenia powłoki z podłożem znacznie obniża jej wytrzymałość adhezyjną [30, 44, 110].

Jakkolwiek z drugiej strony, tlenki aluminium poprawiają też bardzo istotnie właściwości użytkowe powłok Fe-Al w warunkach ich eksploatacji, poprzez np.: wzrost twardości, odporność na zużycie ścierne i wytrzymałość na ściskanie, hamują rozwój pęknięć intermetalicznej osnowy o wysokim stopniu uporządkowania struktury – przesyconej dodatkowo wakansami termicznymi, a przede wszystkim podnoszą żaroodporność i odporność na oddziaływanie agresywnego środowiska w wysokiej temperaturze – szczególnie przy udziale formującego się w warunkach DGS korundu (Al_2O_3–α) [12, 13, 20, 30, 122]. Zdolność tworzenia faz tlenkowych Al_2O_3 w postaci, zarówno cienkich błonek (na granicach ziaren), jak i dyspersyjnych wydzieleń (w osnowie powłoki), może również zapewnić jej zwiększoną wytrzymałość na pełzanie, ale też znacznie ograniczyć dyfuzję atomów wodoru i tlenu, stanowiących analizowaną wcześniej (w rozdziale 1) przyczynę kruchości stopów FeAl (B2).

Obecność rozproszonych tlenków w strukturze powłok Fe-Al natryskiwanych z naddźwiękowego strumienia metalizacyjnego metodami HVOF i DGS, powoduje wzrost stopnia ich umocnienia do wartości powyżej 500 HV0.1 – w stosunku do jednorodnych fazowo stopów FeAl o takim samym składzie chemicznym w stanie po odlewaniu, gdzie

mikrotwardość jest rzędu 320 - 350 HV0.1. Przy czym należy podkreślić, że mikrotwardość faz tlenkowych Al_2O_3 zidentyfikowanych w badaniach XRD i SEM/EBSD jest rzędu 1800 HV0.1 [4, 11, 19, 20, 36, 39].

Istotną uwagę stanowi też fakt, że powłoki FeAl natryskiwane metodą naddźwiękową HVOF w warunkach ciągłego spalania pod wysokim ciśnieniem paliwa gazowego (wskutek z reguły całkowitego przetapiania cząstek proszku), cechuje niższy stopień mikrotwardości – w stosunku do powłok FeAl (DGS) natryskanych z tego samego materiału proszkowego [11, 45, 46, 163]. Spowodowane jest to tym, że struktura powłoki DGS formowana jest z cząstek proszku w stanie stałym – silnie zmiękczonych, które ulegają cyklicznemu umacnianiu w warunkach impulsowego natryskiwania DGS z określoną częstotliwością pracy działa detonacyjnego – podobnie do powierzchniowej obróbki strumieniowej „młotkowania" [20, 187, 188].

W podsumowaniu analizy zagadnienia można stwierdzić, że w warunkach natryskiwania cieplnego powłok ochronnych metodą DGS, w wyniku oddziaływania fali detonacyjnej i produktów detonacji, na powierzchni cząstek proszku powstają błonki tlenkowe, które są dziedziczone w strukturze formującej się warstwowo powłoki. Zbyt duża ich ilość może negatywnie wpływać na jakość połączenia powłoka-podłoże obniżając wytrzymałość adhezyjną, a także kohezję ziaren w objętości powłoki. Formowanie się faz tlenkowych wpływa na zmianę składu chemicznego niejednorodnej fazowo struktury powłoki, co ma związek z dużym powinowactwem aluminium do tlenu – szczególnie przy dużym stężeniu wolnych rodników OH w warunkach detonacji gazowej. Formowane fazy tlenkowe mają różną wartość współczynnika rozszerzalności cieplnej, w stosunku do osnowy intermetalicznej, co może generować wysoki stan naprężeń własnych w strukturze powłoki i powodować powstawanie mikropęknięć (zarówno podczas jej wytwarzania w procesie DGS, jak również w trakcie eksploatacji w podwyższonej temperaturze). Niejednorodne fazowo powłoki Fe-Al z udziałem ceramiki tlenkowej formowanej w procesie DGS mogą mieć też potencjalnie ograniczoną zdolność do odkształcenia plastycznego (zarówno na etapie wytwarzania powłok w procesie DGS, jak i podczas ich eksploatacji) – istotnie mniejszą w porównaniu do jednorodnych fazowo stopów intermetalicznych na osnowie fazy FeAl.

Z drugiej strony, dyspersyjne rozmieszczenie tlenków w strukturze powłok Fe-Al (DGS), może potencjalnie poprawić ich właściwości użytkowe, gdzie wskutek wysokiej twardości mikrostruktury spowodowanej umocnieniem postaciowym cząstek proszków FeAl w warunkach DGS i udziałem faz tlenkowych – można będzie uzyskać wysoką odporność na zużycie ścierne. Dodatkowo powstające warstwowo w objętości intermetalicznej powłoki fazy

tlenkowe, tworzą swoistego rodzaju kompozytową barierę cieplną FeAl/Al_2O_3, co potencjalnie może mieć korzystny wpływ na stabilność strukturalną faz międzymetalicznych z układu Fe-Al w wysokiej temperaturze, gdzie fazy tlenkowe stanowić mogą ochronę przed wysokotemperaturowym utlenianiem faz intermetalicznych typu Fe-Al – również w agresywnych środowiskach z udziałem związków siarki i chloru.

Przykładem może być gradientowa powłoka na osnowie fazy Fe_3Al z dodatkiem Al_2O_3, która w porównaniu do powłoki z czystego tlenku aluminium Al_2O_3 jest dużo bardziej odporna na gwałtowne gradienty temperatury, jednocześnie przy 2,5-krotnie większej wytrzymałości adhezyjnej (ok. 46 MPa) – wyznaczonej w teście na odrywanie TAT (*tensile adhesion test*) [35, 122].

Ważnym aspektem podczas formowania struktury powłok intermetalicznych typu Fe-Al jest zatem kontrola udziału faz tlenkowych i analiza ich wpływu na właściwości strukturalne wytworzonej powłoki w warunkach natryskiwania DGS przy kontrolowanych parametrach natryskiwania, gdzie poprzez dobór wybuchowej mieszaniny paliwowo-tlenowej, sterując pozostałymi parametrami natryskiwania – można otrzymać powłokę z udziałem faz tlenkowych mających korzystny wpływ na właściwości użytkowe wytworzonych powłok intermetalicznych typu Fe-Al o kompozytowej strukturze.

Niejednorodność strukturalna wytworzonych powłok DGS determinuje też różne parametry termofizyczne – w stosunku do jednorodnych strukturalnie intermetali na osnowie fazy FeAl, co jest przedmiotem badań w prezentowanej pracy doktorskiej.

3. Podsumowanie przeglądu literatury, cel, tezy i zakres pracy

Na podstawie przeprowadzonej analizy literatury można stwierdzić, że stopy intermetaliczne na osnowie faz międzymetalicznych FeAl (B2) i Fe_3Al ($D0_3$) są perspektywicznym materiałem konstrukcyjnym o doskonałych właściwościach użytkowych dla zastosowań do pracy w wysokiej temperaturze w agresywnych środowiskach z udziałem związków siarki i chloru, degradujących strukturę klasycznych żaroodpornych stali stopowych. Są też odporne na różne formy zużywania tribologicznego (ścieranie, erozję, abrazję czy kawitację), zarówno w temperaturze otoczenia jak i wysokiej temperaturze, co potwierdzają prezentowane w przeglądzie literatury liczne wyniki prowadzonych na świecie badań naukowych, jak i przykłady konkretnego ich zastosowania w aplikacjach przemysłowych.

Swoje korzystne właściwości użytkowe, stopy na osnowie określonych powyżej dwóch faz międzymetalicznych z układu Fe-Al, zawdzięczają głównie:

- ✓ wysokiej odporności na korozję wysokotemperaturową, w tym z udziałem związków siarki i chloru (H_2S, SO_2, N_2+9%O_2+0,2%HCl+0,08%SO_2) – tożsamej lub wyższej w porównaniu do staliw, drogich stali wysokostopowych i żarowytrzymałych stopów chromoniklowych (inconeli, nimoników),
- ✓ wysokiej stabilności strukturalnej w wysokiej temperaturze, przy jednocześnie względnie wysokiej temperaturze topnienia stopów Fe-Al,
- ✓ wysokiemu modułowi Younga (E), malejącemu w wysokiej temperaturze (do 1000 °C) znacznie wolniej niż w metalach i stosowanych powszechnie stopach metali [20, 229],
- ✓ anomalnemu wzrostowi granicy plastyczności wraz ze wzrostem temperatury, głównie wskutek wysokiego uporządkowania struktury,
- ✓ porównywalnemu do stali austenitycznej współczynnikowi liniowej rozszerzalności cieplnej,
- ✓ małej gęstości, co sprawia wysoką wartość stosunku E/ρ i R_m/ρ – w porównaniu do innych nadstopów,
- ✓ małemu współczynnikowi samodyfuzji związanemu z uporządkowaniem struktury, co skutkuje dobrą odpornością na pełzanie, rekrystalizację i korozję,
- ✓ oraz szczególnie doskonałej odporności na utlenianie, nawęglanie i zużywanie ścierne z udziałem luźnego ścierniwa i zużywanie erozyjne w wysokiej temperaturze – w związku z podatnością do tworzenia się na powierzchni warstw ochronnych (stabilnego w wysokiej temperaturze Al_2O_3).

Powszechne zastosowanie stopów intermetalicznych na osnowie faz międzymetalicznych FeAl i Fe_3Al ograniczone jest jednak ich podatnością na kruche pękanie w temperaturze otoczenia, spowodowane przede wszystkim uporządkowaniem dalekiego zasięgu atomów i niską symetrią struktury krystalicznej, przy jednocześnie dużej podatności do przesycania nadmiarowymi wakansami w procesach ich wytwarzania. Dodatkowo wytwarzanie litych stopów intermetalicznych na osnowie uporządkowanych faz międzymetalicznych FeAl i Fe_3Al – metodami metalurgicznymi poprzez topienie i odlewanie, stwarza problem niejednorodności składu chemicznego (likwacji) wraz z formowaniem się kruchych faz wysokoaluminiowych w gruboziarnistej strukturze, co wymaga dodatkowych obróbek odkształcenia plastycznego oraz długookresowej homogenizacji i wyżarzania odprężającego.

Ze względu na przedstawione powyżej ograniczenia i podatność do kruchego pękania, odkształcenie plastyczne na zimno tych stopów (poniżej temperatury rekrystalizacji) – jest praktycznie niemożliwe, przez co pomimo potencjalnie bardzo korzystnych właściwości użytkowych (przedstawionych powyżej), mają one dość ograniczone zastosowanie w formie litej. Dotyczy to też technologii spiekania z udziałem czystych pierwiastków stopowych Fe i Al, gdzie bardzo silnie egzotermiczny przebieg procesu formowania faz żelazowo-aluminiowych (przy skoku temperatury nawet do 1300 ^oC podczas niekontrolowanej samo rozwijającej się syntezy wysokotemperaturowej SHS), generuje ogromne trudności zachowania zaprojektowanego składu chemicznego i jednorodności fazowej wytwarzanego stopu Fe-Al. Dodatkowo bardzo duża porowatość struktury (nawet do 50 %), wymaga zagęszczania wyprasek pod ogromnym ciśnieniem (rzędu 8 GPa) w wysokiej temperaturze (powyżej 1000 ^oC), co generuje wakanse termiczne powodujące podatność do kruchego pękania. W konsekwencji, wymaga to zastosowania dodatkowych zabiegów cieplnych w 400 ^oC przez co najmniej 50 - 100 godzin.

W tych okolicznościach, pewną możliwość wykorzystania wielu cennych właściwości stopów intermetalicznych typu Fe-Al, stwarza zastosowanie ich w formie powłok ochronnych natryskiwanych cieplnie.

Przedstawiony w tym względzie w rozdziale 2 przegląd literatury, poświęcony technologiom natryskiwania cieplnego, wykazuje duże zainteresowanie naukowców z całego świata wytwarzaniem powłok intermetalicznych typu Fe-Al z wykorzystaniem różnych technologii natryskiwania cieplnego (Arc, APS, HVOF, DGS i Cold Spraying).

Przy czym, **w odniesieniu do natryskiwania DGS w warunkach naddźwiękowego przepływu strumienia metalizacyjnego** – wiodącą rolę odgrywają naukowcy z Wojskowej Akademii Technicznej w Warszawie oraz z Instytutu Patona Ukraińskiej Akademii Nauk

w Kijowie, gdzie wytworzono powłoki FeAl (DGS) wykorzystane w badaniach własnych niniejszej pracy doktorskiej.

Rozwój i rozpowszechnienie technologii natryskiwania cieplnego umożliwiło pokonanie wielu trudności związanych z wytwarzaniem powłok (*praktycznie ze wszystkich materiałów powłokowych*), gdzie przy precyzyjnym sterowaniu parametrami procesu natryskiwania istnieje możliwość uzyskania bardzo dobrych właściwości użytkowych natryskiwanych powłok ochronnych przy dużej wydajności procesu (*do kilkudziesięciu kg/godz. proszku*) i z ograniczonym stopniem utleniania struktury formowanej powłoki, np. w procesie APS (*atmospheric plasma spraying*) lub wręcz całkowicie bez jej utleniania (tj. formowania tlenków in situ) – w procesie VPS (*vacuum plasma spraying*) lub LPPS (*low pressure plasma spraying*) [20, 75, 125, 126]. Uwarunkowania te, jak też niska porowatość (*< 1 %*) i wysoka wytrzymałość adhezyjna natryskiwanych powłok (*średnio ok. 80 MPa*), przy relatywnie niskim oddziaływaniu temperatury na materiał podłoża (*do ok. 140 °C przy dobrze dobranych parametrach natryskiwania*), wpłynęły na szerokie zastosowanie natryskiwania plazmowego również w innych gałęziach przemysłu, takich jak: energetyka, hutnictwo, przemysł chemiczny, samochodowy, maszynowy, papierniczy i inne [75, 122, 126].

Z kolei naddźwiękowa metalizacja natryskowa charakteryzuje się tym, że w procesie natryskiwania dochodzi do silnego zmiękczenia i nadtopienia powierzchni zewnętrznej cząstek materiału powłokowego (w metodzie DGS) lub przetopienia cząstek (w metodzie HVOF) i nadania im prędkości naddźwiękowej, która zapewnia bardzo dużą energię kinetyczną cząstek podczas zderzenia z podłożem, niezbędną do silnego odkształcenia plastycznego formowanych ziaren powłoki o wysokim połączeniu adhezyjnym. Połączenie powłoki z podłożem ma charakter adhezyjno-mechaniczny, a w niektórych przypadkach adhezyjno-dyfuzyjny. Podłoże natomiast w żadnym wypadku nie ulega przetopieniu lub nadtopieniu, jedynie nieznacznie umacnia się pod wpływem uderzenia cząstek.

Cechą znamienną metalizacji naddźwiękowej jest to, że temperatura materiału podłoża, przy dobrze dobranych parametrach natryskiwania nie powinna przekraczać 200 °C dla metody HVOF i poniżej 100 °C dla metody gazodetonacyjnej.

W zależności od zastosowanej technologii natryskiwania osiągana jest różna energia kinetyczna i cieplna miotanych cząstek. Generalnie zróżnicowanie to spowodowane jest odmienną budową urządzeń i parametrów procesu natryskiwania. Parametry natryskiwania bezpośrednio rzutują na właściwości natryskiwanych powłok, a w szczególności strukturę, wytrzymałość adhezyjną powłoki z podłożem, porowatość oraz kohezję ziaren.

Jak to przedstawiono wcześniej – w przeprowadzonych dotychczas opublikowanych już badaniach przy wytwarzaniu powłok intermetalicznych typu Fe-Al (DGS), przedstawiono mechanizm formowania się faz tlenkowych ulegających amorfizacji w określonych warunkach procesu DGS [20, 44, 48, 54] – z analizą zjawisk wymiany ciepła i masy w dynamicznie zmiennych warunkach oddziaływania gazowego strumienia metalizacyjnego [20, 187, 188].

Nie rozwiązanym dotychczas problemem jest **analiza stopnia utleniania się cząstek proszku FeAl w zbilansowanym energetycznie strumieniu gazowych produktów spalania detonacyjnego i wpływ formujących się faz tlenkowych (in situ w procesie DGS) – na kształtowanie struktury powłoki intermetalicznej Fe-Al oraz w szczególności na jej właściwości termofizyczne (ciepło właściwe, przewodność cieplną i liniowy współczynnik rozszerzalności cieplnej) – co jest przedmiotem badań i celem naukowym niniejszej pracy doktorskiej.**

Określenie właściwości termofizycznych dla heterogenicznej, wielofazowej struktury powłok intermetalicznych Fe-Al z udziałem faz tlenkowych – jest bardzo ważne w aspekcie cech użytkowych wytworzonych powłok (ich twardości, podatności do formowania pęknięć, przyczepności do podłoża, stabilności cieplnej oraz odporności na zużycie ścierne). Przeprowadzone w tym zakresie badania stanowić będą fundamentalną wiedzę dla projektowania pseudo kompozytowych struktur na osnowie fazy międzymetalicznej typu FeAl (B2) w formie powłok ochronnych natryskanych cieplnie metodą DGS – co jest z kolei bardzo ważne w aspekcie utylitarnego zastosowania tego typu powłok w warunkach zużywania ściernego w węzłach tarcia suchego w przemyśle maszynowym i / lub automotive.

W świetle przeprowadzonej analizy literatury przyjęto, że ***realizacja założonego celu pracy wymaga sprawdzenia następujących tez badawczych***:

- w warunkach natryskiwania detonacyjnego proszku stopowego na osnowie fazy międzymetalicznej FeAl, natryskane do wody cząstki proszku ulegną częściowemu utlenieniu (bez względu na ich stan skupienia w strumieniu gorących produktów spalania detonacyjnego);
- utworzone na powierzchni cząstek FeAl fazy tlenkowe, formowane będą w niejednorodnej fazowo, heterogenicznej strukturze powłok Fe-Al natryskanych na stal kotłową 15HM;
- udział faz tlenkowych może być spowodowany warunkami prowadzonego procesu DGS (w zależności od parametrów natryskiwania) i nie wpłynie na istotny wzrost porowatości struktury powłok FeAl, podnosząc ich twardość – kluczową w aspekcie odporności na zużywanie ścierne;

- wytworzona wielofazowa powłoka intermetaliczna na osnowie fazy FeAl (B2) z udziałem faz tlenkowych będzie się charakteryzować odmiennymi właściwościami termofizycznymi (liniowym współczynnikiem rozszerzalności cieplnej, przewodnością cieplną i ciepłem właściwym), w stosunku do homogenicznego materiału litego na osnowie fazy FeAl – wykazując też wysoką odporność na zużycie ścierne.

Dla potwierdzenia określonych powyżej tez badawczych i zrealizowania celu pracy, przeprowadzono szereg badań zgodnie z przedstawionym opisem metodyk badawczych (rozdział 4).

Zakres badań obejmuje:

- analizę strukturalną z identyfikacją fazową materiału proszkowego i natryskanych powłok Fe-Al (DGS), ze szczególnym uwzględnieniem faz tlenkowych w strukturze badanego materiału;
- analizę właściwości termofizycznych i stabilności cieplnej powłok Fe-Al (w badaniach ciepła właściwego dyfuzyjności i rozszerzalności cieplnej);
- analizę struktury geometrycznej powierzchni;
- oraz badania odporności na zużycie ścierne w warunkach tarcia suchego metodą pin-on-disc.

W analizie zagadnień uwzględniono: badania stopnia odkształcenia postaciowego cząstek proszku przy zderzeniu ze stalowym podłożem, wielkość i morfologię uformowanych ziaren, stopień porowatości struktury, udział i rozkład pierwiastków stopowych oraz wytworzonych faz strukturalnych – z uwzględnieniem stopnia uporządkowania nadstruktury i amorfizacji faz tlenkowych oraz tekstury krystalograficznej.

W konsekwencji przeprowadzonej analizy uzyskanych wyników badań własnych, określono najważniejsze czynniki technologiczne i strukturalne mające wpływ na zużywanie ścierne w przeprowadzonych badaniach tarcia suchego, ze szczególnym uwzględnieniem roli faz tlenkowych na mechanizmy zużycia ściernego.

4. Materiał badawczy i stosowane metodyki badań

Większość badań zrealizowano w Katedrze Zaawansowanych Materiałów i Technologii (obecnie Instytucie Inżynierii Materiałowej) na Wydziale Nowych Technologii i Chemii Wojskowej Akademii Technicznej oraz w Instytucie Techniki Wojsk Lotniczych w Warszawie – w ramach 3-y miesięcznego stażu naukowego poświęconego realizacji badań w ramach pracy doktorskiej pod opieką naukową promotora pomocniczego dr inż. Krzysztofa Karczewskiego.

W badaniach użyto zaawansowane metodyki badawcze, między innymi: skaningowy mikroskop elektronowy Quanta 3D FEG Dual Beam (badania strukturalne), dyfraktometr rentgenowski Rigaku Ultima IV (analiza fazowa), kalorymetr DSC NETZSCH 204 F1 Phoenix z oprogramowaniem Netzsch Analysis oraz Netzsch Proteus (ciepło właściwe), dylatometr NETSCH DIL 402C (rozszerzalność cieplna), aparat laserowy NETZCH LFA457 (dyfuzyjność), modułowy system pomiarowy TOPO-01 (struktura geometryczna powierzchni), mikrotwardościomierz Innovatest 400-DAT oraz tribotester T10 (zużywanie ścierne w warunkach tarcia suchego).

Materiał badawczy stanowiły powłoki intermetaliczne typu Fe-Al oraz proszki natryskane do wody, przy ściśle określonych (kontrolowanych) parametrach procesu DGS.

Wyniki badań wartości średnich opracowano statystycznie z wykorzystaniem programu komputerowego Statistica® for Windows v. 13.3 (TIBCO, Paolo Alto, USA). Dane analizowano za pomocą jednoczynnikowej analizy wariancji (ANOVA), gdzie istotność różnic między wartościami średnimi oceniono stosując test Tukeya na poziomie ufności ($p \leq 0,05$).

4.1. Przedmiot badań

Przedmiotem badań w niniejszej rozprawie doktorskiej są:

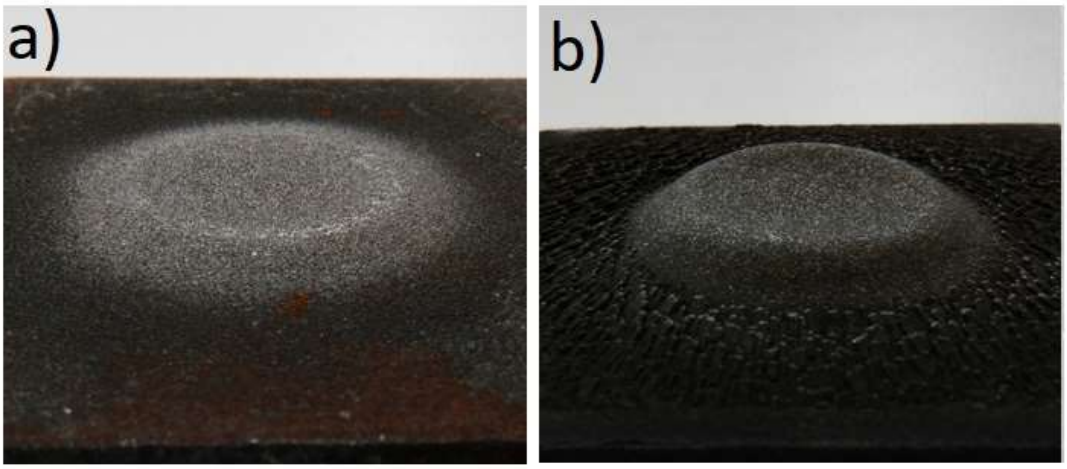
- powłoki intermetaliczne typu Fe-Al natryskane gazodetonacyjnie na stal kotłową 15HM, przy ściśle określonych (kontrolowanych) parametrach procesu DGS z użyciem komercyjnego proszku na osnowie fazy FeAl (o zawartości nominalnie 40 %at. Al, 0,05 %at. Zr i 50 ppm B), dostarczonego przez francuską firmę LEPRUM-UTBS [20],
- cząstki proszku w stanie wyjściowym (od producenta), po homogenizacji w 1000^{o}C przez 100 godzin (przy chłodzeniu z piecem 2 ^{o}C/min) oraz po natryskaniu gazodetonacyjnym do wody przy tych samych parametrach procesu DGS co wytworzone powłoki Fe-Al (poza odległością natryskiwania), celem określenia stopnia uporządkowania struktury oraz stopnia utlenienia cząstek proszku w strumieniu gazowych produktów spalania

detonacyjnego (w stosunku do cząstek proszku w stanie wyjściowym od producenta) i oceny dziedziczenia z nich faz tlenkowych w strukturze natryskanej powłoki Fe-Al.

Proszek w stanie wyjściowym o rozkładzie granulometrycznym w zakresie 5 - 100 μm, otrzymany był metodą VIGA (*vacuum inter gas atomization*) poprzez indukcyjne topienie stopu Fe40Al0,05Zr%at.+50 ppm B w piecu próżniowym atomizowanego w strumieniu argonu.

Badania natryskiwania gazodetonacyjnego wszystkich dostarczonych materiałów badawczych przeprowadzono z użyciem działa detonacyjnego „Perun-S" – przez promotora pracy doktorskiej C. Senderowskiego (w ramach Jego 3-miesięcznego stażu naukowego w Instytucie Patona Ukraińskiej Akademii Nauk w Kijowie).

Powłoki w formie kolistego depozytu (rys. 4.1) otrzymano przy stacjonarnym położeniu lufy działa gazodetonacyjnego względem materiału podłoża. Natryskiwanie powłok i cząstek proszku do wody przebiegało cyklicznie z częstotliwością 6,66 Hz. Odległość lufy od natryskiwanego podłoża wyniosła L = 110 mm. Zmianom ulegało miejsce wprowadzenia proszku w lufie działa w chwili detonacji (parametr PIP – *powder injection position*), przy różnej długości lufy działa detonacyjnego, którą zmieniano.



Rys. 4.1. Przykładowe powłoki FeAl natryskane na stal kotłową 15HM w określonych warunkach procesu DGS (zgodnie z tabelą 4.1) bez zmiany położenia lufy względem materiału podłoża – przy: a) 100, b) 400 strzałach

Wszystkie parametry natryskiwania DGS proszków i określonych rodzajów powłok Fe-Al przedstawiono w tabeli 4.1. Przy czym, powłoki o numerach 08 i 034 zostały uformowane w wyniku 100 strzałów DGS, a powłoki 023 i 049 po 400 strzałach.

Tabela 4.1. Parametry natryskiwania DGS użyte do natryskiwania powłok i cząstek proszku FeAl do wody

Proszek Fe40Al0,05Zr at.%+50ppm B o granulacji 5 - 53 μm				
Częstotliwość natryskiwania, *f*			6,66 Hz	
Powietrze transportujące proszek			0,4 m^3/h	
Mieszanina paliwowo-tlenowa			C_3H_8 – 0,45 m^3/h O_2 – 1,52 m^3/h Powietrze – 0,25 m^3/h	
Proszki				
Nr proszku		**Odległość natryskiwania proszku do H_2O [mm]**	**Długość lufy [mm]**	**PIP [mm]**
26		40	590	412,5
27			590	274,5
28			1090	412,5
29			1090	274,5
Powłoki				
Nr powłoki	**Grubość powłoki [mm]**	**Odległość natryskiwania powłoki L [mm]**	**Długość lufy [mm]**	**PIP [mm]**
08 100 strzałów	0,79	110	590	274,5
023 400 strzałów	0,74 – 1,15		1090	274,5
034 100 strzałów	0,47 – 0,57		1090	412,5
049 400 strzałów	2,64		590	412,5

4.2. Pomiary rozkładu wielkości cząstek proszku

Analizę rozkładu wielkości cząstek proszku FeAl w stanie od producenta, po homogenizacji i po natryskaniu DGS do wody (rozkład granulometryczny), wykonano przy pomocy analizatora leserowego IPS-UA z diodą infrared firmy „Kamika” (rys. 4.2).

IPS-UA umożliwia pomiar wielkości cząstek stałych i ciekłych w powietrzu, niezależnie od ich właściwości fizycznych i chemicznych w zakresie od 0,5 do 2000 μm. Dozowanie ilości proszku wykonano za pomocą miarki, która umożliwia zasypanie komory pomiarowej w taki sposób, by ilość cząstek proszku mieściła się w zakresie od około 1 do 2 mln. Najmniejsze cząstki mierzone są z uwzględnieniem wpływu dyfrakcji laserowej. Stopniowo, w sposób ciągły, następuje pomiar większych cząstek, gdzie mierzona jest zmiana strumienia promieniowania rozpraszającego przez poruszające się cząstki. Takie rozwiązanie eliminuje

wadę dyfrakcji laserowej, która cechuje się tym, że pojedyncze, największe cząstki dają słabe zmiany obrazu dyfrakcyjnego.



Rys. 4.2. Analizator wielkości cząstek IPS UA firmy „Kamika”

Mierzony proszek umieszczono w dozowniku ultradźwiękowym, gdzie w procesie dozowania rozdzielane cząstki wprawiane są w drgania o amplitudzie dochodzącej do kilku milimetrów. Drgania pomagają w osuszaniu ewentualnie zawilgoconej substancji, co umożliwia pomiar nawet zagregowanych ze sobą cząstek. Wzbudzone cząstki proszku są „zasysane” przez przepływające powietrze, które unosi je i transportuje do strefy pomiaru. Poziom przepływu strumienia powietrza jest sterowany tak, by uniemożliwić nakładanie się cząstek w strefie pomiaru.

Cząstki mierzone są za pomocą wiązki światła podczerwonego, generowanego przez diodę infrared, przed którą się przemieszczają. Fotodioda, na skutek zjawiska rozproszenia odbiera osłabiony sygnał strumienia świetlnego. Miarą wielkości tego osłabienia jest amplituda sygnału elektrycznego, uformowanego przez układ elektroniczny. Wielkość cząstek jest proporcjonalna do wielkości impulsów elektrycznych, gdzie cząstki są zliczane w całym zakresie pomiarowym. Początkowo zbiór cząstek mierzony jest z podziałem na 4096 klas wymiarowych, a następnie przekształcany na 256 (dostępnych). Prędkość pomiaru wynosi do kilku tysięcy cząstek na sekundę.

W celu dokładnego oczyszczenia komory pomiarowej z zalegających cząstek proszku, przed każdym przeprowadzonym badaniem, komorę przedmuchiwano sprężonym powietrzem i przeprowadzano „pusty" przebieg.

Do analizy wyników wykorzystano oprogramowanie firmy Kamika, które na podstawie wykonanych pomiarów pozwala opracować charakterystyki określające zbiór cząstek w danej klasie wymiarowej. Przedstawiona metoda opracowania danych, umożliwia otrzymanie wyników w usystematyzowanej formie przy pomocy metod numerycznych. Mając daną ilość cząstek w każdej klasie pomiarowej dla wszystkich stref badanego obszaru, można obliczyć średnie średnice cząstek dla całego zbioru wg następujących wzorów:

średnia arytmetyczna średnica

$$dn = \sum_i A_i \cdot d_i \tag{1}$$

średnia powierzchniowa średnica

$$ds = \sqrt{\sum_i A_i \cdot (d_i)^2} \tag{2}$$

średnia objętościowa średnica

$$d_v = \sqrt[3]{\sum_i A_i \cdot (d_i)^3} \tag{3}$$

średnia objętościowa średnica zważona według powierzchni (Sautera)

$$d_a = \frac{(d_v)^3}{(d_s)^2} \tag{4}$$

średnica geometryczna

$$d_{geo} = \frac{\sum_i (n \cdot \log(d_i))}{\sum_i n} \tag{5}$$

Całkowity udział objętościowy danej klasy wymiarowej średnic w całym zbiorze można wyznaczyć ze wzoru:

$$B_{v_i} = A_i \cdot \left(\frac{d_i}{d_v}\right)^3 \tag{6}$$

gdzie:

$A_i = \frac{\sum_i n_{ij}}{\sum_j \sum_i n_{ij}}$,

d – średnica cząstek,

n – liczba zmierzonych cząstek,

i – bieżący numer klasy wymiarowej,

j – bieżący numer pomiaru.

Całkowitym udziałem objętościowym Bv_i jest stosunek objętości, jaki reprezentuje ilość cząstek w danej klasie wymiarowej o średnicy d_i do objętości – w całym zbiorze i reprezentowanym przez średnią objętościową średnicę d_v. W analogiczny sposób można zdefiniować całkowite udziały powierzchniowe, gdzie powierzchnia właściwa wyrażona jest wzorem:

$$S_{v_m} = \frac{6 \cdot 10^4 \cdot \emptyset}{d_a \cdot \gamma} \left[\frac{cm^2}{g}\right] \tag{7}$$

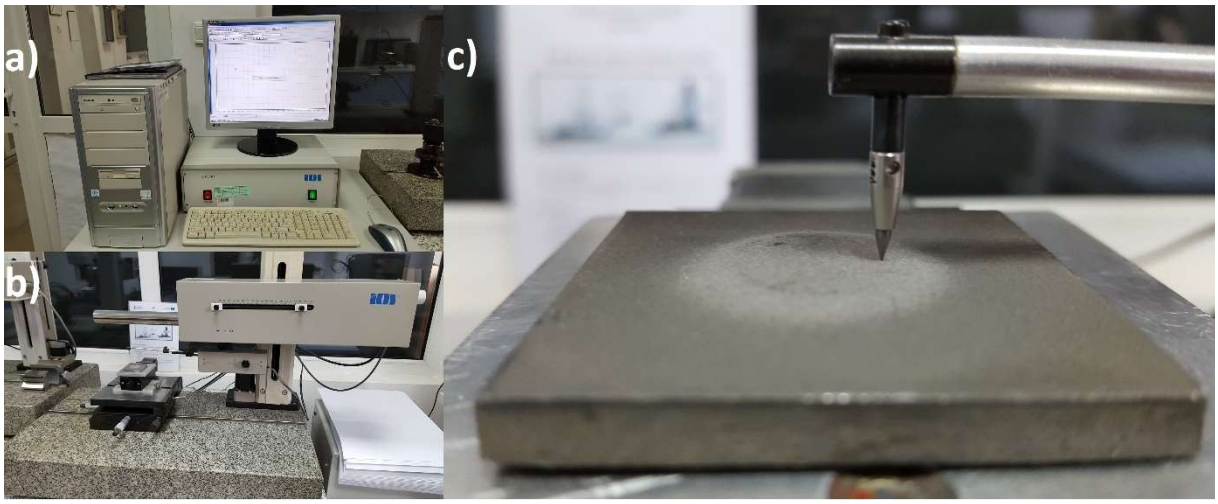
gdzie:

d_a $[\mu m]$ – średnica Sautera,
γ $[g/cm^2]$ – masa właściwa,
$\emptyset$ – współczynnik kształtu.

4.3. Pomiary struktury geometrycznej powłok

Pomiary profilometryczne powierzchni przeprowadzono metodą stykową, wykorzystując modułowy system pomiarowy TOPO-01 i chropowatościomierz Mitutoyo SJ-210.

Kształtograf TOPO-01 przeznaczony jest do pomiarów zarysów kształtu metodą stykową na powierzchniach płaskich, cylindrycznych zewnętrznych i wewnętrznych. Jest urządzeniem stacjonarnym o wysokiej dokładności i szerokim zakresie pomiarowym, umożliwiającym przeprowadzenie pełnej charakterystyki powierzchni przez pomiar jej chropowatości, falistości i kształtu w układzie 2D i stereometrycznym 3D, który wyposażono w głowicę pomiarową z diamentową igłą o promieniu zaokrąglenia 2 µm i kącie wierzchołkowym 60^o (rys. 4.3). Współpracujące z urządzeniem oprogramowanie umożliwia określenie podstawowych parametrów chropowatości w zakresie pomiarowym obejmującym powierzchnię o wymiarach 25x25 mm.



Rys. 4.3. Modułowy system do pomiaru topografii powierzchni TOPO-01 będący na wyposażeniu laboratorium LAPROMAW w Instytucie Inżynierii Materiałowej WAT: a) komputer z modułem sterującym TOPO-01, b) kształtograf do pomiarów stereometrycznych 3D PG-2/200, c) głowica pomiarowa

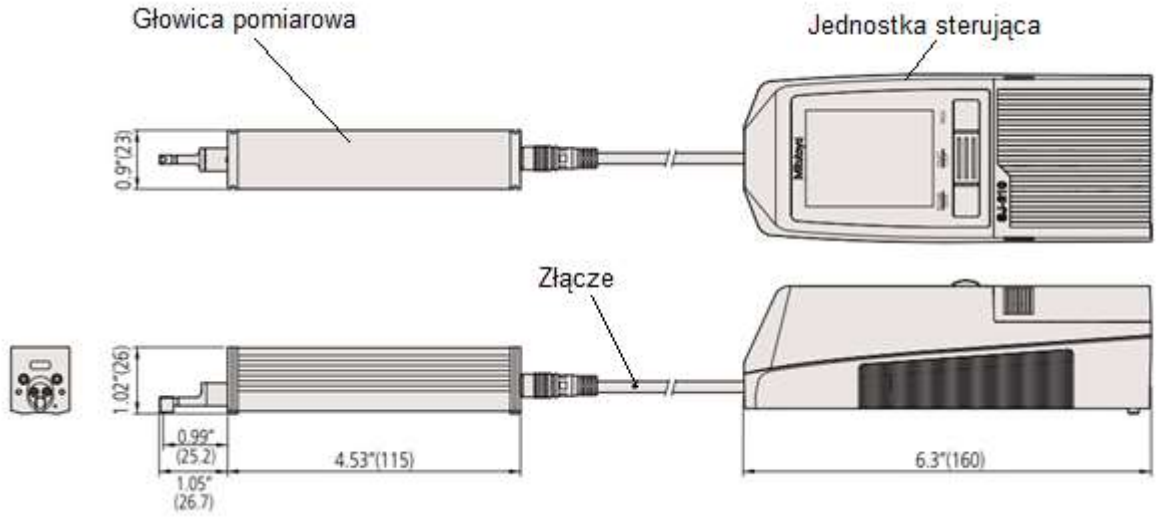
Zasada działania przyrządu jest następująca. Czujnik pomiarowy przemieszczany jest wzdłuż badanej powierzchni za pomocą zespołu przesuwu zamocowanego na kolumnie, która umożliwia ustawienie czujnika pomiarowego na dowolnej wysokości w zakresie do 300 mm nad poziomem płyty pomiarowej. Ostrze czujnika pomiarowego, przesuwając się po mierzonej powierzchni, wykonuje ruchy pionowe wymuszone przez profil powierzchni. Ruchy ostrza odwzorowującego przekazywane są poprzez dźwignię na rdzeń przetwornika indukcyjnego, powodując w przetworniku zmiany parametrów elektrycznych, proporcjonalne do przemieszczeń ostrza. Zmiany te przekształcane są w zespole elektronicznym na zmiany napięcia, które po wzmocnieniu i przekształceniach przekazywane są do komputera. Pomiary przeprowadzone są z wykorzystaniem dedykowanego oprogramowania, gdzie wynikiem analizy jest widok izometryczny i mapa warstwicowa, odwzorowujące powierzchnię oraz wyznaczone parametry opisujące powierzchnię trójwymiarową badanej powłoki Fe-Al.

Każdy pomiar rozpoczynano od ręcznego ustawienia pozycji początkowej stolika z jednoczesnym pozycjonowaniem głowicy pomiarowej. Aby odwzorować powierzchnię powłok wykonano 26 przejazdów z prędkością 1 mm/s w odstępach co 1 mm. Pomiary wykonano na obszarze o wymiarach 25x25 mm. Parametry pomiarów umieszczono w tabeli 4.2.

Tabela 4.2. Zastosowane parametry pomiarów topografii powierzchni badanych powłok FeAl

Zakres przesuwu w osi X	25 mm
Zakres przesuwu w osi Y	25 mm
Prędkość przesuwu	1 mm/s
Ilość przejazdów	26
Skok – w osi Y	co 1 mm
Prostoliniowość przesuwu	0,3 µm / 25 mm
Rozdzielczość – w osi X	0,1 µm
Maksymalne obciążenie głowicy (auto)	15 N

W użytym do badań chropowatościomierzu Mitutoyo SJ-210, głowica pomiarowa wyposażona jest w diamentowe ostrze w kształcie stożka o kącie 60º i promieniu zaokrąglenia wierzchołka r_{tip} = 2 µm. Umożliwia to odwzorowanie zarysu powierzchni w zakresie 360 µm (od -200 do + 160 µm). Pionowe przemieszczenie ostrza odwzorowującego jest przetwarzane na sygnały elektryczne i wyświetlane w postaci cyfrowej na wyświetlaczu LCD. Poza głowicą pomiarową profilometr SJ-210 składa się z jednostki sterującej (rys. 4.4). gdzie głowicę pomiarową można użyć na dwa sposoby: po zamontowaniu w jednostce sterującej lub osobno.



Rys. 4.4. Chropowatościomierz Mitutoyo SJ-210 użyty do badań pomiaru chropowatości powłok FeAl (DGS)

Badania wykonano zgodnie z normą ISO 25178-2:2012, uwzględniając chropowatość jako niestacjonarny parametr wariancji amplitudy powierzchni, który jest zależny od gęstości próbkowania i długości elementarnego odcinka pomiarowego. W badaniach przeprowadzono analizę zmiany parametrów amplitudowych oraz właściwości funkcjonalnych powierzchni na różnych długościach odcinków pomiarowych (ln), wynoszących odpowiednio: 1,25, 4 i 12,5 mm.

Parametry chropowatości wyrażane są przez zbiór punktów rozmieszczonych na badanej powierzchni, zebranych z określonej długości odcinka pomiarowego [230]. Wg autorów pracy, wariancja (RMS^2) wysokości punktów na powierzchni jest proporcjonalna do gęstości próbkowania (L), co przedstawia zależność (8).

$$RMS^2 \propto L \tag{8}$$

Autorzy kolejnej pracy [231] zaproponowali bardziej precyzyjną wariancję w funkcji skali, którą opisuje zależność (9).

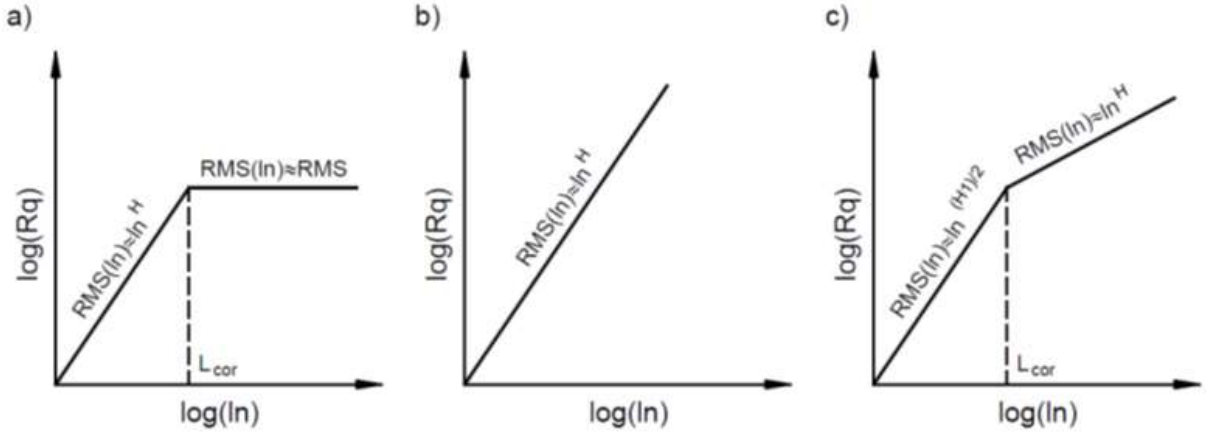
$$RMS^2 \propto L^H \tag{9}$$

gdzie:
L – gęstość próbkowania,
H – parametr Hursta.

Zgłębiając literaturę [232-234] zdecydowano się zastosować, tzw. metodę RMS (*root mean squere*). Jest to jedna z metod fraktalnych, umożliwiająca analizę stopnia rozwinięcia powierzchni. Za jej pomocą scharakteryzowano strukturę geometryczną powierzchni rozpiętej na kilku poziomach wielkości. Wymiar fraktalny (D) wyznaczono dla długości pomiarowych (ln) od 1,25 do 12,5 mm. Wymiar D profilu jest jednowymiarową przestrzenią euklidesową, która zawiera się w granicach od 1 do 2, gdzie dla $D = 1$ odpowiada on linii prostej, zaś dla $D = 2$ ekstremalnie rozwiniętej, a więc składającej się z nieskończonej liczby odcinków. Odnosząc długość odcinka pomiarowego do chropowatości Rq (9) oraz uwzględniając związek między wymiarem fraktalnym i parametrem Hursta (H), przyjmuje się następującą postać (10):

$$Rq \propto L^{\frac{2-D}{2}} \tag{10}$$

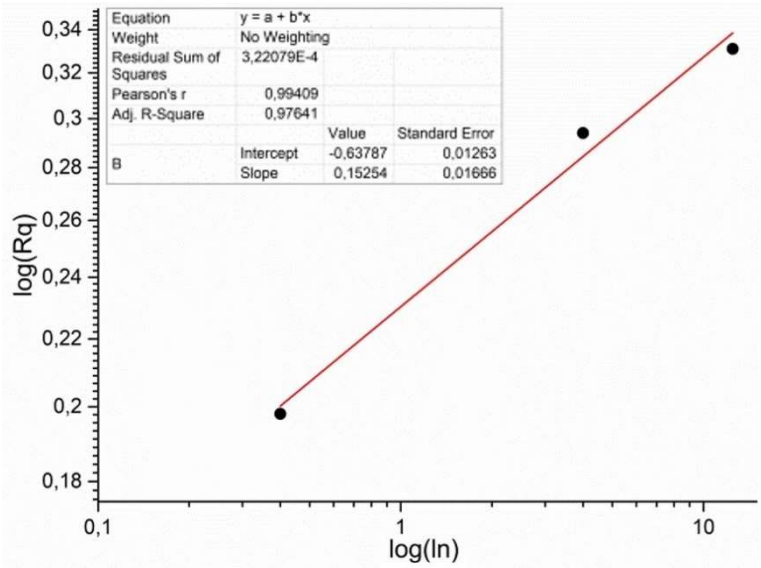
Wykorzystując powyższą zależność, można uzyskać trzy podstawowe przebiegi w układzie logarytmicznym, przedstawione na rysunku 4.5.



Rys. 4.5. Podstawowe przebiegi zależności Rq=f(ln) [234]

Rysunek 4.5a przedstawia przypadek, w którym topografia powierzchni na długości pomiarowej < L_{cor} podlega prawu skalowania, a po jej przekroczeniu chropowatość staje się procesem stacjonarnym i *Rq* nie zależy już od długości pomiarowej. Taką powierzchnię w zakresie $L < L_{cor}$ możemy scharakteryzować wymiarem fraktalnym (*D*), którego wartość związana jest z wykładnikiem potęgowym: $H = \frac{2-D}{2}$. W kolejnym przypadku (rys. 4.5b), powierzchnia w całym zakresie skali wykazuje właściwości fraktalne. W ostatnim przypadku (rys. 4.5c) powierzchnia wykazuje właściwości bifraktalne. Taka budowa odpowiada strukturom klastrowym, czyli do pewnej długości L_{cor} charakteryzowana jest powierzchnia klastra, a następnie dla $L > L_{cor}$ charakteryzowana jest struktura ułożenia klastrów.

Powyższą metodę RMS użyto w pomiarach profilometrycznych badanych powłok Fe-Al, gdzie wykorzystano profile wykonane na długościach pomiarowych (*ln*) równych 1,25, 4 i 12,5 mm. W układzie log-log wykreślono punkty o współrzędnych (*ln*, *Rq*). Zależność punktową aproksymowano funkcją potęgową $y = ax^b$, której postać logarytmiczna jest funkcją liniową o współczynniku kierunkowym równym $1 - D/2$. Przykładową zależność *log(Rq) = f(log(ln))* przedstawiono na rysunku 4.6.



Rys. 4.6. Przykład zastosowania metody RMS w pomiarach profilometrycznych

Zastosowanie wyżej przedstawionej metodyki umożliwiło scharakteryzowanie powierzchni powłok na wybranych długościach (*ln*), jak również dostarczyło informacji o stopniu jej rozwinięcia.

Strukturę geometryczną powierzchni (SGP) wytworzonych powłok FeAl (DGS) scharakteryzowano również na podstawie wyników badań skaningowej mikroskopii elektronowej SEM/BSE z użyciem mikroskopu Quanta 3D FEG (FEI). Analizę oparto na

wygenerowanych zgodnie z równaniem (11) mapach funkcji autokorelacji *R(τ)*. Procedurę tę z powodzeniem stosowano m.in. w pracach [235-237].

$$R(\tau_x,\tau_y)=\frac{1}{S_q^2}\left\langle\left(z(x,y)-\langle z\rangle\right)\cdot\left(z(x+\tau_x,y+\tau_y)-\langle z\rangle\right)\right\rangle \tag{11}$$

gdzie:
S_q – średniokwadratowa wartość poziomu szarości;
$z(x,y)$ – wartość poziomu szarości piksela o współrzędnych (x,y);
τ_x, τ_y – odległości między analizowanymi pikselami;
$\langle z\rangle$ – wartość średnia poziomu szarości;
$\langle\ \rangle$ – wartość średnia.

Przestrzenny rozkład widma *R(τ)* dostarcza informacji o kierunkowości powierzchni, a jej dwuwymiarowe przebiegi w kierunkach głównych anizotropii pozwalają zgodnie z zależnością (12) ustalić wartość liczbową współczynnika anizotropii SGP [233, 238, 239].

$$S_{tr}=\frac{Min\left(\tau:\frac{R(\tau)}{S_q^2}\to s\right)}{Max\left(\tau:\frac{R(\tau)}{S_q^2}\to s\right)} \tag{12}$$

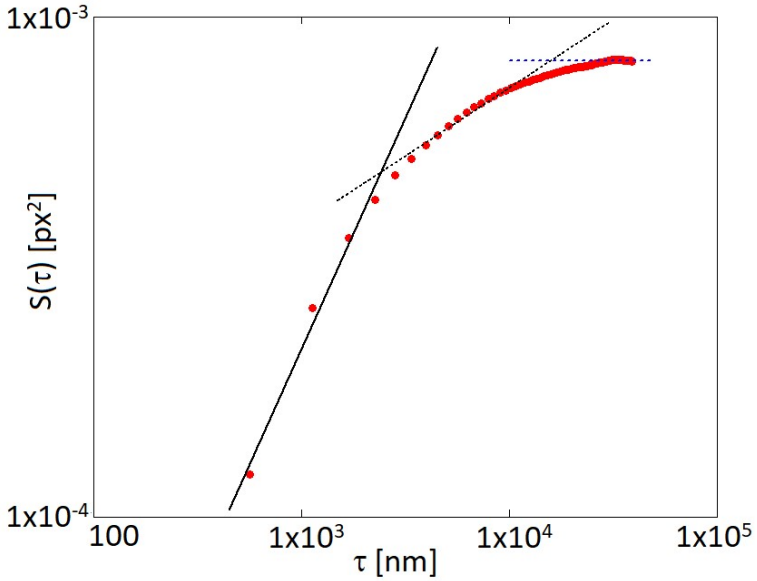
gdzie:
s – wartość liczbowa z zakresu 0÷1 (zgodnie z zaleceniami ISO 25178-3:2012 przyjęto wartość s=0.2) [240].

Wartość S_{tr} odpowiadająca stopniowi anizotropii SGP mieści się w granicach od 0÷1. Przy czym, za powierzchnie mniej lub bardziej izotropowe przyjmuje się takie, dla których $S_{tr} > 0{,}5$, natomiast za anizotropowe te, dla których $S_{tr} < 0{,}5$. W przypadku, gdy $S_{tr} < 0{,}3$ mamy do czynienia z silną kierunkowością powierzchni [233, 239].

Funkcja *R(τ)* związana jest zależnością (13) z funkcją struktury *S(τ)*. Bazując na przebiegach funkcji *AF*, zgodnie z zależnością (13) można ustalić przebieg funkcji struktury *S(τ)*. Funkcja *S(τ)* przedstawia zależności wertykalne między punktami na powierzchni i w literaturze często określana jest mianem funkcji „*height-height*" [241, 242].

$$S(\tau)=2S_q^2\left(1-R(\tau)\right) \tag{13}$$

Funkcja *S(τ)* wykreślona w logarytmicznym układzie współrzędnych, przyjmuje charakterystyczny przebieg, na którym można wyodrębnić część mającą charakter rosnącej funkcji potęgowej i drugą dążącą asymptotycznie do osiągnięcia wartości równej wariancji powierzchni RMS^2 (rys. 4.7).



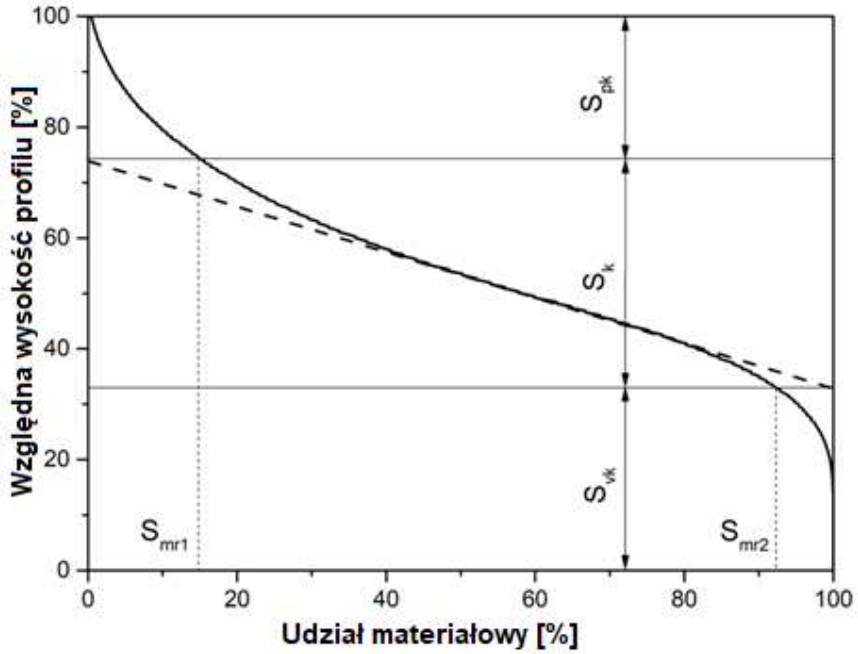
Rys. 4.7. Przykładowy przebieg krzywej S(τ)

Podejście takie pozwala na znalezienie tzw. *długości korelacji* τ_c, określającej maksymalną odległość między dwoma punktami o wzajemnej korelacji ich wysokości położenia. Tangens kąta nachylenia krzywej $S(\tau)$ jest bezpośrednio związany z wymiarem fraktalnym (D_{AF}), zaś współczynnik przesunięcia z topotezą (Λ). Zależność między parametrami fraktalnymi, a funkcją struktury opisuje równanie (14).

$$S(\tau) = \Lambda^{2(D_{AF}-1)}\,\tau^{2(2-D_{AF})} \tag{14}$$

Topoteza (Λ) jest odległością między dwoma punktami na powierzchni, między którymi odległość kątowa wynosi 1 radian. Wymiar D_{AF} zawiera się w granicach od 2 do 3, przy czym wartość 2 odpowiada płaszczyźnie, natomiast 3 powierzchni ekstremalnie rozwiniętej.

W celu scharakteryzowania właściwości funkcjonalnych badanych powierzchni posłużono się zmodyfikowanymi krzywymi Abbotta-Firestone'a. Modyfikacja polegała na zastąpieniu na krzywych A-F rzeczywistej amplitudy powierzchni wysokością względną odniesioną do poziomów szarości. W ten sposób najjaśniejszy piksel otrzymał wartość 0% i oznaczał największą wysokość powierzchni, natomiast najciemniejszy odpowiadał największemu zagłębieniu, w którym udział materiałowy wynosił 100%. Pozwoliło to na określenie względnych wysokości: pików (S_{pk}), rdzenia (S_k) i zagłębień (S_{vk}) oraz ich udziałów procentowych (S_{mr1} i S_{mr2}) [238]. Sposób ustalania wartości parametrów funkcjonalnych przedstawiono na rysunku 4.8.



Rys. 4.8. Graficzna prezentacja sposobu ustalania parametrów funkcjonalnych na podstawie krzywej Abbott'a-Firestone'a

Badania profilometryczne, które są standardową metodą oceny stanu powierzchni po różnych operacjach technologicznych, pozwoliły na ilościową i jakościową ocenę powłok Fe-Al natryskanych w określonych warunkach procesu DGS.

4.4. Badania dyfrakcji rentgenowskiej XRD

W celu określenia i zidentyfikowania występujących w proszkach i powłokach faz, przeprowadzono badania dyfrakcji rentgenowskiej (XRD).

Każda faza daje charakterystyczny dyfraktogram z określonymi położeniami i natężeniami linii dyfrakcyjnych. Dyfraktogram przedstawia zależność natężenia linii od kąta 2θ. Jeżeli w stopie znajduje się wiele faz, wówczas dyfraktogram jest sumą dyfraktogramów faz będących w jego składzie. Położenie maksimów intensywności linii określa prawo Bragga:

$$n\lambda = 2d_{hkl} \sin\theta \tag{15}$$

gdzie:
d_{hkl} – odległość między płaszczyznami sieciowymi o danych wskaźnikach Millera h, k, l [m],
θ – kąt pod jakim pada fala [°],
λ – długość fali promieniowania [nm],
n – rząd ugięcia [n=1,2…N].

Pomiary przeprowadzono na dyfraktometrze rentgenowskim Rigaku Ultima IV z wiązką ogniskującą promieniowania monochromatycznego $Co\,K_{\alpha 1}$ o długości fali spektralnej

λ = 0,178901 nm. Stosowano filtrowanie odpowiadające fali $Co\ K_{\alpha 1}$ przy warunkach pracy lampy 40 kV/40 mA. Wykonano zapis w zakresie kątów 2θ od 20 do 120^o z prędkością 1^o/min.

Proszek Fe-Al nakładano na szklaną płytkę z zagłębieniem 0,5 mm o wymiarach 20x20 mm, przez delikatny nacisk, tak aby powierzchnia próbki była płaska i bez nierówności. Próbki powłok o wymiarach 15x15 mm umieszczano w specjalnie przygotowanych uchwytach.

Analiza wyników obejmowała wyznaczenie: udziałów fazowych oraz stopnia uporządkowania nadstruktury i udziału faz strukturalnych zidentyfikowanych w objętości proszków i powłok intermetalicznych Fe-Al (DGS), na określonej głębokości wnikania promieniowania rtg. Obróbka dyfraktogramów oraz ich indeksowanie (wskaźnikowanie) przeprowadzono z użyciem oprogramowania PDXL 2 v.2.1.3.6 oraz Match!.

4.5. Badania strukturalne

4.5.1. Preparatyka próbek

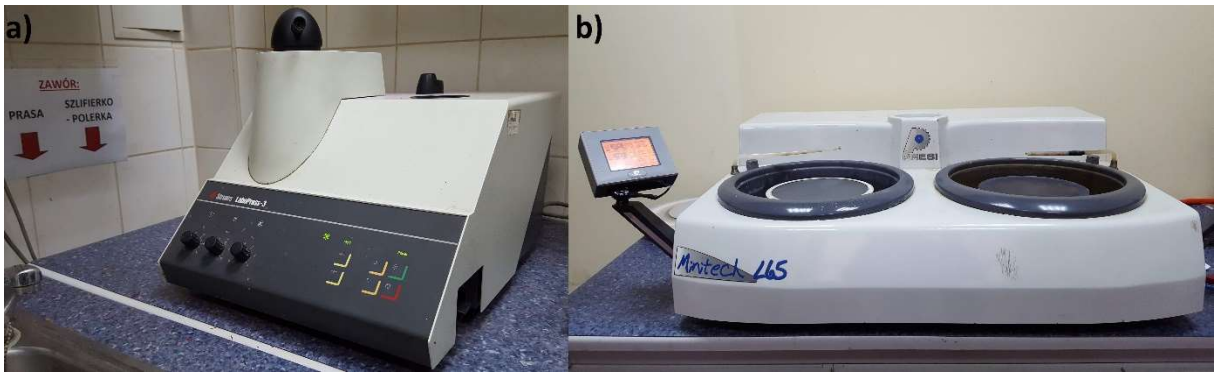
Badania strukturalne proszków FeAl w stanie wyjściowym (od producenta) oraz wytworzonych z nich powłok DGS i proszków natryskanych do wody, obejmowały mikroskopię optyczną i skaningową mikroskopię elektronową z mikroanalizą składu chemicznego (SEM/EDS) oraz z użyciem metody dyfrakcji elektronów wstecznie rozproszonych (EBSD), celem oceny morfologii i budowy fazowej ziaren oraz analizy stanu ich granic na podstawie stopnia dezorientacji krystalograficznej pomiędzy ziarnami fazy FeAl.

Analizowano morfologię, skład chemiczny i fazowy zidentyfikowanych składników struktury, a także udział faz tlenkowych, stopień porowatości i obecność innych wad strukturalnych badanych materiałów proszkowych i natryskanych powłok DGS. Badania przeprowadzono na cząstkach proszku i powłokach po natryskaniu DGS i wykonaniu zgładów metalograficznych na przekroju poprzecznym materiałów proszkowych i powłok FeAl.

Próbki wycinane były za pomocą drążarki elektroerozyjnej BP-09d. Jest to bezpieczny sposób pobierania próbki, gdyż cięcie elektroiskrowe nie wywołuje naprężeń, a materiał nagrzewa się jedynie na niewielkich głębokościach przy linii cięcia, przez co nie dochodzi do zmian w strukturze materiału.

Inkludowanie próbek proszków i powłok natryskanych DGS, wykonano na gorąco prasą Struers LaboPress-3 w temperaturze 180^{o}C z siłą 15 kN (rys. 4.9a). Czas grzania i chłodzenia wynosił po 5 min na każdy proces. Zastosowano żywicę Resine Phenolique Rouge 622 firmy Lam Plan, obojętną na procesy trawienia i zapewniającą bardzo dobrą retencję. Wygładzanie

powierzchni zgładów wykonano przy pomocy szlifierko-polerki metalograficznej PERSI Minitech 265 (rys. 4.9b).



Rys. 4.9. Urządzenia do preparatyki zgładów metalograficznych: a) prasa Struers LaboPress-3, b) szlifierko-polerka PERSI Minitech 265

Cały proces przeprowadzono na papierach o gradacji od P400 do P4000 (2 min na każdy etap szlifowania z prędkością 300 obr/min w strumieniu wody). Polerowanie odbywało się w trzech etapach na suknie z filcu (odpowiednio przez 10 i 20 min z prędkością 150 obr/min):

- polerowanie zawiesiną diamentową o wielkości ziarna 3 μm, czas 10 min;
- polerowanie zawiesiną diamentową o wielkości ziarna 0,24 μm, czas 10 min;
- polerowanie zawiesiną Eposil F SiO_2 0,1 μm, czas 20 min.

Wykonane zgłady posłużyły do badań SEM/EDS/EBSD oraz badań mikrotwardości HV.

4.5.2. Badania mikroskopowe

Do analizy morfologii i składu chemicznego cząstek wsadu proszkowego i natryskanych powłok ochronnych z mapami rozkładu zidentyfikowanych pierwiastków oraz analizą orientacji krystalograficznej w mikroobszarach wyróżnionych faz strukturalnych, użyto wysokorozdzielczego skaningowego mikroskopu elektronowego Quanta 3D FEG Dual Beam z detektorem elektronów wtórnych (SE – secondary elektron detector) zapewniającym wysoką jakość obrazów topograficznych oraz detektorem elektronów odbitych (BSE – *back scattered electron detector*) z mikrosondą elektronową EDS (ang. *Energy Dispersive X-ray Spectroscopy*) – pozwalającym obserwować topografię lub różnice w składzie chemicznym. Mikrosonda wykrywa charakterystyczne promieniowanie rentgenowskie, co umożliwia ilościowe ustalenie składu chemicznego z dokładnością do 0,01 %. Do badań analizy ilościowej użyto metalograficznego mikroskopu optycznego Nikon Ma200 z oprogramowaniem NIS-Elements Br.3.2 oraz programów Gwyddion i ImageJ.

4.5.3. Analiza składu chemicznego SEM/BSE/EDS

Badania SEM/EDS punktowej i powierzchniowej mikroanalizy składu chemicznego powłok Fe-Al (DGS) oraz cząstek proszku w stanie wyjściowym (od producenta) i po natryskaniu do wody, przeprowadzono przy pomocy analizatora EDAX Genesis Spectrum v.6.29 – w wybranych obszarach cząstek i lamelarnych ziaren ukonstytuowanych w strukturze powłok DGS (z mapami rozkładu zidentyfikowanych pierwiastków stopowych). Badania przeprowadzono na przekrojach poprzecznych wykonanych zgładów metalograficznych, a w przypadku cząstek proszku FeAl również na ich powierzchni.

Analiza EDS pozwala na identyfikację pierwiastków o liczbie atomowej $Z > 3$ (czyli od boru) poprzez wzbudzenie (w bardzo małej objętości próbki) promieniowania rentgenowskiego przez silnie zogniskowaną wiązkę elektronów. Promieniowanie to składa się z widma ciągłego oraz widma charakterystycznego dla poszczególnych pierwiastków w analizowanym mikroobszarze. Rozkład energii emitowanego promieniowania pozwala na określenie składu chemicznego materiału pod względem ilościowym i jakościowym na podstawie wysokości pików dla danej długości fali.

Dla mikroskopu Quanta 3D FEG Dual Beam zogniskowana koherentna wiązka elektronów, umożliwia badanie składu chemicznego w obszarze o średnicy 0,5 μm (dla analizy punktowej) i powierzchni do 10 mm^2 (dla mappingu).

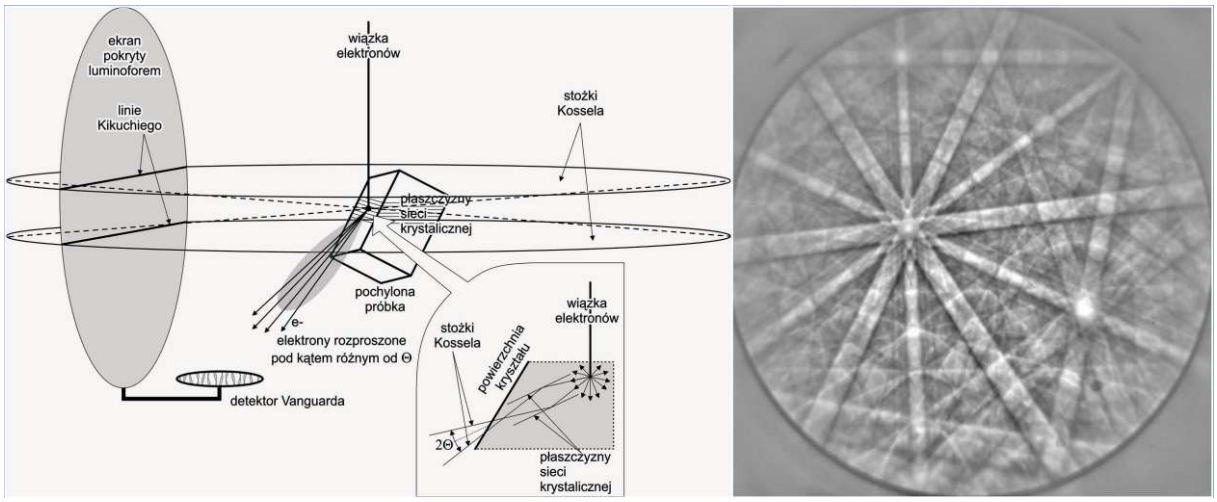
4.5.4. Ilościowa analiza obrazu

W celu oceny stopnia porowatości oraz udziału i rozkładu zidentyfikowanych faz tlenkowych, wykonano ilościową analizę obrazu przy wykorzystaniu oprogramowania NIS-Elements Br.3.2 będącego na wyposażeniu komputera mikroskopu Nikon Ma200 oraz programów Gwyddion i ImageJ. Analizę porowatości przeprowadzono na podstawie zdjęć wykonanych przy pomocy mikroskopu skaningowego Quanta 3D FEG Dual Beam – w trybie topograficznym SEM/BSE. Analizę porowatości i udział poszczególnych faz wykonano metodą planimetryczną, wyznaczając udziały powierzchniowe zidentyfikowanych elementów struktury w odniesieniu do całkowitej powierzchni analizowanego obrazu.

Tą samą metodę użyto do badań elementów struktury w objętości powłoki FeAl i w strefie jej połączenia z materiałem podłoża, dla oceny wad strukturalnych (mikropęknięć, nieprzetopionych cząstek proszku i porów) oraz faz tlenkowych występujących w powłokach i cząstkach proszku natryskiwanych do wody.

4.5.5. Badania SEM/EBSD

Jednym z ważnych zadań w inżynierii powierzchni jest poszukiwanie związków pomiędzy istotnymi z technologicznego punktu widzenia właściwościami natryskanego materiału powłokowego, a jego mikrostrukturą. Zatem istotnym problemem, staje się poszukiwanie takich cech mikrostruktury, które opisują możliwie najpełniej dany materiał i decydują o jego właściwościach użytkowych. Ważną rolę w tym opisie odgrywają informacje dotyczące rozmieszczenia, morfologii i orientacji krystalograficznej ziaren. Ponadto, znajomość kąta dezorientacji granic ziaren w polikrystalicznej strukturze materiału powłokowego FeAl, kształtowanego in situ w warunkach DGS, ma istotne znaczenie w rozpoznawaniu i rozumieniu szeregu mechanizmów zachodzących w badanym materiale powłokowym w warunkach procesu jego wytwarzania. Orientacja ziaren oraz ich analiza fazowa EBSD o wiele dokładniej niż mikroskopia elektronowa SEM/EDS, pozwala na charakterystykę struktury powłoki FeAl kształtowanej w określonych warunkach detonacji gazowej.



Rys. 4.10. Schemat graficzny detektora EBSD i powstały obraz z widocznymi pasmami Kikuchiego

W technice EBSD wiązka elektronów uderza w odpowiednio nachyloną powierzchnię badanej próbki. Rozproszone elektrony ulegają dyfrakcji, tworząc dla każdej płaszczyzny krystalograficznej stożki dyfrakcyjne o dużym kącie rozwarcia (tzw. stożki Kossela). Przecięcie tych stożków z ekranem luminoforu tworzy unikalny dla danej orientacji krystalitu obraz (zwany liniami Kikuchiego – rys. 4.10), odzwierciedlający orientację krystaliczną struktury w badanym obszarze. Przy użyciu tej techniki można uzyskać informacje na temat orientacji kryształu, rodzaju i udziału granic ziaren wraz ze stopniem ich dezorientacji, tekstury

krystalograficznej, frakcji ziaren – opiniując o stopniu ich odkształcenia oraz rekrystalizacji, jak również identyfikacji fazowej i rozkładu zidentyfikowanych faz w strukturze badanego materiału.

Wykorzystując układ do analizy dyfrakcji elektronów wstecznie rozproszonych (detektor EBSD), wykonano szczegółowe badania mikrostruktury proszków i powłok, z analizą ilościową i jakościową zidentyfikowanych faz strukturalnych oraz analizę wielkości i morfologii ziaren oraz kąta dezorientacji ich granic. Badania wykonano z użyciem skaningowego mikroskopu elektronowego Quanta 3D FEG Dual Beam z detektorem EBSD. Analizę i obróbkę pomiarów przeprowadzono za pomocą programu TSL OIM Analysis 5.31.

4.6. Pomiary termofizyczne

Efektywne wykorzystanie powłok na osnowie fazy FeAl wymaga dobrego zrozumienia ich właściwości termofizycznych, takich jak: pojemność cieplna, rozszerzalność cieplna, dyfuzyjność i przewodność cieplna, jak również zachowanie się ich w określonym zakresie temperatury. Ciepło właściwe dostarcza przydatnych informacji o zjawiskach zależnych od temperatury, związanych z: drganiami sieci, elektronami przewodzącymi i wzbudzeniami magnetycznymi [243]. Poza tym, parametry takie jak rozszerzalność i przewodność cieplna mają kluczowe znaczenie dla określenia właściwości tribologicznych i innych istotnych właściwości materiału stosowanego w podwyższonych i wysokich temperaturach [244, 245]. Oprócz informacji praktycznych istotne znaczenie mają również związki pomiędzy poszczególnymi właściwościami, ustalone zależnościami teoretycznymi fizyki ciała stałego, natury statystycznej lub fenomenologicznej. Związki te znajdują swoje odzwierciedlenie w wynikach pomiarów właściwości cieplnofizycznych [246-248]. Z tego powodu ważne jest kompleksowe podejście do problemu wyznaczania właściwości cieplnofizycznych natryskanych powłok ochronnych.

W niniejszym przypadku przygotowując program badań, wzorowano się na pracy [249, 250, 270], a w szczególności [156]. Dane ostatniej z wymienionych publikacji wykazują konieczność zwrócenia uwagi na procesy nieodwracalne zachodzące w próbkach powłok FeAl otrzymywanych metodą DGS, poddanych oddziaływaniu podwyższonej temperatury.

Ze względu na różnice historii cieplnych badanych próbek w przypadku pracy [156] nie można było uzyskać pełnej komplementarności wyników. Dlatego też, tym razem w badaniach własnych, zwrócono szczególną uwagę na to, by do każdego typu badań użyć różnych próbek tej samej powłoki i by rozpoczynać badania od stanu pierwotnego – tj. stanu materiału

powłokowego w stanie dostawy (tzn. po natryskaniu DGS). Zachowana przy tym została jednak, koncepcja badań wielokrotnych – tzn. badań z powtarzaniem cykli wymuszeń cieplnych.

Myślą przewodnią jest nie tyle potrzeba sprawdzenia powtarzalności wyniku, ile konieczność określenia właściwości stabilnego cieplnie stanu końcowego (tj. stabilności cieplnej materiału powłokowego w stanie końcowym po określonych cyklach badań termofizycznych).

4.6.1. Różnicowa kalorymetria skaningowa (DSC)

Różnicowa kalorymetria skaningowa (DSC – *ang. differential scanning calorimetry*) jest ulepszoną wersją różnicowej analizy termicznej (DTA). W tej metodzie mierzona jest zmiana różnicy strumienia cieplnego (powstającego między próbką referencyjną i właściwą), wymuszona przez zadany program temperaturowy. Metoda DSC może być stosowana w analizie fazowej, wyznaczaniu ciepła właściwego oraz do pomiaru ciepła przemian fazowych, jak również reakcji chemicznych.

W technice pomiarowej DSC obecnie standardowo stosuje się dwojakiego rodzaju urządzenia pomiarowe:

- z kompensacją mocy (*power compensated DSC*) [249],
- z przepływem ciepła (*heat flux DSC*) [246, 247].

Aparaty obu typów, umożliwiają wyznaczanie z danych pomiarowych, właściwej pojemności cieplnej badanej próbki. Dla materiału jednorodnego jest to ciepło właściwe. Mikrokalorymetry z kompensacją mocy charakteryzują się większa dokładnością, ale również i mniejszą temperaturą maksymalną badań. W obydwu przypadkach wielkość badanych próbek określona masą, wynosi od kilku do kilkudziesięciu miligramów w typowych badaniach.

Przygotowanie próbek do badań DSC polegało na pobraniu z badanej powłoki FeAl wycinka o długości boku 3 mm i grubości 1 mm (rys. 4.13 DSC) oraz masie 52,12 mg. Następnie wyznaczono dokładną masę tygli, odpowiednio 38,88 mg referencyjnego i 38,85 mg do umieszczenia badanego materiału. Należy zwrócić szczególną uwagę na dokładność pomiaru masy, gdyż jest to wielkość, do której jest odnoszona ilość ciepła pochłoniętego przez materiał podczas jego ogrzewania. Ważne jest również by masa tygli była do siebie zbliżona.

Niezbędne do określenia ciepła właściwego pomiary masy wykonano za pomocą wagi laboratoryjnej Sartorius MSU225P-0TR-DI. Masę wyznaczono z rozdzielczością pomiaru wagowego 0,01 mg.

Do badań wykorzystano kalorymetr DSC NETZSCH 204 F1 Phoenix. Rejestruje on różnicę temperatury pomiędzy punktami kontrolnymi miejsc posadowienia próbki badanej i próbki referencyjnej. Dane te są programowo przeliczane na strumień ciepła, czyli moc dostarczaną do badanej próbki. Pomiary wykonuje się dla próbek o masach od kilku do kilkudziesięciu miligramów dla materiałów o małej gęstości i setek miligramów dla materiałów o dużej gęstości i małym cieple właściwym. Przy doborze masy decydującym parametrem jest pojemność cieplna.

Stosując metodę DSC można wyznaczyć ciepło właściwe materiału w tych przedziałach temperaturowych, w których nie występują żadne przemiany fizyczne i chemiczne, zaś zmiana entalpii badanego materiału jest następstwem zmian ciepła właściwego w funkcji temperatury. Podczas rejestracji krzywej DSC, wykorzystuje się informacje o sygnale odniesienia. W terminologii kalorymetrycznej oznacza to uwzględnienie przebiegu temperaturowego krzywej bazowej. Tę krzywą rejestrowano dla warunków dokładnie odpowiadających pomiarowi zasadniczemu przy pustych komorach pomiarowych.

Zachowanie tych samych warunków oznacza przeprowadzenie pomiaru przy takiej samej, standardowej szybkości przepływu gazu N_2 wynoszącej 20 ml/min, który stanowi atmosferę ochronną badanego materiału. Badania przeprowadzono w zakresie temperatury od 20 ^{o}C do 600 ^{o}C z prędkością grzania wynoszącą 10 ^{o}C/min. Próbki są standardowo umieszczane w naczynkach (tyglach pomiarowych).

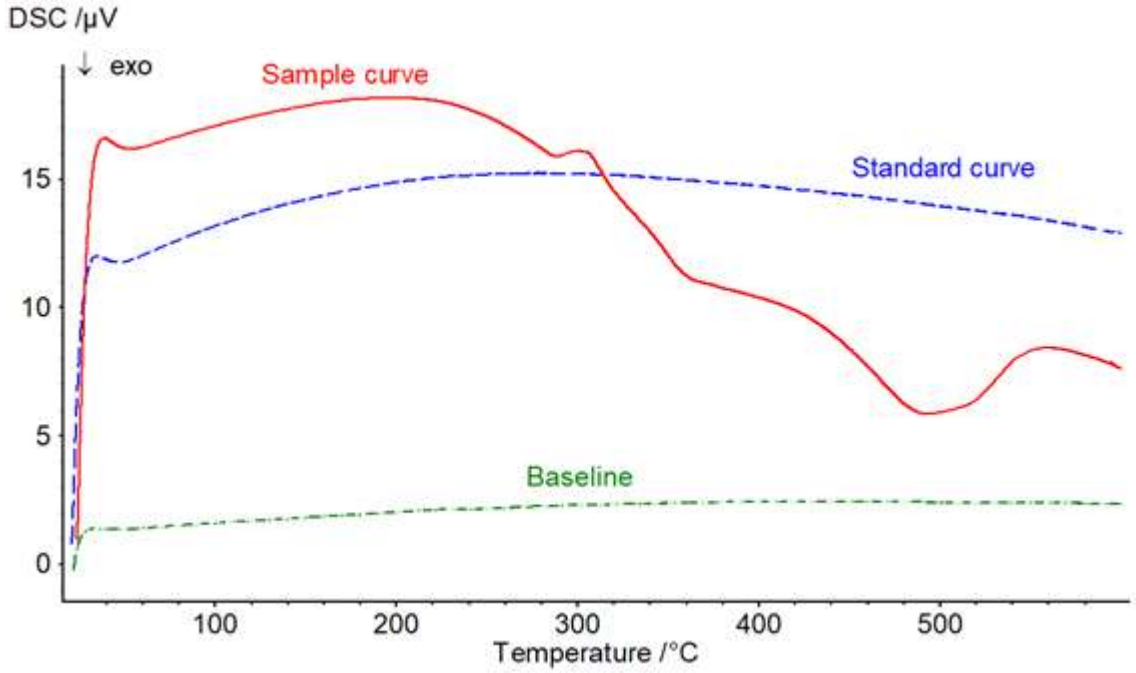
Ze względu na zastosowane naczynka pomiarowe próbek wykonane z aluminium oraz parametry użytej aparatury, zakres pomiaru ciepła właściwego jest dość istotnie ograniczony. W niniejszym przypadku nie można przekroczyć temperatury 600 °C.

W pracy zastosowano metodę doświadczalnego określenia pojemności cieplnej, czyli metodę trzech krzywych (rys. 4.11). Jest to metoda pomiaru porównawczego (względnego), przy której dokonuje się porównania wielkości mierzonej ze znaną wartością tej samej wielkości. Metoda ta doskonale nadaje się do badań metali i ich stopów. Polega ona na wyznaczeniu, w trzech oddzielnych pomiarach, wartości różnicy strumienia entalpii w funkcji temperatury:

- pierwszy pomiar: wyznaczenie linii bazowej – aby uzyskać sygnał DSC związany tylko z badaną próbką, należy wykonać pomiar przy obydwu pustych naczyniach (DSC_{Bas}) i stosować zbliżone co do masy materiału tygle pomiarowe;
- drugi pomiar: wyznaczenie linii standard ($DSC_{standard}$) – linia ta stanowi podstawę oznaczenia zależności ciepła właściwego stabilnej termicznie substancji od temperatury –

w oparciu o pojedynczy, korygujący pomiar (DSC_{Bas}). Materiał wzorcowy znajduje się w komorze pomiarowej, a w komorze odniesienia znajduje się pusty tygiel;

- trzeci pomiar: tworzący krzywą materiału, wykonuje się z badaną próbką w komorze pomiarowej DSC_{sample} oraz z pustym tyglem w komorze odniesienia.



Rys. 4.11. Wyznaczanie ciepła właściwego metodą trzech krzywych

Wszystkie trzy sygnały są wyznaczane dla jednakowych nastaw przyrządu pomiarowego w celu zapewnienia identycznych warunków pomiarowych. Mając powyższe zależności oraz znając charakterystykę pojemności cieplnej wzorca $C_{p,standard}$, jego masę $m_{standard}$ oraz masę próbki m_{sample}, ciepło właściwe można obliczyć według wzoru (16) w przypadku, gdy masy naczynek pomiarowych nie różnią się znacznie [mat. dydaktyczne firny *NETZSCH*]:

$$c_p = \frac{m_{standar}}{DSC_{standard}} * \frac{DSC_{sample} - DSC_{Bas}}{DSC_{standard} - DSC_{Bas}} * c_{p,standard} \tag{16}$$

Materiał stosowany na wzorzec musi się charakteryzować stabilnością termiczną. Jego właściwości cieplne muszą być ściśle określone i znane. W badaniach użyto szafirowej próbki Al_2O_3 o masie 27,01 mg, gdyż jej ciepło właściwe w szerokim zakresie temperaturowym (70-2250 K) jest dobrze znane. Do opracowania sygnałów zastosowano standardowe oprogramowanie Netzsch Analysis oraz Netzsch Proteus z wprowadzonymi charakterystykami wzorca.

4.6.2. Pomiary dylatometryczne (DIL)

Dylatometria (DIL – *dilatometer*) jest metodą służącą do precyzyjnego wyznaczania zmian wymiarów ciał stałych, proszków oraz cieczy w funkcji narzuconego programu temperaturowego. Rozszerzalność cieplna (termiczna), to jedna z podstawowych właściwości fizycznych materiałów, mająca duże znaczenie praktyczne, zarówno pozytywne jak i negatywne. Właściwość ta polega na zwiększaniu się objętości ciała w miarę wzrostu temperatury przy zachowaniu stałego ciśnienia.

Główną cechą typowych badań dylatometrycznych jest pomiar zmian liniowych wymiarów badanego materiału przy zmianach temperatury. Kiedy następuje jej wzrost, na ogół zwiększa się objętość materiału. W sposób ilościowy zmianę wymiarów opisuje współczynnik liniowej rozszerzalności cieplnej CLTE (*coefficient of linear thermal expansion*), który dostarcza informacji w jaki sposób materiał reaguje na zmianę temperatury. W czasie gdy atomy zaczynają otrzymywać dodatkową porcję energii w postaci ciepła, wzrasta amplituda ich oscylacji wokół średnich położeń. Ze względu na asymetrię potencjału oddziaływania dla przyciągania oraz odpychania – tzw. anharmonizm drgań jonów w sieci krystalicznej – zmienia się średnia odległość pomiędzy węzłami. Na ogół odległość ta rośnie [271]. Wymiary mogą ulec zmianie również poprzez występowanie przemian fazowych.

Badania dylatometryczne pozwalają na precyzyjne wyznaczenie takich zależności, jak: współczynnik rozszerzalności cieplnej i wyznaczenie temperatury zachodzących przemian [248, 270].

W stopie poddanym procesom cieplnym w warunkach eksploatacyjnych mogą towarzyszyć dwa rodzaje zmian wymiarowych:

- odwracalne, zależne wyłącznie od temperatury – określane typową dla danego stopu wartością współczynnika rozszerzalności cieplnej,
- trwałe, które są efektem rozpuszczania składników stopowych w roztworze stałym α.

Zjawisko zmian objętości, a w przypadku ciała stałego również wymiarów liniowych, pod wpływem zmian temperatury jest charakteryzowane wartością: współczynnika rozszerzalności objętościowej β, współczynnika rozszerzalności liniowej α lub też wydłużenia względnego ε. Wszystkie te współczynniki są zależne od temperatury. Pełną informację o nich można zatem uzyskać tylko przez określenie charakterystyki termicznej (temperaturowej), która jest opisem zależności funkcyjnej danej wielkości od temperatury [249, 250, 271].

Badanie charakterystyk termicznych rozszerzalności liniowej, czyli określanie zależności rozszerzalności liniowej od temperatury, wiąże się z koniecznością zachowania wysokiej

rozdzielczości pomiaru temperatury. Wymaga to odpowiedniego doboru metody badań oraz odpowiedniej konstrukcji układu pomiarowego [271]. W dylatometrach komercyjnych, pomiar dylatometryczny wykonywany jest najczęściej za pomocą transformatorowego czujnika przemieszczeń liniowych LVDT (*linear variable differential transformer*) o układzie różnicowym z przesuwanym rdzeniem. Sygnał rozszerzalności cieplnej uzyskuje się podczas ogrzewania materiału ze stałą szybkością lub utrzymywaną w warunkach izotermicznych. Sygnał napięcia jest proporcjonalny do rozszerzania próbki. Surowy sygnał jest konwertowany na zmianę długości poprzez kalibrację przyrządu za pomocą wzorca o dobrze zdefiniowanej i powtarzalnej rozszerzalności cieplnej. Wyniki wysokiej dokładności można uzyskać za pomocą metod korekcji przed obliczeniem fizycznych wartości α. Przy ich użyciu można określić względną rozszerzalność liniową w funkcji temperatury (*T*).

Fizyczny (różniczkowy) współczynnik liniowej rozszerzalności cieplnej jest nachyleniem względnej krzywej zmiany długości w funkcji temperatury (w danym punkcie). Wobec tego odpowiada pierwszej pochodnej $\Delta l/l_0$:

$$\alpha_l(T) \equiv \frac{1}{l(T_0)}\left[\frac{\partial l(T)}{\partial T}\right]p = \frac{1}{l_0}\left[\frac{\partial l}{\partial T}\right]p \tag{17}$$

gdzie:
l_0 – początkowa długość próbki w temperaturze pokojowej (20°C).

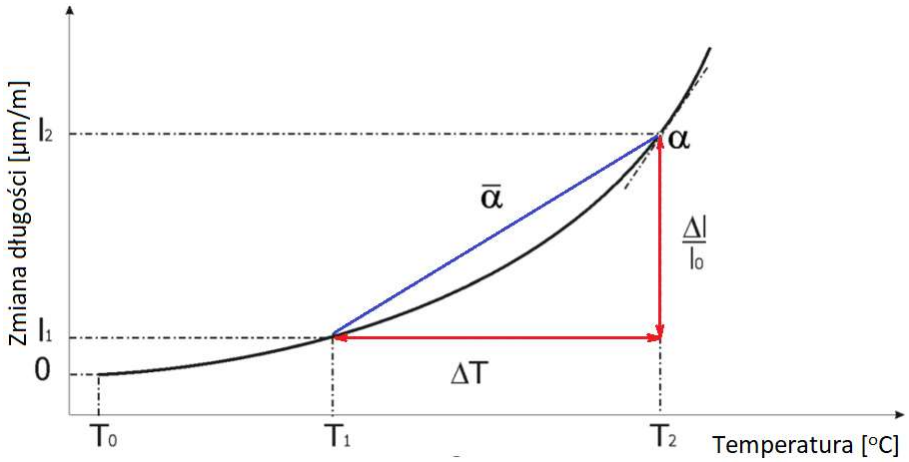
Wydłużenie względne badanej próbki jest określane jako parametr wtórny:

$$\varepsilon(T) \equiv \frac{l(T)-l(T_0)}{l(T_0)} = \frac{\Delta l}{l_0} \tag{18}$$

gdzie:
$l(T)$ – długość badanej próbki w temperaturze T,
T_0 – temperatura początkowa (pokojowa).

Średni (techniczny) współczynnik liniowej rozszerzalności cieplnej, definiowany jest jako nachylenie siecznej przechodzącej przez dwa punkty krzywej rozszerzalności cieplnej (rys. 4.12), odnoszącej się do początkowej długości próbki, czyli długości dla temperatury wyróżnionego skrajnego punktu przedziału. Określa on wzrost jednostki długości rozpatrywanego materiału po ogrzaniu o jednostkę temperatury, co wyraża zależność:

$$\bar{\alpha}_l(T_o,T) = \frac{1}{l_0}\frac{l(T)-l(T_0)}{T-T_0} = \frac{1}{l_0}\frac{\Delta l}{\Delta T} = \frac{\varepsilon(T)}{\Delta T} \tag{19}$$



Rys. 4.12. Średni współczynnik liniowej rozszerzalności cieplnej

Wielkość CLTE jest zazwyczaj uzależniona od temperatury, gdzie na ogół wraz ze wzrostem temperatury obserwuje się wzrost CLTE. Dzieje się tak, ponieważ energia potencjalna, charakteryzująca wzajemne niesymetryczne oddziaływanie międzyatomowe, wzrasta przy zwiększaniu się odległości międzyatomowej. Oznacza to, że CLTE charakteryzowany wartościami technicznymi jest uzależniony od rozpatrywanego zakresu temperatur [156, 249-251].

Na podstawie wyników liniowej rozszerzalności cieplnej wyznaczono również zmianę gęstości:

$$\rho(t) = \frac{\rho(T_0)}{[1+\varepsilon(t)]^3} \tag{20}$$

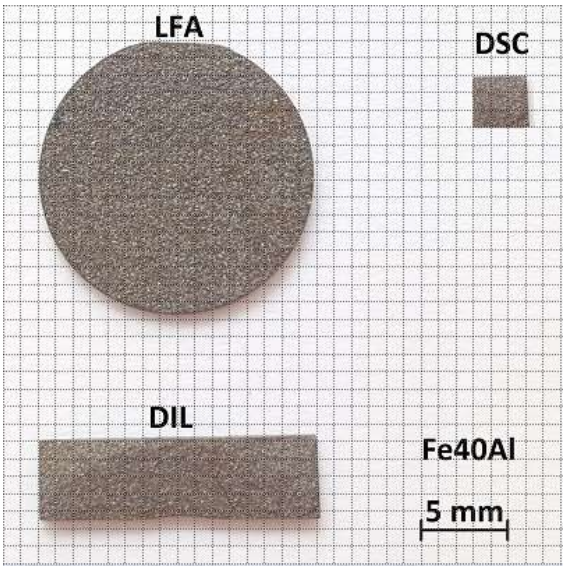
Ze względu na rodzaj materiału (cienkie powłoki), a co za tym idzie brak możliwości wykonania pomiaru CLTE w kierunku prostopadłym do materiału podłoża, założono, że struktura materiału jest izotropowa oraz CLTE jest równy $\beta = 3\alpha_v$ [249, 271].

Badania przeprowadzono w Instytucie Technicznym Wojsk Lotniczych przy pomocy dylatometru NETZSCH DIL 402 C.

Do badań wybrano powłokę Fe-Al ukonstytuowaną w trakcie 100 strzałów DGS. Maksymalna grubość powłoki wynosi 0,81 mm, zaś wklęsły w środkowej części obszar ma grubość 0,69 mm. Próbkę wycięto przy pomocy elektrodrążarki drutowej i oddzielono od stalowego podłoża.

Wyciętą próbkę o długości 12,50 mm (rys. 4.13, DIL), badano w kierunku dłuższego wymiaru. Proces rozpoczęto od temperatury otoczenia (około 20 °C) do temperatury około 940 °C, gdzie próbkę nagrzewano, a następnie chłodzono do temperatury wyjściowej –

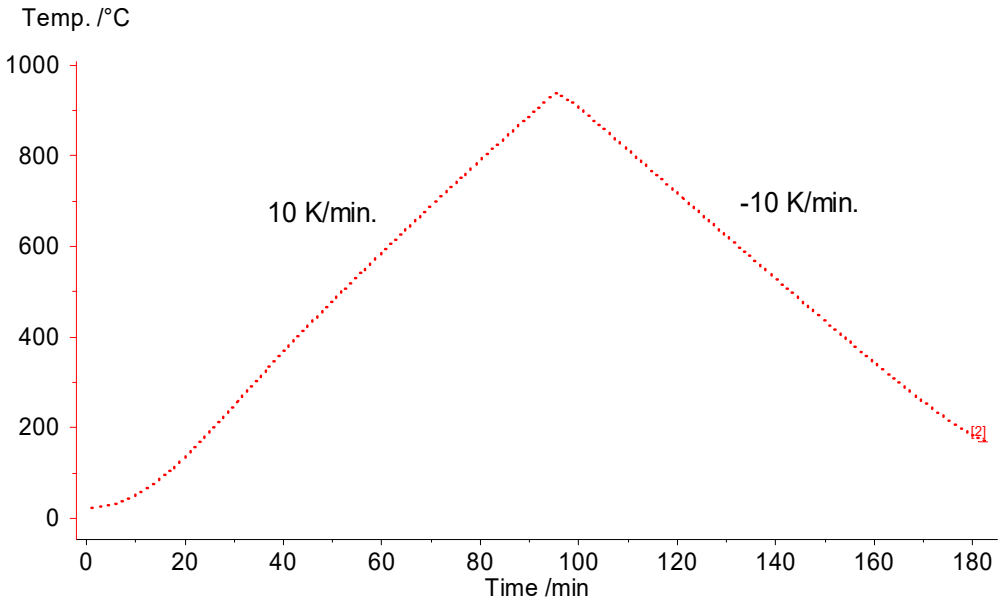
z prędkością 10 K/min. Badania przeprowadzono w atmosferze argonu z przepływem wynoszącym 50 ml/min.



Rys. 4.13. Próbki przygotowane do badań termofizycznych (cięte metodą elektroiskrową)

Tak jak w przypadku badań mikrokalorymetrycznych, starano się określić wpływ historii cieplnej materiału na otrzymywane wyniki. Ze względu na potrzebę sprawdzenia stabilności właściwości materiału, badań nie ograniczono do jednego cyklu grzanie/chłodzenie, gdzie pomiary były powtarzane trzykrotnie.

Przy szybkości zmian temperatury wynoszącej 10 K/min, czas trwania jednego cyklu pomiarowego (od rozpoczęcia pomiarów w temperaturze otoczenia) wynosił 180 min (rys. 4.14).



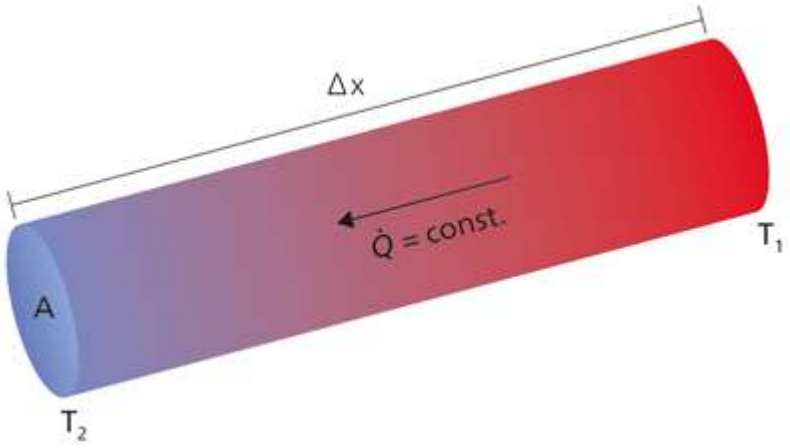
Rys. 4.14. Program temperaturowy jednego cyklu badań dylatometrycznych powłoki natryskanej metodą DGS

4.6.3. Pomiary dyfuzyjności

Przewodność cieplna $\boldsymbol{\lambda}$ (w warunkach ustalonych) i dyfuzyjność cieplna $\boldsymbol{a}$ (w warunkach nieustalonych) są ważnymi parametrami termofizycznymi niezbędnymi przy opisie zjawisk transportu ciepła w analizowanych materiałach. W procesie produkcji i przetwarzania materiałów powłokowych znajomość ich właściwości termicznych odgrywa kluczową rolę [252].

Dyfuzyjność cieplna (współczynnik wyrównania temperatury) $\boldsymbol{a}$ [mm^2/s] jest specyficzną właściwością materiału, charakteryzującą przewodzenie i akumulację ciepła w warunkach nieustalonych. Wartość ta pozwala określić, jak szybko dany materiał reaguje na zmianę temperatury. Aby móc przewidzieć zachowanie materiału w czasie ogrzewania lub chłodzenia i dokonać symulacji przestrzennych zmian temperatury, potrzebna jest znajomość wartości dyfuzyjności cieplnej. Jest ona niezbędna do obliczeń wykorzystujących równanie różniczkowe Fouriera, opisujące przewodzenie ciepła w stanie nieustalonym [253].

Przewodność cieplna (współczynnik przewodzenia ciepła) $\boldsymbol{\lambda}$ $[\frac{W}{m \cdot K}]$ określa transport energii w postaci ciepła, na wskroś pewnej masy próbki w wyniku zewnętrznej różnicy temperatury (rys. 4.15). Zgodnie z drugim prawem termodynamiki ciepło płynie zawsze w kierunku obszaru o niższej temperaturze [252].



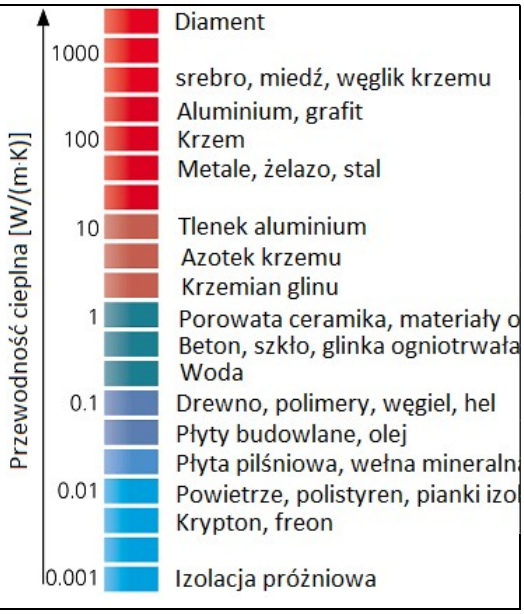
Rys. 4.15. Transport energii w postaci ciepła w wyniku zewnętrznej różnicy temperatury [mat. NETZSCH]

Zależność między wielkością transportowanego ciepła w jednostce czasu (dQ/dt - przepływ ciepła Q) oraz gradientem temperatury (dT/dx) dla obszaru o powierzchni A, przez który ciepło płynie prostopadle ze stałą szybkością, jest opisana podstawowym równaniem przewodnictwa cieplnego [252]:

$$\frac{dQ}{dt} = \dot{Q} = -\lambda A \frac{dT}{dx};\ \dot{q} = -\lambda \frac{dT}{dx};\ \frac{dT}{dx} \approx \frac{T_2 - T_1}{\Delta x} \tag{21}$$

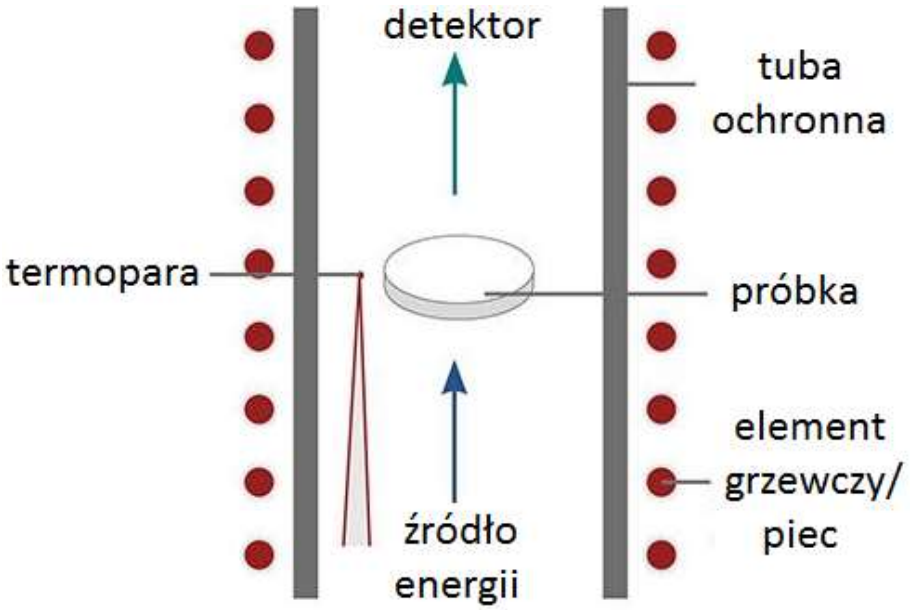
Przegląd wartości przewodności cieplnej i współczynnika dyfuzji dla wybranych materiałów przedstawiono na rysunku 4.16.

Materiał	Przewodność [W/(m*K)]	Dyfuzyjność [mm^2/s]
Aluminium	202,4-284,9	97-98,8
99,7%Al, 0,2% Fe	226,2	-
Żelazo	79,5-81	22,8
Al_2O_3	24-39	12
Stal nierdzewna	17	-
Piaskowiec (krzemionka)	2,3	-
Wapień	1,4-2,3	-
Porcelana	1,5	-
Beton	1,15-2,0	-
Dachówka cementowa	1,5	-



Rys. 4.16. Wartości przewodności cieplnej i współczynnika dyfuzyjności cieplnej dla różnych materiałów [254]

Dyfuzyjność cieplną można zmierzyć przy pomocy często stosowanej, precyzyjnej laserowej metody impulsowej LFA (*laser flash apparatus*). Metoda ta została opracowana na początku lat 60-ch przez Parkera i jego współpracowników. Podczas pomiaru dolna powierzchnia płaskiej, równoległościennej próbki (rys. 4.17) jest ogrzewana przez specjalnie wygenerowany, krótki impuls laserowy. W konsekwencji obserwujemy zmianę temperatury w czasie (na górnej powierzchni próbki), która w aparacie LFA jest rejestrowana za pomocą detektora podczerwieni [255].



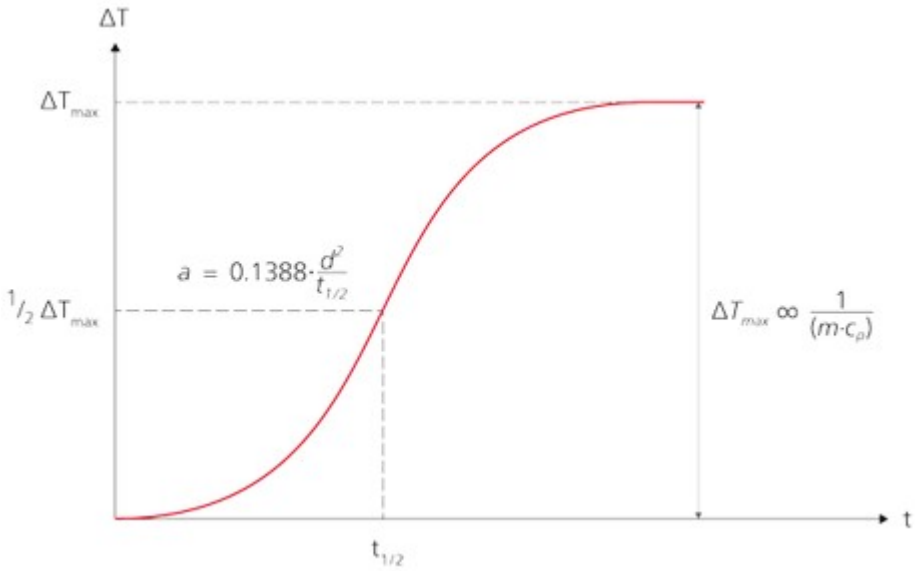
Rys .4.17. Schemat pomiaru laserową metodą impulsową (FLA) [mat. NETZSCH]

W warunkach modelu stosowanego przez Parkera dyfuzyjność cieplna (22) dla próbki o grubości *d* wyznaczana jest ze wzoru:

$$a = 0{,}1388 \cdot \frac{d^2}{t_{\frac{1}{2}}} \tag{22}$$

gdzie:
a – dyfuzyjność cieplna [mm^2/s],
d – grubość próbki [mm],
$t_{1/2}$ – czas połowy maksimum sygnału [s].

Czas połówkowy $t_{1/2}$ to wartość czasu osiągnięcia połowy przyrostu temperatury po „strzale" laserowym. Im wyższa jest dyfuzyjność cieplna próbki, tym bardziej krótszy jest czas połówkowy i bardziej stromy jest wzrost sygnału na detektorze (rys. 4.18). Metoda LFA pozwala również na wyznaczenie wartości ciepła właściwego $c_p(T)$ badanych próbek na podstawie wysokości sygnału (ΔT_{max}) i porównaniu go z analogicznym sygnałem dla materiału referencyjnego o dokładnie znanej wartości $c_p(T)ref$.



Rys. 4.18. Typowy przebieg sygnałów LFA [mat. NETZSCH]

Współczynnik przewodności cieplnej ***λ(T)*** jest stałą właściwością materiałową charakteryzującą materiał w stacjonarnych warunkach transportu ciepła. W pośredniej metodzie badań stanów nieustalonych, wartości dyfuzyjności cieplnej przeliczane są do wartości współczynnika przewodzenia ciepła za pomocą równania (23) [251, 256]:

$$\lambda(T) = a(T) \cdot c_p(T) \cdot \rho(T) \tag{23}$$

gdzie:
λ - przewodność cieplna,
a - dyfuzyjność cieplna,
c_p - ciepło właściwe,
ρ – gęstość.

Eksperymenty laserowe z użyciem lampy błyskowej przeprowadzono w Instytucie Technicznym Wojsk Lotniczych przy użyciu aparatu laserowego NETZCH LFA 457. Zastosowano czas impulsu świetlnego 0,5 ms. Testy prowadzono od temperatury pokojowej do około 530ºC przy pierwszym pomiarze (a) i od 580 ºC do około 1000 ºC przy drugim pomiarze (b). Badania przeprowadzono w dynamicznej atmosferze gazu obojętnego – argonu, przy przepływie 40 ml/min. Do badań użyto próbki o średnicy 12,5 mm i wysokości 0,70 mm (rys. 4.13 LFA). Wartości dyfuzyjności cieplnej $a(T_i)$, gdzie T_i jest wartością temperatury pojedynczego strzału LFA, uzyskano stosując do każdego pomiaru model Cowan'a uwzględniający straty ciepła (błąd nie adiabatyczności) [257], z algorytmem estymacji parametrycznej wbudowanym w oprogramowanie NETZSCH Proteus.

4.6.4. Pomiary gęstości

Do pomiarów gęstości wykorzystano wagę grawimetryczną Metter Toledo AT261. Wyznaczenie gęstości odbywa się z wykorzystaniem siły wyporu (prawo Archimedesa), co wiąże się z ważeniem próbki w powietrzu, a następnie w cieczy o znanej gęstości. Stosując metodę grawimetryczną gęstość ciała stałego można obliczyć według następującego wzoru:

$$\rho = \frac{m_a}{m_a - m_l}(\rho_l - \rho_a) + \rho_a \tag{24}$$

gdzie:
ρ – gęstość próbki,
m_a – masa próbki w powietrzu,
m_l – masa próbki w cieczy pomocniczej,
ρ_l – gęstość cieczy pomocniczej,
ρ_a – gęstość powietrza.

Pomiary wykonano w temperaturze pokojowej z rozdzielczością do 0,01 mg. Jako płyn zanurzeniowy wykorzystano wodę destylowaną z flokulantem zmniejszającym napięcie powierzchniowe. Aby dodatkowo wyeliminować błędy pomiarowe spowodowane ograniczoną zwilżalnością próbki, pomiary wykonano pięciokrotnie na dwóch próbkach DIL i LFA (rys. 4.12). Wartość obliczono na podstawie średniej ważonej, odrzucając pomiary skrajne.

4.7. Pomiary mikrotwardości

Pomiary mikrotwardości wykorzystuje się podczas badania procesów dyfuzji, efektów odkształcenia plastycznego, anizotropii własności, zjawisk zachodzących w pobliżu granic ziaren oraz badania wpływu różnych czynników i procesów na właściwości materiałów. Małe rozmiary odcisków umożliwiają pomiar twardości składników fazowych, mikrostrukturalnych, jak również pojedynczych ziaren.

Pomiary mikrotwardości wykonano metodą Vickers'a za pomocą mikrotwardościomierza Innovatest 400-DAT, przy obciążeniu 0,98 N (HV0,1) w czasie 10 s, zgodnie z normą PN EN ISO 6507-1:2007.

Badania przeprowadzono na proszkach i powłokach w przekroju poprzecznym na zgładach metalograficznych polerowanych w płaszczyźnie prostopadłej do nałożonych powłok Fe-Al. Badania rozkładu mikrotwardości powłok dokonano z krokiem 0,1 mm w głąb powłoki, wzdłuż trzech ścieżek pomiarowych oddalonych od siebie o 0,1 mm. Po pomiarze obliczono wartość średnią i odchylenie standardowe z pomiarów mikrotwardości w głąb powłoki, wykonanych

w tej samej odległości od jej powierzchni. Na podstawie otrzymanych wyników wykonano wykresy uzyskanych wyników rozkładu mikrotwardości w głąb powłoki.

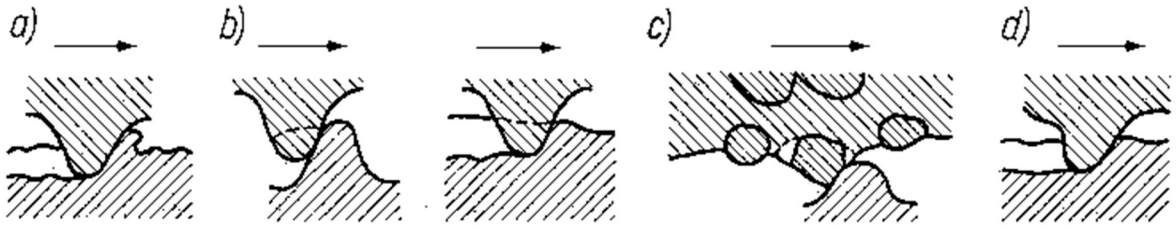
Pomiary wykonano w celu zbadania wpływu procesów termicznych i związanych w związku z tym przemian fazowych – na zmiany twardości, począwszy od materiału rodzimego (wsadu proszkowego) aż do uformowania powłok DGS.

4.8. Badania zużycia ściernego w warunkach tarcia suchego

Zużycie tribologiczne jest rodzajem zużycia spowodowanego procesami tarcia, w których następuje zmiana masy oraz struktury i właściwości fizyko-chemicznych warstwy wierzchniej w obszarze styku.

Zużycie ścierne powstaje wtedy, gdy ubytek materiału w warstwie wierzchniej jest spowodowany oddzielaniem cząstek wskutek mikroskrawania, rysowania lub bruzdowania (rys. 4.19), gdzie mikroskrawanie powoduje ubytki w materiale w chwili bezpośredniego oddziaływania elementu ściernego. Bruzdowanie z kolei prowadzi do odkształceń plastycznych, gdy w obszarach tarcia współpracujących elementów znajdują się luźne lub utwierdzone cząstki ścierniwa wskutek wykruszenia materiału. W obszarze tarcia mogą też występować wystające mikronierówności twardego materiału lub utlenione produkty zużycia spełniające rolę mikroostrzy. Zużywanie obejmuje także korozję, utlenianie oraz zmęczenie i pełzanie, spowodowane oddziaływaniem twardych cząstek.

Charakter działania cząstek ściernych na ścierany materiał, zależy od ich ruchu względem powierzchni materiału oraz od charakteru i wartości obciążeń przenoszonych przez te cząstki. Przy czym, ścieranie może odbywać się przez: ziarna umocowane we współpracujących powierzchniach, luźne pojedyncze ziarna ścierne, warstwę ścierną występującą między współpracującymi powierzchniami, strumień ścierny, czy też ścieranie w środowisku ściernym.



Rys. 4.19. Model dynamiczny elementarnych procesów zużywania: a) bruzdowanie, b) ścinanie nierówności, c) ścinanie nierówności ścierniwem przez występ nierówności, d) odkształcanie plastyczne materiału [269]

W przypadku współpracujących elementów, wskutek oddziaływania ich powierzchni, może występować ruch postępowy ziaren w kierunku równoległym do ścieranych powierzchni oraz ruch obrotowy względem osi własnej (przetaczanie).

Niezależnie od charakteru ruchu, mechanizm zużywania ściernego ogranicza się w zasadzie do ślizgania i wbijania twardych cząstek ścierniwa w rzeczywistą powierzchnię styku, wskutek czego następuje odkształcanie i mikroskrawanie warstwy wierzchniej materiału. Zużywanie takie można porównać ze szlifowaniem, jednak proces zużywania ściernego jest nieco bardziej skomplikowany, gdyż udział w nim biorą nie tylko utwardzone ziarna, ale i ziarna swobodne, które oprócz działania skrawającego są przetaczane i wbijane w jedną z warstw wierzchnich współtrących materiałów. Dlatego też, powierzchnia materiału po ścieraniu ma wygląd podobny do powierzchni po szlifowaniu.

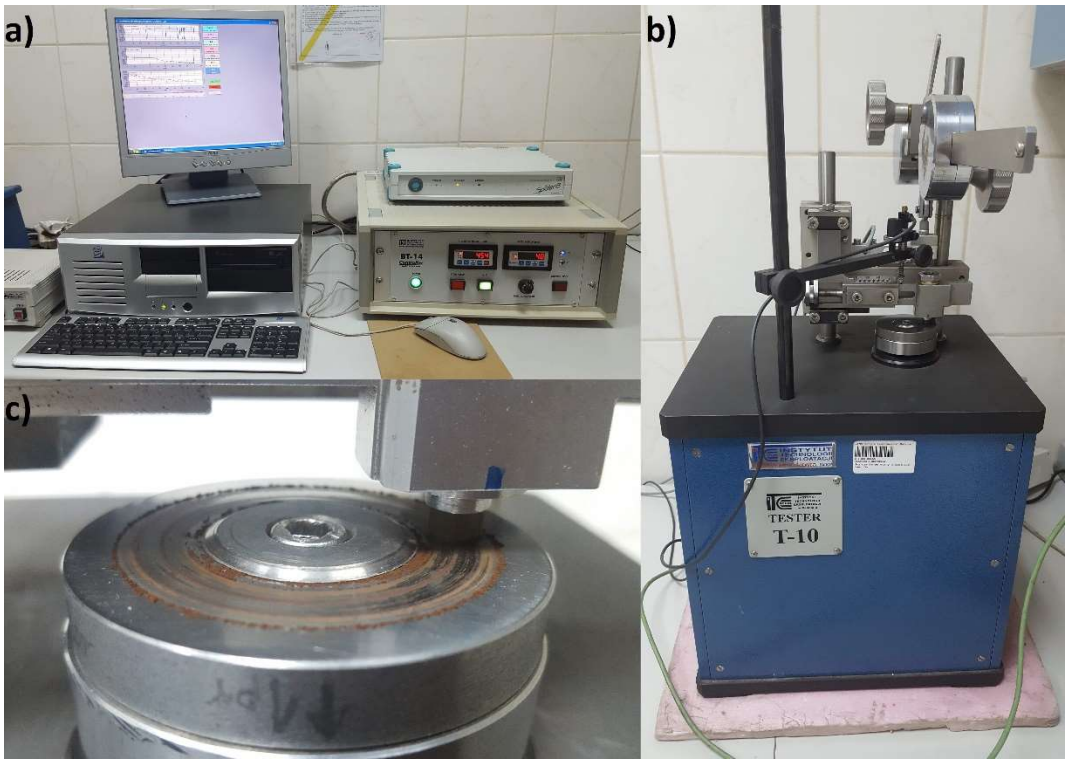
Testy zużywania ściernego natryskanych detonacyjnie powłok Fe-Al wykonano w warunkach tarcia suchego metodą „pin-on-dsic" na Tribotesterze T-10. Urządzenie to przeznaczone jest do oceny właściwości tribologicznych materiałów używanych na ślizgowe elementy maszyn, przede wszystkim cienkich powłok, zgodnie z wymogami norm: ASTM G 99 i DIN 50324.

Tester T-10 umożliwia precyzyjne zbadanie odporności na zużycie i określenie współczynnika tarcia dowolnego skojarzenia materiałowego pracującego w ruchu ślizgowym, w zależności od prędkości poślizgu, nacisku powierzchni i innych czynników, zarówno w warunkach tarcia suchego, jak i z możliwością kropelkowego smarowania.

W celu poprawy stabilności i powtarzalności uzyskiwanych charakterystyk tribologicznych, w czasie biegu testu, produkty zużycia z węzła tarcia mogą być usuwane za pomocą przedmuchu suchym argonem, jednak nie jest to zalecane ze względu na nierzeczywiste warunki tarcia, przez co nie zastosowano tego zabiegu w badaniach własnych.

Urządzenie T-10 wyposażone jest w system pomiarowo-sterujący, w skład którego wchodzą (rys. 4.20): zestaw przetworników pomiarowych, termopara, komputer z oprogramowaniem pomiarowo-rejestrującym, wyposażenie do przedmuchu argonem.

W czasie biegu badawczego mierzone są: siła tarcia, zużycie liniowe elementów węzła tarcia, temperatura w węźle tarcia, prędkość obrotowa, czas i liczba obrotów tarczy (droga tarcia). Mierzone wartości wyświetlane są na bieżąco podczas przebiegu na ekranie monitora i zapisywane na dysku komputera.



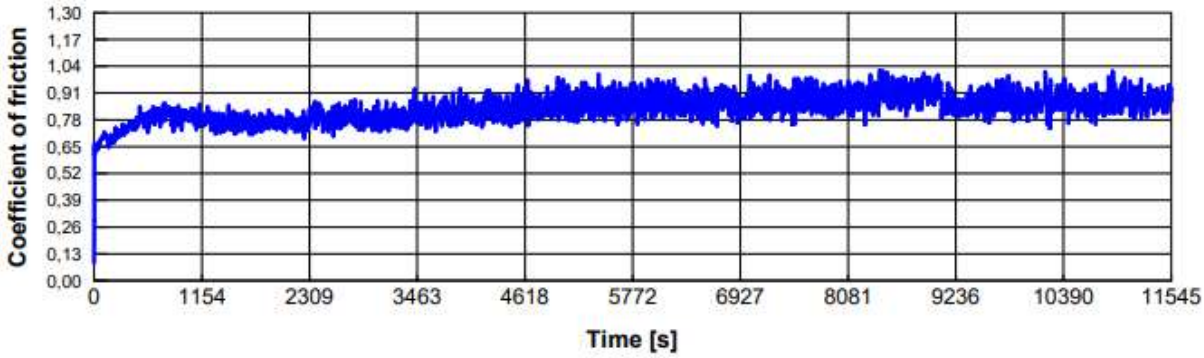
Rys. 4.20. Stanowisko do badań zużywania ściernego metodą ball-on-disc oraz pin-on-disc: a) komputer z kontrolerem sterującym, b) tester T-10, c) widoczne produkty zużycia warstwy wierzchniej elementów metalowych w trakcie wykonywania pomiaru metodą pin-on-disc

Testy zużywania ściernego powłok Fe-Al wykonano w warunkach tarcia suchego w temperaturze pokojowej (20 ºC). Wilgotność względna atmosfery otoczenia wynosiła 50 %. Próbkę stanowił trzpień (pin) o średnicy ∅7 mm. Z każdej powłoki pobrano po trzy próbki z natryskaną powłoką Fe-Al, a przeciwpróbkę stanowił dysk z żeliwa perlitycznego o twardości 33 HRC. Aby zachować jednolite warunki badania, po każdej próbie dysk był szlifowany na papierze o granulacji P400, aż do uzyskania równej powierzchni. Promień obrotu wynosił $r = 18$ mm, co przy zastosowanej prędkości obrotowej $v_r = 48$ obr/min dawało prędkość ślizgania $v = 0{,}09$ m/s. Całkowita droga tarcia podczas jednej próby wynosiła 1040 m w czasie biegu $t = 11500$ s (ok. 3 godz.), pod obciążeniem trzpienia $F = 20$ N. W określonych warunkach tarcia z użyciem czujników przemieszczenia oraz siły wyznaczany (rejestrowany) był przebieg, odpowiednio zużycia liniowego oraz współczynnika tarcia $\boldsymbol{\mu}$ (25).

$$\mu = \frac{T}{F} \tag{25}$$

gdzie:
T – siła tarcia [N],
F – siła nacisku [N].

Współczynnik tarcia μ był monitorowany komputerowo podczas testu poprzez pomiar ugięcia sprężystego ramienia. Współczynnik μ wyznaczono poprzez aproksymację liniową z pominięciem danych w pierwszej fazie pomiaru, czyli od $t > 2000$ s (około 30 minuty), gdzie występuje zjawisko docierania, w trakcie którego zmianie ulega topografia powierzchni. Po tym czasie układ osiąga stan ustalony. Przykładowy przebieg testu z rejestrowaną zmianą współczynnika tarcia w funkcji czasu przedstawiono na rysunku 4.21.



Rys. 4.21. Przykładowy przebieg zmiany współczynnika tarcia w funkcji czasu poślizgu – w badaniach zużywania ślizgowego powłoki Fe-Al (DGS)

Na podstawie przeprowadzonych badań zużycia liniowego, możliwe było określenie stopnia zużywania się intermetalicznych wielofazowych powłok ochronnych typu Fe-Al, natryskanych detonacyjnie w ściśle ustalonych warunkach procesu DGS – z analizą wpływu warunków technologicznych procesu DGS na stopień utlenienia struktury (tj. udziału faz tlenkowych w strukturze powłoki FeAl), co w konsekwencji ma wpływ na stopień umocnienia struktury i zużywanie ścierne powłok Fe-Al (DGS) w warunkach tarcia ślizgowego na sucho.

5. Wyniki badań i ich analiza

Formowaniu się struktury powłok w procesie DGS towarzyszy bardzo duża energia kinetyczna i cieplna dwufazowego strumienia metalizacyjnego (gazowo-proszkowego) – z naddźwiękowym przepływem. Efektem tego jest odkształcenie postaciowe bardzo silnie zmiękczonych lub przetopionych cząstek proszku, ogrzanych do temperatury topienia (bądź nadtopienia ich powierzchni) oraz formowanie powłoki poprzez sekwencyjne uderzanie cząstek w materiał podłoża. W ten sposób powstaje niejednorodna, wielofazowa struktura powłoki stanowiąca pewnego rodzaju kompozyt ze znacznym udziałem faz tlenkowych, tworzących się in situ w warunkach DGS.

Pomimo tego, że proces detonacji jest bardzo krótki rzędu 10^{-3}–10^{-6} s (w jednym cyklu roboczym działa detonacyjnego pracującego z częstotliwością 6,66 Hz), to ma bardzo duży wpływ na zmianę właściwości fizykochemicznych i mechanicznych cząstek proszku. Zmiana ta wynika zarówno ze stopnia ogrzania i odkształcenia plastycznego cząstek proszku FeAl, jak i zachodzących przemian fazowych z formowaniem się in situ faz tlenkowych po granicach ziaren w lamelarnej strukturze powłoki. Należy podkreślić, że parametry termo-gazo-kinetyczne gazowego strumienia detonacyjnego można kontrolować poprzez zmianę parametrów natryskiwania w procesie DGS, wpływając tym samym na stopień ogrzania cząstek proszku o określonym rozkładzie granulometrycznym dostosowanym do warunków natryskiwania w ten sposób, aby powłoka formowała się z cząstek proszku w stanie stałym bardzo silnie zmiękczonym. Wtedy następuje bardzo silne odkształcenie postaciowe cząstek proszku z efektem zarówno dynamicznego zdrowienia, jak i rekrystalizacji struktury o silnym stopniu umocnienia, a przy tym z udziałem ceramiki tlenkowej formowanej w formie cienkich błonek po granicach ziaren w warstwowej strukturze powłoki.

Z tego powodu zmiana parametrów w procesie DGS każdorazowo wpływać będzie na kształtowanie struktury powłoki z formowaniem się faz tlenkowych (w różnym udziale), co jest przedmiotem badań z kompleksową analizą dziedziczenia w strukturze powłoki faz tlenkowych z utlenianego w procesie DGS materiału proszkowego. W tym celu, istotnym elementem rozprawy doktorskiej jest analiza wyników badań cząstek proszku natryskanych do wody w korelacji z materiałem proszkowym w stanie wyjściowym (od producenta), jako punkt odniesienia do analizowanych w kolejnym etapie badań efektów zachodzących przemian fazowych w wytworzonej powłoce Fe-Al – z udziałem faz tlenkowych, mających z kolei wpływ na analizowane w rozprawie: właściwości termofizyczne powłoki, stopień umocnienia jej struktury oraz odporność na zużywanie ścierne w warunkach tarcia suchego.

5.1 Badania proszków FeAl w stanie wyjściowym, po homogenizacji i po natryskaniu DGS do wody

Na jakość metalurgiczną powłok wytwarzanych metodami natryskiwania cieplnego (w tym również DGS), bardzo duży wpływ ma stan materiału proszkowego, a w szczególności wielkość i morfologia cząstek proszku oraz ich skład fazowy. Parametry te w istotny sposób wpływają na kształtowanie struktury powłok, co ma bezpośredni wpływ na ich właściwości użytkowe. Niezbędne jest zatem wyselekcjonowanie materiału proszkowego w odpowiednio wąskim zakresie granulometrycznym, pozwalającym na otrzymanie dobrej jakości metalurgicznej powłok, bez udziału nieodkształconych plastycznie w strukturze powłoki cząstek proszku (*tzw. unmelted particles*), wpływających na porowatość i osłabienie wytrzymałości kohezyjnej ziaren.

Analizie poddano proszki w stanie wyjściowym od producenta, po homogenizacji (wygrzewanie w temperaturze 1000 ^{o}C przez 100 godzin w atmosferze argonu i chłodzenie z piecem z prędkością 2^{o}C/min) oraz proszki po natryskaniu DGS do wody przy różnych parametrach procesu (tabela 4.1).

Przeprowadzono badania rozkładu granulometrycznego, jak również analizę morfologii cząstek. Następnie wykonano badania mikroanalizy składu chemicznego SEM/EDS na powierzchni cząstek oraz w ich objętości, przeprowadzając analizę składu fazowego i stopnia uporządkowania struktury w badaniach XRD.

Proszek (Fe40Al) w stanie wyjściowym dostarczony został przez firmę LERMPS-UTBM. Do wytworzenia producent zastosował metodę rozpylania argonem po przetopieniu próżniowym w piecu indukcyjnym metodą VIGA (*vacuum induction melting and inter gas atomization*). Skład chemiczny i wielkość cząstek proszku deklarowane przez producenta przedstawiono w tabeli 5.1.

Tabela 5.1. Skład chemiczny i wielkość cząstek proszku FeAl użytego do badań (stan wyjściowy zgodnie z kartą produktu producenta)

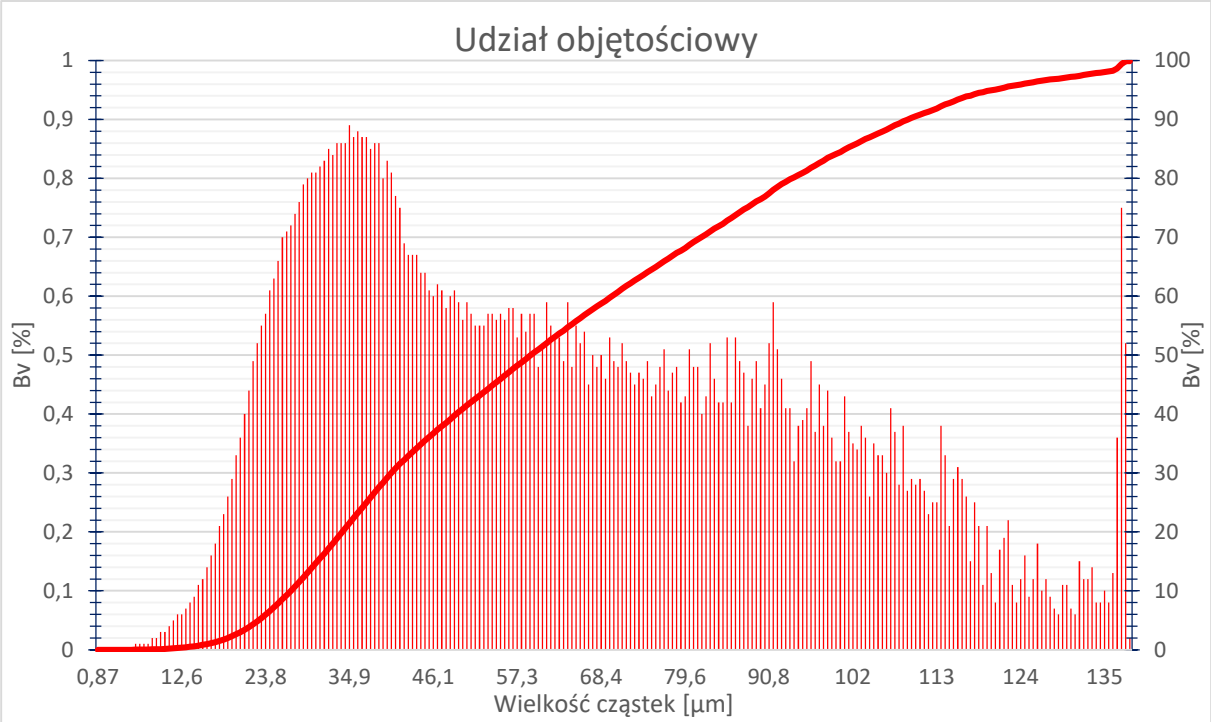
Rodzaj proszku	Pierwiastki stopowe				Granulacja [μm]
	Udział [% at.]				
	Fe	Al	B	Zr	
FeAl-40 (VIGA)	reszta	40	50 ppm	0,05	5-100

Z uzyskanych wyników badań z użyciem analizatora IPS UA (rys. 5.1) wynika, że proszki VIGA wykazują dużą niejednorodność wymiarową cząstek (rys. 5.3a), gdzie 15,54 %obj.

cząstek proszku w stanie wyjściowym posiada wielkość ziaren większą niż 100 µm, co przekracza wartość wymiarową rozkładu granulometrycznego deklarowaną przez producenta.

Analiza uzyskanych wyników wykazuje, że wielkość 50% cząstek proszku VIGA nie przekracza 59,3 µm. Średnica cząstek najbardziej znaczących w rozkładzie ilościowym wynosi 35,2 µm. Współczynnik kształtu *Wk* wynosi 0,977, co świadczy o regularnym kształcie cząstek proszku zbliżonym do kuli. Pozostałe wyniki rozkładu granulometrycznego cząstek proszku w stanie wyjściowym, ale również i po natryskaniu do wody (H_2O) przedstawiono w tabeli 5.2.

W zależności od parametrów DGS, nawet cząstki znacznie mniejsze niż 100 µm mogą mieć słaby stopień odkształcenia w formowanej strukturze powłoki, co w konsekwencji skutkuje wzrostem porowatości i osłabieniem wytrzymałości kohezyjnej granic ziaren, jak również powoduje zwiększoną chropowatość powierzchni. Dlatego też do natryskiwania cząstek proszku do wody i powłok Fe-Al na stalowe podłoże zastosowano proszek po separacji sitowej, którą wykonano przy użyciu wstrząsarki wibracyjnej Fritsch Analysette Pro 3, wyodrębniając frakcję o rozkładzie granulometrycznym 5 – 53 µm.



Rys. 5.1. Rozkład granulometryczny wielkości cząstek proszku Fe40Al w stanie wyjściowym

Proszki po natryskaniu DGS do wody posiadają znacznie mniejsze cząstki. Ich mediana nie przekraczała 30 µm średnicy. Średnica cząstek najbardziej znaczących w rozkładzie ilościowym również jest bardzo zbliżona i mieści się w granicach od 30,2 do 31,3 µm (rys. 5.2). W badaniach stwierdzono też cząstki przekraczające 100 µm, których udział jest bardzo mały

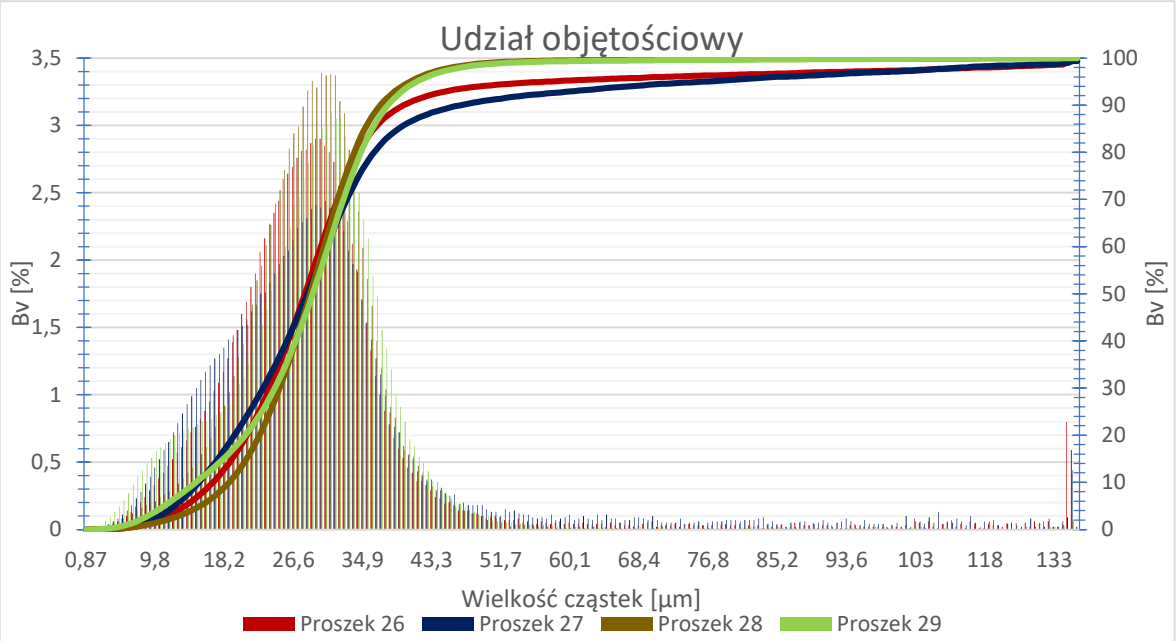
i wynosi dla proszków 26 i 27, odpowiednio: 2,63 i 2,83 %. W proszkach 28 i 29 wartości te są niemal zerowe (odpowiednio 0,07 i 0,17 %). Udział frakcji >100 μm może być efektem tworzenia się konglomeratów (rys. 5.4b), po przetopieniu w procesie DGS cząstek proszków o najmniejszym rozkładzie granulometrycznym – do 20 μm [187].

Proszki 26 i 28 po natryskaniu DGS do wody posiadają cząstki sferyczne o wymiarze W_k bliskim 1, co oznacza ich sferyczny kształt zbliżony do kuli. Taka morfologia świadczy o braku odkształcenia postaciowego cząstek proszku przy ich zderzeniu z wodą, ale jednocześnie zapewnia dobrą sypkość proszku, co jest bardzo istotnym czynnikiem podczas natryskiwania gazodetonacyjnego powłok, szczególnie podczas dozowania ściśle określonej porcji wsadu proszkowego w warunkach cyklicznej pracy działa detonacyjnego. Jest to podstawa powtarzalności procesu DGS i dobrej jakości metalurgicznej wytwarzanych powłok.

Tabela 5.2. Wyniki badań IPS UA cząstek proszku FeAl w stanie wyjściowym (od producenta) i po natryskaniu DGS do wody

Proszek	**Ilość zliczonych cząstek ogółem**	**Średnia wielkość cząstki w rozkładzie ilościowym**	**Średnia wielkość cząstki w rozkładzie ilości względem średnicy**	**Średnia wielkość cząstki w rozkładzie objętościowym**	**Średnia Sautera[2]**
	szt.	***Dn[μm]***	***Ds [μm]***	***Dv [μm]***	***Da [μm]***
Stan wyjściowy	343534	26,0	30,6	35,8	49,0
26[1]H2O	1478615	15,2	17,8	20,1	25,7
27[1]H2O	1943275	13,7	16,3	18,9	25,2
28[1]H2O	1001810	15,4	18,4	20,7	26,3
29[1]H2O	2165845	11,2	14,2	17,0	24,2
Proszek	**Średnica geometryczna**	**Mediana[3]**	**Moda[4]**	**Powierzchnia właściwa**	**Współczynnik kształtu[5]**
	Dgeo [μm]	***Dmed (Bv) [μm]***	***Dmod (Bv) [μm]***	***Sm [cm²/g]***	***Wk***
Stan wyjściowy	21,6	59,3	35,2	482	0,977
26[1]H2O	12,3	28,2	30,2	920	0,900
27[1]H2O	11,0	28,6	30,8	938	0,592
28[1]H2O	11,7	28,9	30,2	900	1,001
29[1]H2O	8,5	29,2	31,3	975	0,494

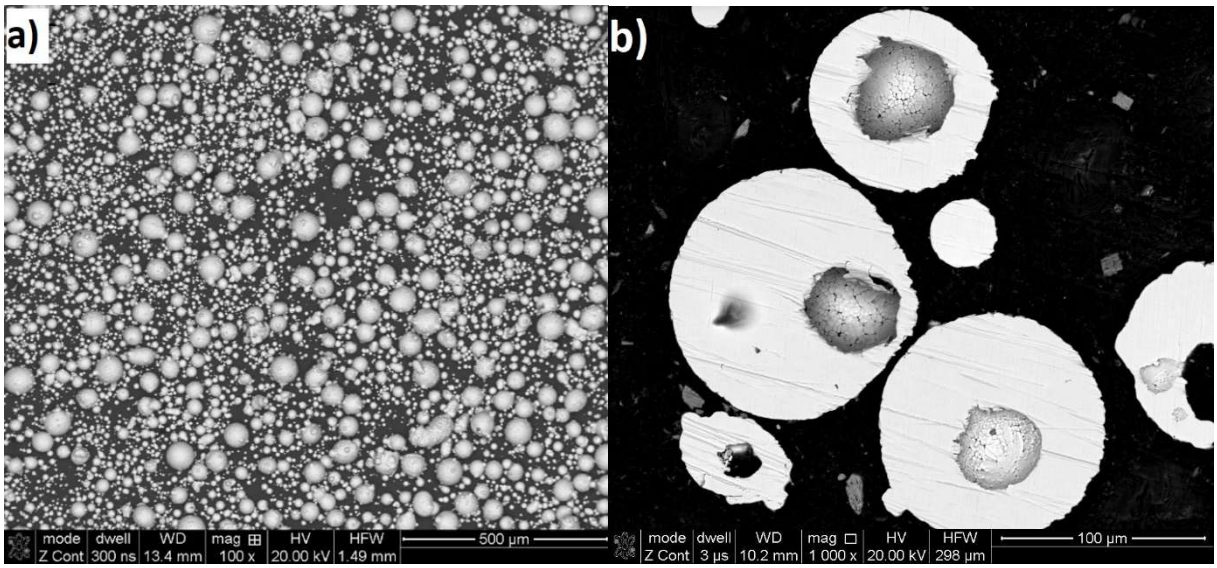
[1]po natryskaniu DGS do wody,
[2]średnia objętościowa średnica ważona wg powierzchni,
[3]średnica cząstek wyznaczająca dokładnie 50% rozkładu ilościowego,
[4]średnica cząstek najbardziej znaczących w rozkładzie ilościowym,
[5]porównanie dwóch wymiarów cząstek ($Wk=d/s$) – mówi o wydłużeniu cząstek (dla kuli równy jest 1).



Rys. 5.2. Rozkład granulometryczny wielkości cząstek proszku Fe40Al po natryskaniu DGS do wody

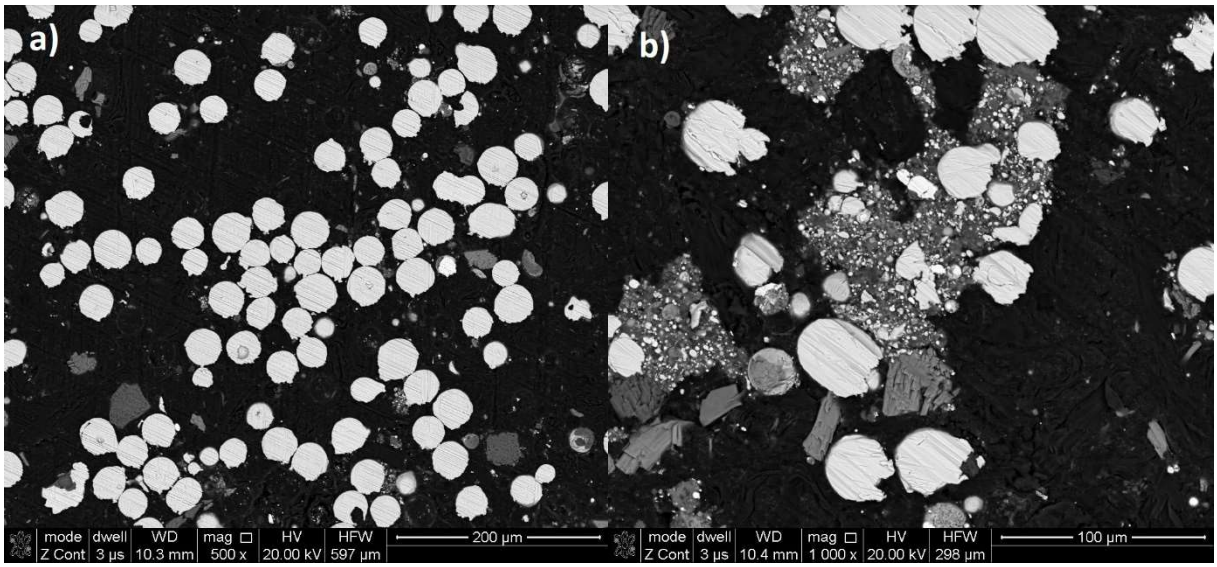
Parametrem technologicznym mającym istotny wpływ na jakość wytwarzanych powłok jest porowatość proszków. Obserwacje zgładów metalograficznych proszku FeAl wytworzonego metodą VIGA (w stanie wyjściowym od producenta), wykazały obecność porów o zróżnicowanej wielkości i morfologii, zależnie od wielkości cząstek proszku. Jest to niepożądana cecha pojawiająca się podczas wytwarzania proszku metodą VIGA, który powstaje z fazy ciekłej po przetopieniu w indukcyjnym piecu próżniowym i rozpylaniu przez dysze – wysokiej czystości argonem, co zapobiega jego utlenianiu. Powstałe pory tworzą się najprawdopodobniej podczas skurczu w trakcie krzepnięcia stopu FeAl w wyniku oddziaływania strumienia argonu, gdzie pęcherze gazowe pozostają w objętości cząstek proszku tworząc pustki (rys. 5.3b). Jednak niekorzystne są jedynie pory występujące w dużych cząstkach, które nie ulegają przetopieniu i porowatość cząstek proszku może być dziedziczona w strukturze powłoki, szczególnie przy źle dobranych parametrach procesu DGS, gdzie cząstki nie ulegają dostatecznie silnemu odkształceniu postaciowemu (plastycznemu).

W konsekwencji może to też powodować tworzenie się dyspersyjnych tlenków w objętości ziaren powłoki wytwarzanej w procesie DGS.



Rys. 5.3. Proszek FeAl (VIGA) w stanie wyjściowym (od dostawcy) w badaniach SEM/EDS: a) niejednorodność wymiarowa; b) porowatość cząstek proszku FeAl ujawniona na przekroju poprzecznym wykonanego zgładu metalograficznego

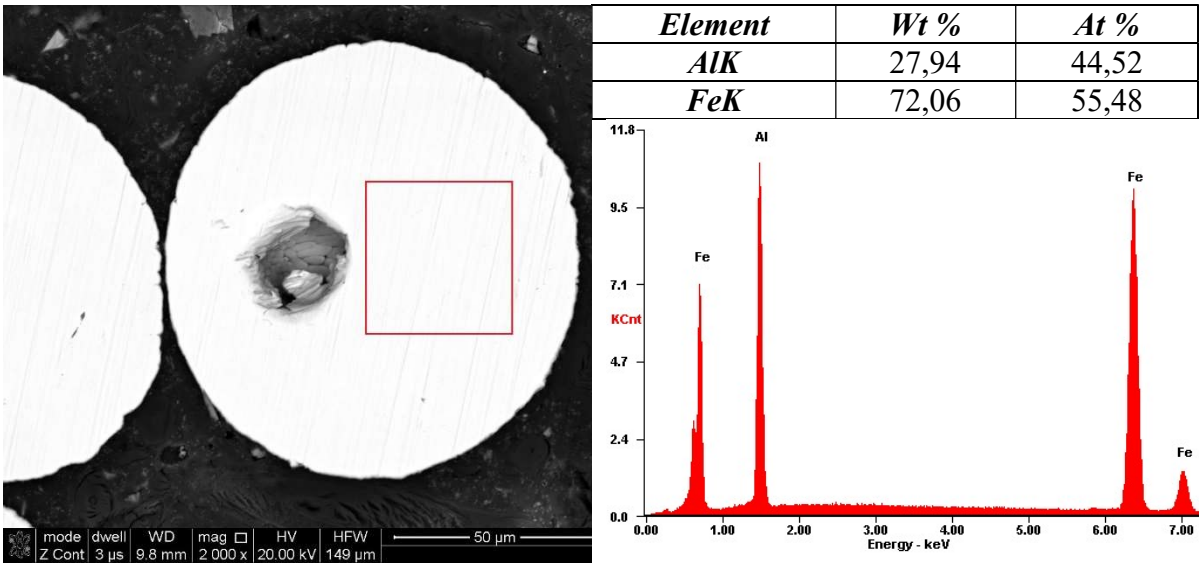
W proszkach natryskanych do wody w określonych warunkach procesu DGS, porowate cząstki stanowią śladową ilość (rys. 5.4a). Dzieję się tak, ponieważ w strumieniu gazowych produktów spalania detonacyjnego drobne cząstki ulegają przetopieniu i po ostudzeniu w wodzie krystalizują już bez udziału porów. Można również zaobserwować nadtapianie się powierzchni cząstek i łączenie z innymi, gdzie w ten sposób tworzą się konglomeraty (rys. 5.4b).



Rys 5.4. Cząstki proszku FeAl po procesie natryskania DGS do wody: a) przykładowy obraz SEM/BSE poddany analizie pod kątem udziału porów, b) tworzące się konglomeraty

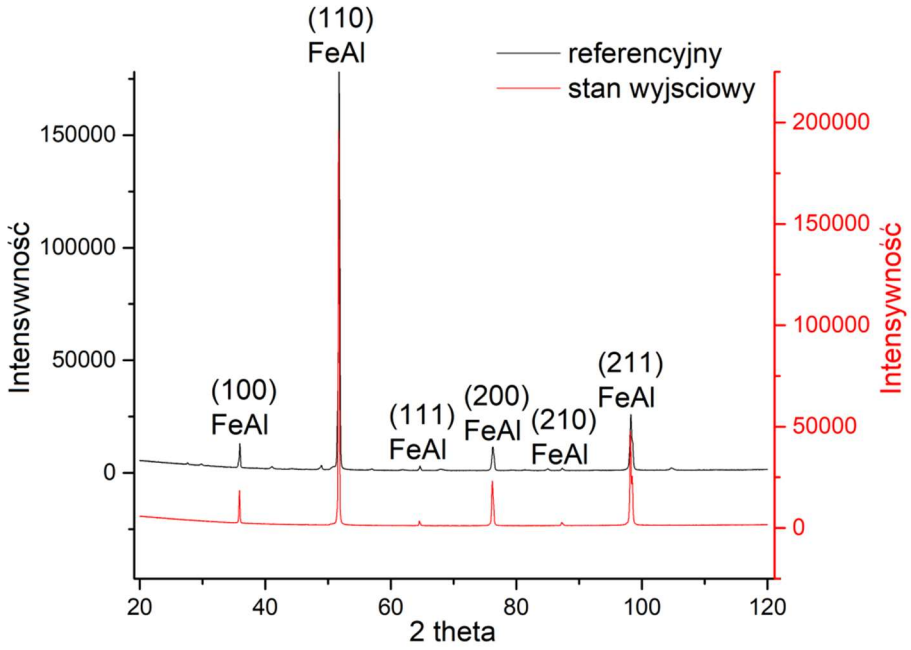
Intermetale na osnowie fazy FeAl są materiałem podatnym na utlenianie. W celu obserwacji na jakim etapie procesu natryskiwania formują się fazy tlenkowe, przeprowadzono badania mikroanalizy składu chemicznego EDS, które wykonano punktowo na powierzchni i na przekroju poprzecznym wybranych cząstek proszku.

Powierzchniowa mikroanaliza składu chemicznego SEM/EDS na powierzchni i na przekroju poprzecznym cząstek proszku FeAl w stanie wyjściowym, wykazała, że posiadają one skład chemiczny odpowiadający fazie FeAl z ok. 44 % at. zawartością Al, bez udziału tlenu (rys. 5.5), co potwierdza skuteczność argonu przed utlenianiem cząstek FeAl rozpylanych przez dysze przetopionego indukcyjnie w piecu próżniowym stopu w procesie VIGA.



Rys. 5.5. Powierzchniowa mikroanaliza składu chemicznego cząstek proszku FeAl w stanie wyjściowym z zaznaczonym obszarem badań SEM/EDS

Potwierdzeniem braku utlenienia cząstek proszku FeAl w stanie wyjściowym od dostawcy są wyniki rentgenowskiej analizy fazowej XRD (rys. 5.6), które wykazały jednofazową strukturę cząstek proszku na osnowie fazy FeAl z charakterystycznym refleksem {100} od nadstruktury fazy FeAl o uprządkowaniu B2.



Rys. 5.6. Analiza fazowa XRD proszku FeAl w stanie wyjściowym i po homogenizacji z refleksami zidentyfikowanej fazy FeAl

Bardzo mała szerokość połówkowa refleksów o dużej intensywności wyostrzonych pików przy promieniowaniu rentgenowskim, charakterystycznym dla określonej rodziny płaszczyzn krystalograficznych fazy FeAl przy określonym kącie ugięcia Bragga, świadczy pośrednio o niskim stanie naprężeń własnych w jednorodnej fazowo strukturze materiału proszkowego o zidentyfikowanym w badaniach SEM/EDS składzie chemicznym (rys. 5.5) – na przekroju poprzecznym cząstki proszku na osnowie fazy FeAl, stanowiącej wtórny roztwór stały Al w Fe(α) o uporządkowaniu B2 – bez udziału faz tlenkowych.

Do określenia stopnia uporządkowania fazy FeAl, która jest podstawowym składnikiem strukturalnym proszku, wykorzystano (jako referencyjny) proszek po homogenizacji, wygrzewany w atmosferze argonu przez 100 godzin w temperaturze 1000°C i chłodzony z piecem z prędkością 2°C/min.

Pomimo faktu, że idealną nadstrukturę FeAl (B2) objawiającą się maksymalnym uporządkowaniem dalekiego zasięgu sieci krystalicznej, można uzyskać tylko dla składu stechiometrycznego Fe50Al % at. w temperaturze zera bezwzględnego [7], to materiał poddany obróbce cieplnej w przedstawionych powyżej warunkach, osiąga maksymalny stopień uporządkowania struktury i może zostać uznany jako referencyjny [4, 7, 19, 20].

Stopień uporządkowania (S) badanych cząstek proszków na osnowie fazy FeAl (rys. 5.7), wyrażony jako względny parametr uporządkowania dalekiego zasięgu (*long-range ordering*) – wyznaczono ze wzoru (26) [7, 10, 19, 20]. Jest on liczony jako iloraz natężenia intensywności refleksu {100} i refleksu podstawowego {200} – zidentyfikowanych w pomiarach XRD dla

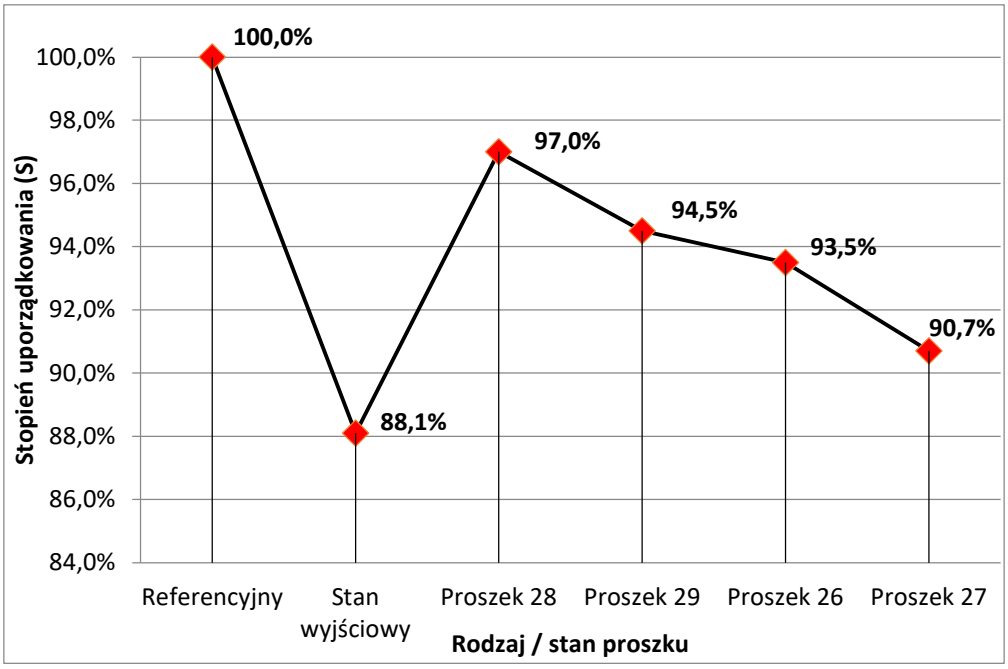
cząstek proszku po określonym stanie obróbki (dis), w odniesieniu do proszku referencyjnego o najwyższym możliwym do uzyskania stopniu uporządkowania (hr) [7, 10, 19, 20]:

$$S = \sqrt{\frac{\left(\frac{I_S}{I_F}\right)_{dis}}{\left(\frac{I_S}{I_F}\right)_{hr}}} \tag{26}$$

gdzie:

$\left(\frac{I_S}{I_F}\right)_{dis}$ – iloraz intensywności refleksów od płaszczyzn krystalograficznych odpowiednio (100) i (200) w materiale badanym,

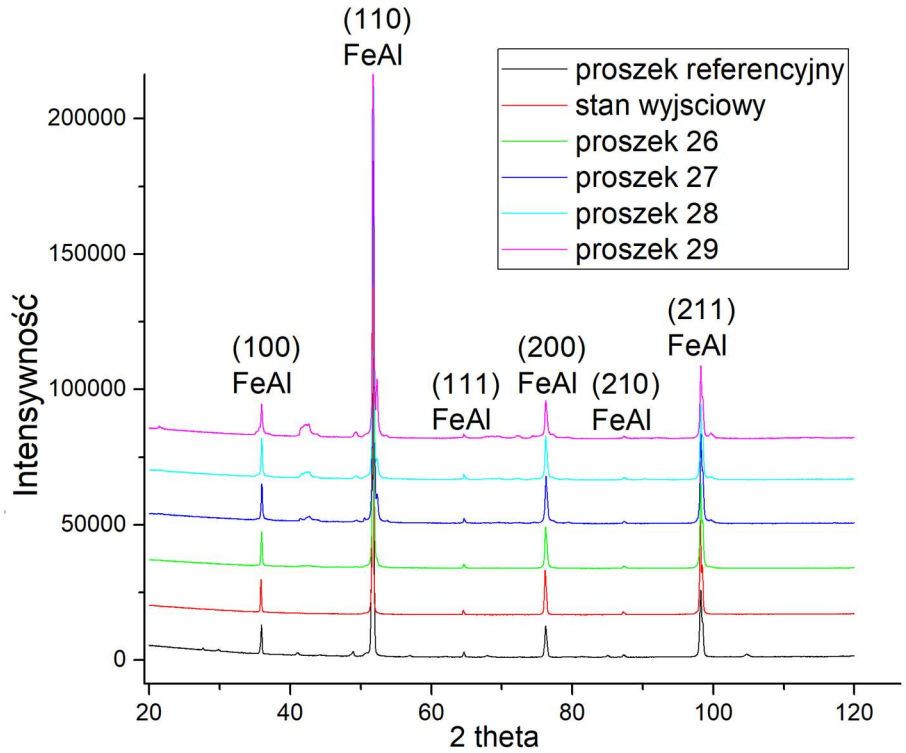
$\left(\frac{I_S}{I_F}\right)_{hr}$ – iloraz intensywności refleksów od płaszczyzn krystalograficznych odpowiednio (100) i (200) w materiale referencyjnym.



Rys. 5.7. Stopień uporządkowania dalekiego zasięgu (S) fazy FeAl dla proszków: referencyjnego, w stanie wyjściowym i po natryskaniu DGS do wody (28, 29, 26 i 27)

Analizując wyniki wszystkich stanów proszku można zaobserwować wyraźny wzrost stopnia uporządkowania dalekiego zasięgu proszków natryskanych DGS do wody, w stosunku do proszku w stanie wyjściowym – od producenta (rys. 5.7). Wzrost jest szczególnie wyraźny dla proszków 28 i 29, gdzie zastosowano dłuższą lufę (1090 mm) działa detonacyjnego. Duże znaczenie na parametr S ma również miejsce usytuowania proszku w lufie w chwili inicjacji zapłonu (parametr PIP – *powder injecton position*) – tabela 4.1. Przy większej odległości usytuowania obłoku proszkowego w lufie działa w momencie detonacji, wynoszącej 412,5 mm, proszki uzyskują wyższy stopień uporządkowania. Należy jednak podkreślić, że wszystkie

proszki po natryskaniu do wody charakteryzują się wysokim stopniem uporządkowania struktury fazy FeAl (B2) powyżej S > 90%. Brak wzrostu szerokości połówkowej refleksów wskazuje na niski stan naprężeń własnych – analogicznie, jak dla proszku w stanie wyjściowym po procesie VIGA (rys. 5.8).

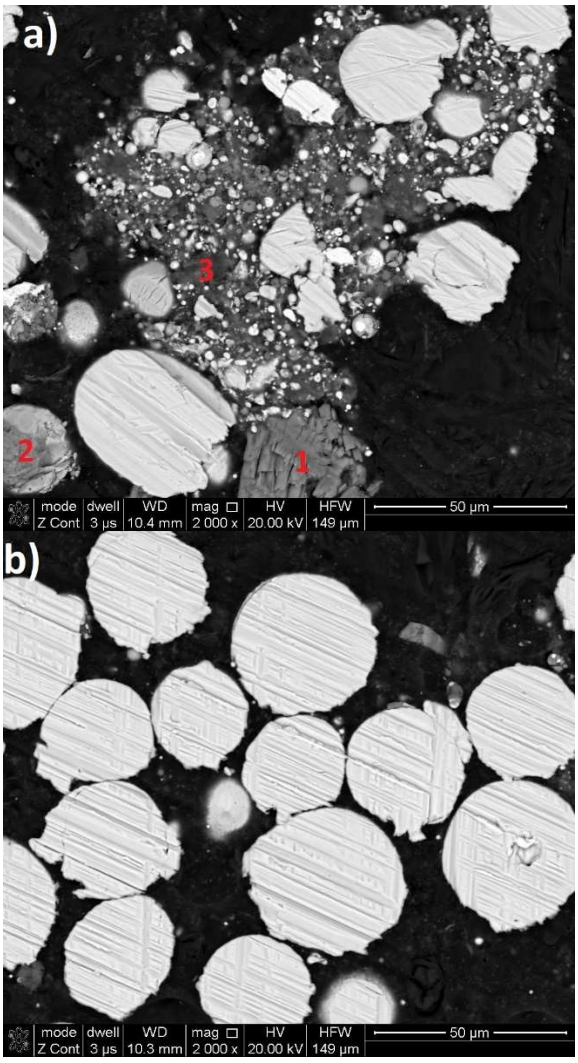


Rys. 5.8. Analiza fazowa proszku w stanie wyjściowym, po homogenizacji i natryskanych do wody metodą DGS (28, 29, 26 i 27)

Po dokonaniu mikroanalizy składu chemicznego proszków w stanie wyjściowym na podstawie obrazów SEM/BSE i przeprowadzonego badania składu chemicznego EDS (rys. 5.5), można stwierdzić niewielką rozpiętość zawartości Al w pojedynczych cząstkach, mieszczącą się w przedziale 44,59±0,32 %at., przy jednoczesnym braku tlenu. Oznacza to, że cząstki proszków są chemicznie jednorodne i posiadają budowę roztworu stałego na osnowie fazy FeAl (B2). Odmienną sytuację zaobserwowano w proszkach po natryskaniu DGS do wody (rys. 5.9, 5.10, 5.11, i 5.12). Analiza SEM/EDS wykazała dużą rozpiętość zawartości Al w pojedynczych cząstkach, jak również udział tlenu. Jego bardzo dużą zawartość zaobserwowano na powierzchni cząstek oraz w ich objętości, ale jedynie w strefie występujących porów (przykładowo na powierzchni poprzecznej zgładu metalograficznego cząstki proszku 28 – rysunek 5.11, pkt. 2), gdzie zawartość tlenu wynosi około 45 %at.

Jakkolwiek, ewidentnie wysoki stopień utlenienia cząstek występuje głównie na ich powierzchni – również powierzchni utworzonych konglomeratów z przetopionych cząstek

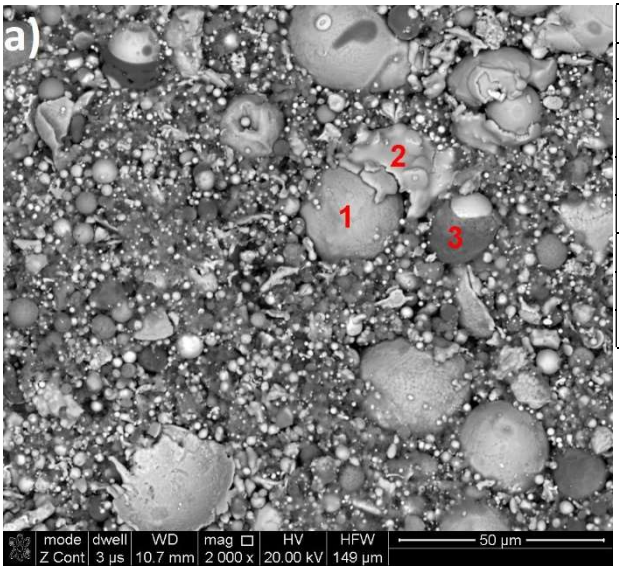
proszku o najmniejszych rozmiarach – przy mocno zróżnicowanej zawartości tlenu (od ok. 10 do 48)% at. – rysunki (5.9 do 5.12)a. Oznacza to, że w określonych warunkach procesu DGS powierzchnia cząstek ulegających utlenieniu, posiada niejednorodny skład chemiczny z możliwością występowania różnych faz międzymetalicznych z układu równowagi Fe-Al, jak również faz tlenkowych i spineli dziedziczonych później w formie cienkich warstw ukształtowanych po granicach ziaren (splatów). Jest to dowód na to, że cząstki proszku w znacznym stopniu utleniają się zanim dotrą do materiału podłoża.



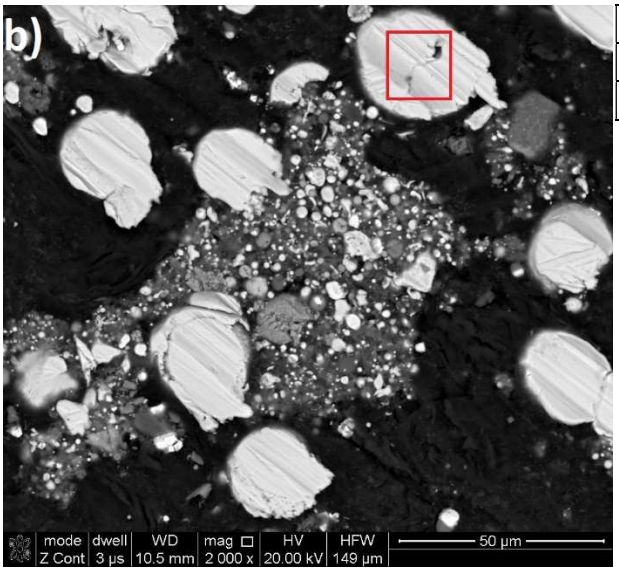
	Element	Wt %	At %
1	O K	24,82	43,47
	AlK	35,03	36,38
	FeK	40,15	20,15
2	O K	25,70	45,01
	AlK	32,91	34,18
	FeK	41,40	20,81
3	O K	32,02	47,82
	AlK	50,38	44,49
	FeK	17,61	7,68

	Wt %	At %
1	26,34	42,53
	73,66	57,47

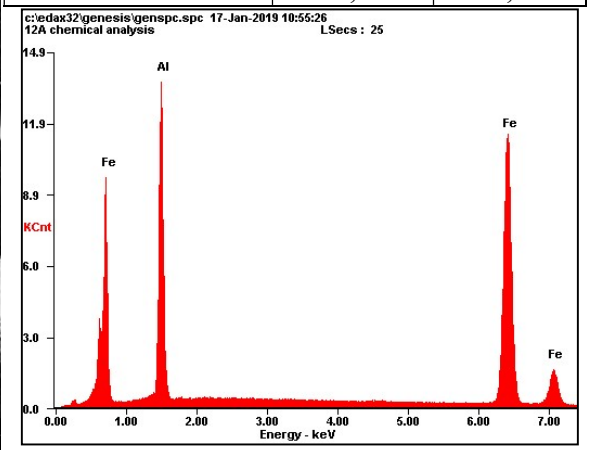
Rys. 5.9. Przykładowa mikroanaliza składu chemicznego SEM/EDS cząstek proszku 26 natryskanego DGS do wody: a) na powierzchni konglomeratu, b) na przekroju poprzecznym



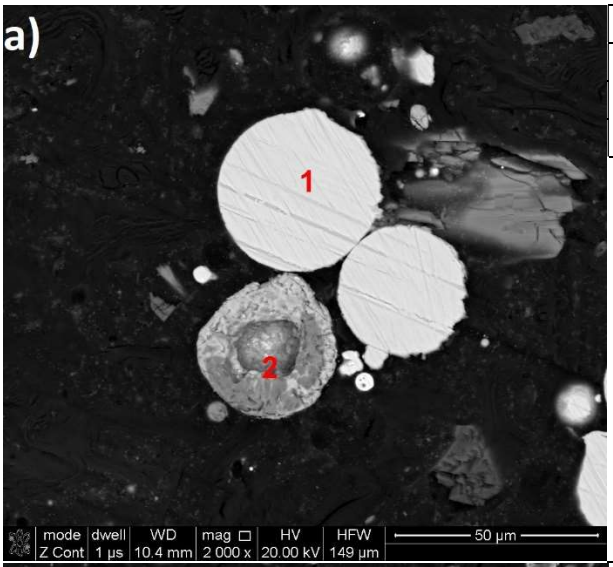
	Element	Wt %	At %
1	AlK	32,25	49,63
	FeK	67,75	50,37
2	O K	3,88	10,22
	AlK	21,53	33,58
	FeK	74,59	56,20
3	O K	24,14	40,13
	AlK	46,81	46,08
	FeK	29,02	13,80



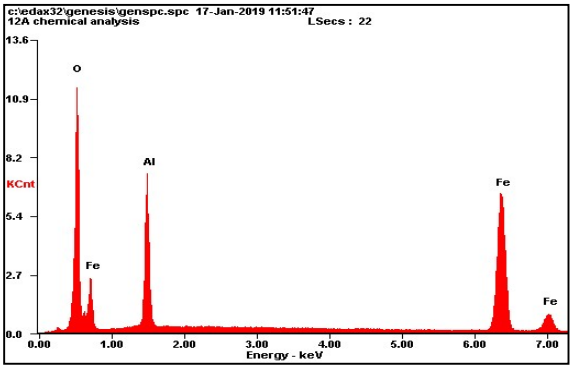
Element	Wt %	At %
AlK	28,96	45,76
FeK	71,04	54,24

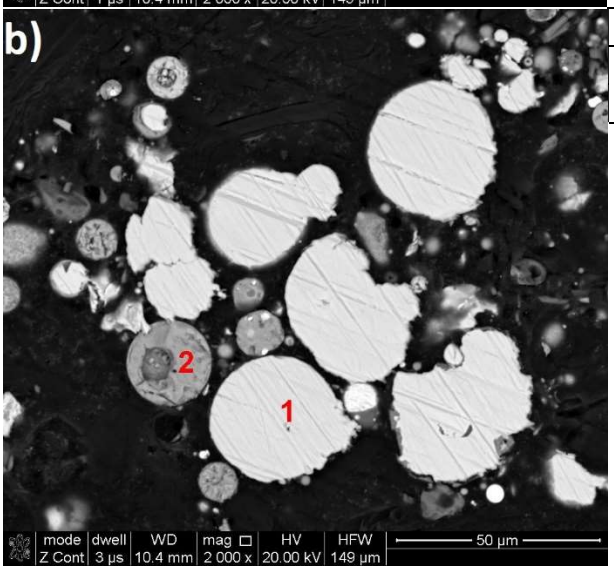


Rys. 5.10. Przykładowa mikroanaliza składu chemicznego SEM/EDS cząstek proszku 27 natryskanego DGS do wody: a) na powierzchni, b) na przekroju poprzecznym

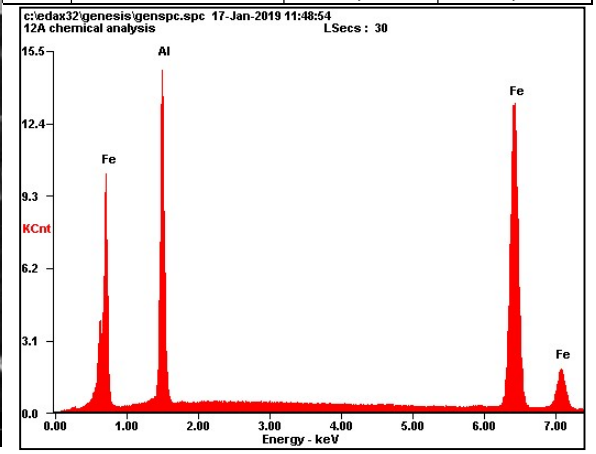


	Element	Wt %	At %
2	O K	25,75	45,11
	AlK	32,81	34,08
	FeK	41,45	20,81

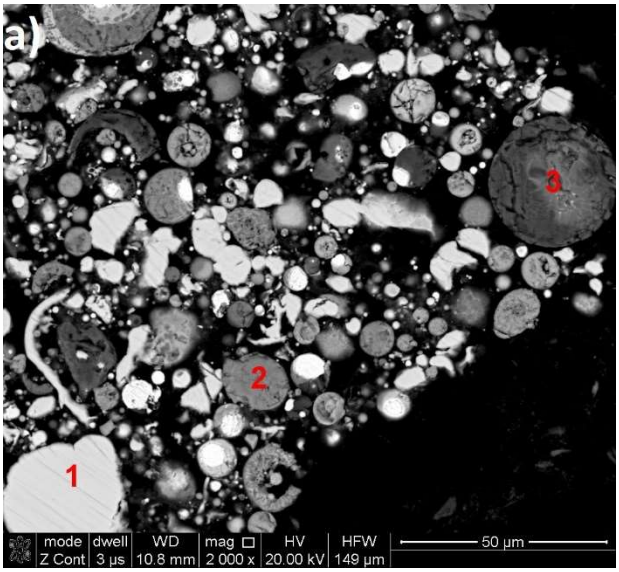




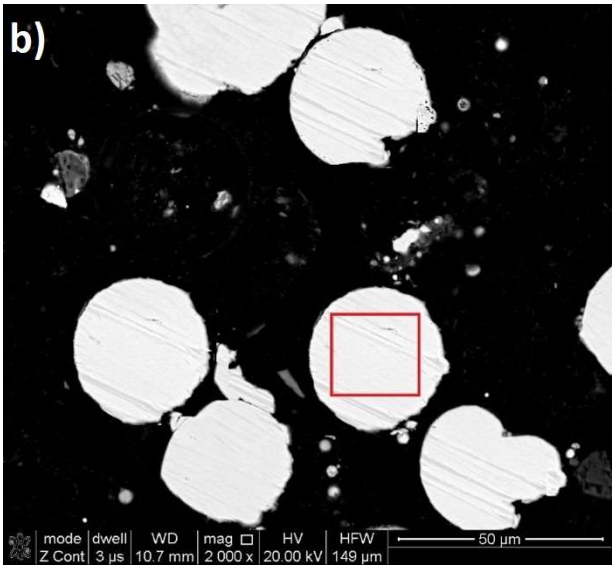
	Element	Wt %	At %
1	AlK	27,81	44,36
	FeK	72,19	55,64



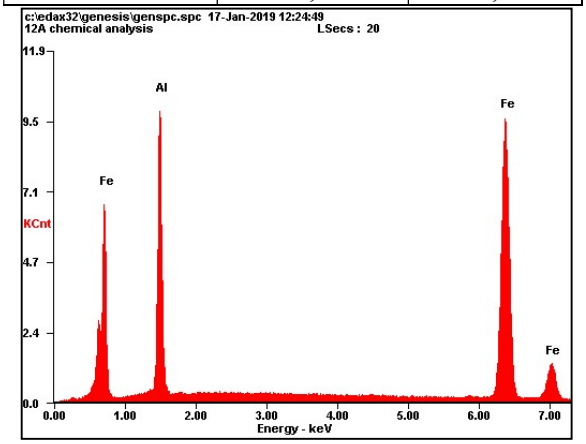
Rys. 5.11. Przykładowa mikroanaliza składu chemicznego SEM/EDS cząstek proszku 28 natryskanego metodą DGS do wody: a,b) na przekroju poprzecznym w strefie porów w objętości cząstek



	Element	Wt %	At %
1	AlK	26,80	43,11
	FeK	73,20	56,89
2	O K	25,40	45,36
	AlK	30,09	31,87
	FeK	44,51	22,77
3	O K	32,01	47,84
	AlK	50,29	44,57
	FeK	17,71	7,58



Element	Wt %	At %
AlK	27,24	43,66
FeK	72,76	56,34

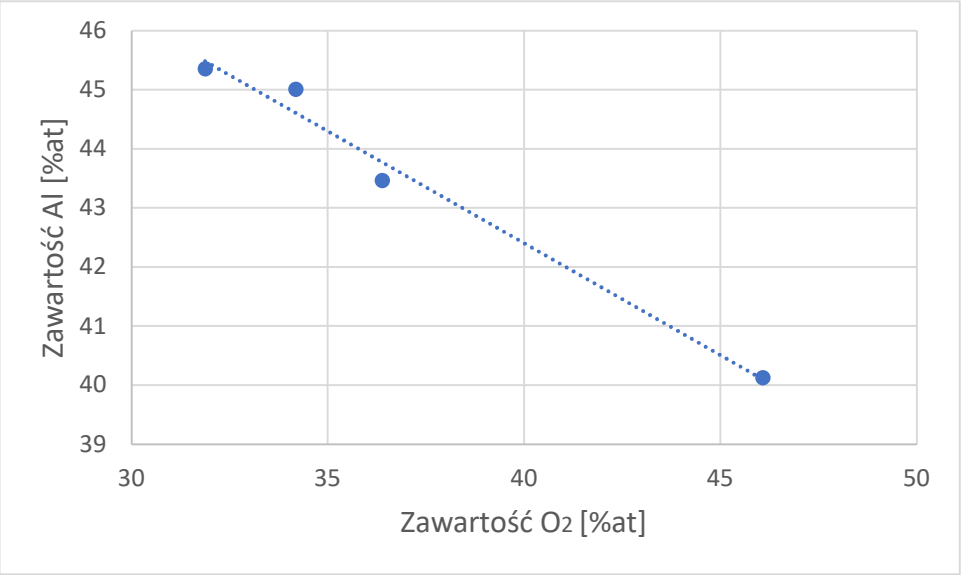


Rys. 5.12. Przykładowa mikroanaliza składu chemicznego SEM/EDS cząstek proszku 29 natryskanego DGS do wody: a) na powierzchni, b) na przekroju poprzecznym

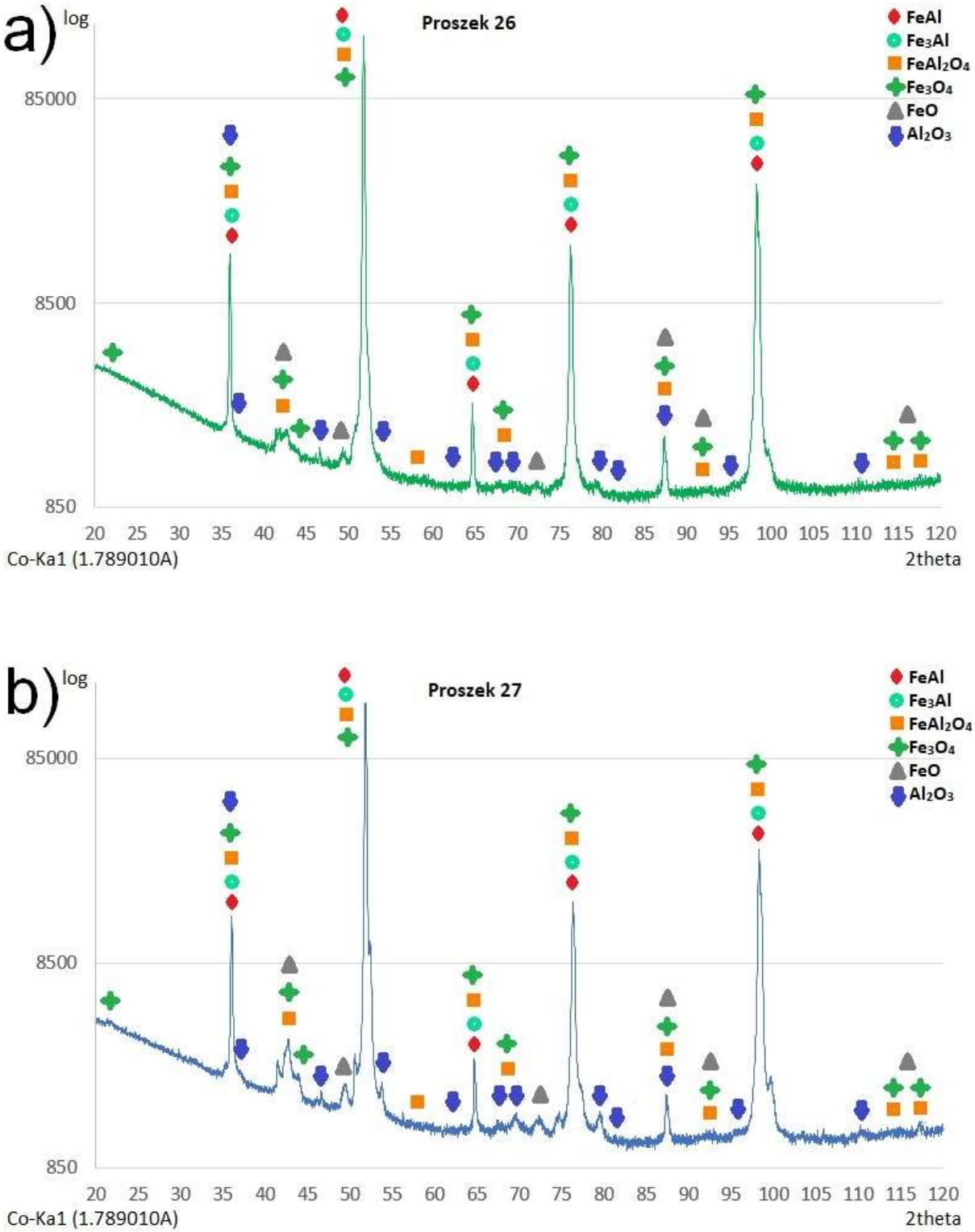
Wyniki dyfrakcji rentgenowskiej potwierdzają złożoną budowę fazową cząstek proszku po natryskaniu DGS do wody. Analiza XRD wykazuje występowanie faz FeAl i Fe_3Al oraz udział spinelu zidentyfikowanego jako $FeAl_2O_4$. Potwierdzono również występowanie faz tlenkowych FeO, Fe_3O_4 i Al_2O_2 (rys. 5.14), gdzie w przypadku proszku 29 o największej intensywności pików od faz tlenkowych, po odseparowaniu refleksów przy „klasycznej" rentgenowskiej analizie fazowej XRD, trudno jest jednoznacznie zidentyfikować fazę Al_2O_3 (rys. 5.15).

Jakkolwiek, przeprowadzona przez Senderowskiego [20, 44, 54] komplementarna analiza wyników badań z użyciem bardzo zaawansowanych metodyk badawczych: transmisyjnej mikroskopii elektronowej TEM (*transmission electron microscoy*), skaningowej transmisyjnej mikroskopii elektronowej STEM (*scanning transmission electron microscopy*) oraz dyfrakcji

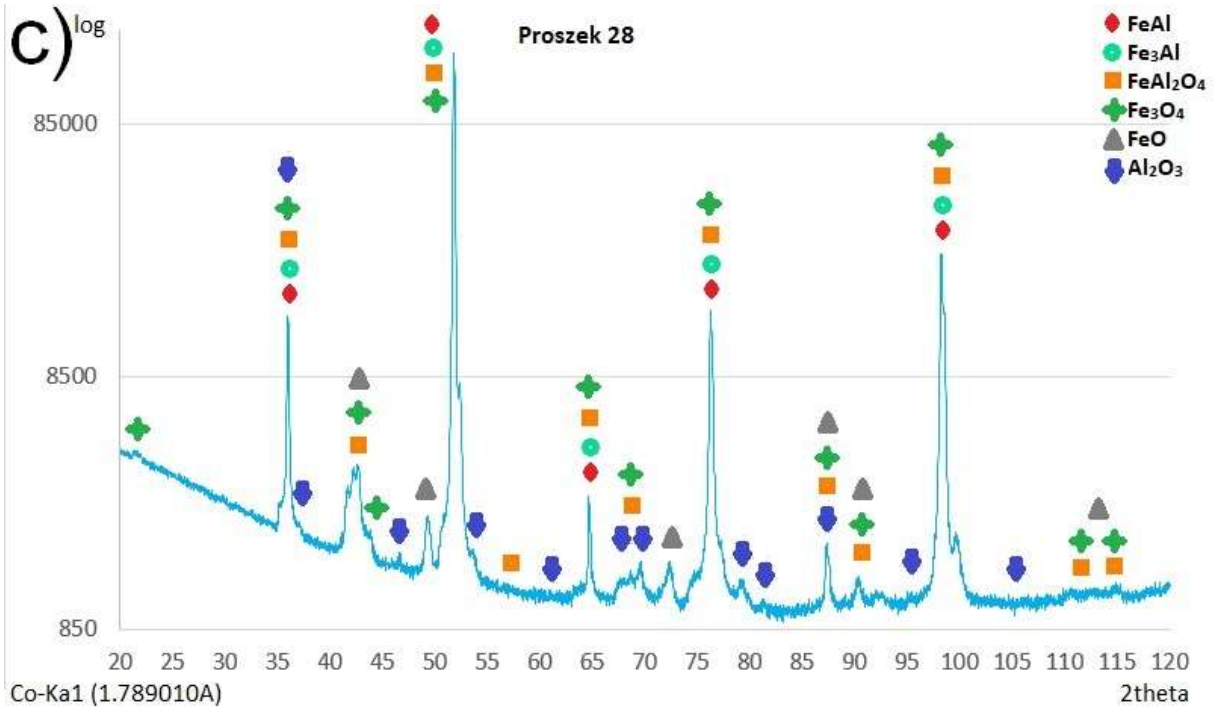
elektronowej w wiązce równoległej z użyciem przysłony dyfrakcyjnej SAED (*selected area electron diffraction*) i spektroskopii z dyspersją energii promieniowania rentgenowskiego z detektorem pierścieniowym ciemnego pola EDX/HAADF (*energy dispersive X-ray spectroscopy / high angle annular dark field*) – wykazały, że natryskane gazodetonacyjnie powłoki Fe-Al (między innymi z tego samego proszku VIGA) posiadają amorficzne fazy tlenkowe (Al_2O_3–α) w postaci ultra-drobnych ziaren (błonek o grubości poniżej 200 nm). Błonki te formowane są wzdłuż granic międzyfazowych, gdzie bezpośrednio w strefie tworzenia się faz tlenkowych obserwowano „selektywne zubożenie zawartości Al dyfundującego do fazy tlenkowej" i formowanie się fazy Fe_3Al ($D0_3$) [20]. Podobną tendencję wykazują też wyniki badań własnych cząstek proszków natryskanych do wody, gdzie uśrednione wyniki SEM/EDS pomiaru zawartości aluminium i tlenu na powierzchni poprzecznej utlenionych cząstek proszku, wykazują większy spadek zawartości Al w strefach bardziej utlenionych (rys. 5.13).

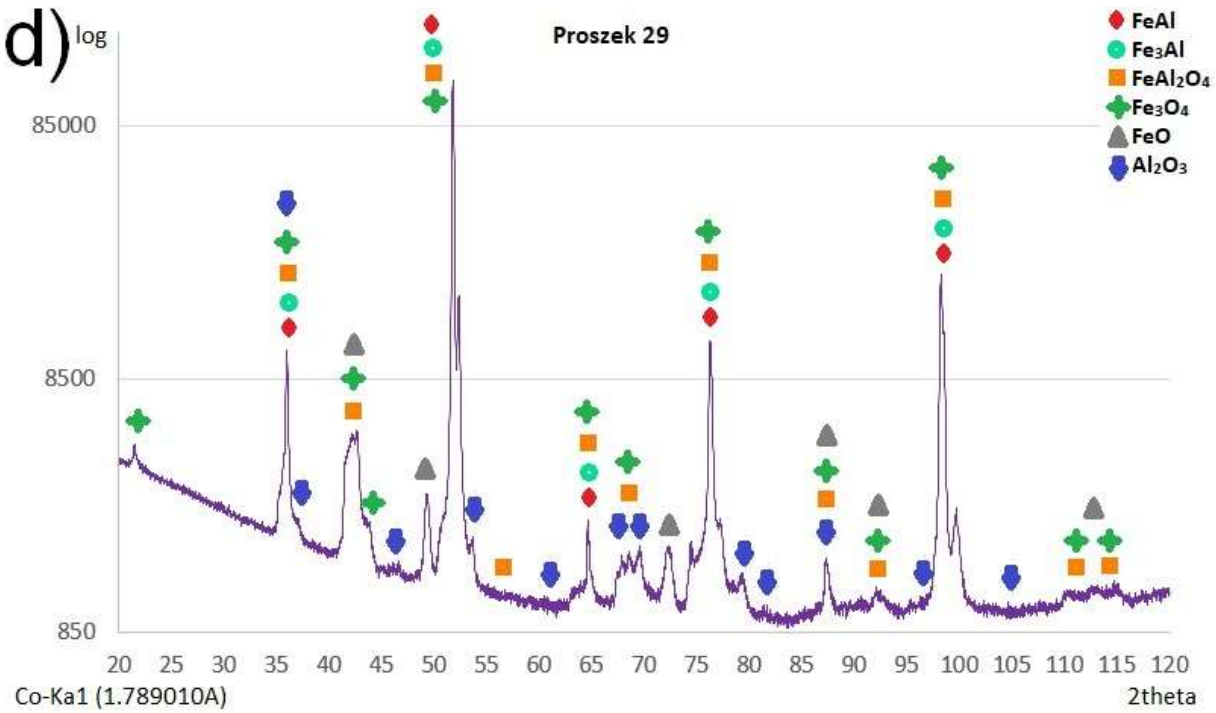


Rys. 5.13. Korelacja udziału tlenu i aluminium na podstawie uśrednionych wyników badań EDS stref utlenionych na powierzchni cząstek Fe-Al natryskanych do wody

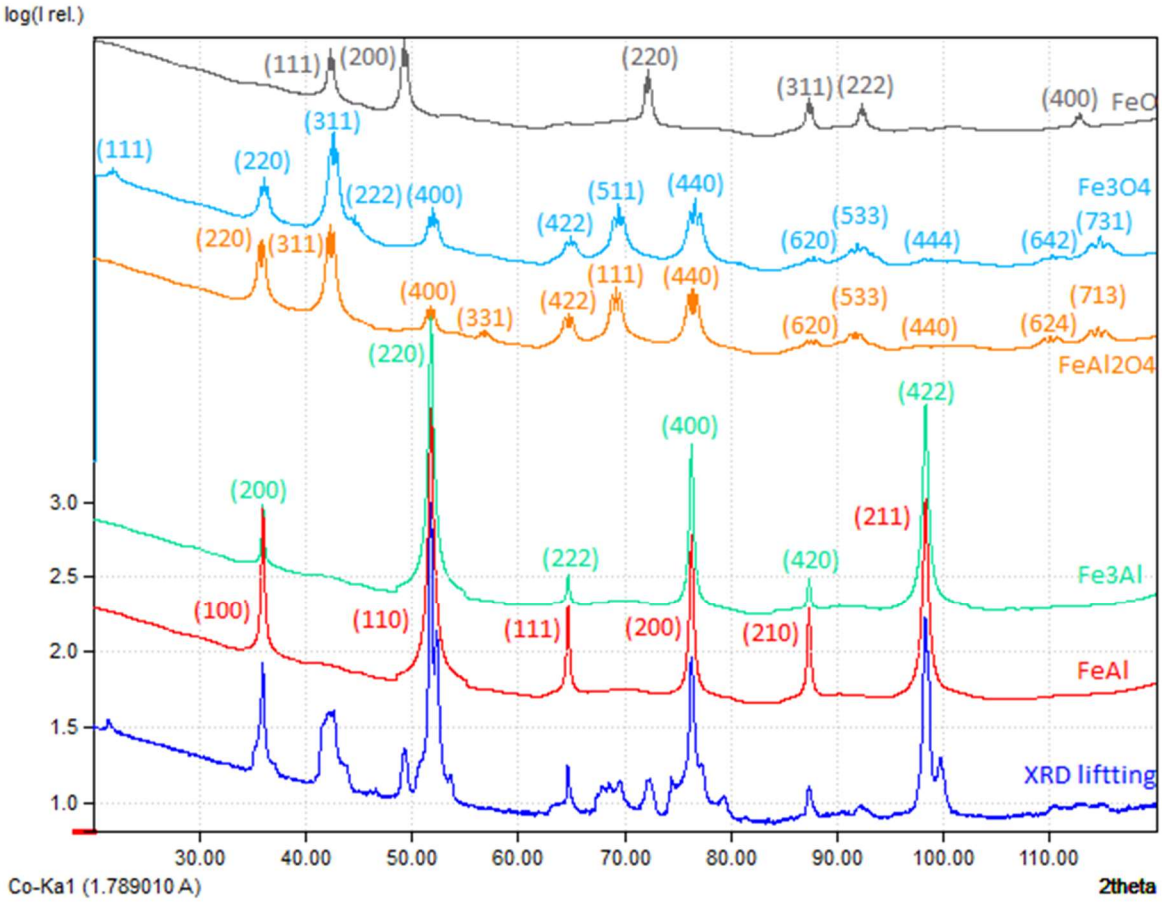


Rys. 5.14. Wyniki dyfrakcji rentgenowskiej XRD cząstek proszku FeAl (DGS) natryskanych do wody przy określonych parametrach procesu DGS (tabela 4.1):
a) proszek 26, b) proszek 27





Rys. 5.14. Wyniki dyfrakcji rentgenowskiej XRD cząstek proszku FeAl (DGS) natryskanych do wody przy określonych parametrach procesu DGS (tabela 4.1):
c) proszek 28, d) proszek 29



Rys. 5.15. Przykładowy dyfraktogram proszku 29 natryskanego metodą DGS do wody, gdzie występuje największa intensywność faz tlenkowych

Na podstawie przeprowadzonych badań własnych cząstek proszku Fe40Al natryskanych do wody można stwierdzić, że w określonych warunkach procesu DGS następuje przebudowa fazowa proszkowego materiału powłokowego, gdzie nieodłącznym elementem struktury są fazy tlenkowe i w miejscach zubożonych w aluminium obok fazy FeAl (B2), jako podstawowego składnika struktury powłoki o niejednorodnym składzie chemicznym, powstaje również faza międzymetaliczna Fe_3Al.

5.2 Badania powłok Fe-Al (DGS)

Po przeprowadzeniu analizy badań proszków w stanie wyjściowym (od producenta), po homogenizacji i natryskaniu do wody, wykonano badania powłok, niezbędne do osiągnięcia założonego celu naukowego rozprawy, stanowiącego określenie **wpływu formujących się faz tlenkowych (in situ w procesie DGS) – na kształtowanie struktury powłoki intermetalicznej Fe-Al oraz jej właściwości termofizyczne i użytkowe w warunkach tarcia suchego**.

Analizując stopień utlenienia struktury powłok badano ich niejednorodność składu chemicznego i fazowego oraz jakość metalurgiczną, ze szczególnym uwzględnieniem uprzywilejowanych miejsc formowania się faz tlenkowych i ich wpływ na umocnienie struktury, stopień porowatości, mikropęknięcia, ilość nieodkształconych plastycznie cząstek proszku oraz strukturę geometryczną 3D powłoki i stopień rozwinięcia powierzchni.

W kolejnym etapie badań wyznaczono właściwości termofizyczne wielofazowej struktury formowanej w ściśle określonych warunkach procesu DGS z ustaloną dla nich historią przepływu dwufazowego gazowo-proszkowego strumienia metalizacyjnego [187].

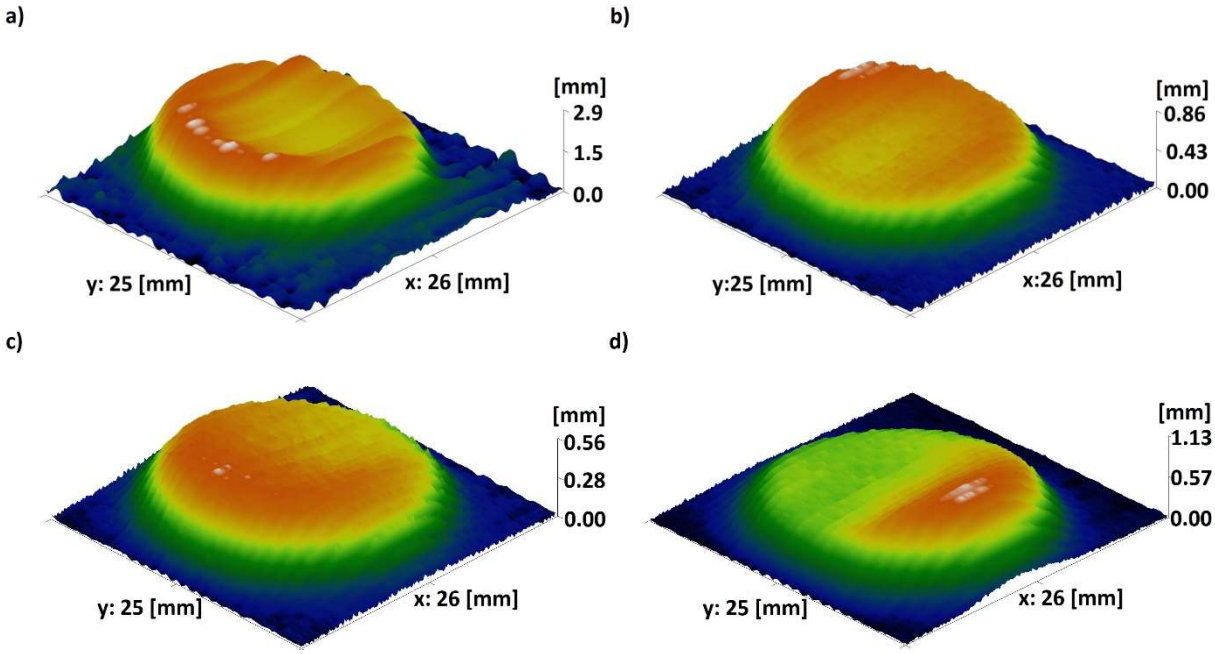
W aspekcie utylitarnego wykorzystania wytworzonych powłok ochronnych, badano ich odporność na zużywanie ścierne w warunkach tarcia suchego.

5.2.1 Badania stereometryczne 3D (badania profilu powłok i ich struktury geometrycznej)

Istotnym aspektem procesu natryskiwania DGS jest otrzymanie jednorodnych geometrycznie powłok o osiowo symetrycznym rozkładzie grubości. Ma to bezpośredni wpływ na właściwości użytkowe powłok – w tym tribologiczne. Wynikiem przeprowadzonych analiz jest widok izometryczny i mapy warstwicowe, odwzorowujące powierzchnię oraz wyznaczone parametry opisujące powierzchnię trójwymiarową natryskanych powłok DGS.

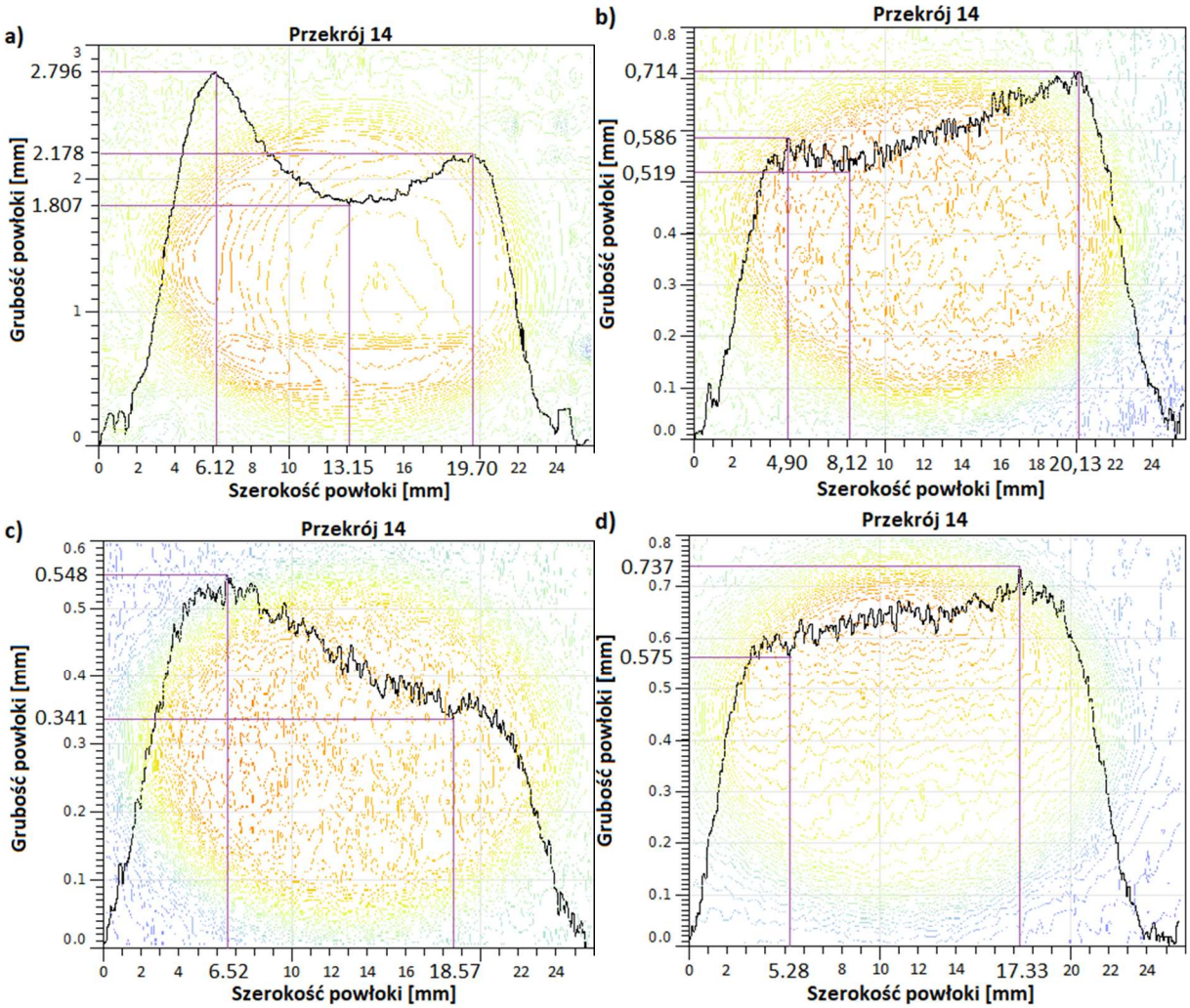
Przeprowadzając badania struktury geometrycznej powłok DGS należy wyraźnie podkreślić, że pozyskany do badań materiał powłokowy wytworzony był w nietypowych dla natryskiwania DGS warunkach, odpowiednio przy 100 i 400 strzałach z częstotliwością 6,66 Hz – przy stacjonarnym położeniu lufy działa względem materiału podłoża (bez jego przemieszczania). W takich okolicznościach wytwarzana jest powłoka o różnej grubości i średnicy objętej rozproszeniem strumienia metalizacyjnego.

W następstwie 100 i 400 oddanych cyklicznie strzałów, przy stałym położeniu lufy działa względem natryskiwanego podłoża, formują się powłoki o jednorodnej geometrycznie średnicy, ok. 25 mm i grubości zależnej od parametrów natryskiwania. Analiza otrzymanych profilografów wykazuje istotny wpływ zastosowanych parametrów natryskiwania na kształt i rozkład grubości natryskanych powłok (rys. 5.16). Z przeprowadzonych analiz wynika, że na grubość powłoki najistotniejszy wpływ ma długość zastosowanej lufy (pomijając ilość oddanych strzałów DGS). Przy zastosowaniu krótszej lufy (590 mm) formują się powłoki znacznie grubsze w porównaniu do powłok natryskiwanych lufą o długości 1090 mm. Może to wynikać z faktu, że przy zastosowaniu dłuższej lufy mniejsza ilość cząstek proszku dociera do podłoża.



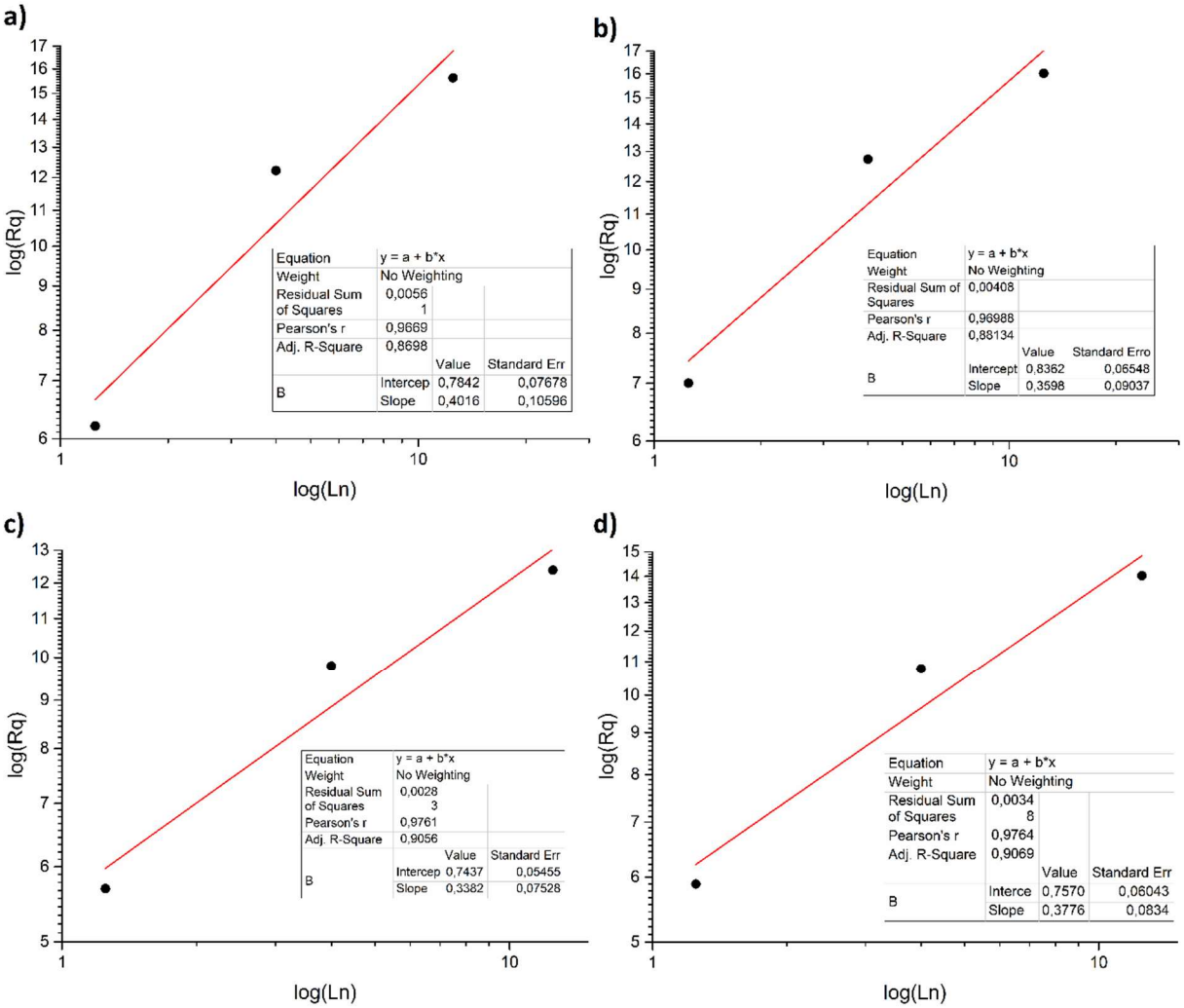
Rys. 5.16. Mapy izometryczne 3D struktury geometrycznej powłok Fe-Al po natryskaniu DGS, zgodnie z warunkami przedstawionymi w tabeli 4.1: a) 049, b) 08, c) 034, d) 023

Strefa maksymalnej grubości natryskanych „statycznie" powłok jest przesunięta geometrycznie od ok. 6 do 8 mm względem osi lufy działa detonacyjnego (rys. 5.17), w zależności od parametrów natryskiwania (tabela 4.1). Taki niesymetryczny rozkład grubości natryskanych powłok związany jest najprawdopodobniej z dynamicznym oddziaływaniem strumienia produktów detonacji z materiałem podłoża i niejednorodnym przepływam cząstek proszku, transportowanych w strumieniu z różną prędkością (zależnie od wielkości cząstek), co ma wpływ również na stopień ich nagrzania.



Rys. 5.17. Rozkłady grubości powłok Fe-Al na średnicy utworzonych depozytów powłokowych wraz z mapą warstwicową dla powłok, odpowiednio: a) 049, b) 08, c) 034, d) 023

Przeprowadzone w kolejnym etapie badania chropowatości powierzchni wykazują dużą niejednorodność uzyskanych wyników przy zadanej gęstości próbkowania i długości odcinka pomiarowego. Ze względu na nieregularny kształt powłok, pomiary chropowatości wykonano w centralnym obszarze powierzchni powłoki. Na rysunku 5.18 przedstawiono średniokwadratowe odchylenie chropowatości powierzchni w funkcji długości odcinka pomiarowego (ln), wykreślone w logarytmicznym układzie współrzędnych. Parametry chropowatości wyrażają statyczne rozmieszczenie punktów na badanych powierzchniach. Analiza otrzymanych wyników wykazała, że największy wpływ na stopień rozwinięcia powierzchni ma ilość oddanych strzałów DGS. Ich wzrost zmniejsza stopień rozwinięcia powierzchni (tabela 5.3).



Rys. 5.18. Zależność średniokwadratowego odchylenia chropowatości Rq w funkcji długości odcinka pomiarowego (ln) dla powłok, odpowiednio: a) 049, b) 08, c) 034, d) 023

Tabela 5.3. Wyniki pomiarów RMS

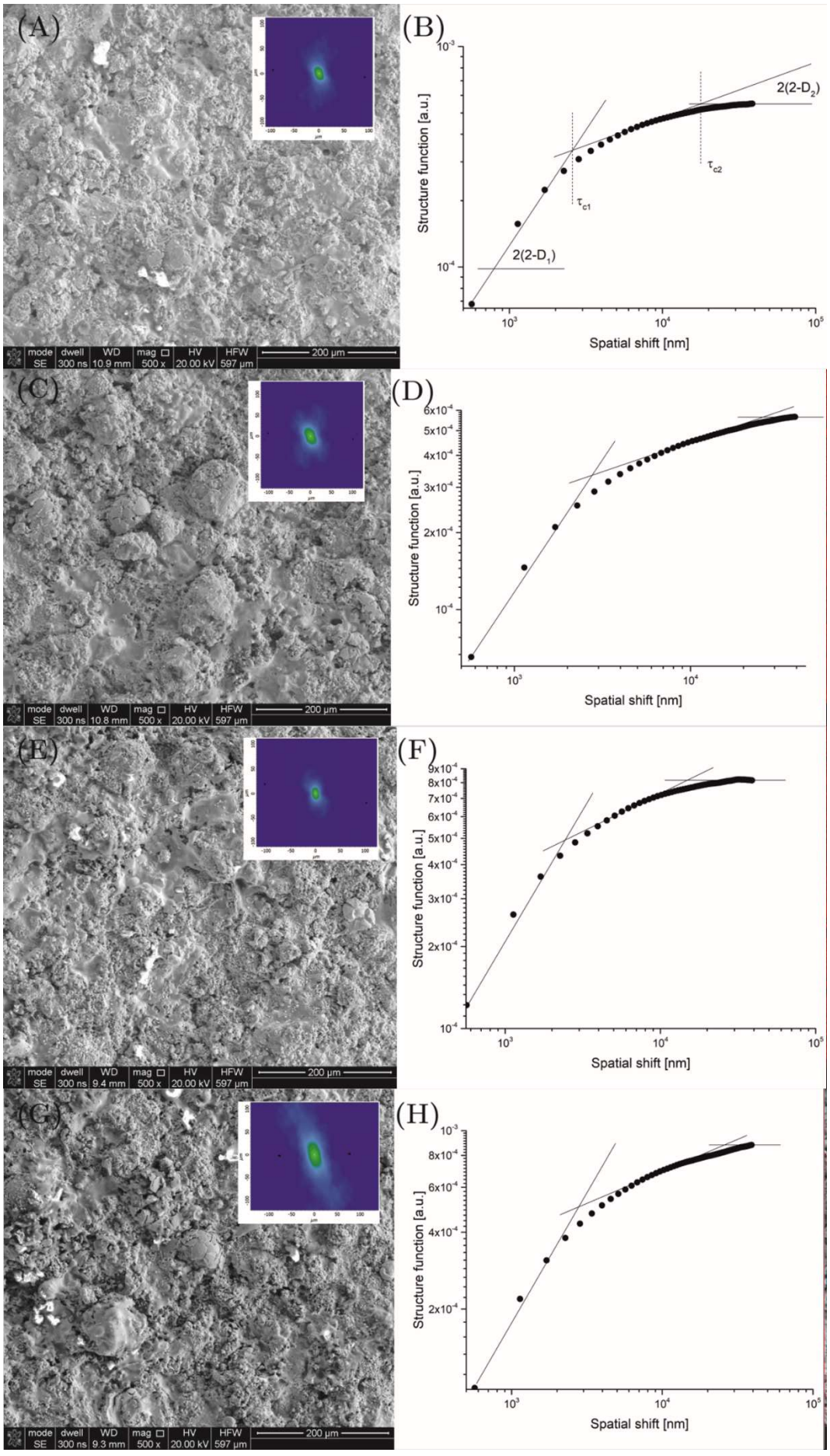
Powłoka	**Długość odcinka pomiarowego *ln* [mm]**	**Średnie kwadratowe odchylenie profilu *Rq* [um]**	**Nachylenie (Parametr Hursta) *a***	**Wymiar fraktalny *D***
049[1]	1,25	6,2072	0,4016	1,1968
	4	12,2248		
	12,5	15,6286		
08[2]	1,25	7,0036	0,3598	1,2804
	4	12,7372		
	12,5	16,0178		
034[2]	1,25	5,6892	0,3382	1,3236
	4	9,7922		
	12,5	12,3834		
023[1]	1,25	5,8858	0,3776	1,2448
	4	10,7782		
	12,5	14,0264		

[1)]Powłoki 049 i 023 – 400 strzałów DGS
[2)]Powłoki 08 i 034 – 100 strzałów DGS

Przedstawiony zgodnie z metodyką (w rozdziale 4.3) zespół czynników struktury geometrycznej powłok FeAl (DGS), scharakteryzowano na podstawie wyników badań SEM/EDS morfologii ziaren o różnych odcieniach szarości w detektorze EDS. Badania przeprowadzono w określonych strefach na powierzchni powłoki w odległości o promieniu ok. 12,5 mm od środka wytworzonego depozytu powłokowego o średnicy ok. 25 mm. W analizie uzyskanych wyników uwzględnione obrazy SEM/EDS są odzwierciedleniem sygnałów emitowanych z powierzchni powłoki pod wpływem bombardowania wiązki elektronów w strefowo ułożone ziarna na osnowie fazy FeAl. Ziarna te w formie splatów uformowane są z bardzo silnie nagrzanych cząstek proszku FeAl o różnym stopniu odkształcenia plastycznego, które maleje na obrzeżach wytworzonego depozytu powłokowego wskutek rozpraszania się cząstek w strumieniu gazowych produktów spalania detonacyjnego wraz z oddalaniem się od osi symetrii lufy działa detonacyjnego. Efekt ten jest wynikiem, zarówno nieznacznie mniejszego stopnia nagrzania cząstek na obrzeżach strumienia gazowego, jak i mniejszej prędkości cząstek rozproszonych. Ponadto, cząstki rozproszone zderzają się pod pewnym kątem, który dla odległości natryskiwania 110 mm wynosi ok. 4^{o} [20, 48]. W następstwie powoduje to mniejszy stopień odkształcenia plastycznego przy zderzeniu cząstki z materiałem podłoża i skłonność do zakotwiczania w strukturze powłoki cząstek o większym rozmiarze – bez ich właściwego odkształcenia plastycznego o czym świadczą uzyskane wyniki badań (rys. 5.19).

Wszystkie analizy przeprowadzono przy stałym powiększeniu 500^{X}, co pozwoliło na rekonstrukcję powierzchni o prostokątnych obszarach 580x500 μm. Przykładowe obrazy SEM topografii powierzchni wytworzonych powłok w określonych strefach wytworzonego depozytu powłokowego przedstawiono na rysunku 5.19.

Często interpretacja topograficznych obrazów powierzchni na podstawie samej morfologii oraz podstawowych pomiarów stereometrycznych jest zagadnieniem trudnym, a czasami wręcz niemożliwym. Jak podaje Mainash, każda ingerencja w materiał pozostawia na jego powierzchni unikalny „odcisk palca” [233]. Należy zatem szukać korelacji między parametrami wytwarzania, metodami kształtowania warstwy wierzchniej, procesami jej degradacji, itp., a SGP [263-266].


(A)
mode SE
dwell 300 ns
WD 10.9 mm
mag 500 x
HV 20.00 kV
HFW 597 µm
200 µm
(B)
Structure function [a.u.]
Spatial shift [nm]
2(2-D1)
2(2-D2)
τc1
τc2
(C)
mode SE
dwell 300 ns
WD 10.8 mm
mag 500 x
HV 20.00 kV
HFW 597 µm
200 µm
(D)
Structure function [a.u.]
Spatial shift [nm]
(E)
mode SE
dwell 300 ns
WD 9.4 mm
mag 500 x
HV 20.00 kV
HFW 597 µm
200 µm
(F)
Structure function [a.u.]
Spatial shift [nm]
(G)
mode SE
dwell 300 ns
WD 9.3 mm
mag 500 x
HV 20.00 kV
HFW 597 µm
200 µm
(H)
Structure function [a.u.]
Spatial shift [nm]

Rys. 5.19. Obrazy SEM topografii warstw (lewa kolumna) wraz z odpowiadającymi im przebiegami funkcji struktury (prawa kolumna). (A÷D) po 100 strzałach, (E÷H) po 400 strzałach działa detonacyjnego. W prawym górnym rogu obrazów SEM przedstawiono odpowiadające im widma funkcji autokorelacji

Jak można zauważyć na powierzchni każdej z próbek zaobserwowano dwa charakterystyczne, odmienne morfologicznie rodzaje obszarów. Różnią się one stopniem odkształcenia postaciowego wsadu proszkowego. Na obrazach rys. 5.19c i rys. 5.19g uzyskanych w strefie obrzeża wytworzonego depozytu powłokowego, zarówno po 100 oddanych strzałach DGS (rys. 5.19c), jak i 400 strzałach (rys. 5.19g), występują wyraźne sferoidalne ziarna o niewielkim stopniu odkształcenia plastycznego. Średnice ziaren, które nie uległy odkształceniu postaciowemu zawierają się w granicach ok. 45 μm, a więc odpowiadają najgrubszej frakcji materiału wsadowego. Obrazy widoczne na rys. 5.19a i rys. 5.17e przedstawiają morfologicznie jednorodne topografie powierzchni powłok w strefie środkowej, w obrębie których cząstki proszku FeAl uległy bardzo silnemu odkształceniu postaciowemu, tworząc charakterystyczne splaty w formie klastrów z udziałem miejscowych wzniesień uwarunkowanych niejednorodnością odkształcenia plastycznego cząstek proszku FeAl. Niejednorodność ta może być dodatkowo potęgowana efektem formowania się in situ w warunkach DGS faz tlenkowych typu Al_2O_3 na powierzchni cząstek FeAl o mniejszej twardości w stosunku do wytworzonej ceramiki tlenkowej [20].

Analiza numeryczna oparta na widmach funkcji autokorelacji wykazała brak kierunkowości badanych powierzchni. Zarówno po 100 jak i po 400 strzałach, powierzchnie są izotropowe z parametrem $S_{tr} \approx 0{,}5$ o lekkiej tendencji do anizotropii obszarów o mniejszym odkształceniu plastycznym cząstek FeAl; $S_{tr} = 0{,}45$ przy 400 strzałach działa detonacyjnego.

W obu przypadkach wzrost stopnia odkształcenia postaciowego powoduje spadek długości autokorelacji (S_{al}). Można zatem z dużym prawdopodobieństwem stosować go jako parametr jakościowy charakteryzujący stopień odkształcenia plastycznego cząstek wsadu proszkowego w metodzie DGS. Szczegółowe wyniki analizy fraktalnej zestawiono w tabeli 5.4.

Tabela 5.4. Parametry fraktalne na powierzchni badanych powłok DGS

Ilość strzałów DGS	Obszar powierzchni depozytu powłokowego	Długość autokorelacji	Współczynnik kształtu struktury geometrycznej powierzchni	Wymiar fraktalny	Wymiar fraktalny	Długość progowa (corner frequency)	Długość progowa (corner frequency)	Średnia średnica ziaren
		S_{al} [μm]	S_{tr}	$D_{AF(1)}$	$D_{AF(2)}$	τ_{c1} [μm]	τ_{c2} [μm]	D_{ziaren} [μm]
100	Strefa środkowa	6.31	0.56	2.49	2.86	2.47	17.27	4.97
	Strefa obrzeża	8.83	0.53	2.50	2.85	2.50	20.42	5.99
400	Strefa środkowa	5.48	0.53	2.54	2.86	2.43	15.93	4.60
	Strefa obrzeża	9.19	0.46	2.51	2.83	2.51	20.28	6.86

Przeprowadzona analiza fraktalna jednoznacznie wskazuje na strukturę bifraktalną badanych powierzchni powłok FeAl (DGS), zależnie od stopnia odkształcenia postaciowego ziaren powłoki (splatów) – z maksimum osiąganym w strefie środkowej wytworzonego depozytu powłokowego (w odległości ok. 5 - 7 mm od osi symetrii uformowanego depozytu kołowego). Tego typu morfologia właściwa dla budowy klastrowej powierzchni, jest efektem różnego stopnia odkształcenia postaciowego bardzo silnie nagrzanych i częściowo nadtopionych cząstek proszku, zależnie od stopnia rozproszenia strumienia cząstek FeAl względem osi symetrii lufy działa detonacyjnego. Spośród szczegółowych wyników zestawionych w tabeli 5.4, pierwszy wymiar $D_{AF(1)}$ opisuje strukturę klastra. W każdym z analizowanych przypadków jego wartość jest zbliżona i wynosi średnio $2{,}51 \pm 0{,}02$. Natomiast drugi wymiar fraktalny $D_{AF(2)}$ charakteryzujący ułożenie klastrów wynosi $2{,}81 \pm 0{,}01$. Zbliżone wartości parametrów fraktalnych w określonych strefach powłoki wskazują na to, że nie zależą one od liczby strzałów działa detonacyjnego i są parametrami właściwymi dla metody wytwarzania DGS, uwarunkowanymi jedynie rozproszeniem dwufazowego strumienia metalizacyjnego względem osi lufy działa detonacyjnego. Zmniejszenie stopnia odkształcenia postaciowego cząstek proszku na obrzeżach strumienia metalizacyjnego powoduje występowanie sferoidalnych cząstek wsadu proszkowego na powierzchni wytworzonych powłok FeAl (DGS). Wynikiem tego jest wzrost drugiej długości progowej τ_{c2} (*corner frequency*), natomiast pierwszy wskaźnik τ_{c1} jest niezależny od stopnia

odkształcenia postaciowego i zachowuje wartość stałą. Można zatem przypuszczać, że τ_{c2} charakteryzuje stopień odkształcenia postaciowego ziaren na osnowie fazy FeAl, analizowanych na powierzchni powłoki uformowanej w określonych warunkach DGS.

Analiza szerokości połówkowych (FWHM) widma funkcji R(τ), zgodnie z metodyką opisaną w pracach [267, 268], pozwoliła na ustalenie średniej średnicy ziaren (D_z) w połowie ich wysokości. Jak można zauważyć w tabeli 5.4, obecność nieodkształconych plastycznie cząstek proszku, powoduje wzrost średniej średnicy ziaren wyznaczonej na podstawie FWHM wg określonej funkcji autokorelacji.

Analiza uzyskanych wyników badań pozwala przypuszczać, iż zwiększenie liczby strzałów w metodzie DGS (ze 100 do 400 strzałów), wpływa częściowo na właściwości funkcjonalne powłoki wyznaczone parametrami przedstawionymi w tabeli 5.5.

Tabela 5.5. Zestawienie parametrów funkcjonalnych powłoki FeAl uformowanej w określonych warunkach DGS

Ilość strzałów DGS	Obszar powierzchni depozytu powłokowego	S_k [%]	S_{pk} [%]	S_{vk} [%]	S_{mr1} [%]	S_{mr2} [%]
100	Strefa środkowa	44,01	24,20	31,80	13,51	93,65
	Strefa obrzeża	43,82	39,52	16,67	15,00	94,79
400	Strefa środkowa	55,51	28,87	15,61	13,34	95,37
	Strefa obrzeża	54,59	39,44	5,97	15,51	97,07

Wzrost liczby strzałów ze 100 do 400 spowodował 10 % względny wzrost właściwości nośnych profilu powierzchni, przy nie zmienionych udziałach procentowych wzniesień (S_{mr1}) i wgłębień (S_{mr2}). Należy również podkreślić, że w strefach z częściowo nieodkształconym plastycznie materiałem wsadowym, maleje średnio o ok 50% względna głębokość wgłębień (S_{vk}) – dolin przy określonym zachowanym ich udziale procentowym.

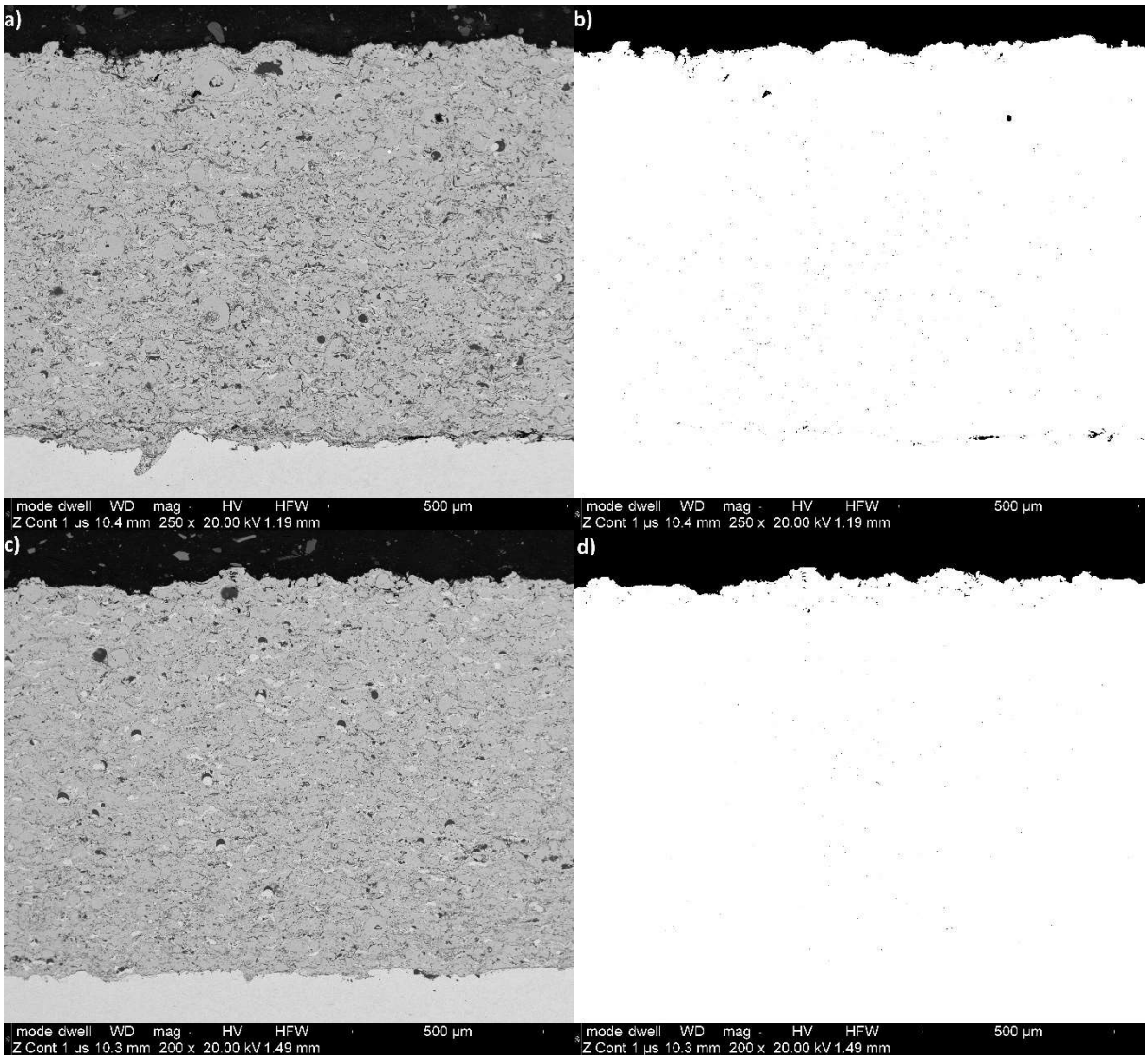
5.2.2. Badania strukturalne (ocena jakości metalurgicznej powłok Fe-Al)

Przeprowadzając badania jakości metalurgicznej powłok w stanie po natryskaniu DGS należy jeszcze raz wyraźnie podkreślić, że pozyskany do badań materiał powłokowy wytworzony był w nietypowych dla natryskiwania DGS warunkach, odpowiednio przy 100 i 400 strzałach oddanych z częstotliwością 6,66 Hz – przy stacjonarnym położeniu lufy działa względem materiału podłoża (bez jego przemieszczania). W takich okolicznościach

wytwarzana powłoka ulega silnemu nagrzewaniu (włącznie z materiałem podłoża), co generuje naprężenia rozciągające – nadzwyczaj niekorzystne w aspekcie przyczepności powłoki do materiału podłoża, ale również w wymiarze wytrzymałości kohezyjnej granic ziaren – w szczególności w przypadku formowania się faz tlenkowych w strukturze powłoki na osnowie „również z natury kruchej" fazy międzymetalicznej typu Fe-Al. Dodatkowym czynnikiem tych niekorzystnych uwarunkowań jest istotnie różna wartość liniowych współczynników rozszerzalności cieplnej w wielofazowej strukturze powłoki typu Fe-Al (DGS) dla faz międzymetalicznych FeAl i Fe_3Al oraz faz tlenkowych.

Analizując jakość strukturalną natryskanych powłok Fe-Al (DGS) stwierdzono występowanie nieciągłości w postaci porów. Przy ocenie stopnia porowatości analizowano obrazy struktury powłoki (na przekrojach poprzecznych zgładów metalograficznych) wraz z mapami binarnymi porów. Największy ich udział występuje w strefie przypowierzchniowej w odległości do 100 μm od powierzchni (rys. 5.20). 95 % obj. udziału porów nie przekracza wymiaru liniowego 3 μm, co oznacza, że porowatość stanowią głównie pory o niewielkich wymiarach powstałe wskutek mniejszego stopnia odkształcenia plastycznego słabo ogrzanych cząstek o większych rozmiarach. Porowatość powłoki, po części może być też efektem dziedziczenia porów z natryskiwanych cząstek proszku (rys. 5.3b i rys. 5.5) wytworzonych metodą VIGA.

Największe pory zaobserwowano w strefie przypowierzchniowej powłoki i nie przekraczają one 23 μm wymiaru liniowego. Można przypuszczać, że ich obecność w strefie przypowierzchniowej (poza wspomnianym dziedziczeniem), jest też efektem malejącego ciśnienia dynamicznego w końcowej fazie formowania powłoki, co zmniejsza skuteczność dogęszczania formującego się sekwencyjnie warstwa po warstwie materiału powłokowego.



Rys. 5.20. Przykładowe obrazy SEM/BSE i utworzone bitmapy do analizy porowatości struktury powłok Fe-Al, odpowiednio: a i b – powłoka 08 natryskana lufą o długości 590 mm; c i d – powłoka 023 natryskana lufą o długości 1090 mm

W pozostałych strefach powłok Fe-Al (niezależnie od parametrów ich natryskiwania), stopień porowatości pozostaje na podobnym bardzo niskim poziomie (rzędu setnych części %), gdzie nie stwierdzono porów o średnicy większej iż 3 µm. Analiza uzyskanych wyników badań wykazuje, że powłoki natryskane metodą DGS charakteryzują się stosunkowo niewielkim objętościowo udziałem porów na analizowanych przekrojach poprzecznych powłok (tabela 5.6 i rys. 5.21). Jednocześnie zauważono, że ich udział w strukturze powłoki uwarunkowany jest warunkami natryskiwania (PIP i długością lufy działa detonacyjnego). Niezależnie od miejsca usytuowania proszku w lufie działa w momencie detonacji (PIP ≈ 275 i 412 mm), powłoki natryskiwane lufą o mniejszej długości (590 mm), charakteryzują się zauważalnie większą

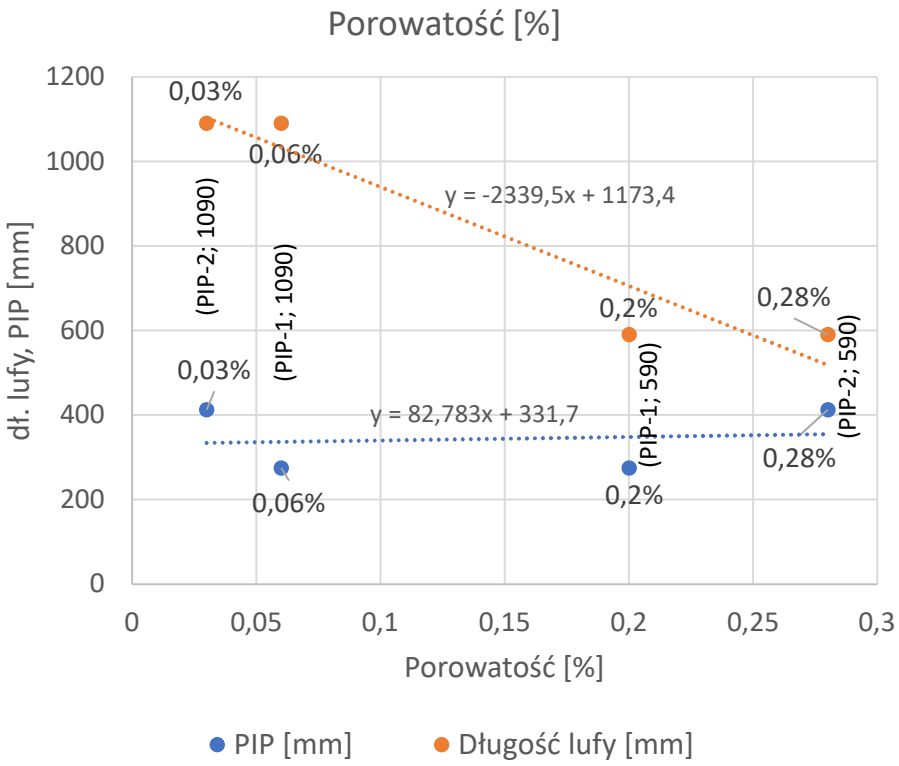
porowatością struktury w stosunku do powłok natryskanych działem z lufą o długości 1090 mm (tab. 5.6 i rys. 5.21).

Wyraźnie należy podkreślić, że generalnie wszystkie powłoki Fe-Al (DGS) charakteryzują się bardzo niską porowatością struktury, gdzie najwyższą porowatość (0,28 %) uzyskano dla powłoki 049 natryskanej działem z lufą o długości 590 mm, przy położeniu proszku najbliżej od wylotu lufy w chwili inicjacji zapłonu (PIP ≈ 412 mm), co odpowiada warunkom najkrótszego przebywania cząstek proszku Fe-Al w strumieniu gazowych produktów spalania detonacyjnego.

Tabela 5.6. Udział procentowy porów w badanych powłokach

Powłoka	Porowatość [%]	PIP [mm]	Długość lufy działa DGS [mm]
08	0,20%	(PIP-1) 274,5	590
023	0,06%		1090
034	0,03%	(PIP-2) 412,5	1090
049	0,28%		590

* PIP (*Powder Injection Position*) – miejsce usytuowania proszku w lufie działa w chwili inicjacji zapłonu

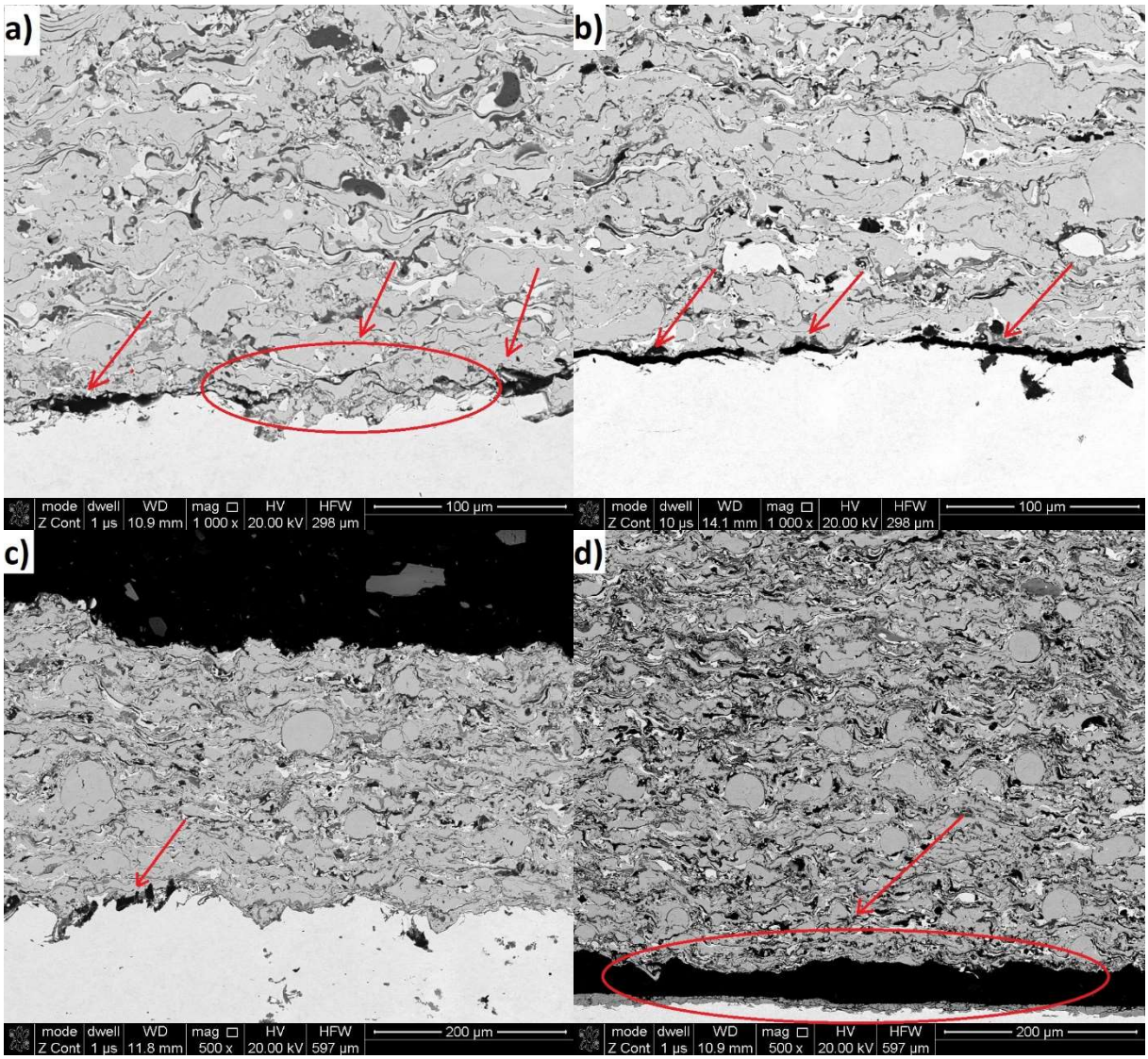


Rys. 5.21. Uśrednione wyniki porowatości struktury powłok Fe-Al (DGS) w zależności od długości lufy działa detonacyjnego i miejsca usytuowania proszku w momencie detonacji (parametr PIP)

Przy tak niskiej porowatości trudno jest dostrzec różnice między poszczególnymi strefami powłoki. W strefie połączenia powłoki ze stalowym podłożem w ogóle trudno jest mówić o porowatości, gdyż wysoki stan naprężeń własnych spowodował delaminację powłoki od stalowego podłoża – najprawdopodobniej na etapie przygotowywania zgładu metalograficznego. Warstwa wierzchnia stalowego podłoża jest szczególnie podatna na tworzenie wtrąceń niemetalicznych, gdzie dodatkowo mogą również występować cząstki ścierniwa wbijane w stalowe podłoże podczas obróbki piaskowania prowadzonej bezpośrednio przed procesem DGS.

Przykładowo, w badanej strefie powłoki uległej delaminacji, posiada ona słabo rozwiniętą WW materiału podłoża (rys. 5.22), przez co powłoka staje się praktycznie bezużyteczna, nawet jeżeli potencjalnie posiada bardzo dobre właściwości użytkowe. Największy problem występuje w grubych powłokach, gdzie w badanym obszarze delaminacja występuje praktycznie na całej powierzchni w strefie połączenia powłoki z podłożem (rys. 5.22d), co jest efektem najprawdopodobniej wspomnianego wcześniej wysokiego stanu naprężeń własnych rozciągających i nieodpowiedniej preparatyki przy przygotowywaniu zgładu metalograficznego.

Przy czym należy też wciąż pamiętać, że badane powłoki są „modelowe" – wytworzone dla oceny stopnia ich utlenienia w określonych warunkach procesu DGS (100 i 400 strzałów) i wyznaczenia ich właściwości termofizycznych. Tak grubych powłok, a zwłaszcza przy stacjonarnym natryskiwaniu cieplnym (bez posuwu materiału podłoża względem działa) – nie stosuje się w praktyce. Przy cienkich powłokach ten problem nie występuje, bądź jest znikomy (rys. 5.22c), co potwierdza po części hipotezę, że główną przyczyną delaminacji powłok o dużej grubości jest generowanie się naprężeń rozciągających przy formowaniu warstwowej struktury powłoki bez przemieszczania materiału podłoża względem lufy działa detonacyjnego (nawet przy cyklicznym reżimie pracy z określoną częstotliwością). Jednocześnie należy też pamiętać, że po każdym jednostkowym cyklu pracy lufa działa przepłukiwana jest azotem, co powoduje gradient temperatury mogący mieć dodatkowo wpływ na generowanie się naprężeń własnych przy „stacjonarnym" natryskiwaniu powłok.

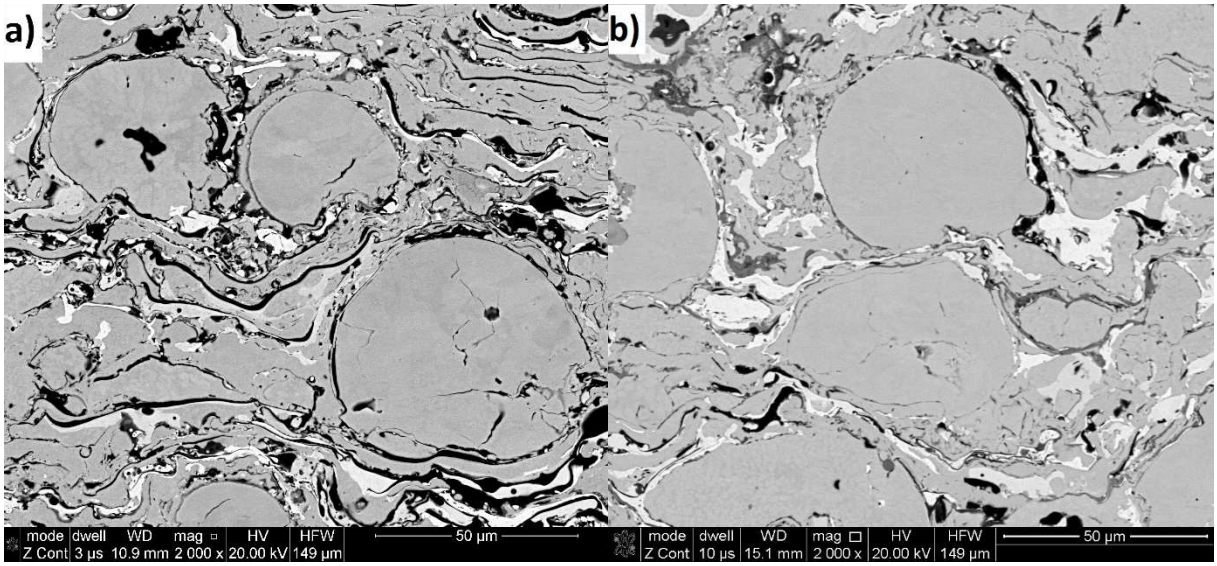


Rys. 5.22. Przykładowe miejsca nieciągłości w strefie połączenia powłoki z podłożem: a) – powłoka 08, b) – powłoka 023, c) – powłoka 034, d) – powłoka 049

Przeprowadzona w kolejnym etapie badań analiza struktury modelowych „stacjonarnych" powłok Fe-Al (DGS) wykazała, że ukonstytuowane powłoki (w warunkach DGS określonych w tabeli 4.1) posiadają zwartą, warstwową strukturę z zakotwiczonymi pojedynczymi cząstkami proszku o małym odkształceniu plastycznym (*tzw. unmelted particles*) (rys. 5.23). Dotyczy to głównie cząstek o największym rozmiarze o średnicy około 50 µm, gdzie mniejsze cząstki proszku pozostają odkształcone. Jest to spowodowane procesami zachodzącymi podczas natryskiwania detonacyjnego przy dynamicznym oddziaływaniu gazowego strumienia metalizacyjnego pod ciśnieniem rzędu 1,4 MPa w chwili zderzenia z materiałem podłoża [20].

Ciśnienie to zostało określone dla podobnego składu mieszaniny wybuchowej z użyciem propanu, przy znanej prędkości cząstek proszku w strumieniu gazowych produktów spalania detonacyjnego od 515 do 850 m/s i monotonicznej zmianie modułu Younga w temperaturze do

900 °C, gdzie dla powłoki Fe-Al zmiana ta wynosi od ok. 240 MPa w 20 °C do 160 MPa – w temperaturze 900 °C [20].



Rys. 5.23. Przykładowe obrazy struktury powłok Fe-Al (DGS) w strefie przypowierzchniowej z udziałem nieprzetopionych cząstek proszku, odpowiednio: a) powłoka 0,34; b) powłoka 049

Analiza ilościowa uzyskanych wyników badań nieodkształconych cząstek proszku w strukturze natryskanych powłok Fe-Al (DGS) – w korelacji z parametrami procesu natryskiwania DGS wykazuje, że dla określonego składu mieszaniny wybuchowej, wyraźny wpływ na udział nieodkształconych plastycznie cząstek proszku (analogicznie jak przy analizie porowatości struktury) ma długość lufy działa detonacyjnego i parametr PIP (tabela 5.7; rys. 5.24). Z uzyskanych danych, uśrednionych z 5 obrazów SEM/BSE dla każdej z analizowanych powłok Fe-Al natryskanych przy określonych warunkach procesu DGS (zgodnie z tabelą 4.1) wynika, że największy udział cząstek nieodkształconych plastycznie (tzn. o słabym stopniu zmiękczenia w momencie zderzenia z materiałem podłoża), uzyskuje się przy użyciu krótszej lufy (590 mm) przy parametrze PIP-2 ≈ 412 mm, gdzie udział nieodkształconych plastycznie cząstek proszku zakotwiczonych w powłoce wynosi ok. 3,85 %. Największy wpływ na stopień odkształcenia plastycznego cząstek proszku ma parametru PIP, gdzie najwięcej nieodkształconych plastycznie cząstek proszku w strukturze powłoki jest przy wprowadzeniu ich najbliżej wylotu lufy w chwili inicjacji zapłonu (PIP-2 ≈ 412 mm) – niezależnie od długości lufy działa detonacyjnego (rys. 5.24).

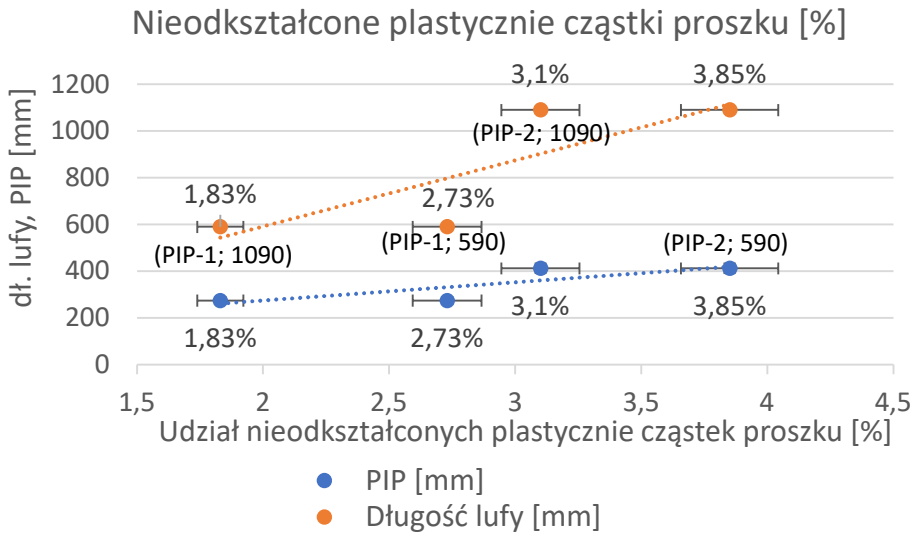
Preferencyjnie największy udział cząstek nieodkształconych plastycznie lokuje się w strefie przypowierzchniowej powłoki przy najsłabszym oddziaływaniu dynamicznego dogęszczania struktury powłoki (przy końcowych strzałach w ostatniej fazie procesu DGS).

Jakkolwiek trzeba również wyraźnie zaznaczyć, że udział nieprzetopionych cząstek stwierdzono też w środkowej części powłoki (rys. 5.22).

Tabela 5.7. Udział nieodkształconych cząstek proszku w strukturze powłok Fe-Al (DGS) zależnie od warunków natryskiwania DGS (dane uśrednione z 5 obrazów SEM/BSE dla każdej z analizowanych powłok natryskanych DGS w warunkach zgodnie z tab. 4.1

Powłoka	Cząstki nieodkształcone [% obj.]	PIP [mm]	Długość lufy działa DGS [mm]
08	2,73%	(PIP-1) 274,5	590
023	1,83%		1090
034	3,10%	(PIP-2) 412,5	1090
049	3,85%		590

* PIP (*Powder Injection Position*) – miejsce usytuowania proszku w lufie działa w chwili inicjacji zapłonu

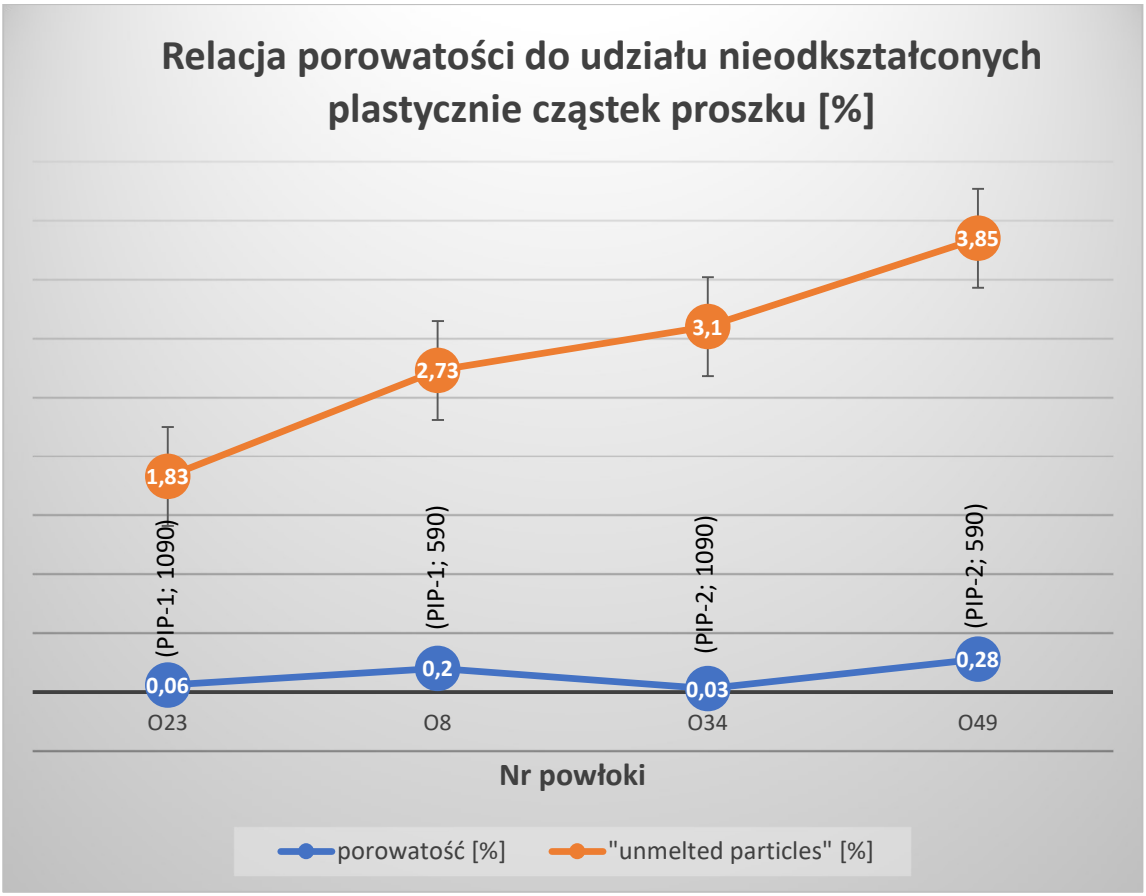


Rys. 5.24. Uśrednione wyniki nieodkształconych plastycznie cząstek proszku w strukturze powłok Fe-Al (DGS) w zależności od długości lufy działa detonacyjnego i miejsca usytuowania proszku w momencie detonacji (parametr PIP)

Jak już wcześniej wspomniano, nieodkształcone plastycznie cząstki proszku mają wpływ na porowatość struktury powłok (uwzględniając również pory zamknięte dziedziczone z cząstek proszku w stanie wyjściowym) – rysunki 5.3b i 5.11.

Analiza korelacyjna stopnia uśrednionej porowatości struktury powłok Fe-Al (DGS) w zależności o udziału nieodkształconych plastycznie cząstek proszku (z uwzględnieniem długości lufy działa detonacyjnego i parametru PIP), wykazuje ewidentnie, że wzrost porowatości struktury generalnie koreluje z udziałem nieodkształconych plastycznie cząstek proszku, poza powłoką 034 natryskaną dłuższą lufą przy parametrze PIP-2 ≈ 412 mm, gdzie

pomimo relatywnie dużego udziału nieodkształconych plastycznie cząstek proszku (ok. 3,1 %) powłoka wykazuje najniższą porowatość ok. 0,03 % (rys. 5.25). Trzeba przy tym mieć na uwadze, że ustalona w określonych warunkach procesu DGS porowatość struktury jest rzędu setnych części procenta, co praktycznie nie ma żadnego wpływu na właściwości strukturalne badanych powłok, a uzyskany wynik porowatości mieści się w granicach błędu statystycznego.

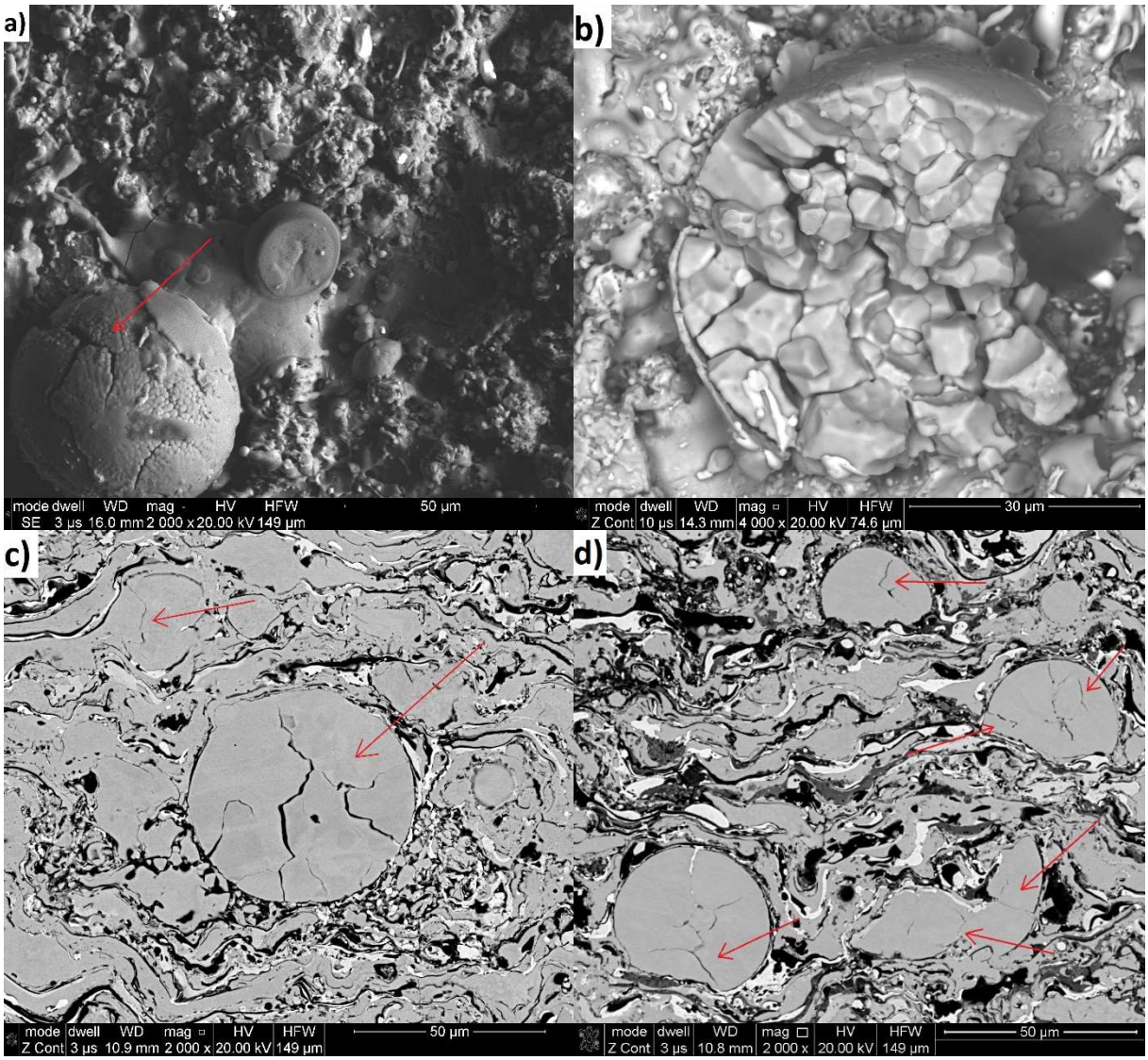


Rys. 5.25. Wzajemna relacja udziału nieodkształconych plastycznie cząstek proszki i porowatości struktury powłok Fe-Al (DGS) na podstawie uśrednionych wyników pomiarów powłok natryskanych z użyciem działa o różnej długości lufy (w warunkach zgodnie z tabelą 4.1).

Bardziej istotny jest udział nieodkształconych plastycznie cząstek proszku zakotwiczonych w strukturze powłoki (rys. 5.26), które mogą się również wykruszać podczas eksploatacji powłok w warunkach zużywania tribologicznego, co w konsekwencji prowadzi do powstawania dużych porów, będących źródłem gromadzenia się wtrąceń niemetalicznych i gazów środowiskowych, osłabiając wytrzymałość kohezyjną ziaren, co w konsekwencji skutkuje szybką degradacją powłoki.

Uzyskane wyniki badań wykazują, że nieodkształcone plastycznie cząstki proszku FeAl są też źródłem mikropęknięć stanowiących karby strukturalne w strukturze powłok w objętości nieodkształconych plastycznie pojedynczych cząstek proszku (rys. 5.26). Przyczyną tych

pęknięć, jest najprawdopodobniej zbyt niska temperatura cząstki FeAl (B2) poddanej odkształceniu plastycznemu pod ciśnieniem oddziaływania gazowego strumienia detonacyjnego rzędu 1,4 MPa [20]. W rezultacie potwierdza to prezentowane w literaturze stwierdzenia naukowców o praktycznie całkowitym barku możliwości odkształcania stopów typu FeAl (B2) na zimno – poniżej temperatury rekrystalizacji [4, 19, 24].



Rys. 5.26. Przykładowe obrazy SEM/BSE mikrostruktury powłoki FeAl (DGS) nr 049 – na powierzchni powłoki (a,b) i na przekroju poprzecznym zgładu metalograficznego (c,d) z efektem kotwiczenia silnie utlenionych nieodkształconych plastycznie cząstek proszku (a) oraz ich kruchego pękania (b,c,d) i wykruszania (a)

5.2.3. Warunki formowania się faz tlenkowych przy określonych parametrach natryskiwania gazodetonacyjnego – badania strukturalne powłok Fe-Al (DGS)

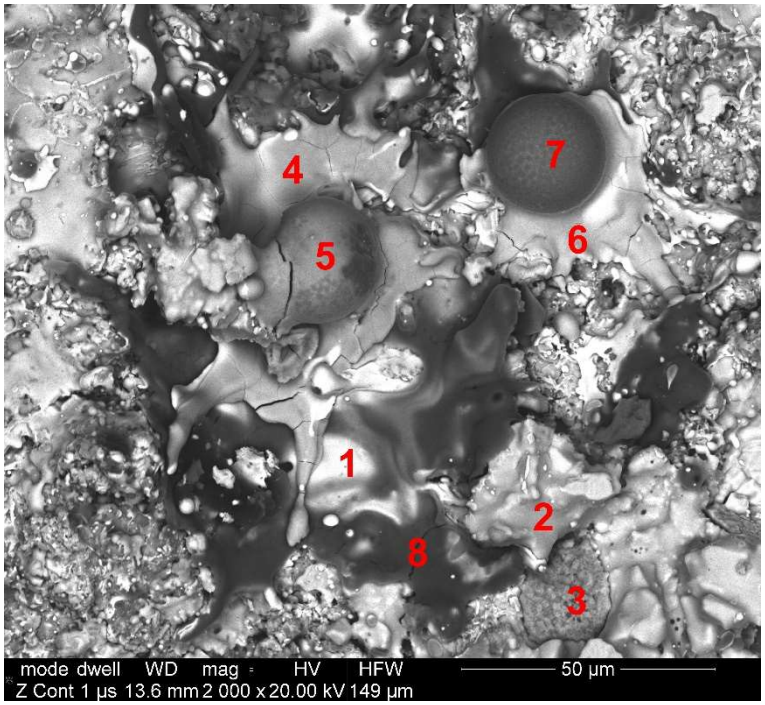
Jak już wcześniej wspomniano, charakterystyczne cechy formowania się struktury powłok DGS, to duża energia kinetyczna i bardzo duża energia cieplna gazowych produktów spalania detonacyjnego, tworzących wraz z materiałem proszkowym dwufazowy strumień metalizacyjny. Efektem oddziaływania gazowych produktów spalania detonacyjnego jest ogrzanie cząstek proszku do temperatury bliskiej przetopienia (bądź nadtopienia powierzchni) i bardzo silne odkształcenie postaciowe przy zderzeniu cząstki z materiałem podłoża. W ten sposób powstaje niejednorodna, wielofazowa struktura powłoki, tworząca pewnego rodzaju kompozyt ze znacznym udziałem faz tlenkowych, tworzących się w warunkach natryskiwania DGS. Pomimo, że jeden cykl roboczy procesu DGS z naddźwiękowym przepływem gazowego strumienia metalizacyjnego jest bardzo krótki (przebiega w czasie 10^{-3} s [20, 187, 188]), to ma bardzo duży wpływ na zmianę właściwości fizykochemicznych i mechanicznych cząstek proszku. Zmiana ta wynika zarówno ze stopnia ogrzania cząstek, jak również stanu ich odkształcenia plastycznego. Należy też przy tym jeszcze raz podkreślić, że zjawiska termo-gazo-kinetyczne towarzyszące procesowi detonacyjnemu można kontrolować zmieniając przebieg procesu ogrzewania poprzez zmianę parametrów natryskiwania DGS, tj.: rodzaj i wydatek paliwa roboczego w stosunku do utleniacza, miejsce usytuowania proszku w lufie działa detonacyjnego w momencie detonacji (parametr PIP) oraz częstotliwość i odległość natryskiwania. Dostosowując odpowiednio warunki procesu DGS do rodzaju materiału powłokowego z uwzględnieniem jego temperatury topnienia i właściwości termo-fizycznych oraz wielkości i morfologii cząstek proszku, można kontrolować stopień ich ogrzania.

Badania takie (analityczne i numeryczne) zostały przeprowadzone przez Senderowskiego, Fikusa i Panasa [187, 188] dla warunków natryskiwania DGS zastosowanych w niniejszej pracy doktorskiej. Parametry procesu detonacji gazowej dla badanej mieszaniny obliczono za pomocą kodu termochemicznego Tiger, a parametry ruchu i historię termiczną cząstek proszku oceniono przy użyciu oprogramowania Computational Fluid Dynamics i samodzielnie opracowanych algorytmów [187]. W efekcie stwierdzono, że przy analizowanych w badaniach numerycznych warunkach przepływu strumienia gazowych produktów detonacji o temperaturze procesu w płaszczyźnie C-J ok. 4460 K (z prędkością przepływu ok. 1190 m/s w czasie rzędu 10^{-5} do 10^{-3} s) – z uwzględnionych modelowo cząstek proszku FeAl o rozkładzie granulometrycznym od 10 do 160 μm, tylko najdrobniejsze z nich topią się w określonych warunkach.

Weryfikacją doświadczalną tych badań numerycznych jest zastosowany w niniejszej pracy materiał powłokowy natryskany w tych samych warunkach procesu DGS badanych modelowo, gdzie określono parametry termo-gazo-kinetyczne gazowego strumienia detonacyjnego.

Wyniki strukturalne przeprowadzonych badań własnych powłoki modelowej FeAl odpowiadają warunkom natryskiwania powłoki nr 08 (tabela 4.1).

Analizując stopień odkształcenia cząstek wraz z mikroanalizą składu chemicznego SEM/EDS przeprowadzoną na powierzchni natryskanej powłoki Fe-Al stwierdzono, że cząstki proszku ulegają lokalnemu nadtopieniu (rys. 5.27). Skutkuje to bardzo silnym utlenieniem aluminium i tworzeniem się faz tlenkowych na powierzchni nadtopionych cząstek FeAl zidentyfikowanych w obrazie SEM/BSE w postaci ciemnych ziaren o zróżnicowanej morfologii i o różnym stopniu szarości (rys. 5.27). Przeprowadzona punktowa mikroanaliza składu chemicznego SEM/EDS wykazuje bardzo dużą niejednorodność składu chemicznego ziaren formujących powłokę z dużą rozpiętością zawartości aluminium w granicach od 4 do 45 % at. i przy bardzo dużym udziale tlenu, aż do ok. 52 % at. w obszarze ciemnych ziaren (rys. 5.27, tabela 5.8). Uzyskane wyniki potwierdzają tworzenie się wielofazowej struktury powłoki z udziałem silnie utlenionych faz międzymetalicznych z układu Fe-Al o dużej rozpiętości zawartości aluminium, jak również faz tlenkowych formowanych już podczas lotu cząstek w strumieniu gazowych produktów detonacji.



Rys. 5.27. Mikroanaliza składu chemicznego na powierzchni powłoki modelowej w badaniach strukturalnych SEM/EDS

Tabela 5.8. Zestawienie wyników punktowej mikroanalizy składu chemicznego SEM/EDS w określonych mikroobszarach na powierzchni powłoki Fe-Al (wg oznaczeń na rysunku 5.27)

Strefa pomiaru	Pierwiastek	Wt %	At %	Strefa pomiaru	Pierwiastek	Wt %	At %
1	**Al K**	4,78	8,84	5	**Al K**	18,79	20,24
	Fe K	92,51	82,69		**Fe K**	52,29	27,22
	O K	2,71	8,47		**O K**	28,92	52,55
2	**Al K**	27,65	42,47	6	**Al K**	3,83	4,88
	Fe K	70,27	52,14		**Fe K**	72,56	44,55
	O K	2,08	5,39		**O K**	23,61	50,57
3	**Al K**	19,47	22,32	7	**Al K**	32,23	32,04
	Fe K	56,57	31,34		**Fe K**	38,19	18,35
	O K	23,96	46,34		**O K**	29,59	49,61
4	**Al K**	8,06	10,93	8	**Al K**	52,86	45,04
	Fe K	74,35	48,77		**Fe K**	12,47	5,14
	O K	17,60	40,29		**O K**	34,67	49,82

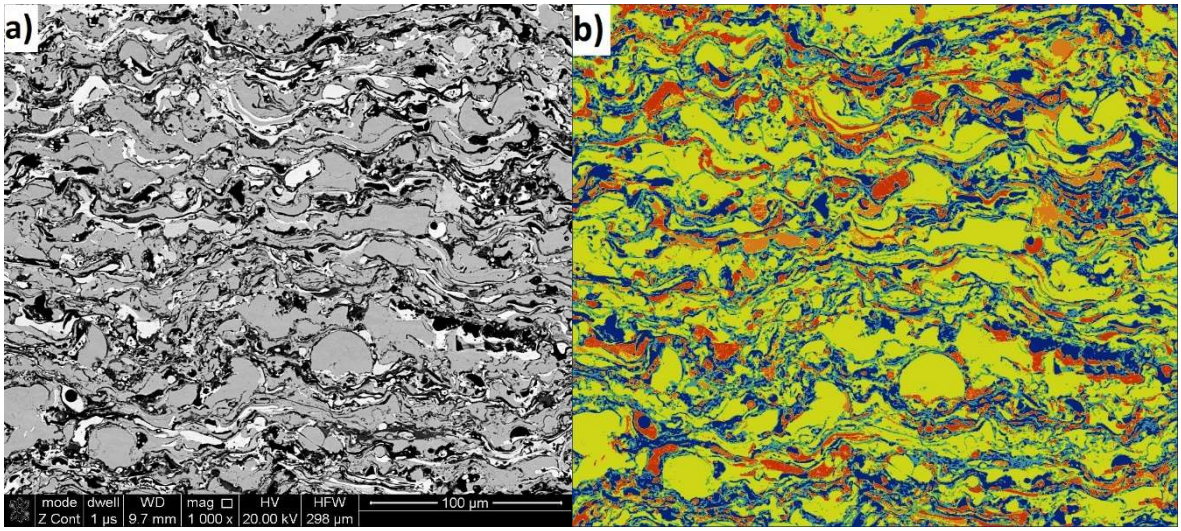
Dobrym odwzorowaniem udziału faz tlenkowych w wielowarstwowej strukturze powłoki są mapy rozkładu zidentyfikowanych pierwiastków stopowych i tlenu, wykonane w badaniach SEM/EDS na przekroju poprzecznym zgładu metalograficznego (rys. 5.28). Potwierdzają one, że w uwarstwionej wielofazowej strukturze powłoki zbudowanej z lamelarnych ziaren, formują się (głównie po granicach ziaren) cienkie warstwy tlenkowe o zróżnicowanym udziale tlenu, widoczne przy użyciu detektora BSE przy różnym stopniu szarości w poszczególnych strefach powłoki (rys. 5.28a). Prezentowane wyniki potwierdzają tezę, że powstałe w procesie DGS fazy tlenkowe w wyniku powierzchniowego utleniania cząstek proszku, dziedziczone są w strukturze powłoki Fe-Al (DGS) natryskanej na stal kotłową i bez wątpienia będą miały wpływ na badane właściwości termofizyczne powłok i ich odporność na zużywanie ścierne.

Jednocześnie na przykładzie obrazu SEM/BSE (rys. 5.28) – ale również i obserwacji w innych strefach badanej powłoki – można stwierdzić, że udział faz tlenkowych nie wpływa na tworzenie się mikropęknięć i porów, pomimo widocznych w objętości powłoki nieodkształconych dostatecznie cząstek proszku o większym rozmiarze (rys. 5.28).

Wyniki udziału ilościowego pierwiastków stopowych z tlenem, zidentyfikowanych w badaniach powierzchniowej mikroanalizy składu chemicznego SEM/EDS – w postaci mappingu na przekroju poprzecznym natryskanej powłoki FeAl (DGS), przedstawiono w tabeli 5.9. Autor ma pełną świadomość, że w zakresie zawartości tlenu jest to tylko analiza półilościowa w przypadku badań SEM/EDS bez wzorcowania. Dokładną analizę w tym zakresie można wykonać z użyciem detektora SEM/WDS (*wavelength-dispersive X-ray spectroscopy*), których to badań autor dysertacji nie miał możliwości wykonać w ramach realizowanej pracy doktorskiej podczas stażu w WAT.

Na podstawie uzyskanych wyników badań można jednak stwierdzić (tabela 5.9), że w obszarach na granicach ziaren w uwarstwionej strukturze powłoki z silnie utlenionymi

ziarnami na osnowie fazy międzymetalicznej FeAl, uformowane fazy tlenkowe odpowiadają chemicznie składom Al_2O_3, $Fe(Al_2O_4)$, Fe_3O_4.



Rys. 5.28. Przykładowy obraz SEM/BSE wielofazowej struktury powłoki modelowej FeAl uformowanej w procesie DGS (a) z powierzchniową mikroanalizą składu chemicznego pierwiastków stopowych z udziałem tlenu – zidentyfikowanych w badaniach SEM/EDS (b)

Tabela 5.9. Zestawienie wyników powierzchniowej mikroanalizy składu chemicznego SEM/ EDS powłok Fe-Al natryskanych w określonych warunkach procesu DGS (zgodnie z tabelą 4.1). Mapping rozkładu pierwiastków stopowych na przekroju poprzecznym powłok FeAl (DGS) – zgodnie z rys. 5.28b dotyczy powłoki modelowej 08

Obszar analizy wyróżnionych faz					**Udział pierwiastków stopowych [% at.]**			**Prawdopodobna faza**
Kolor	**Udział procentowy w powłoce [%]**				**Fe**	**Al**	**O**	
	08	**023**	**034**	**049**				
Niebieski	17,55	18,23	4,95	5,78	0,91	47,66	51,43	faza Al_2O_3
Jasny niebieski	7,66	8,62	8,84	9,22	22,00	34,33	43,66	faza $Fe(Al_2O_4)$
Zielony	8,25	10,01	18,23	20,85	49,05	11,36	39,59	fazy tlenkowe FeO, Fe_2O_3, Fe_3O_4
Żółty	40,93	38,53	57,41	51,15	55,72	40,61	3,68	słabo utleniona faza FeAl
Pomarańczowy	14,55	14,04	6,97	10,59	76,44	18,88	4,68	słabo utleniona faza Fe3Al
Czerwony	11,06	10,57	3,60	2,42	92,53	1,01	6,37	faza uboga w aluminium i tlen

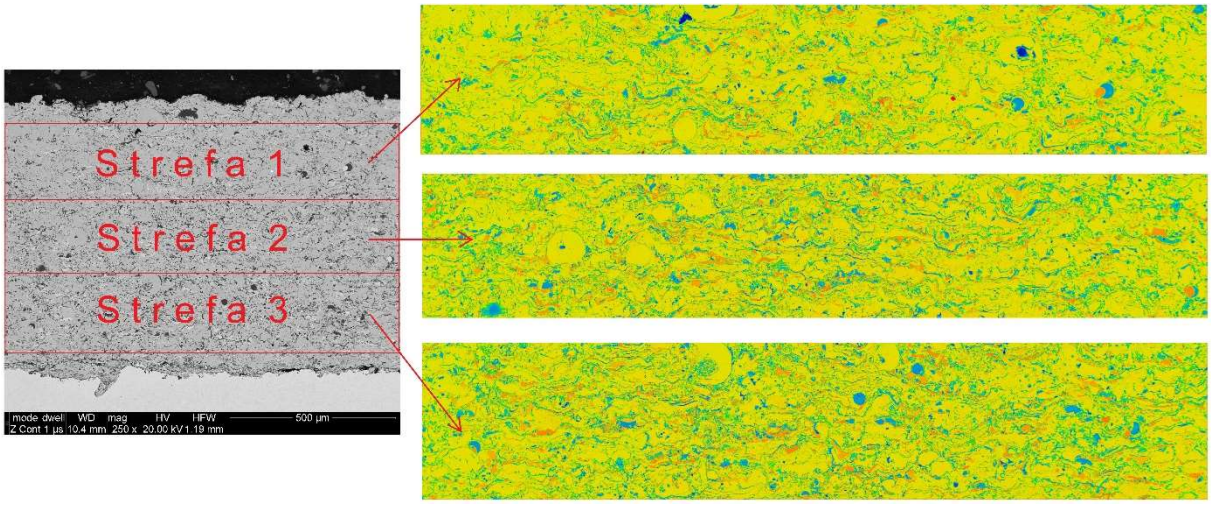
Na podstawie przedstawionych powyżej okoliczności można stwierdzić, że uzyskane wyniki powierzchniowej mikroanalizy składu chemicznego SEM/EDS „modelowej" powłoki Fe-Al, wykazały silny stopień utlenienia struktury (rys. 5.28 i tabela 5.9). Dominujący udział (ok. 41 %) stanowi faza FeAl (kolor żółty) stanowiąca osnowę powłoki DGS w formie silnie

odkształconych plastycznie splatów – rys. 5.28b. Istotnie duży jest również udział faz tlenkowych pokrywających powierzchnie silnie odkształconych cząstek proszku, które sumarycznie w objętości powłoki modelowej Fe-Al (DGS) wynoszą ok. 33% (kolor niebieski, jasno niebieski i zielony na rys. 5.28b).

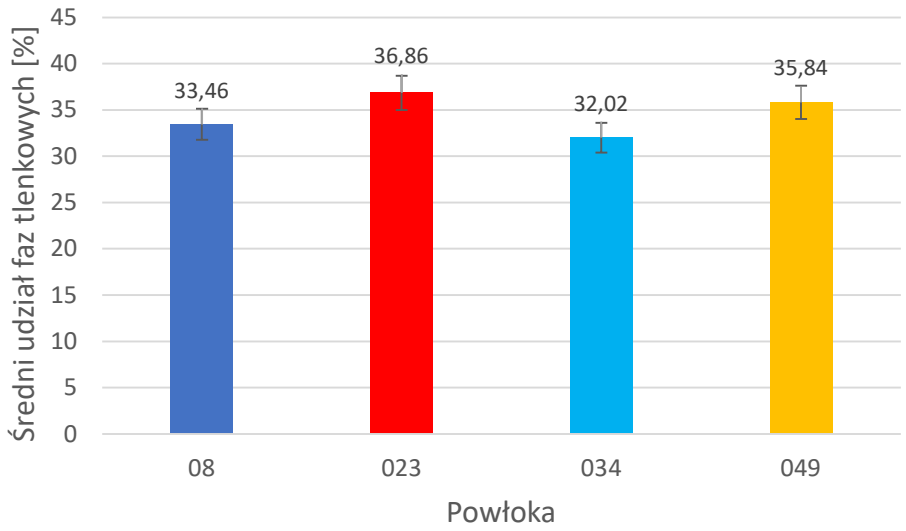
Uformowane po granicach ziaren cienkie błonki faz tlenkowych w osnowie intermetalicznej powłoki FeAl nie powodują mikropęknięć i dekohezji ziaren, co potencjalnie jest możliwe wskutek zróżnicowanych wartości liniowych współczynników rozszerzalności cieplnej dla fazy FeAl i ceramiki tlenkowej. Uzyskane wyniki SEM/EDS wykazały, że zubożona w aluminium faza Fe_3Al (kolor pomarańczowy) wskutek formowania się faz tlenkowych, stanowi ok. 11 % udziału w objętości powłoki i powstaje bezpośrednio w strefie tworzenia się faz tlenkowych (rys. 5.28 i tabela 5.9).

Aby zinterpretować rozmieszczenie zidentyfikowanych faz tlenkowych i ich udział, powłokę podzielono na trzy strefy: strefa 1 przypowierzchniowa, strefa 2 środkowa i strefa 3 połączenia powłoki z materiałem podłoża (rys. 5.29). Uzyskane wyniki analizy powierzchniowej na przekroju poprzecznym zgładu metalograficznego wykazały, że w całej objętości powłoki DGS występuje warstwowy układ spłaszczonych ziaren o dużej anizotropii kształtu z dominującym udziałem fazy FeAl (kolor żółty) stanowiącej osnowę powłoki, która wraz z udziałem faz tlenkowych tworzy pseudo-kompozytowy charakter. Duży stopień utlenienia struktury z największym udziałem faz tlenkowych potwierdzono w obszarze połączenia powłoki z materiałem podłoża (ok. 41 %). Może mieć to związek z udziałem tlenu zaadsorbowanego w warstwie wierzchniej materiału stalowego podłoża po obróbce strumieniowo-ściernej piaskowania, wykonanej przed procesem natryskiwania DGS. Nieco mniejszy udział faz tlenkowych występuje w strefie środkowej (ok. 35,5 %), gdzie powstająca struktura ulega sukcesywnemu dogęszczaniu w wyniku cyklicznego uderzania strumienia metalizacyjnego po kolejnych strzałach działa detonacyjnego, co jednocześnie sprzyja podtrzymaniu wysokiego stopnia ogrzania tworzącej się struktury powłoki. Najmniejszy udział faz tlenkowych występuje w strefie przypowierzchniowej (ok. 31 %), gdzie stopień odkształcenia struktury jest najmniejszy.

Zestawienie graficzne udziału faz tlenkowych we wszystkich badanych powłokach Fe-Al, natryskanych przy określonych parametrach procesu DGS (zgodnie z tabelą 4.1) – przedstawiono na rysunku 5.30. Najmniejszy udział faz tlenkowych (ok. 32 % w intermetalicznej osnowie FeAl), wykazuje powłoka DGS (034) natryskana przy parametrach (PIP-2; 1090), tj. z użyciem działa o długości lufy 1090 mm przy położeniu cząstek proszku najbliżej wylotu lufy w chwili inicjacji zapłonu detonacyjnego (PIP-2 ≈ 412 mm).

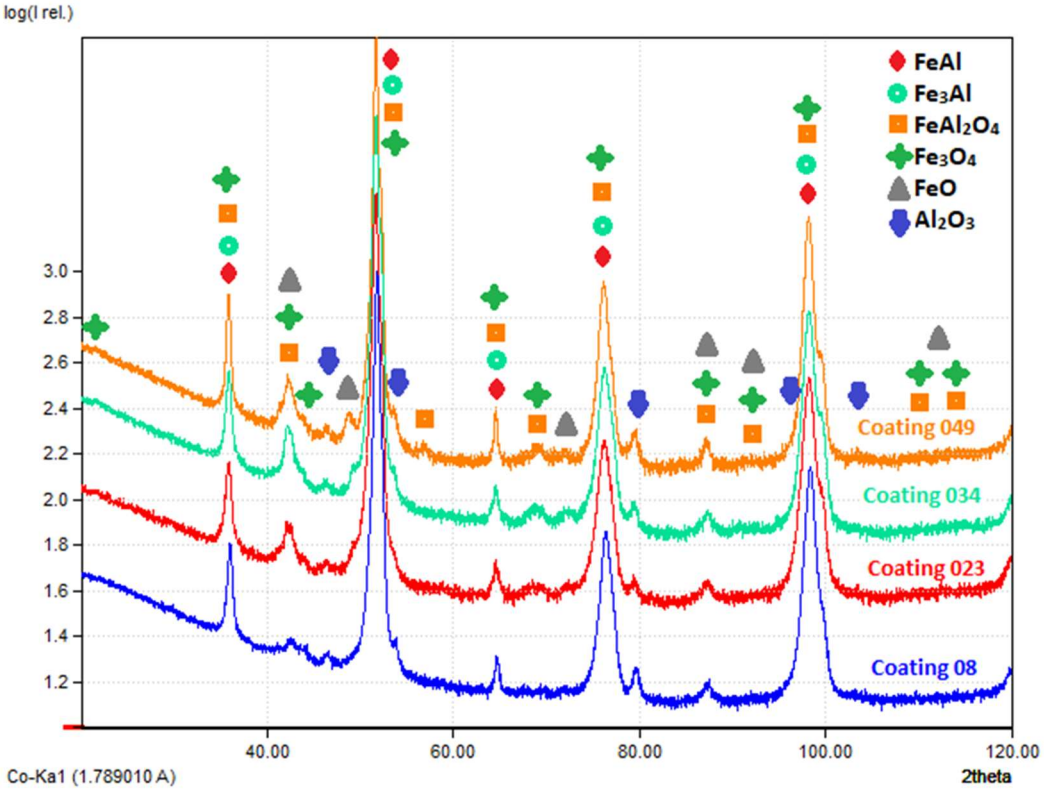


Rys. 5.29. Powierzchniowa analiza ilościowa udziału faz tlenkowych w strukturze powłoki modelowej Fe-Al (DGS) z podziałem na strefy



Rys. 5.30. Udział faz tlenkowych zidentyfikowanych metodą planimetryczną z udziałem bitmap opracowanych na podstawie obrazów SEM/BSE powłok Fe-Al natryskanych w określonych warunkach procesu DGS – zgodnie z tabelą 4.1.

Przeprowadzone w kolejnym etapie badania dyfrakcji rentgenowskiej powłok FeAl (DGS) potwierdziły obecność fazy FeAl, jako podstawowego składnika strukturalnego dziedziczonego z proszkowego materiału powłokowego FeAl (VIGA) stanowiącego osnowę powłoki, a jednocześnie potwierdzono udział fazy Fe_3Al, jak również faz tlenkowych: tlenku aluminium Al_2O_3, spinelu $Fe(Al_2O_4)$ oraz magnetytu Fe_2O_3 i tlenku FeO (rys. 5.31).



Rys. 5.31. Analiza XRD składu fazowego badanych powłok natryskanych metodą DGS

Porównując otrzymany na rys. 5.31 obraz dyfrakcyjny powłoki FeAl (DGS) z wynikami XRD proszku FeAl w stanie wyjściowym (rys. 5.8), można stwierdzić, że większa szerokość połówkowa refleksów powłoki FeAl przy jednoczesnym spadku ich intensywności, jest przypuszczalnie efektem dużej dyspersyjności występujących faz tlenkowych Al_2O_3 oraz spineli tlenkowych zidentyfikowanych jako $Fe(Al_2O_4)$. Zidentyfikowane w badaniach XRD fazy tlenkowe nadają powłoce pseudokompozytowy charakter, generując jednocześnie podwyższony stan naprężeń własnych w strukturze intermetalicznej powłoki FeAl, co też wpływa na poszerzenie refleksów dyfrakcyjnych. Po części potwierdza to przyjętą wcześniej hipotezę o generowaniu się rozciągających naprężeń własnych przy „stacjonarnym" natryskiwaniu powłok DGS ulegających delaminacji od materiału podłoża.

Obecność refleksu {100} od nadstruktury w natryskanej powłoce FeAl, świadczy, że jej osnowę stanowi faza FeAl o uprządkowania (B2), gdzie występuje też zubożona w aluminium faza Fe_3Al bez refleksu od nadstruktury (rys. 5.31).

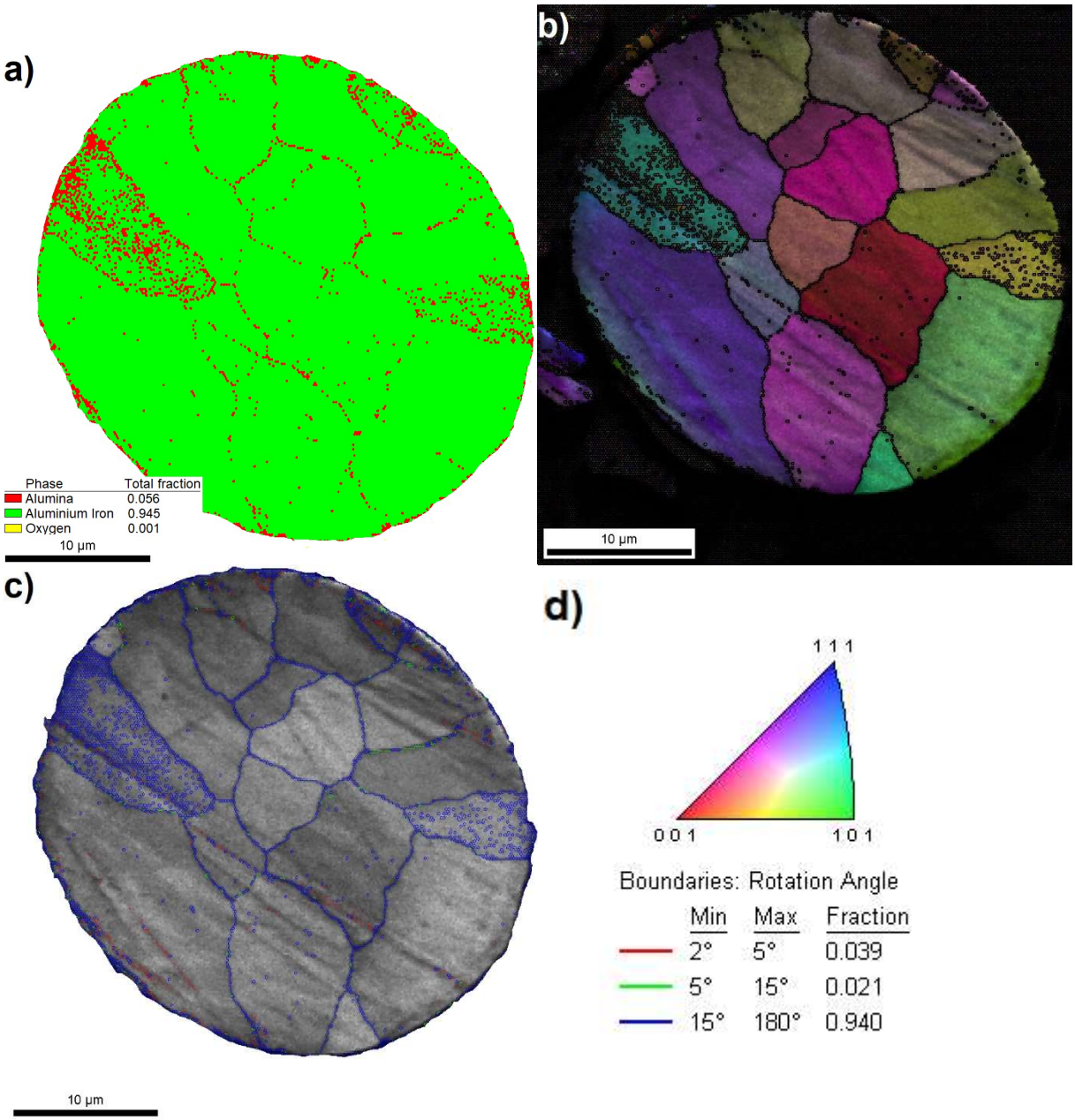
5.3. Wyniki badań strukturalnych z użyciem detektora SEM/EBSD

Istotną wartość poznawczą w kształtowaniu się intermetalicznej struktury typu Fe-Al w warunkach detonacji gazowej, daje możliwość zastosowania zaawansowanej metodyki badawczej z użyciem detektora SEM/EBSD. Wykorzystanie zjawiska dyfrakcji elektronów wstecznie rozproszonych (*electron backscatter diffraction*), umożliwia obserwację zmiany struktury krystalicznej FeAl przy określonej historii jej kształtowania: począwszy od materiału proszkowego FeAl (VIGA) w stanie wyjściowym, następnie po natryskaniu DGS cząstek FeAl do wody, aż po wytworzenie powłoki FeAl (DGS) na stalowym podłożu.

Badania budowy strukturalnej przeprowadzono metodą dyfrakcji elektronów wstecznie rozproszonych z użyciem detektora SEM/EBSD, dokonując oceny budowy fazowej, wielkości ziaren, ich orientacji krystalograficznej oraz stanu granic ziaren z analizą ilościową zidentyfikowanych elementów strukturalnych i analizą tekstury wytworzonej w określonych warunkach kształtowania struktury.

Wybrane do analizy EBSD przykładowe mikrostruktury, wykonane na przekroju poprzecznym cząstek proszku FeAl w stanie wyjściowym i po natryskaniu do wody, przedstawiono odpowiednio na rysunku 5.32 i 5.33.

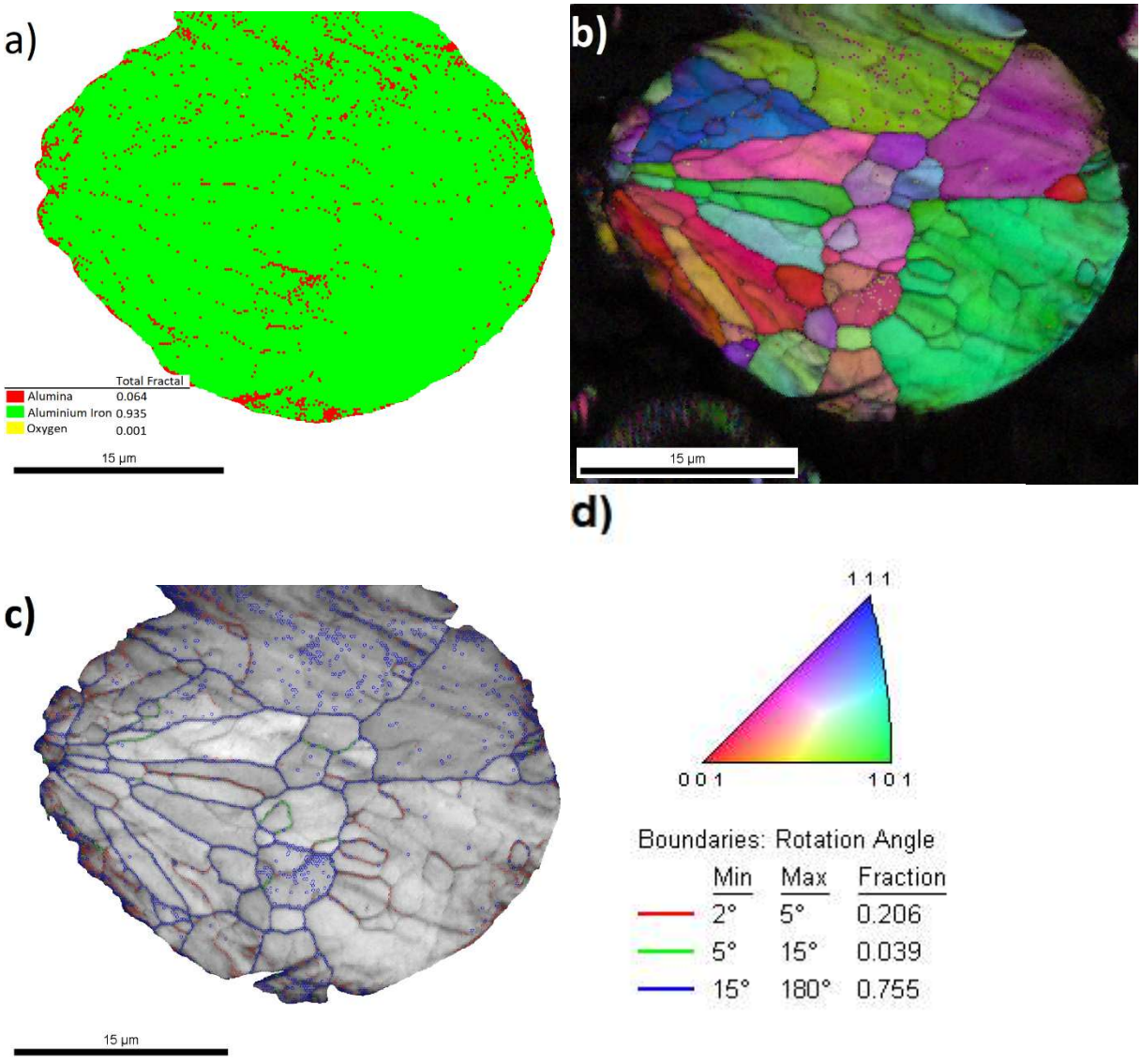
Utworzony na rysunku 5.32 obraz cząstki proszku FeAl VIGA (od producenta w stanie wyjściowym) wykazuje, że wytworzony proszek posiada jednofazową strukturą na osnowie fazy FeAl z udziałem równoosiowych ziaren o zróżnicowanej wielkości ze średnią średnicą ekwiwalentną 10,88 µm i współczynnikiem kształtu $Wk = 0{,}63$. Analizując orientację krystalograficzną sąsiadujących ze sobą ziaren w cząstkach proszku stwierdzono, że nie posiadają one wyraźnie wykształconej tekstury krystalograficznej z jednoznacznie uprzywilejowanymi płaszczyznami krystalograficznymi zorientowanymi równolegle do płaszczyzny obserwacji, zgodnie z kolorystyką trójkąta podstawowego (rys. 5.32d). Obrazy EBSD ze zróżnicowanym stopniem dezorientacji krystalograficznej granic ziaren w cząstkach proszku VIGA (rys. 5.32c), wykazują obecność głównie granic szerokokątowych. Udział granic niskokątowych (kąt dezorientacji 2 – 15^{o}) wynosi zaledwie ok. 6 % i jest wywołany raczej niedokładnością przygotowania próbek z widocznymi rysami na przekroju poprzecznym badanych zgładów metalograficznych.



Rys. 5.32. Przykładowa mikrostruktura SEM/EBSD na przekroju poprzecznym cząstki proszku FeAl w stanie od producenta: a) mapa udziału fazy FeAl zidentyfikowanej dyfrakcyjnie metodą EBSD, b) mapa odwrotnych figur biegunowych (IPF) odzwierciedlającą zmiany orientacji krystalograficznej ziaren FeAl, c) mapa rozkładu granic ziaren z wyszczególnieniem granic nisko i wysoko kątowych, zgodnie z kolorami trójkąta podstawowego projekcji stereograficznej kryształu o sieci regularnej dla kierunku [001] (d)

Analogiczne badania wykonano dla cząstek tego samego proszku natryskanych DGS do wody (rys. 5.33), które nadal wykazują jednofazową strukturę, jednak z udziałem lokalnie wydłużonych ziaren na osnowie fazy FeAl, o współczynniku kształtu $Wk = 0{,}55$ i bez oznak tekstury krystalograficznej (tożsamo jak dla cząstek w stanie wyjściowym). Stwierdzono ok. 24,51 % udział granic niskokątowych, co potwierdza przebudowę struktury ziarnowej po natryskaniu cząstek do wody. Jest to dowód na to, że już w trakcie dolotu cząstek do

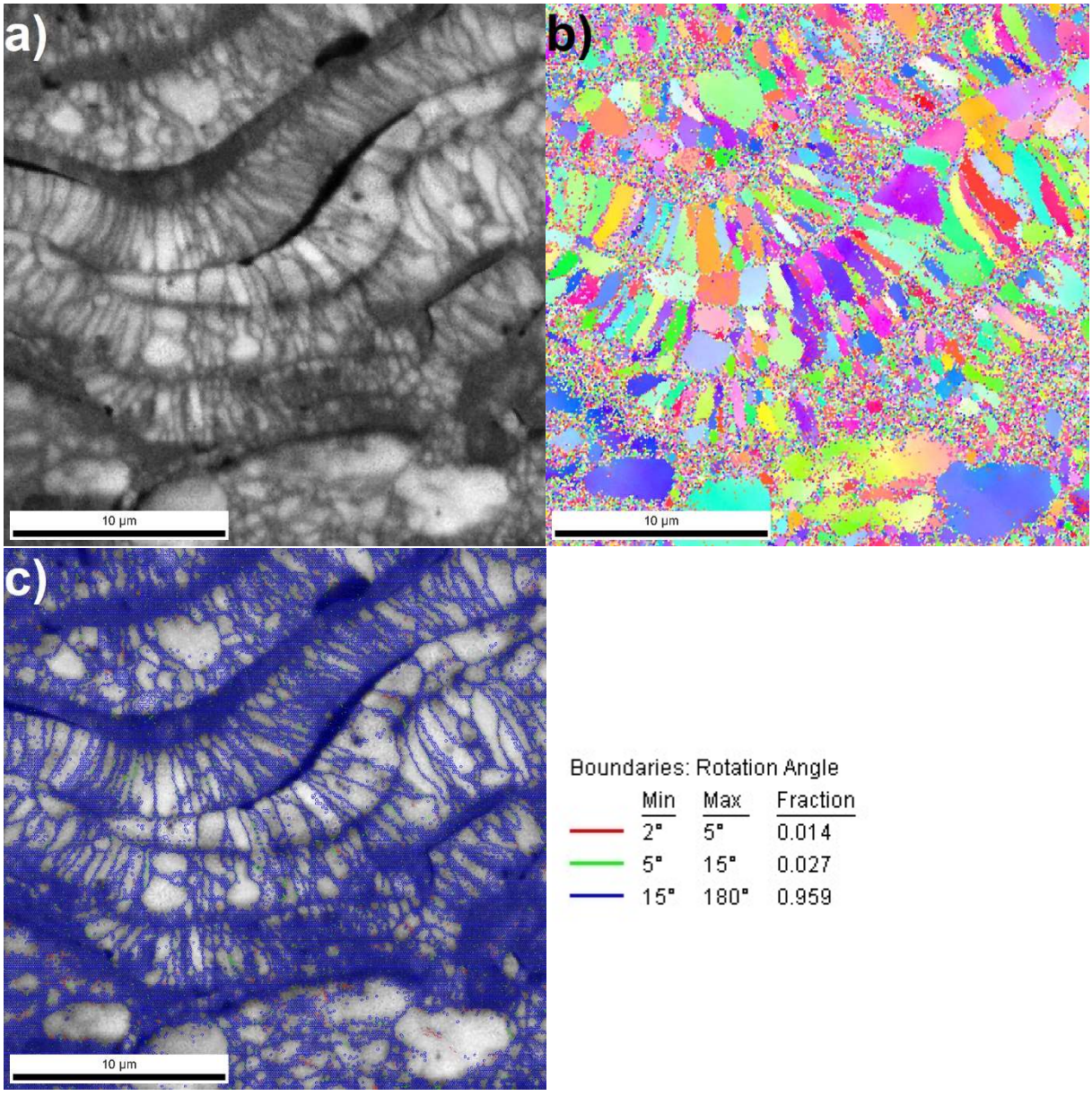
powierzchni podłoża, wskutek ich silnego ogrzania w warunkach detonacji gazowej, dochodzi do przebudowy konfiguracji granic ziaren i formowania struktury podziarnowej w procesie zdrowienia dynamicznego. Średnia średnica ekwiwalentna ziaren nieznacznie uległa zmniejszeniu do wielkości 10,50 µm.



Rys. 5.33. Przykładowa mikrostruktura SEM/EBSD na przekroju poprzecznym cząstki proszku FeAl po natryskaniu DGS do wody: a) mapa udziału fazy FeAl zidentyfikowanej dyfrakcyjnie metodą EBSD, b) mapa odwrotnych figur biegunowych (IPF) odzwierciedlająca zmiany orientacji krystalograficznej ziaren FeAl, c) mapa rozkładu granic ziaren z wyszczególnieniem granic nisko i wysoko kątowych, zgodnie z kolorami trójkąta podstawowego projekcji stereograficznej kryształu o sieci regularnej dla kierunku [001] (d)

W kolejnej fazie, na etapie formowania struktury powłoki w procesie DGS, cienkie błonki tlenkowe występujące na powierzchni odkształcających się plastycznie cząstek proszku, formują się po granicach splatów, tworząc warstwice pomiędzy ziarnami na osnowie fazy FeAl. W ten sposób konstytuuje się wielofazowa struktura tworząca inter-cermetaliczny kompozyt.

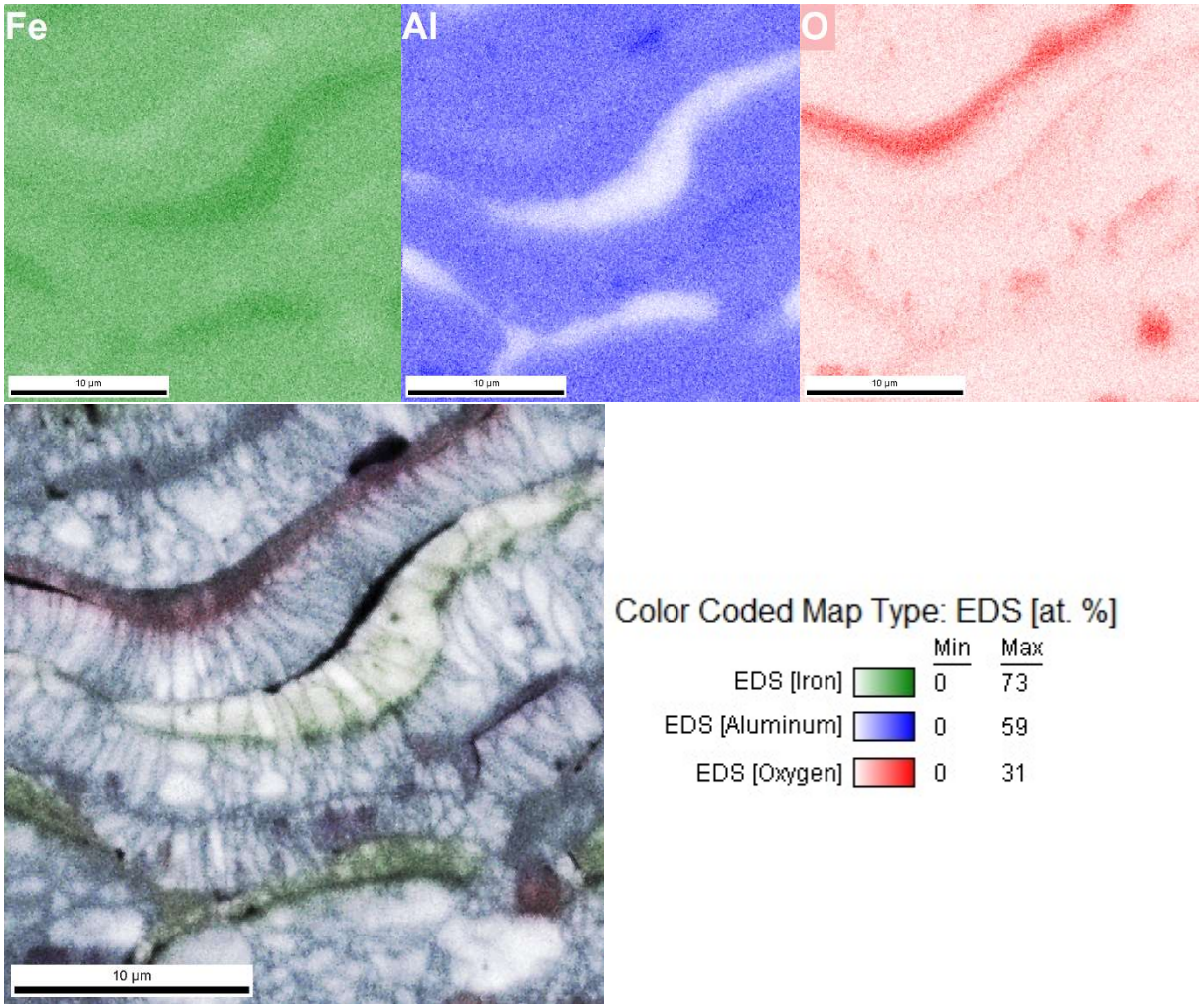
Rozmieszczenie faz tlenkowych w niejednorodnej strukturze powłoki Fe-Al natryskanej metodą DGS doskonale prezentuje wcześniej analizowany rys. 5.28, jednak potwierdzeniem dziedziczenia z cząstek proszków błonek tlenkowych w strukturze powłok Fe-Al natryskiwanych detonacyjnie – są obrazy IPF/EBSD z mapami odzwierciedlającymi zmianę orientacji krystalograficznej ziaren i FSE/EBSD z zaznaczonymi granicami wąsko- i szeroko-kątowymi (rys. 5.34) oraz korespondujące z nimi mapy EDS z powierzchniowym rozkładem Fe, Al i tlenu (rys. 5.35).



Rys. 5.34. Obraz FSE (a) wraz z mapami IPF/EBSD odzwierciedlającymi zmianę orientacji krystalograficznej ziaren (b) oraz zaznaczonymi granicami wąsko- i szeroko-kątowymi FSE/EBSD (c)

Przedstawiona na rysunku 5.34 struktura świadczy o silnym odkształceniu postaciowym cząstek w stanie stałym. Jednak widoczne są również (ciemne) obszary, gdzie struktura powłoki uformowała się z fazy ciekłej. Są to strefy błonek tlenkowych znajdujące się pomiędzy uformowanymi splatami zubożonymi w Al (rys. 5.35), jednak określenie stopnia krystalizacji i orientacji krystalograficznej poszczególnych faz tlenkowych jest bardzo trudne.

W powłoce znajdują się też obszary, w których dochodzi do rekrystalizacji (rys. 5.34a). Jest to w przeważającej mierze faza FeAl bez uprzywilejowanej orientacji krystalograficznej nowo powstałych zieren. Jednak w strefach silnie utlenionych w postaci pasm (ciemne obszary na mapie), występuje gęsta siatka drobnych ziaren niezidentyfikowanych pod względem krystalograficznym, dlatego też nie można potwierdzić ich budowy krystalicznej i orientacji krystalograficznej, co może sugerować ich amorficzną postać. Są to najprawdopodobniej amorficzne fazy tlenkowe (głównie Al_2O_3), które zostały potwierdzone w badaniach Senderowskiego z użyciem wcześniej dyskutowanych zaawansowanych metodyk badawczych: STEM/ TEM i SAED [20, 44].



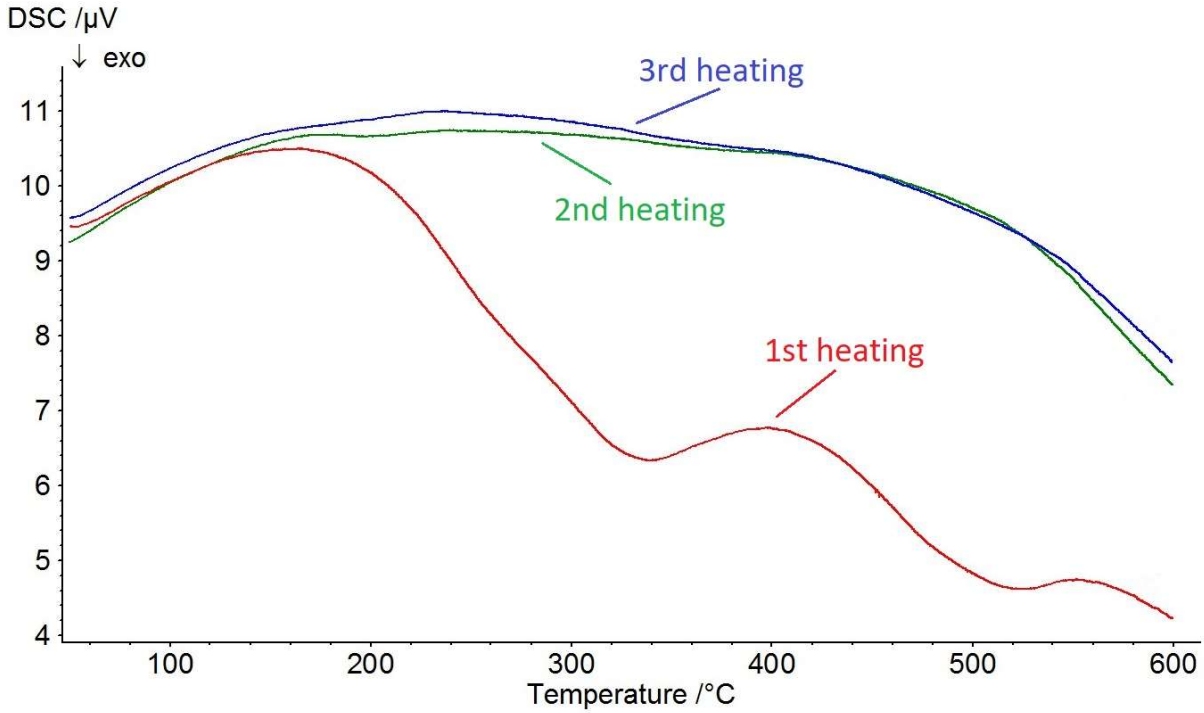
Rys. 5.35. Mapy rozkładu Fe, Al oraz tlenu, uzyskane metodą mikroanalizy powierzchniowej EDS w strukturze powłoki Fe-Al (DGS)

5.4. Badania termofizyczne

Podczas natryskiwania gazodetonacyjnego (DGS) powłok z proszku na osnowie fazy międzymetalicznej FeAl, tworzy się struktura powłokowa zawierająca ceramikę tlenkową. Ta wielofazowa struktura wykazuje zarówno wysoką odporność mechaniczną, jak i niezwykłe właściwości termofizyczne (TP). Jedną z takich właściwości jest stosunkowo niska przewodność cieplna. Badania właściwości termofizycznych przeprowadzono pod kątem analizy skaningowej kalorymetrii różnicowej, badań dylatometrycznych i pomiarów dyfuzyjności cieplnej. Badania zaowocowały pełną charakterystyką badań termofizycznych takich jak: pojemność cieplna, gęstość, rozszerzalność cieplna, dyfuzyjność i przewodność cieplna. Uzyskane wyniki stanowią uzupełnienie nielicznych danych literaturowych na temat właściwości termofizycznych wielofazowych struktur intermetalicznych FeAl, wytworzonych metodą gazodetonacyjną (DGS).

5.4.1 Wyniki badań pojemności cieplnej (DSC)

Pomiary ciepła właściwego przeprowadzono zgodnie z opisaną wcześniej metodyką. Z bezpośrednich wyników usunięto fragmenty danych „rozbiegowych", które odpowiadają początkowym fazom każdego pojedynczego procesu grzania. Te rezultaty odpowiadają nieustabilizowanym, poza modelowym warunkom wymiany ciepła.



Rys. 5.36. Przebieg krzywych DSC. Niejednorodny materiał stabilizuje się, co powoduje uporządkowanie i ujednorodnienie jego struktury fazowej

Otrzymane krzywe przepływu ciepła stanowią podstawę do obliczenia pojemności cieplnej właściwej zgodnie z wzorem (16) – str. 79. Uzyskane wartości c_p dla stanu z pierwszego grzania oraz ustabilizowane cieplnie podano w tabeli 5.10.

Tabela 5.10. Wyniki pomiarów ciepła właściwego powłoki Fe40Al uformowanej metodą DGS

Temperatura [ºC]	Ciepło właściwe, pierwsze grzanie **[J·kg^{-1}·K^{-1}]**	Ciepło właściwe, drugie grzanie **[J·kg^{-1}·K^{-1}]**	Ciepło właściwe, trzecie grzanie **[J·kg^{-1}·K^{-1}]**
40	662,95	633,90	675,23
60	667,33	657,82	680,07
80	677,54	672,90	691,38
100	687,89	686,62	702,31
120	697,56	697,59	711,76
140	702,86	707,78	718,81
160	702,96	714,72	724,18
180	693,70	714,74	726,30
200	671,32	711,70	729,18
220	631,26	713,40	735,21
240	576,80	721,89	742,87
260	517,86	724,79	743,76
280	470,23	728,62	745,95
300	423,32	734,00	749,48
320	376,33	739,58	751,12
340	360,58	744,67	752,82
360	381,88	751,40	757,82
380	403,26	758,58	762,97
400	415,17	767,97	770,03
420	406,90	774,19	775,62
440	378,01	776,01	774,81
460	333,53	776,28	772,36
480	285,92	773,86	769,00
500	256,01	768,57	762,17
550	260,31	707,24	718,91
600	223,67	592,94	625,85

Analizując rezultaty pomiaru ciepła właściwego, należy skomentować wyraźne odstępstwa wyników pierwszego grzania, w obszarze wartości temperatury od 200 ºC do 600 ºC. Po pierwszym wstępnym grzaniu następuje stabilizowanie struktury, a różnice wartości c_p w kolejnych przebiegach, w granicach temperatury od 100 ºC do 550 ºC, mieszczą się w granicach niepewności pomiaru (rys. 5.36). Porównując otrzymane wyniki c_p *DGS* do tego samego materiału po spiekaniu, powłoka DGS wykazuje wyższe wartości ciepła właściwego, co można wiązać z udziałem faz tlenkowych uformowanych w warunkach natryskiwania gazodetonacyjnego. (tabela 5.11). Ciepło właściwe dla Al_2O_3 wynosi 880 J/(kg·K).

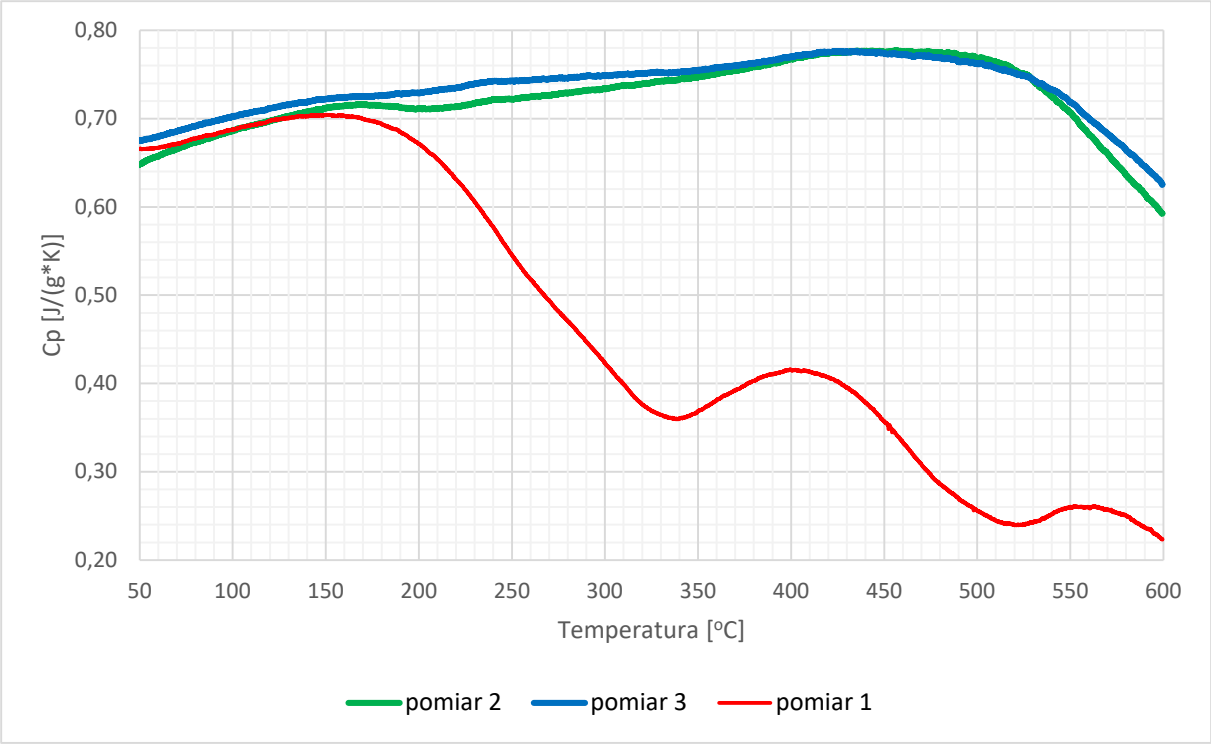
Ze względu na dane „rozbiegowe” w początkowej fazie grzania, wartości ciepła właściwego otrzymano poprzez ekstrapolację. Ekstrapolacji poddano wyniki z drugiego i trzeciego grzania.

Tabela 5.11. Współczynnik c_p Fe40Al w stanie po natryskaniu DGS

c_p w temp. pokojowej, [J·kg^{-1}·K^{-1}]		
Al_2O_3	**Dane pomiarowe**	W stanie po spiekaniu
880	**640**	550

Uzyskane wyniki badań DSC w jakościowym wymiarze różnic termogramów pierwszego grzania są zgodne z wynikami badań podobnej struktury DGS przedstawionymi w pracy [156]. Na termogramach pierwszego grzania widoczne są dwa minima, w niniejszym przypadku przypadające na około 330°C i około 530°C. Różny jest jednak charakter zidentyfikowanych procesów, który w obecnych badaniach w całym zakresie odpowiada zjawiskom egzotermicznym. Tożsame jest natomiast stabilizowanie się właściwości po pierwszym wygrzaniu próbki.

Z przedstawionych wartości pomiarowych (tabela 5.10) wynika, że charakterystyka wartości ciepła właściwego materiału w stanie stabilnym termicznie wzrasta w łagodny sposób aż do temperatury około 460 °C (rys. 5.37). Do tego progu wartości liczbowe ciepła właściwego wykazują zgodność z danymi przedstawionymi w publikacji [156] – różnice nie przekraczają 10 %. Powyżej tej temperatury w obecnych pomiarach zanotowano spadek pojemności cieplnej właściwej. Według wstępnej hipotezy za przyczynę uznano zjawiska związane z przemianą fazową ferromagnetyk-paramegnetyk. Problemem jest jednak to, że w typowych tego typu przypadkach przemiana skutkuje odwracalnym wzrostem ciepła właściwego przy zbliżaniu się do temperatury punktu Curie [272]. W związku z powyższym nie można wykluczyć, że spadek wartości ciepła właściwego jest wynikiem podobnych zjawisk, jak w przypadku początkowego zaniżania wartości obliczeniowych przy rozbiegu pomiaru – wskutek efektu przyrządowego.



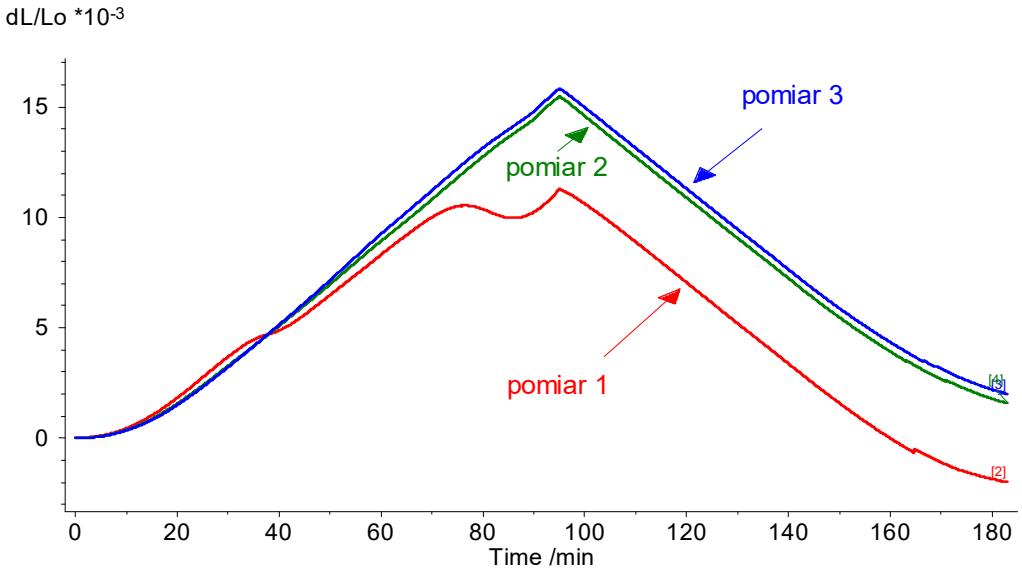
Rys. 5.37. Przebieg krzywych c_p DSC dla pierwszego, drugiego i trzeciego grzania

Powłoki DGS wykazują specyficzne właściwości fizyczne w stosunku do materiału proszkowego, ponieważ w prostej próbie z wykorzystaniem magnesu stałego wykazano ich słabe właściwości magnetyczne w temperaturze pokojowej, w przeciwieństwie do proszków, które są paramagnetyczne. Wyniki te są spójne i zgodne z wynikami badań strukturalnych, które potwierdziły obecność struktury magnetycznej Fe_3Al.

5.4.2 Wyniki badań dylatometrycznych (DIL)

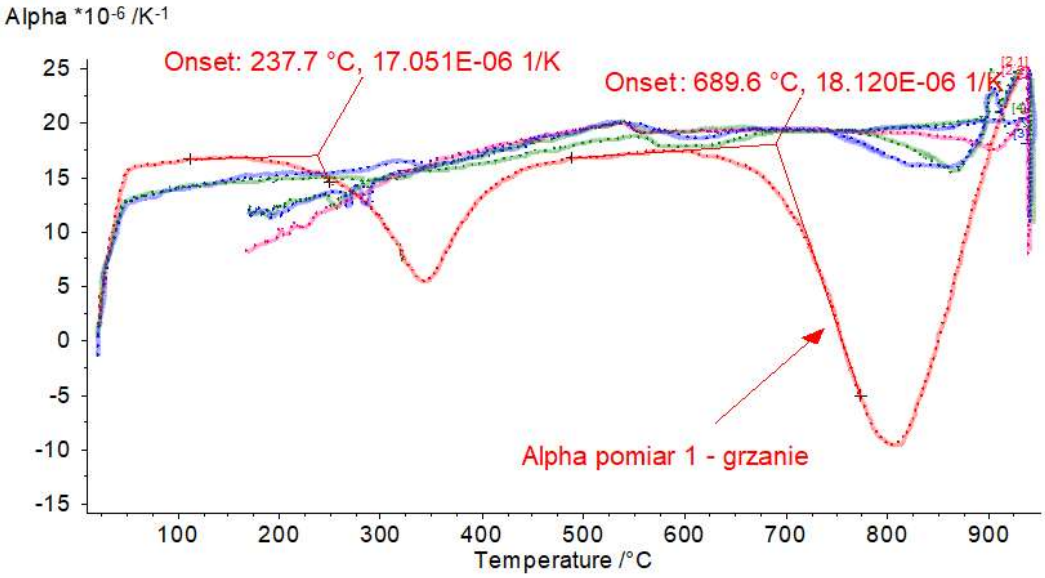
Przed każdym cyklem badań próbka była ważona, jednak nie wykryto istotnych zmian masy (169,2 – 169,3 mg). Gęstość początkową wyznaczono metodą wyporu hydrostatycznego wody. W temperaturze 20 °C gęstość badanej powłoki wyniosła 5143±71 kg/m^3. Gęstość proszku, z którego wykonano powłokę wyniosła 5617 kg/m^3. Różnica jest znaczna i z pewnością nie jest spowodowana znikomą porowatością powłoki, która nie przekracza 0,5 % objętości materiału. Niższa wartość najprawdopodobniej wynika z występowania faz tlenkowych, które powstają podczas natryskiwania DGS. Fazy te przyczyniają się do zmian właściwości termofizycznych powłok. Obecność ich występowania potwierdzono i opisano w poprzednich podrozdziałach.

Powtarzające się cykle termiczne ujawniły efekt różnicy pierwszego nagrzewania i stabilizację badanej powłoki po jej wystawieniu na podwyższoną temperaturę (rys. 5.38).



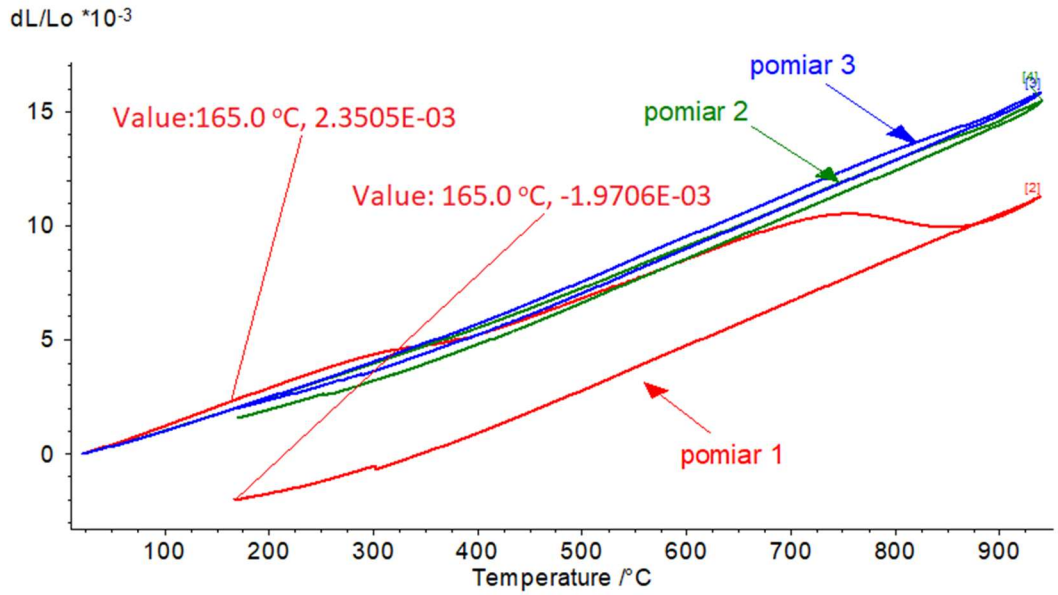
Rys. 5.38. Wydłużenie względne w funkcji czasu

Badania dylatometryczne wykazały występowanie zjawisk przemian nieodwracalnych podczas pierwszego grzania. Jest to zgodne z wynikami badań DSC. Co więcej, związki ciepła właściwego i rozszerzalności cieplnej natury termodynamicznej [271] dowodzą, że tego też należałoby oczekiwać. Podczas pierwszego grzania dochodzi do dwóch przemian skutkujących nieodwracalnym skurczem badanej próbki. Obszar intensywności zmian pierwszej przemiany wyznaczony minimum krzywej DSC pierwszego grzania (Rys. 5.37) i minimum odpowiedniej charakterystyki współczynnika rozszerzalności cieplnej liniowej (Rys. 5.39) jest ten sam. Pierwsza przemiana rozpoczyna się już w temperaturze około 240 °C, druga zaś przy około 690 °C. Ich piki znajdują się w temperaturach około 330 °C i 810 °C, gdzie dochodzi do nieodwracalności tych przemian (rys. 5.39). Ich rozszerzalność termiczna stabilizuje się przy kolejnych powtarzających się cyklach grzania (rys. 5.38, 5.39 i 5.40). Po pierwszym grzaniu, stan powłoki można uznać za stabilny termicznie. Obserwacja ta jest tożsama z wynikami oceny badań opisanych w pracy [156], co pośrednio potwierdza poprawność uzyskanych wyników.



Rys. 5.39. Wyniki badań dylatometrycznych – widoczna stabilizacja stanu termicznego po pierwszym grzaniu

W przeciwieństwie do ciepła właściwego, współczynnik liniowej rozszerzalności cieplnej, w temperaturze pokojowej, jest niższy ($12{,}3 \cdot 10^{-6}$ 1/K) w stosunku do wsadu proszkowego, z którego ukonstytuowano powłokę. Z reguły mieszanin wynika, że dla deklarowanego składu wsadu proszkowego wynosi on $14{,}6 \cdot 10^{-6}$ 1/K. Niższy współczynnik CLTE może wynikać ze zmiany właściwości spowodowanych udziałem faz tlenkowych oraz obecnością fazy Fe_3Al. Udział tych faz powinien wpływać na obniżenie współczynnika. Rozszerzalność cieplna tlenków jest zazwyczaj niższa niż metali. Dla Al_2O_3 wartość CLTE wynosi $7{,}8 \cdot 10^{-6}$ 1/K [20, 156].



Rys. 5.40. Wydłużenie względne w funkcji temperatury

Powtarzane cykle termiczne ujawniły efekt różnicy pierwszego grzania i stabilizację badanej powłoki pod wpływem działania podwyższonej temperatury. Analizując wykres wydłużenia względnego w funkcji temperatury (rys. 5.40), można zauważyć, że podczas pierwszego grzania, w temperaturze około 750 °C, następuje spadek wydłużenia względnego. Proces ten zatrzymuje się w temperaturze około 855 °C, w chwili zakończenia drugiej przemiany egzotermicznej.

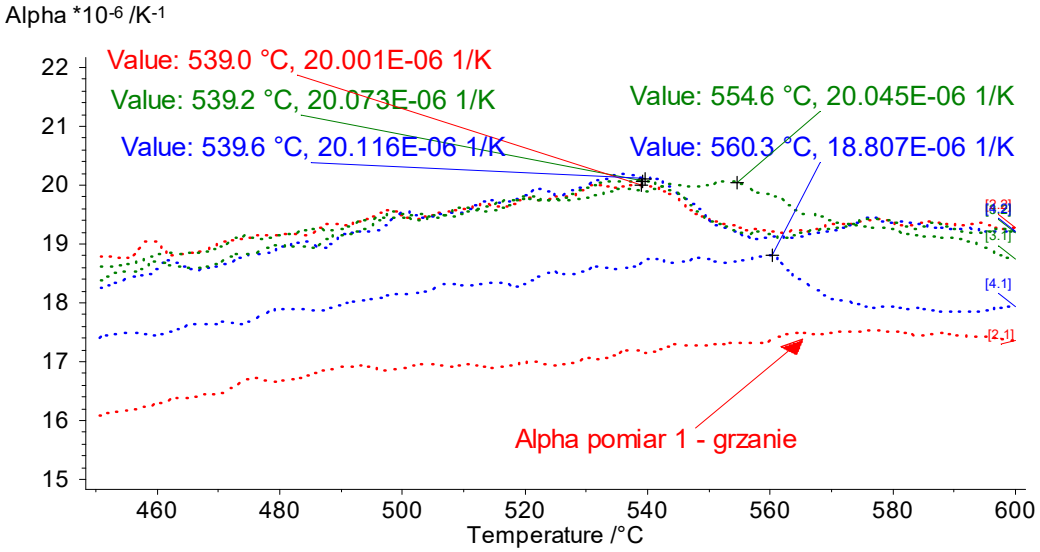
Po zakończeniu pierwszego chłodzenia jest (uwidacznia się) skurcz materiału, względem długości początkowej próbki. Efekt skurczu następuje w temperaturze około 345 °C i jest najbardziej widoczny przy 165 °C. Ze względu na ograniczenia sprzętowe, nie udało się wykonać pomiarów w niższym zakresie temperaturowym. Badana próbka doświadczyła skurczu o 1,91 mm/m, co stanowi około 0,2 % jej długości początkowej. Wyniki danych eksperymentalnych z drugiego i trzeciego grzania przedstawiono w tabeli 5.12.

Tabela 5.12. Wyniki badań dylatometrycznych z drugiego i trzeciego grzania

	Pomiar 2			**Pomiar 3**		
Temperatura	**Liniowy współczynnik rozszerzalności cieplnej $\alpha(T)$**	**Wydłużenie względne $\varepsilon(T)$**	**Gęstość $\rho(T)$**	**Liniowy współczynnik rozszerzalności cieplnej $\alpha(T)$**	**Wydłużenie względne $\varepsilon(T)$**	**Gęstość $\rho(T)$**
°C	**10^{-6} 1/K**	**[mm/m]**	**[kg/m^3]**	**10^{-6} 1/K**	**[mm/m]**	**[kg/m^3]**
20	12,300	0,011	5,143	12,300	0,011	5,143
50	13,121	0,364	5,137	13,812	0,365	5,137
100	13,778	1,036	5,127	13,821	1,044	5,127
150	14,650	1,757	5,116	14,870	1,761	5,116
200	14,993	2,504	5,105	14,768	2,498	5,105
260	15,113	3,426	5,090	14,641	3,391	5,091
300	16,107	4,058	5,081	14,840	3,984	5,082
360	16,703	5,046	5,066	15,722	4,917	5,068
400	17,369	5,728	5,056	16,393	5,558	5,058
460	19,000	6,815	5,039	17,382	6,574	5,043
500	19,525	7,581	5,028	17,351	7,287	5,032
550	20,468	8,569	5,013	18,265	8,210	5,018
600	18,727	9,538	4,999	17,718	9,118	5,005
650	19,234	10,479	4,985	18,621	10,022	4,991
700	19,607	11,448	4,970	19,077	10,973	4,977
750	18,379	12,416	4,956	19,616	11,944	4,963
800	17,047	13,322	4,943	18,042	12,895	4,949
850	16,138	14,142	4,931	16,239	13,765	4,936
900	22,624	15,009	4,918	23,717	14,620	4,924
940	19,994	15,834	4,906	20,165	15,463	4,912

Przeprowadzone badania dylatometryczne wykazały występowanie przejścia fazowego magnetycznego II-go rzędu w temperaturze około 539 ºC (rys. 5.41). Powłoki DGS wykazują odmienne właściwości magnetyczne w stosunku do materiału proszkowego wytworzonego metodą VIGA. Badania przeprowadzone z wykorzystaniem skaningowej mikroskopii elektronowej i dyfraktometru rentgenowskiego (opisane we wcześniejszych podrozdziałach), potwierdziły, że proszek VIGA w stanie wyjściowym jest stopem jednofazowym na osnowie fazy FeAl z refleksem od nadstruktury {100} o bardzo wysokim uporządkowaniu struktury (S = 88,1 %) w stosunku do materiału referencyjnego (S = 100 %) – rysunek 5.7, co oznacza, że nie posiada on właściwości ferromagnetycznych.

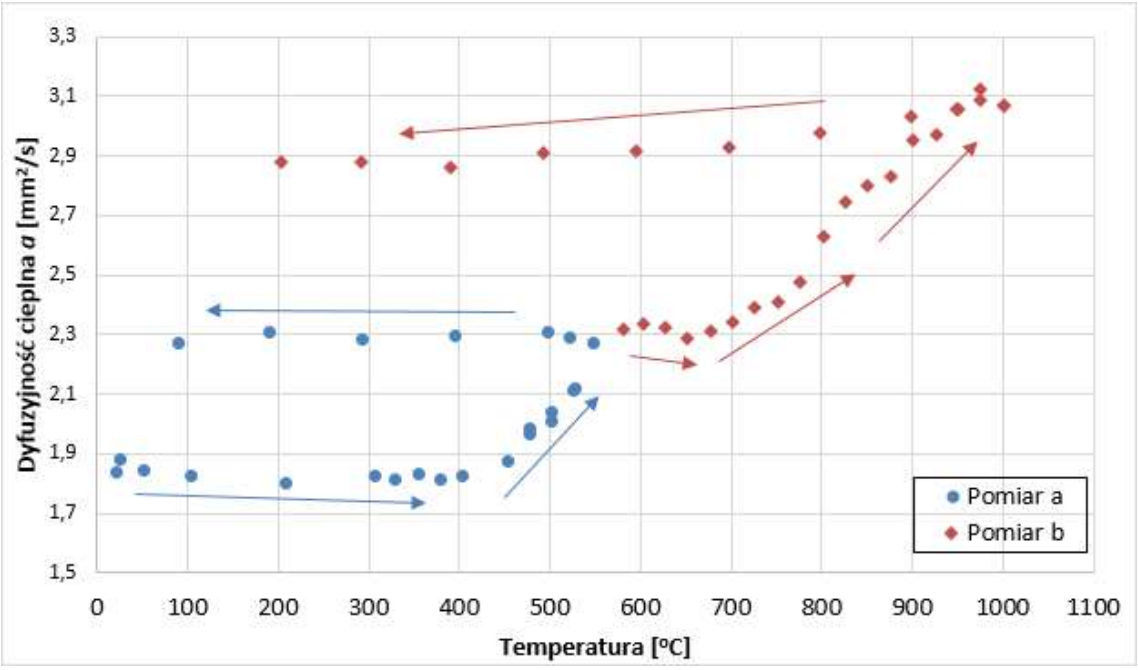
Po natryskaniu DGS uformowana powłoka Fe-Al posiada strukturę wielofazową, a właściwości magnetyczne powłoki można przypisać fazie Fe_3Al powstałej in situ w procesie DGS, co potwierdziły prezentowane wcześniej wyniki badań.



Rys. 5.41. Punkt przejścia fazowego T-Curie

5.4.3 Wyniki badań dyfuzyjności i przewodności cieplnej (LFA)

Pomiary dyfuzyjności cieplnej rozpoczęto od badania próbki w stanie dostawy, bez dodatkowej historii cieplnej (pomiar a – rysunek 5.42). Górną graniczną temperaturę tego badania przyjęto na poziomie temperatury maksymalnej badań mikrokalorymetrycznych. Pomiarów dyfuzyjności dokonywano zarówno podczas grzania, jak i chłodzenia próbki. Po sprawdzeniu powtarzalności wyniku na uzyskanym poziomie wyższych wartości dyfuzyjności, wykonano badanie dla zakresu wysokotemperaturowego – pomiar b. Przy zwiększaniu temperatury w każdej próbie (w określonym zakresie pomiarowym), próbka po raz pierwszy przebywała w danej temperaturze. Wyniki przedstawiono na rysunku 5.42.



Rys. 5.42. Wyniki pomiarów dyfuzyjności cieplnej (strzałki pokazują kierunek strzałów pomiarowych)

Po ogrzaniu próbki do temperatury około 500 °C (pomiar a), nastąpił wzrost wartości dyfuzyjności cieplnej o prawie 24 %. Podczas kolejnego pomiaru (b) do temperatury 1000 °C, próbka doświadczyła kolejnego nieodwracalnego wzrostu dyfuzyjności cieplnej o ponad 55 %, w stosunku do stanu pierwotnego i około 30 % w stosunku do stanu po pomiarze a.

Uzyskane wyniki wskazują, że po przekroczeniu temperatury 400 °C, następuje gwałtowny wzrost dyfuzyjności cieplnej. Z analizy wynika, że po przekroczeniu tej temperatury, w im wyższej temperaturze próbka przebywa, tym bardziej wzrasta jej dyfuzyjność cieplna, a więc powłoka wykazuje wrażliwość na wysokie temperatury po przekroczeniu 400 °C. Co więcej, zmiany te są skorelowane z procesami wykazanymi w badaniach mikrokalorymetrycznych i dylatometrycznych.

Mając wartości ciepła właściwego (c_p), gęstości (ρ) i dyfuzyjności cieplnej (a), można je przeliczyć na wartości przewodności cieplnej (λ) zgodnie ze wzorem (23) – strona 87. Obliczenia przeprowadzono po uzyskaniu przybliżonych wartości na podstawie wyników ogrzewania z serii a i b. Uzyskane wyniki badań dyfuzyjności i przewodności cieplnej przedstawiono w tabeli 5.13.

Tabela 5.13. Wyniki danych eksperymentalnych dyfuzyjności i przewodności cieplnej powłoki Fe-Al (DGS)

Temperatura °C	**Dyfuzyjność *a(T)* mm²/s**	**Przewodność *λ(T)* W/(m·K)**
20	1,839	6,242
50	1,843	6,398
100	1,823	6,567
200	1,801	6,704
300	1,827	6,957
360	1,830	7,025
380	1,816	7,012
400	1,828	7,116
460	1,875	7,298
480	1,967	7,612
500	2,008	7,695
550	2,113	7,615
600	2,164	6,770
650	2,289	-
700	2,339	-
750	2,411	-
800	2,629	-
850	2,802	-
900	2,950	-
950	3,057	-
1000	3,070	-

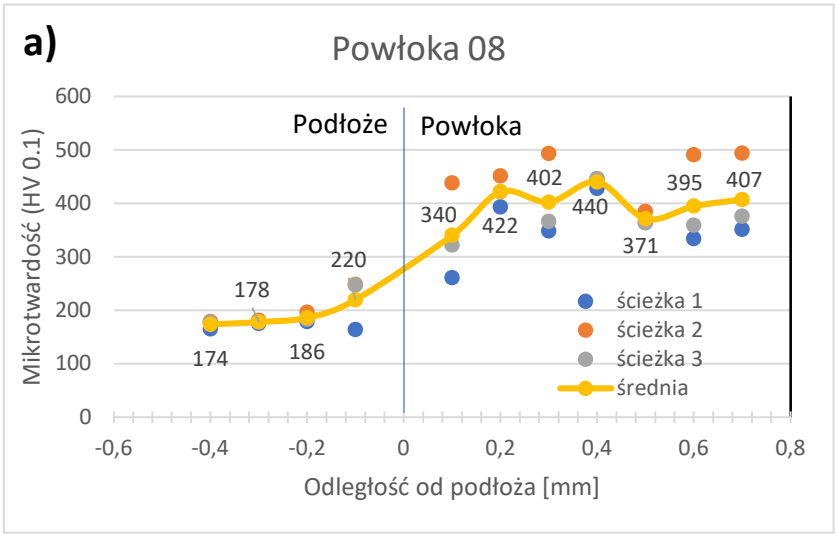
Zarówno dyfuzyjność, jak i przewodność cieplna wykazują tendencję wzrostową wraz ze wzrostem temperatury. Uzyskane wartości są bardzo niskie w porównaniu z metalami. Wartości są również ponad dwukrotnie niższe w porównaniu z przewodnością cieplną stopów Fe40Al powstających w procesie spiekania. Jedną z przyczyn tak niskiej przewodności cieplnej jest obecność faz tlenkowych, między innymi Al_2O_3. Jednak tak niskiej przewodności nie można przypisać jedynie występującym tlenkom. Kolejną przyczyną takiego stanu mogą być defekty sieci krystalicznej i nieuporządkowania struktury. Otrzymane wyniki są bardzo obiecujące w przypadku stosowania powłok Fe40Al natryskanych metodą DGS, jako termicznej bariery ochronnej TBCs (*thermal barier coatings*).

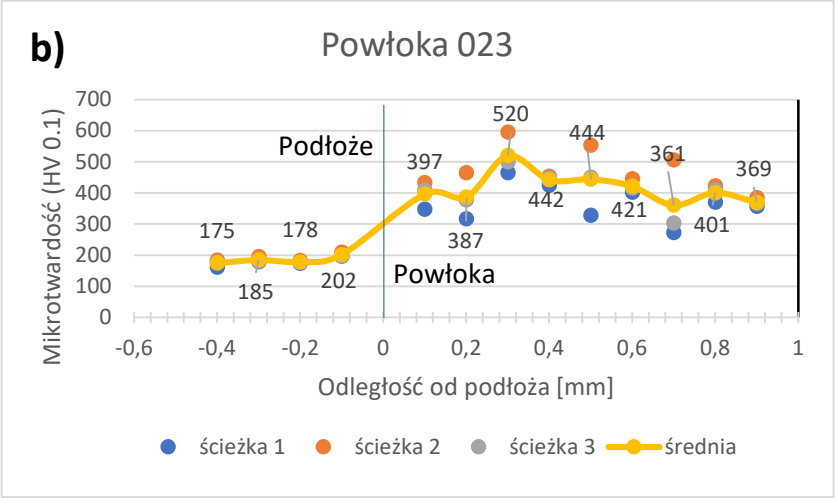
W podsumowaniu uzyskanych wyników badań termofizycznych powłok Fe-Al natryskanych gazodetonacyjnie można stwierdzić, że ich wielofazowa struktura z udziałem ceramiki tlenkowej wykazuje specyficzne właściwości w stosunku do materiału wsadu proszkowego i spieków na osnowie fazy FeAl (B2). Powłoki wykazują słabe właściwości ferromagnetyczne, zaś sam proszek, z którego wykonano powłoki – wykazuje właściwości paramagnetyczne. Stopy Fe-Al o niskim stężeniu aluminium są w stanie ferromagnetycznym,

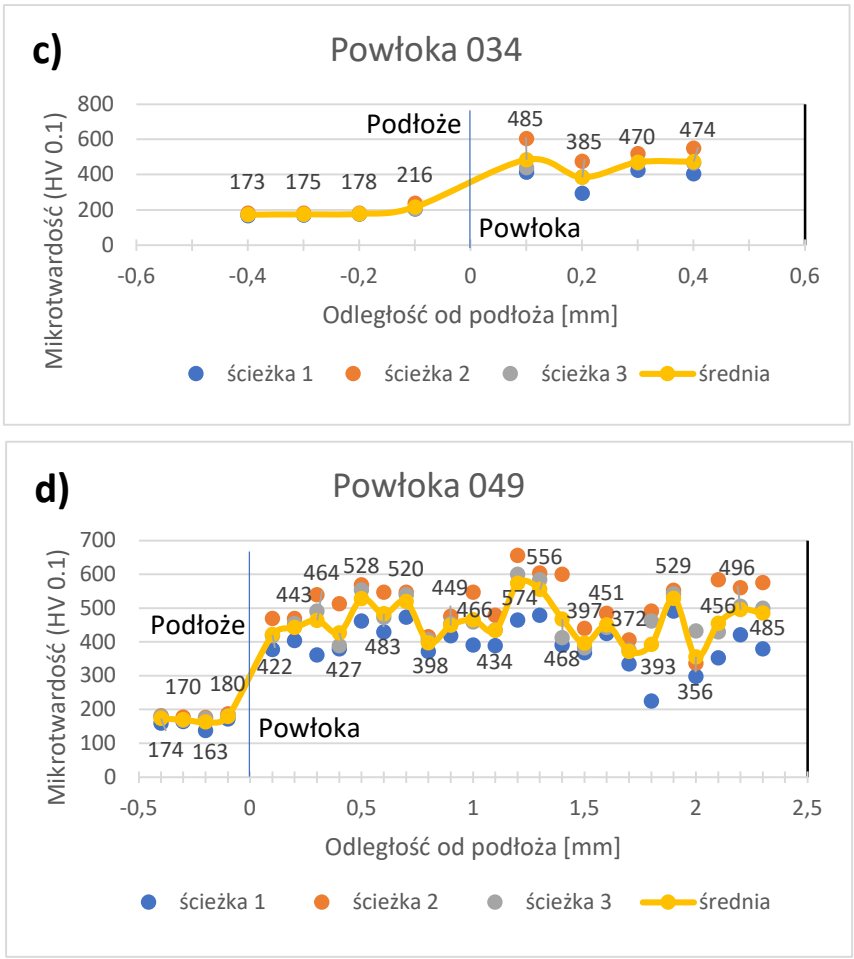
a przy wysokim stężeniu Al paramagnetycznym. Przy zawartości od 25 do 50 % at. Al dla stopów quasi-uporządkowanych i nieuporządkowanych, występują bardziej skomplikowane stany struktury mieszanej. Temperatura Curie wynosi około 500 – 530 °C. Powłoki poddane oddziaływaniu temperatury powyżej 400 °C doznają nieodwracalnych zmian właściwości termofizycznych, które wpływają na znaczny wzrost przewodności i dyfuzyjności cieplnej po ogrzaniu do 1000 °C.

5.5. Wpływ faz tlenkowych na mikrotwardość i zużywanie ścierne powłok w warunkach tarcia suchego

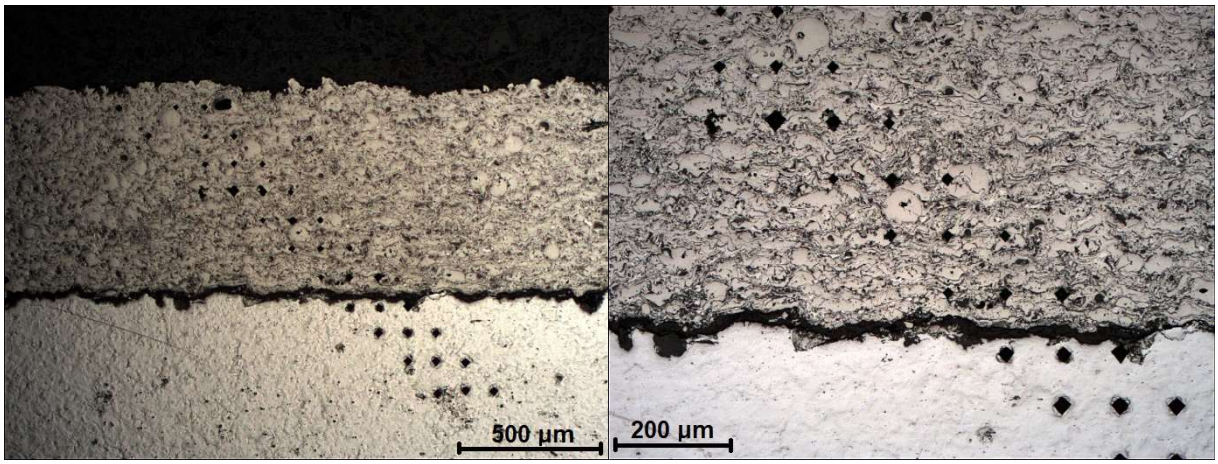
Występowanie bardzo twardych faz tlenkowych w strukturze powłoki Fe-Al (DGS) ma duży wpływ na stopień umocnienia wytworzonych powłok. Potwierdzają to wyniki badań mikrotwardości powłok Fe-Al (DGS), wykonane na przekroju poprzecznym wzdłuż trzech ścieżek pomiarowych od strefy przypowierzchniowej powłoki, aż w głąb WW stalowego podłoża – z krokiem pomiarowym co 0,1 mm (rys. 5.43 i 5.44).





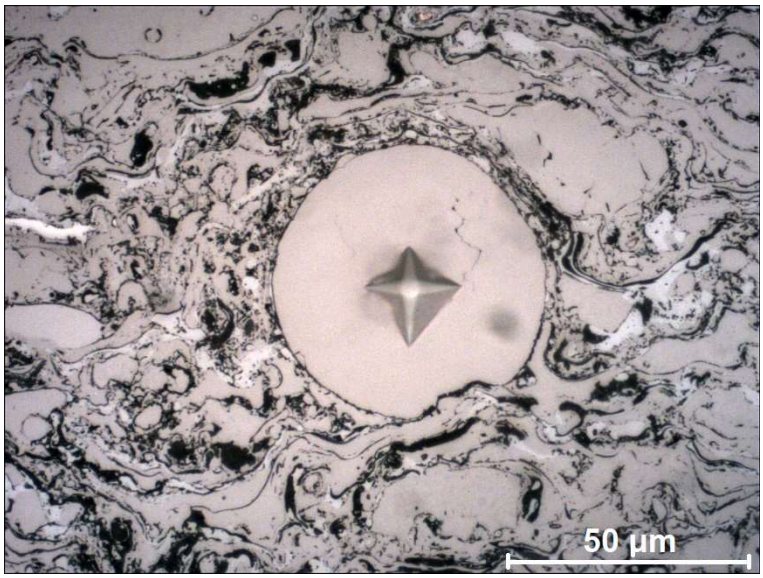


Rys. 5.43. Rozkłady mikrotwardości HV0,1 na przekroju poprzecznym powłok Fe-Al (DGS) natryskanych przy określonych parametrach procesu DGS (zgodnie z tabelą 4.1) – wykonane wzdłuż 3-ch równoległych ścieżek pomiarowych z krokiem co 0,1 mm od powierzchni powłoki, aż w głąb WW materiału podłoża



Rys. 5.44. Przykładowy obraz odcisków mikrotwardości w pomiarach metodą Vickersa na przekroju poprzecznym powłoki 08 Fe-Al (DGS)

Uzyskane wyniki (rys. 5.43) wykazują duży rozrzut twardości w wielofazowej strukturze powłoki od około 350 do 600 HV0,1 – pomijając skrajnie niskie wartości, spowodowane porowatością powłoki (co może wynikać z oddziaływania wgłębnika Vickersa w strefę nieodkształconych plastycznie cząstek proszku z potencjalnie zamkniętymi porami w ich objętości – przykład na rys. 5.45).



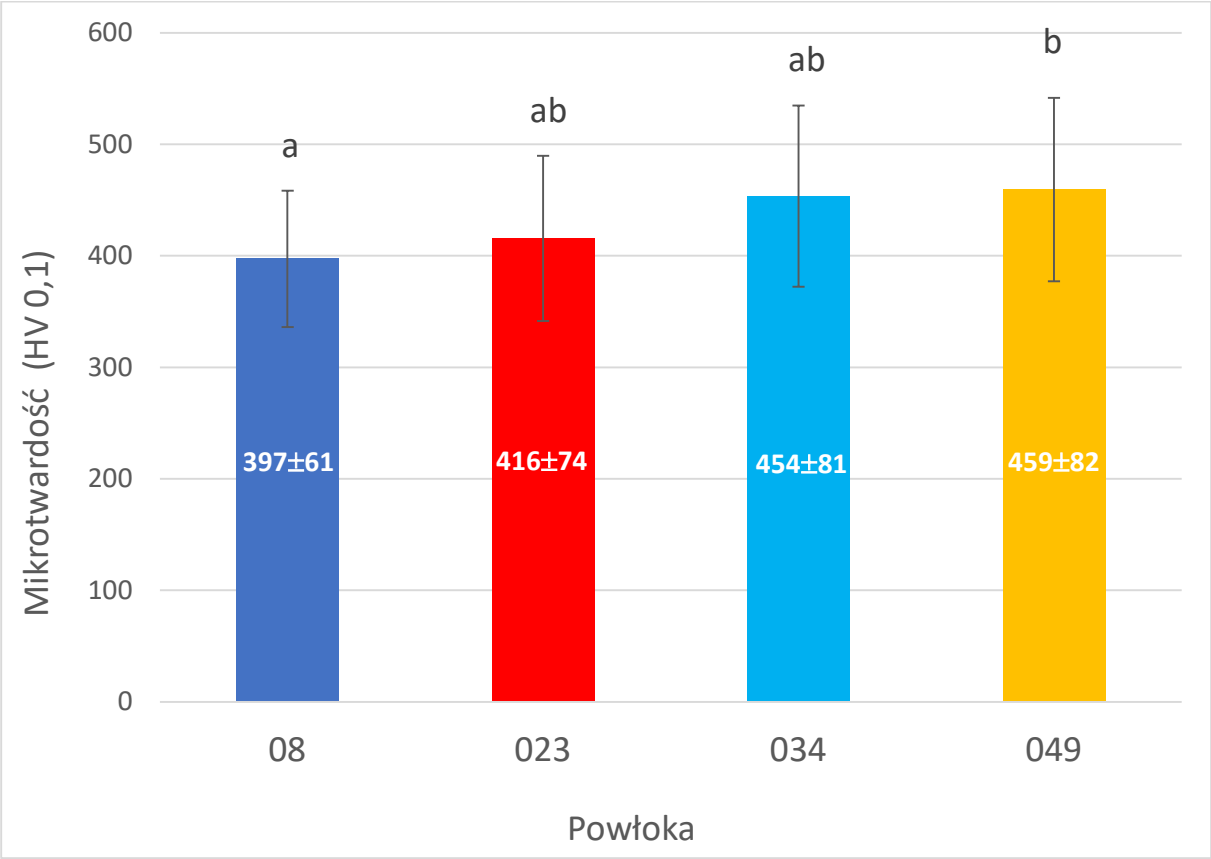
Rys. 5.45. Przykładowy odcisk pomiaru mikrotwardości metodą Vickersa na przekroju poprzecznym nieodkształconej plastycznie cząstki proszku zakotwiczonej w strukturze powłoki Fe-Al (DGS)

Największe wartości HV0,1 wykazują obszary silnie utlenione (ciemniejsze obszary w obrazie SEM/BSE – rys. 5.45). Najmniejszą twardość wykazują obszary z fazami o dużej zawartości żelaza z niewielkim udziałem tlenu (jasne obszary na rys. 5.45).

Analizując uzyskane wyniki mikrotwardości można stwierdzić, że występujące w powłoce Fe-Al (DGS) rozproszone fazy tlenkowe Al_2O_3, FeO, $Fe(Al_2O_4)$, są główną przyczyną wysokiej twardości powłok intermetalicznych na osnowie fazy FeAl (B2) natryskanych gazodetonacyjnie, gdzie średnia mikrotwardość badanych powłok (rys. 5.46) jest znacznie wyższa od mikrotwardości wsadu proszkowego 230 ± 10 HV0,1 [20].

Analiza uzyskanych wyników badań statystycznych wykazuje (rys. 5.46), że powłoki 023 i 034 – natryskane działem o długości lufy 1090 mm (niezależnie od miejsca położenia proszku w lufie działa w momencie detonacji gazowej (PIP odpowiednio: 275 i 412 mm) i przy ekstremalnie różnych wartościach udziału faz tlenkowych spośród wszystkich badanych powłok (odpowiednio 36,9% i 32%) – statystycznie nie różnią się istotnie mikrotwardością. Oznacza to, że na poziom mikrotwardości natryskanych powłok Fe-Al (DGS) – oprócz udziału faz tlenkowych, istotny wpływ mają również inne czynniki, jak np. udział nieodkształconych

plastycznie cząstek proszku w strukturze powłoki Fe-Al (DGS) uwarunkowany stopniem nagrzania wsadu proszkowego, zależnie od długości lufy działa detonacyjnego i miejscem położenia w niej cząstek proszku w momencie detonacji.

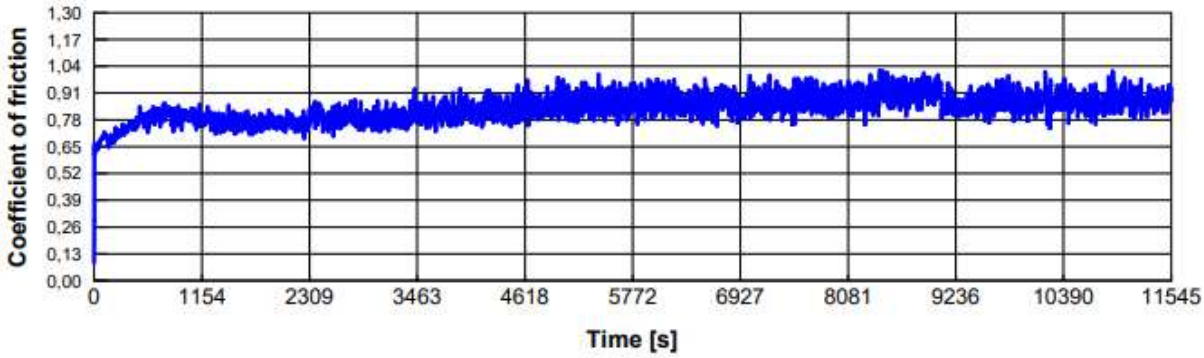


Rys. 5.46. Porównanie mikrotwardości HV0,1 poszczególnych powłok Fe-Al (DGS) – natryskanych przy określonych parametrach procesu DGS (zgodnie z tabelą 4.1); wartości średnie i odchylenie standardowe z uwzględnieniem wszystkich pomiarów HV0,1 wzdłuż 3-ch ścieżek pomiarowych na przekroju poprzecznym określonej powłoki Fe-Al (DGS) – z oceną istotności różnic otrzymanych wyników wartości średnich (wartości oznaczone tymi samymi literami nie różnią się istotnie ($p \leq 0,05$))

Przeprowadzone w kolejnym etapie badania odporności na zużycie ścierne powłok Fe-Al (DGS) pozwoliły wyznaczyć współczynnik tarcia μ w funkcji czasu tarcia ślizgowego (rys. 5.47). Badania przeprowadzono metodą pin-on-disc (PoD) zgodnie z warunkami testu przedstawionymi w podrozdziale 4.8.

Wszystkie testy wykazały podobną zmianę współczynnika tarcia. W pierwszej fazie ścierania (do około 15 minuty) występował wzrost współczynnika tarcia, po którym nastąpiła druga faza (tzw. faza stabilizacji współczynnika tarcia przy niewielkich wahaniach jego wartości – rys. 5.47). Pierwsza faza jest typowym zjawiskiem związanym z docieraniem, podczas którego zmienia się topografia powierzchni do momentu, aż układ osiągnie stan

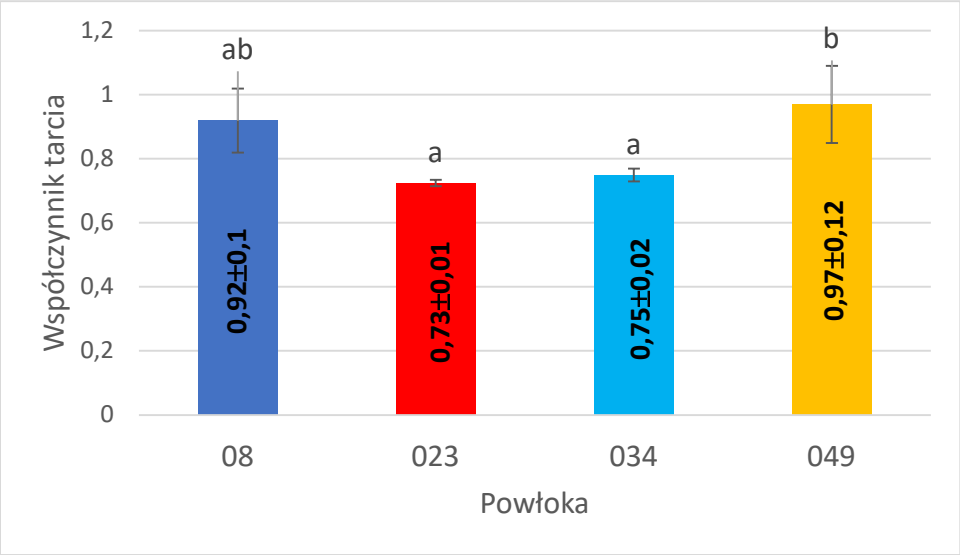
ustalony. Można z dużym prawdopodobieństwem założyć, że duża niejednorodność strukturalna powłok Fe-Al (DGS) jest przyczyną dłuższego czasu docierania się współtrących elementów do przejścia w fazę stabilnej pracy. Udział ceramiki tlenkowej ma zapewne pozytywny wpływ na proces zużywania ściernego, gdzie warstwa nośna z udziałem twardych faz tlenkowych charakteryzuje się większą odpornością na ścieranie i łagodniejszym przebiegiem rejestrowanego współczynnika tarcia.



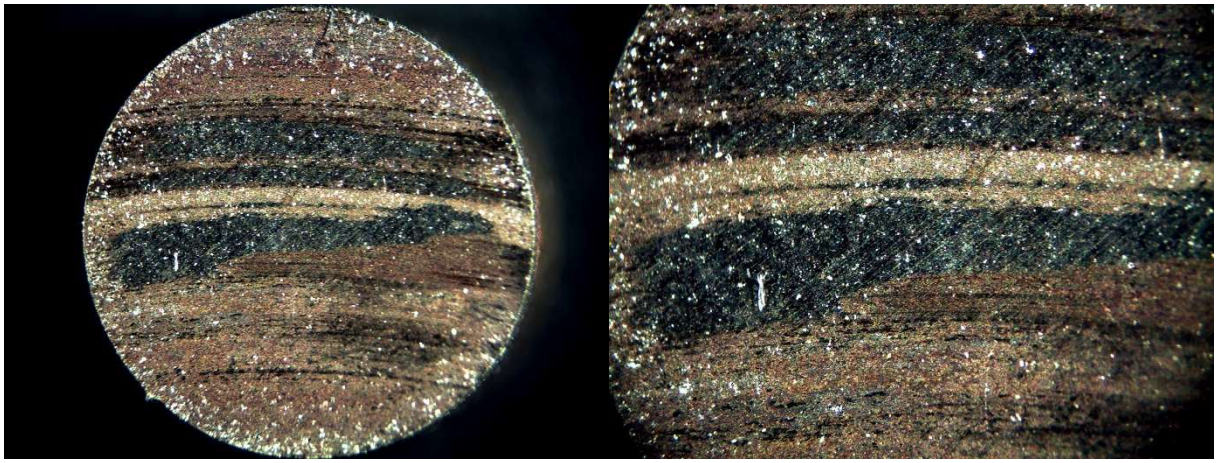
Rys. 5.47. Test zużycia ślizgowego trzpienia na tarczy: współczynnik tarcia w funkcji czasu poślizgu dla przykładowej powłoki Fe-Al (049) wytworzonej metodą DGS

Wysoka twardość powłok Fe-Al (DGS) uwarunkowana ich budową strukturalną z udziałem ceramiki tlenkowej jest bez wątpienia bezpośrednią przyczyną wysokiej odporności tego typu powłok na zużywanie ścierne w warunkach tarcia suchego. Można przypuszczać, że współczynniki tarcia μ (rys. 5.48) byłby jeszcze wyższe przy zastosowaniu mniejszych obciążeń (testy odbywały się przy wysokim obciążeniu jednostkowym próbki siłą nacisku F = 20 N). Wraz ze wzrostem obciążenia współczynnik tarcia nieznacznie malał ze względu na wzrost temperatury styku tarcia i tworzenie się większych powierzchni warstwy tlenkowej na powierzchni zużytej, która działa jak smar (rys. 5.49) [269].

Analiza statystyczna uzyskanych wyników badań powłok Fe-Al (DGS), wykazała (podobnie jak przy analizie mikrotwardości), że powłoki 023 i 034 – natryskane działem o długości lufy 1090 mm, nie różnią się istotnie wartościami współczynnika tarcia μ (rys. 5.48).



Rys. 5.48. Współczynnik tarcia powłok Fe-Al (DGS) przy obciążeniu siłą F = 20 N; wartości średnie ± odchylenie standardowe; wartości średnie oznaczone tymi samymi literami nie różnią się istotnie (p≤ 0,05)

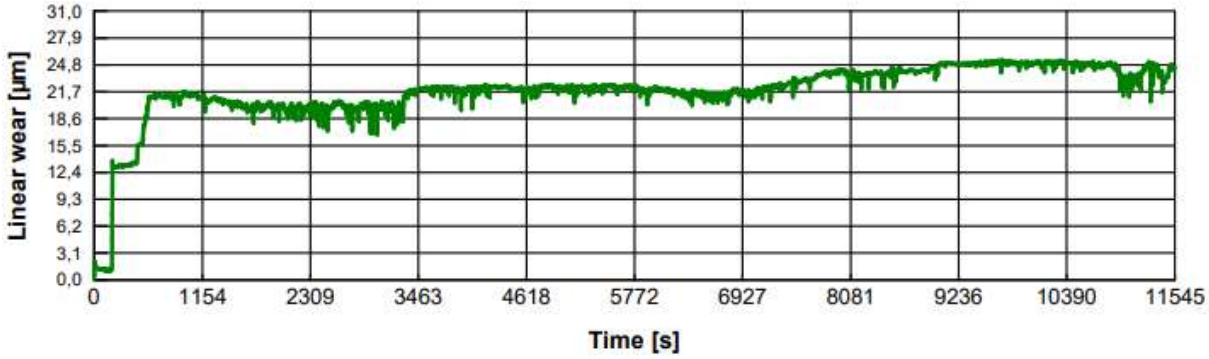


Rys. 5.49. Przykładowa powierzchnia po badaniach tribologicznych z widocznym filmem tlenkowym na powierzchni

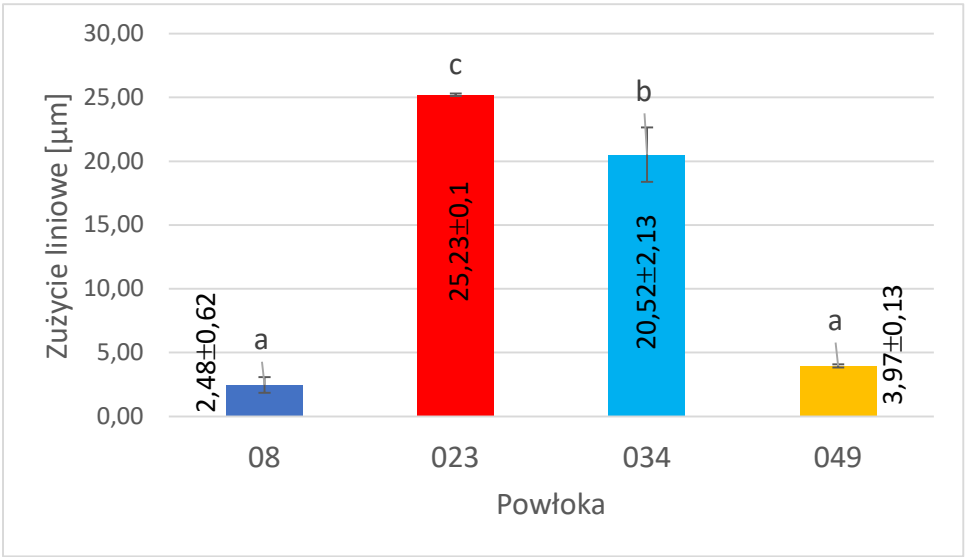
Test zużycia ślizgowego pokazuje zmiany szybkości zużycia liniowego powłok Fe-Al przy stałym obciążeniu. Jak widać na rysunku 5.50 największy wzrost zużycia następuje w pierwszym etapie badania (do około 10 minuty). Następnie powstająca warstwa tlenków odrywających się od powierzchni próbki wyhamowuje ten proces. Nadmiar nagromadzonego zużywanego materiału (widoczny na wykresie w przedziale od 2309 s do 3463 s) jest spychany na boki (rys. 4.19 – str. 89), co przyczynia się do dalszego wzrostu zużycia.

Analiza uzyskanych wyników wykazuje, że w warunkach przeprowadzonego testu, najwyższe zużycie liniowe (od 20,5 µm do ok. 25 µm) mają powłoki Fe-Al (023 i 034 – rys. 5.51) natryskane działem o długości lufy 1090 mm (niezależnie od parametru PIP), których zużycie jest około 10 krotnie większe od powłoki „modelowej” 08 (przy porównywalnym

udziale faz tlenkowych w strukturze natryskanych powłok). Należy przy tym zaznaczyć, że powłoki 08 i 049 natryskane działem o krótszej lufie (590 mm), statystycznie nie różnią się istotnie wskaźnikiem zużycia liniowego (rys. 5.51).

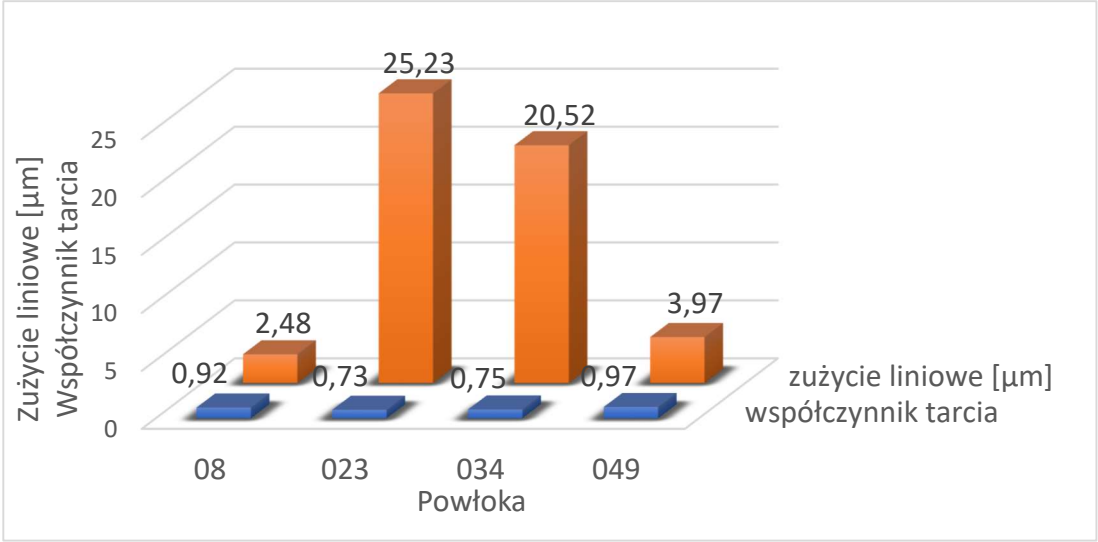


Rys. 5.50. Przykładowy wynik zużycia ślizgowego trzpienia na tarczy: zużycie liniowe w funkcji czasu poślizgu dla powłoki Fe-Al (034) wytworzonej metodą DGS



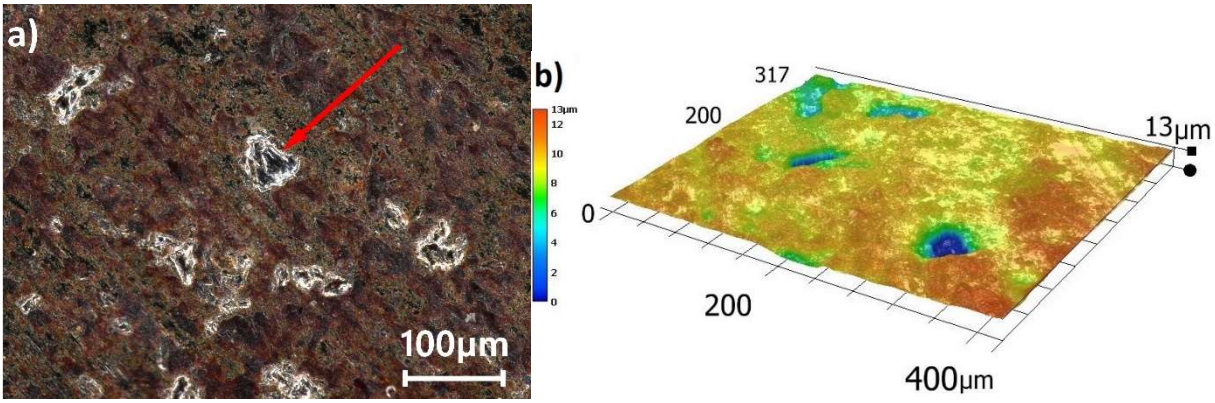
Rys. 5.51. Wskaźniki zużycia liniowego powłok Fe-Al (DGS) – natryskanych przy określonych parametrach procesu DGS (zgodnie z tabelą 4.1); wartości średnie ± odchylenie standardowe; wartości średnie oznaczone tymi samymi literami nie różnią się istotnie ($p \leq 0,05$)

W podsumowaniu uzyskanych wyników (rys. 5.52), można stwierdzić wyraźnie niższe wartości średnie współczynnika tarcia dla powłok 023 i 034 (statystycznie nie różniące się istotnie), których struktura kształtowana była z użyciem działa detonacyjnego o większej długości lufy (1090 mm). Współczynnik tarcia jest wyraźnie wyższy w powłokach natryskiwanych krótszą lufą (590 mm), które wykazują znacznie niższy stopień zużycia liniowego, co wskazuje, że zastosowanie krótszej lufy działa detonacyjnego wyraźnie wpływa na zwiększenie odporności powłok Fe-Al (DGS) na zużycie ścierne, pomimo podobnego udziału faz tlenkowych w badanych powłokach.



Rys. 5.52. Analiza porównawcza wskaźników zużycia liniowego i współczynnika tarcia poszczególnych powłok Fe-Al (DGS) – natryskanych przy określonych parametrach procesu DGS (zgodnie z tabelą 4.1)

Ponadto, analiza uzyskanych wyników wykazała też wyrywanie pojedynczych ziaren z osnowy powłoki w strefie ścierania w określonych warunkach tarcia suchego (rys. 5.53). Przyczyną tego jest kruchość powłok Fe-Al potęgowana dużym udziałem ceramiki tlenkowej formowanej w warunkach DGS i wysoka wartość współczynnika tarcia (średnio µ = 0,73-0,97 – rys. 5.48). Dodatkowo wysokie obciążenie powoduje wysokie naprężenia ścinające, zwiększając tym samym zużycie. Podczas poślizgu powierzchnia powłoki jest poddawana naprzemiennie naprężeniom rozciągającym i ściskającym, więc dominującym mechanizmem zużycia powłok jest rozwarstwienie.



Rys. 5.53. Morfologia powłok Fe-Al (DGS) po badaniach zużywania ściernego: a) widoczne wyrwane ziarna z osnowy, b) mapa 3D badanego obszaru

6. Podsumowanie i wnioski końcowe

Na podstawie przeprowadzonego przeglądu literatury dokonano oceny właściwości użytkowych stopów intermetalicznych typu Fe-Al i problemów związanych z ich wytwarzaniem w formie litej. Szczególną uwagę zwrócono na cechy budowy strukturalnej warunkujące właściwości mechaniczne i stabilność struktury w wysokiej temperaturze. Przedstawiono przyczyny ograniczające podatność do odkształcenia plastycznego stopów na osnowie faz międzymetalicznych z układu równowagi Fe-Al, wykazując praktycznie brak możliwości ich odkształcania plastycznego na zimno (poniżej temperatury rekrystalizacji). Analizując współzależność przemian fazowych, stopień uporządkowania struktury i formowanie się defektów strukturalnych oraz uwarunkowań środowiskowych – określono ich wpływ na umocnienie struktury stopów FeAl, powodowane stopniem jej uporządkowania, przesycania nadmiarowymi wakansami termicznymi i złożoną symetrią struktury, co w konsekwencji wpływa na kruchość stopów FeAl w temperaturze otoczenia, ale jednocześnie wywołuje też anomalny wzrost granicy plastyczności wraz ze wzrostem temperatury do ok. 500 ^{o}C. Generalnie przedstawione uwarunkowania ograniczają możliwość wykorzystania potencjalnie bardzo dobrych właściwości intermetali typu Fe-Al dla zastosowań przemysłowych w formie materiałów litych. Dlatego też przyjęto założenie o możliwości ich wykorzystania w formie powłok ochronnych natryskiwanych cieplnie z użyciem proszku stopowego wytworzonego metodą VIGA.

Dla realizacji przyjętego założenia, na bazie dokonanego przeglądu literatury, scharakteryzowano najważniejsze metody natryskiwania cieplnego (Arc, APS, HVOF, Cold Spraying i ich odmiany) – mające zastosowanie w wytwarzaniu powłok ochronnych typu Fe-Al, gdzie podano przykłady ich zastosowania z analizą czynników mających wpływ na kształtowanie struktury natryskiwanych powłok i ich właściwości użytkowe, analizowane z użyciem różnych metodyk badawczych w aspekcie utylitarnego zastosowania badanych powłok.

Szczególną uwagę poświęcono metodzie gazodetonacyjnej (DGS) z naddźwiękowym przepływem strumienia metalizacyjnego, w którym natryskiwane cząstki proszku ulegają powierzchniowemu utlenianiu i samoistnie in situ w warunkach procesu DGS – w strukturze powłoki Fe-Al formują się fazy tlenkowe nadające pseudo-kompozytowy charakter wytworzonej powłoki intermetalicznej, która dodatkowo w wyniku oddziaływania gorących produktów spalania detonacyjnego ulega przemianom fazowym.

Bazując na dostępnej w tym względzie literaturze i udostępnionym przez Promotora pracy doktorskiej materiale badawczym, jako cel pracy przyjęto **analizę stopnia utleniania się cząstek proszku FeAl w zbilansowanym energetycznie strumieniu gazowych produktów spalania detonacyjnego i wpływ formujących się faz tlenkowych (in situ w procesie DGS) – na kształtowanie struktury powłoki intermetalicznej Fe-Al oraz w szczególności na jej właściwości termofizyczne (ciepło właściwe, przewodność cieplną i liniowy współczynnik rozszerzalności cieplnej)**. Analiza podjętych w rozprawie zagadnień ma bardzo duże znaczenie w aspekcie potencjalnego wykorzystania tego typu powłok ochronnych w zastosowaniach przemysłowych – w tym jako materiałów odpornych na zużywanie ścierne.

W badaniach własnych wykorzystano zaawansowane metodyki badawcze z użyciem skaningowej mikroskopii elektronowej (SEM/EDS/BSE), dyfrakcji rentgenowskiej XRD, skaningowej kalorymetrii różnicowej (DSC), badań dylatometrycznych (DIL) oraz dyfuzyjności i przewodności cieplnej (LFA).

Pozyskany materiał badawczy stanowiły powłoki ochronne Fe-Al natryskane w Instytucie Patona Ukraińskiej Akademii Nauk w Kijowie, przy określonych parametrach procesu DGS ze zbilansowanym termo-gazo-kinetycznie przepływem dwufazowego strumienia metalizacyjnego (gazowo-proszkowego). Przeprowadzone w tym względzie badania modelowe (analityczne i numeryczne z użyciem opracowanych algorytmów) [187, 188] – określają historię termiczną strumienia gazowych produktów spalania detonacyjnego i podatność do przetapiania w nim cząstek proszku użytego w badaniach własnych po natryskaniu do wody i w formie wytworzonych powłok ochronnych.

Na podstawie analizy wyników przeprowadzonych badań własnych można wyciągnąć następujące wnioski:

- proszkowy materiał powłokowy Fe40Al %at. wytworzony metodą VIGA posiada jednofazową strukturę na osnowie fazy FeAl (B2) o 88 % uporządkowaniu struktury w stosunku do materiału referencyjnego;
- cząstki proszku Fe40Al %at (VIGA) natryskane do wody metodą DGS ulegają powierzchniowemu utlenieniu z formowaniem się in situ w strumieniu gorących produktów spalania detonacyjnego faz tlenkowych i fazy Fe_3Al – w miejscu zubożenia w aluminium fazy FeAl (B2) stanowiącej osnowę;
- naddźwiękowy przepływ dwufazowego strumienia metalizacyjnego w warunkach DGS powoduje bardzo silne odkształcanie postaciowe cząstek proszku przy zderzeniu ze stalowym podłożem, gdzie formuje się wielofazowa struktura powłoki Fe-Al (DGS)

dziedziczącej skład fazy zidentyfikowany w cząstkach proszku natryskanych do wody (FeAl – osnowa, Fe_3Al) i fazy tlenkowe ($FeAl_2O_4$, Fe_3O_4, FeO i Al_2O_3);

- zidentyfikowane bardzo cienkie błonki tlenkowe formowane po granicach spłaszczonych ziaren nie powodują utraty ich spójności; w strefie formowania się faz tlenkowych następuje zubożenie aluminium i formowanie się w mikroobszarach fazy Fe_3Al;
- na jakość metalurgiczną powłok Fe-Al (DGS) bardzo duży wpływ ma długość lufy i miejsce położenia cząstek w lufie działa w chwili detonacji (PIP) – stanowiące o stopniu nagrzania cząstek proszku i ich zdolności do odkształcenia plastycznego przy zderzeniu z podłożem; duża odległość położenia cząstek od miejsca inicjacji zapłonu (PIP = 412 mm) i krótka lufa (590 mm) – są przyczyną dużego udziału nieodkształconych plastycznie cząstek proszku dziedziczących porowatość zamkniętą z cząstek wytworzonych w procesie VIGA;
- do badań właściwości termofizycznych zastosowano powłokę Fe-Al (DGS) wytworzoną działem o długości lufy 590 mm (PIP = 275 mm), przy 100 oddanych strzałach z częstotliwością 6,66 Hz (o zbilansowanym energetycznie strumieniu gazowych produktów spalania detonacyjnego0; wytworzona powłoka o porowatości ok. 0,2 % posiada heterogeniczną strukturę na osnowie fazy międzymetalicznej FeAl (B2) i z udziałem faz tlenkowych w formie cienkich błonek lokujących się po granicach spłaszczonych ziaren;
- badania struktury geometrycznej powierzchni wykazały istotny wpływ zmiany długości lufy na grubość uformowanej powłoki; powłoki uformowane przy długości lufy 590 mm są znacznie grubsze (uwzględniając ilość oddanych strzałów);
- badania RMS potwierdzają fraktalne właściwości powierzchni; w mierzonym zakresie od 1,25 do 12,5 mm powierzchnie powłok podlegają prawu skalowania, wykazując właściwości samopodobne (tzn. każdy fragment profilu w zadanej skali jest odzwierciedleniem całości);
- wzrost ilości oddanych strzałów zmniejsza stopień rozwinięcia powierzchni, gdzie przy cyklicznej pracy działa DGS jest to prawdopodobnie efekt dogęszczania struktury falą uderzeniową przed formowaniem kolejnej warstwy powłoki naddźwiękowym przepływem strumienia gazowych produktów detonacji transportujących cząstki proszku;
- przeprowadzona analiza numeryczna rozwinięcia powierzchni z zastosowaniem funkcji autokorelacji wskazuje na brak kierunkowości struktury powłoki Fe-Al (DGS) uformowanej w określonych warunkach natryskiwania DGS;

- badane powłoki Fe-Al wykazują klastrową budowę ziaren (splatów) z rozmieszczonymi izotropowo wzniesieniami z udziałem faz tlenkowych Al_2O_3 formowanych na powierzchni odkształcanych plastycznie cząstek FeAl, co ma istotny wpływ na zużywanie ścierne w warunkach tarcia suchego;
- morfologia ziaren w strukturze wytworzonych powłok potwierdzona analizą fraktalną, wskazuje jednoznacznie na strukturę bifraktalną, właściwą dla struktur warstwowych o budowie klastrowej;
- pseudokomozytowa heterogeniczna struktura intermetalicznej powłoki Fe-Al (DGS) z udziałem faz tlenkowych posiada mniejszy stopień uporządkowania struktury i wyższy stan naprężeń własnych, potęgowany udziałem faz tlenkowych o różnym współczynniku rozszerzalności cieplnej od fazy FeAl i Fe_3Al;
- dla powłok cienkich (przy 100 oddanych strzałach), generowane w warunkach DGS naprężenia własne nie powodują mikropęknięć w wielofazowej strukturze powłoki FeAl z udziałem ceramiki tlenkowej;
- powłoki Fe-Al (DGS) wykazują specyficzne właściwości termofizyczne w stosunku do materiału wsadu proszkowego i wytworzonego z niego spieków; charakteryzują się słabymi właściwości ferromagnetycznymi, co jest efektem udziału formowanej in situ w warunkach DGS fazy Fe_3Al; w wielofazowej quasi-uporządkowanej strukturze powłoki Fe-Al (DGS) występują skomplikowane stany struktury mieszanej, gdzie temperatura Curie wynosi ok. 500-540 ^oC;
- wytworzone powłoki Fe-Al (DGS) ulegają nieodwracalnym zmianom właściwości termofizycznych w temperaturze 400 ^oC w zakresie znacznego wzrostu przewodności i dyfuzyjności cieplnej; w powtarzanych przebiegach badań wysokotemperaturowych, zarówno ciepło właściwe, jak i liniowa rozszerzalność cieplna stabilizują się po pierwszym cyklu grzania/chłodzenia, co jest istotne w aspekcie utylitarnego zastosowania wytworzonych powłok ochronnych typu Fe-Al;
- na wysoką wartość *cp* ma wpływ występowanie faz tlenkowych uformowanych w procesie DGS;
- w niestabilnej termicznie powłoce po pierwszym wygrzewaniu w temperaturze do 900 ^oC, dochodzi do skurczu materiału, który wynosi 0,2 % długości początkowej próbki; w kolejnych cyklach wygrzewania powłoka jest stabilna termicznie;
- najistotniejszy wpływ na udział faz tlenkowych i formowanie struktury powłoki Fe-Al (DGS) oraz jej właściwości użytkowe w badaniach tarcia ślizgowego na sucho – ma

długość lufy działa oraz parametr PIP (miejsce położenia proszku w lufie działa w chwili detonacji);

- udział faz tlenkowych całkowicie zmienia charakter materiału wsadu proszkowego, tworząc kompozyt z około 32-37 % udziałem ceramiki tlenkowej, która znacznie wpływa na podwyższenie twardości powłok z (230 ± 10 HV0,1) do 460 ± 82 HV0,1; duży rozrzut mikrotwardości struktury powłok Fe-Al (DGS) jest spowodowany udziałem faz tlenkowych;
- kompozytowy charakter struktury wytworzonych powłok Fe-Al (DGS) zapewnia im bardzo dobrą odporność na zużywanie ścierne ze współczynnikiem tarcia malejącym wraz ze wzrostem udziału faz tlenkowych w strukturze powłoki natryskanej działem z długą lufą 1090 mm (PIP = 275 mm).

Przedstawione właściwości technologiczne powłok Fe-Al (*strukturalne, termofizyczne i odporności na zużywanie ścierne w warunkach tarcia suchego*), wytworzonych w określonych warunkach procesu detonacji gazowej ze zbilansowanym energetycznie przepływem naddźwiękowego strumienia metalizacyjnego, stanowią podstawę do optymalizacji parametrów procesu DGS mających istotny wpływ na stopień odkształcenia plastycznego cząstek proszku przy zderzeniu z materiałem podłoża oraz udział faz tlenkowych w strukturze powłoki (*wytwarzanych in situ w procesie DGS*). Czynniki te determinują właściwości użytkowe wytworzonych powłok (przyczepność, mikrotwardość, stan naprężeń własnych i stabilność strukturalną w wysokiej temperaturze), co w konsekwencji decyduje o ich potencjalnym wykorzystaniu dla zastosowań przemysłowych.

Spis rysunków i tabel

Rysunki

1 *Rys. 1.1* *Układ równowagi Fe-Al i komórki elementarne struktur A2, $D0_3$ i B2*

2 *Rys. 2.1* *Schemat budowy urządzenia do natryskiwania łukowego*

3 *Rys. 2.2* *Przekrój poprzeczny napoiny Fe_3Al wytwarzanej addytywnie metodą łukową (WAAM) w procesie GTWA z użyciem 2 drutów Fe i Al o grubości 0,9 mm podawanych ze zmienną prędkością dla wytworzenia gradientowej struktury o zróżnicowanym składzie chemicznym – zbudowanej z 25 warstw*

4 *Rys. 2.3* *Schemat budowy urządzenia do natryskiwania plazmowego*

5 *Rys. 2.4* *Schemat budowy urządzenia do natryskiwania powłok metodą HVOF*

6 *Rys. 2.5* *Płomień HVOF i widoczna gołym okiem fala uderzeniowa gazów*

7 *Rys. 2.6* *Urządzenie do natryskiwania metodą Cold Spraying: a) pistolet zaprojektowany przez Helmut Schmidt University, b) oryginalny pistolet/dysza opracowany przez Anatolija Papyrina*

8 *Rys. 2.7* *Schemat metody niskociśnieniowego natryskiwania na zimno (Cold Spraying)*

9 *Rys. 2.8* *Proszek cyny Sn97Cu3 użyty do niskociśnieniowego natryskiwania na zimno*

10 *Rys. 2.9* *Powłoka „cynowa" Sn97Cu3 naniesiona na powierzchnię aluminium: a-część brzegowa powłoka-podłoże, b-powierzchnia powłoki*

11 *Rys. 2.10* *Schemat metody wysokociśnieniowego natryskiwania na zimno (HPCS)*

12 *Rys. 2.11* *Schemat budowy urządzenia do natryskiwania gazodetonacyjnego: 1-proszkowy materiał powłokowy, 2-dopływ azotu, 3-dopływ wody chłodzącej, 4-dopływ flegmatyzatora (azotu), 5-dopływ gazu palnego, 6-dopływ tlenu, 7-świeca zapłonowa, 8-komora detonacyjna, 9-lufa, 10-odpływ wody, 11-nałożona powłoka*

13 *Rys. 2.12* *Schemat technologii CCDS: 1-lufa, 2-sterowany komputerowo precyzyjny system dystrybucji gazu, 3-komora detonacyjna, 4-gaz nośny, 5-dozownik proszku sterowany komputerowo, 6-prowadzony proszkowy materiał powłokowy, 7-podłoże*

14 *Rys. 2.13* *Przenośne działo detonacyjne CCDS-2000*

15 *Rys. 2.14* *Zmiana parametrów termodynamicznych w strefie oddziaływania fali uderzeniowej inicjującej detonację*

16 *Rys. 4.1* *Przykładowe powłoki FeAl natryskane na stal kotłową 15HM w określonych warunkach procesu DGS (zgodnie z tabelą 4.1) bez zmiany położenia lufy względem materiału podłoża – przy: a) 100, b) 400 strzałach*

17 *Rys. 4.2* *Analizator wielkości cząstek IPS UA firmy „Kamika"*

18 *Rys. 4.3* *Modułowy system do pomiaru topografii powierzchni TOPO-01 będący na wyposażeniu laboratorium LAPROMAW w Instytucie Inżynierii Materiałowej WAT: a) komputer*

z modułem sterującym TOPO-01, b) kształtograf do pomiarów stereometrycznych 3D PG-2/200, c) głowica pomiarowa

19 *Rys. 4.4* *Chropowatościomierz Mitutoyo SJ-210 użyty do badań własnych pomiaru chropowatości powłok FeAl (DGS)*

20 *Rys. 4.5* *Podstawowe przebiegi zależności Rq=f(ln)*

21 *Rys. 4.6* *Przykład zastosowania metody RMS w pomiarach profilometrycznych*

22 *Rys. 4.7* *Przykładowy przebieg krzywej S(τ)*

23 *Rys. 4.8* *Graficzna prezentacja sposobu ustalania parametrów funkcjonalnych na podstawie krzywej Abbott'a-Firestone'a*

24 *Rys. 4.9* *Urządzenia do preparatyki zgładów metalograficznych: a) prasa Struers LaboPress-3, b) szlifierko-polerka PERSI Minitech 265*

25 *Rys. 4.10* *Schemat graficzny detektora EBSD i powstały obraz z widocznymi pasmami Kikuchiego*

26 *Rys. 4.11* *Wyznaczanie ciepła właściwego metodą trzech krzywych*

27 *Rys. 4.12* *Średni współczynnik liniowej rozszerzalności cieplnej*

28 *Rys. 4.13* *Próbki przygotowane do badań termofizycznych (cięte metodą elektroiskrową)*

29 *Rys. 4.14* *Program temperaturowy jednego cyklu badań dylatometrycznych powłoki natryskanej metodą DGS*

30 *Rys. 4.15* *Transport energii w postaci ciepła w wyniku zewnętrznej różnicy temperatur*

31 *Rys. 4.16* *Wartości przewodności cieplnej i współczynnika dyfuzyjności cieplnej dla różnych materiałów*

32 *Rys .4.17* *Schemat pomiaru laserową metodą impulsową (FLA)*

33 *Rys. 4.18* *Typowy przebieg sygnałów LFA*

34 *Rys. 4.19* *Model dynamiczny elementarnych procesów zużywania: a) bruzdowanie, b) ścinanie nierówności, c) ścinanie nierówności ścierniwem przez występ nierówności, d) odkształcanie plastyczne materiału*

35 *Rys. 4.20* *Stanowisko do badań zużywania ściernego metodą ball-on-disc oraz pin-on-disc: a) komputer z kontrolerem sterującym, b) tester T-10, c) widoczne produkty zużycia warstwy wierzchniej elementów metalowych w trakcie wykonywania pomiaru metodą pin-on-disc*

36 *Rys. 4.21* *Przykładowy przebieg zmiany współczynnika tarcia w funkcji czasu poślizgu – w badaniach zużywania ślizgowego powłoki Fe-Al (DGS)*

37 *Rys. 5.1* *Rozkład granulometryczny wielkości cząstek proszku Fe40Al w stanie wyjściowym*

38 *Rys. 5.2* *Rozkład granulometryczny wielkości cząstek proszku Fe40Al po natryskaniu DGS do wody*

39 *Rys. 5.3* *Proszek FeAl (VIGA) w stanie wyjściowym (od dostawcy) w badaniach SEM/EDS: a) niejednorodność wymiarowa; b) porowatość cząstek proszku FeAl ujawniona na przekroju poprzecznym wykonanego zgładu metalograficznego*

40 *Rys 5.4* *Cząstki proszku FeAl po procesie natryskania DGS do wody: a) przykładowy obraz SEM poddany analizie pod kątem udziału porów, b) tworzące się konglomeraty*

41 *Rys. 5.5* *Powierzchniowa mikroanaliza składu chemicznego cząstek proszku FeAl w stanie wyjściowym z zaznaczonym obszarem badań SEM/EDS*

42 *Rys. 5.6* *Analiza fazowa XRD proszku FeAl w stanie wyjściowym i po homogenizacji z refleksami zidentyfikowanej fazy FeAl*

43 *Rys. 5.7* *Stopień uporządkowania dalekiego zasięgu (S) fazy FeAl dla proszków: referencyjnego, w stanie wyjściowym i po natryskaniu DGS do wody (28, 29, 26 i 27)*

44 *Rys. 5.8* *Analiza fazowa proszku w stanie wyjściowym, po homogenizacji i natryskanych do wody metodą DGS (28, 29, 26 i 27)*

45 *Rys. 5.9* *Przykładowa mikroanaliza składu chemicznego SEM/EDS cząstek proszku 26 natryskanego DGS do wody: a) na powierzchni konglomeratu, b) na przekroju poprzecznym*

46 *Rys. 5.10* *Przykładowa mikroanaliza składu chemicznego SEM/EDS cząstek proszku 27 natryskanego DGS do wody: a) na powierzchni, b) na przekroju poprzecznym*

47 *Rys. 5.11* *Przykładowa mikroanaliza składu chemicznego SEM/EDS cząstek proszku 28 natryskanego metodą DGS do wody: a,b) na przekroju poprzecznym w strefie porów w objętości cząstek*

48 *Rys. 5.12* *Przykładowa mikroanaliza składu chemicznego SEM/EDS cząstek proszku 29 natryskanego DGS do wody: a) na powierzchni, b) na przekroju poprzecznym*

49 *Rys. 5.13* *Korelacja udziału tlenu i aluminium na podstawie uśrednionych wyników badań EDS stref utlenionych na powierzchni cząstek Fe-Al natryskanych do wody*

50 *Rys. 5.14* *Wyniki dyfrakcji rentgenowskiej XRD cząstek proszku FeAl (DGS) natryskanych do wody przy określonych parametrach procesu DGS (tabela 4.1): a) proszek 26, b) proszek 27*

51 *Rys. 5.14* *Wyniki dyfrakcji rentgenowskiej XRD cząstek proszku FeAl (DGS) natryskanych do wody przy określonych parametrach procesu DGS (tabela 4.1): c) proszek 28, d) proszek 29*

52 *Rys. 5.15* *Przykładowy dyfraktogram proszku 29 natryskanego metodą DGS do wody, gdzie występuje największa intensywność faz tlenkowych*

53 *Rys. 5.16* *Mapy izometryczne 3D struktury geometrycznej powłok Fe-Al po natryskaniu DGS, zgodnie z warunkami przedstawionymi w tabeli 4.1: a) 049, b) 08, c) 034, d) 023*

54 *Rys. 5.17* *Rozkłady grubości powłok Fe-Al na średnicy utworzonych depozytów powłokowych wraz z mapą warstwicową dla powłok, odpowiednio: a) 049, b) 08, c) 034, d) 023*

55 *Rys. 5.18* *Zależność średniokwadratowego odchylenia chropowatości Rq w funkcji długości odcinka pomiarowego (ln) dla powłok, odpowiednio: a) 049, b) 08, c) 034, d) 023*

56 *Rys. 5.19* *Obrazy SEM topografii warstw (lewa kolumna) wraz z odpowiadającymi im przebiegami funkcji struktury (prawa kolumna). (A÷D) po 100 strzałach, (E÷H) po 400 strzałach działa detonacyjnego. W prawym górnym rogu obrazów SEM przedstawiono odpowiadające im widma funkcji autokorelacji*

57 *Rys. 5.20* *Przykładowe obrazy SEM/BSE i utworzone bitmapy do analizy porowatości struktury powłok Fe-Al, odpowiednio: a i b – powłoka 08 natryskana lufą o długości 590 mm; c i d – powłoka 023 natryskana lufą o długości 1090 mm*

58 *Rys. 5.21 Uśrednione wyniki porowatości struktury powłok Fe-Al (DGS) w zależności od długości lufy działa detonacyjnego i miejsca usytuowania proszku w momencie detonacji (parametr PIP)*

59 *Rys. 5.22 Przykładowe miejsca nieciągłości w strefie połączenia powłoki z podłożem: a) – powłoka 08, b) – powłoka 023, c) – powłoka 034, d) – powłoka 049*

60 *Rys. 5.23 Przykładowe obrazy struktury powłok Fe-Al (DGS) w strefie przypowierzchniowej z udziałem nieprzetopionych cząstek proszku, odpowiednio: a) powłoka 0,34; b) powłoka 049*

61 *Rys. 5.24 Uśrednione wyniki nieodkształconych plastycznie cząstek proszku w strukturze powłok Fe-Al (DGS) w zależności od długości lufy działa detonacyjnego i miejsca usytuowania proszku w momencie detonacji (parametr PIP)*

62 *Rys. 5.25 Wzajemna relacja udziału nieodkształconych plastycznie cząstek proszki i porowatości struktury powłok Fe-Al (DGS) na podstawie uśrednionych wyników pomiarów powłok natryskanych z użyciem działa o różnej długości lufy (w warunkach zgodnie z tabelą 4.1)*

633 *Rys. 5.26 Przykładowe obrazy SEM/BSE mikrostruktury powłoki FeAl (DGS) nr 049 – na powierzchni powłoki (a,b) i na przekroju poprzecznym zgładu metalograficznego (c,d) z efektem kotwiczenia silnie utlenionych nieodkształconych plastycznie cząstek proszku (a) oraz ich kruchego pękania (b,c,d) i wykruszania (a)*

64 *Rys. 5.27 Mikroanaliza składu chemicznego na powierzchni powłoki modelowej w badaniach strukturalnych SEM/EDS*

65 *Rys. 5.28 Przykładowy obraz SEM/BSE wielofazowej struktury powłoki modelowej FeAl uformowanej w procesie DGS (a) z powierzchniową mikroanalizą składu chemicznego pierwiastków stopowych z udziałem tlenu – zidentyfikowanych w badaniach SEM/EDS (b)*

66 *Rys. 5.29 Powierzchniowa analiza ilościowa udziału faz tlenkowych w strukturze powłoki modelowej Fe-Al (DGS) z podziałem na strefy*

67 *Rys. 5.30 Udział faz tlenkowych zidentyfikowanych metodą planimetryczną z udziałem bitmap opracowanych na podstawie obrazów SEM/BSE powłok Fe-Al natryskanych w określonych warunkach procesu DGS – zgodnie z tabelą 4.1*

68 *Rys. 5.31 Analiza XRD składu fazowego badanych powłok natryskanych metodą DGS*

69 *Rys. 5.32 Przykładowa mikrostruktura SEM/EBSD na przekroju poprzecznym cząstki proszku FeAl w stanie od producenta: a) mapa udziału fazy FeAl zidentyfikowanej dyfrakcyjnie metodą EBSD, b) mapa odwrotnych figur biegunowych (IPF) odzwierciedlającą zmiany orientacji krystalograficznej ziaren FeAl, c) mapa rozkładu granic ziaren z wyszczególnieniem granic nisko i wysoko kątowych, zgodnie z kolorami trójkąta podstawowego projekcji stereograficznej kryształu o sieci regularnej dla kierunku [001] (d)*

70 *Rys. 5.33 Przykładowa mikrostruktury SEM/EBSD na przekroju poprzecznym cząstki proszku FeAl po natryskaniu DGS do wody: a) mapa udziału fazy FeAl zidentyfikowanej dyfrakcyjnie metodą EBSD, b) mapa odwrotnych figur biegunowych (IPF) odzwierciedlająca zmiany orientacji krystalograficznej ziaren FeAl, c) mapa rozkładu granic ziaren z wyszczególnieniem granic nisko i wysoko kątowych, zgodnie z kolorami trójkąta podstawowego projekcji stereograficznej kryształu o sieci regularnej dla kierunku [001] (d)*

71 *Rys. 5.34 Obraz FSE (a) wraz z mapami IPF/EBSD odzwierciedlającymi zmianę orientacji krystalograficznej ziaren (b) oraz zaznaczonymi granicami wąsko- i szeroko-kątowymi FSE/EBSD (c)*

72 *Rys. 5.35 Mapy rozkładu Fe, Al oraz tlenu, uzyskane metodą mikroanalizy powierzchniowej EDS w strukturze powłoki Fe-Al (DGS)*

73 *Rys. 5.36 Przebieg krzywych DSC. Niejednorodny materiał stabilizuje się, co powoduje uporządkowanie i ujednorodnienie jego struktury fazowej*

74 *Rys. 5.37 Przebieg krzywych c_p DSC dla pierwszego, drugiego i trzeciego grzania*

75 *Rys. 5.38 Wydłużenie względne w funkcji czasu*

76 *Rys. 5.39 Wyniki badań dylatometrycznych – widoczna stabilizacja stanu termicznego po pierwszym grzaniu*

77 *Rys. 5.40 Wydłużenie względne w funkcji temperatury*

78 *Rys. 5.41 Punkt przejścia fazowego T-Curie*

79 *Rys. 5.42 Wyniki pomiarów dyfuzyjności cieplnej (strzałki pokazują kierunek strzałów pomiarowych)*

80 *Rys. 5.43 Rozkłady mikrotwardości HV0,1 na przekroju poprzecznym powłok Fe-Al (DGS) natryskanych przy określonych parametrach procesu DGS (zgodnie z tabelą 4.1) – wykonane wzdłuż 3-ch równoległych ścieżek pomiarowych z krokiem co 0,1 mm od powierzchni powłoki, aż w głąb WW materiału podłoża*

81 *Rys. 5.44 Przykładowy obraz odcisków mikrotwardości w pomiarach metodą Vickersa na przekroju poprzecznym powłoki 08 Fe-Al (DGS)*

82 *Rys. 5.45 Przykładowy odcisk pomiaru mikrotwardości metodą Vickersa na przekroju poprzecznym nieodkształconej plastycznie cząstki proszku zakotwiczonej w strukturze powłoki Fe-Al (DGS)*

83 *Rys. 5.46 Porównanie mikrotwardości HV0,1 poszczególnych powłok Fe-Al (DGS) – natryskanych przy określonych parametrach procesu DGS (zgodnie z tabelą 4.1); wartości średnie i odchylenie standardowe z uwzględnieniem wszystkich pomiarów HV0,1 wzdłuż 3-ch ścieżek pomiarowych na przekroju poprzecznym określonej powłoki Fe-Al (DGS) – z oceną istotności różnic otrzymanych wyników wartości średnich (wartości oznaczone tymi samymi literami nie różnią się istotnie ($p \leq 0,05$))*

84 *Rys. 5.47 Test zużycia ślizgowego trzpienia na tarczy: współczynnik tarcia w funkcji czasu poślizgu dla przykładowej powłoki Fe-Al (049) wytworzonej metodą DGS*

85 *Rys. 5.48 Współczynnik tarcia powłok Fe-Al (DGS) przy obciążeniu siłą F = 20 N; wartości średnie ± odchylenie standardowe; wartości średnie oznaczone tymi samymi literami nie różnią się istotnie ($p \leq 0,05$)*

86 *Rys. 5.49 Przykładowa powierzchnia po badaniach tribologicznych z widocznym filmem tlenkowym na powierzchni*

87 *Rys. 5.50 Przykładowe wyniki zużycia ślizgowego trzpienia na tarczy: zużycie liniowe w funkcji czasu poślizgu dla powłoki Fe-Al (034) wytworzonej metodą DGS*

88 *Rys. 5.51 Wskaźniki zużycia liniowego powłok Fe-Al (DGS) – natryskanych przy określonych parametrach procesu DGS (zgodnie z tabelą 4.1); wartości średnie ± odchylenie*

standardowe; wartości średnie oznaczone tymi samymi literami nie różnią się istotnie ($p \leq 0,05$)

89 *Rys. 5.52 Analiza porównawcza wskaźników zużycia liniowego i współczynnika tarcia poszczególnych powłok Fe-Al (DGS) – natryskanych przy określonych parametrach procesu DGS (zgodnie z tabelą 4.1)*

90 *Rys. 5.53 Morfologia powłok Fe-Al (DGS) po badaniach zużywania ściernego: a) widoczne wyrwane ziarna z osnowy, b) mapa 3D badanego obszaru*

Tabele

1 *Tabela 2.1* *Zawartość Al_2O_3 w proszku i w powłoce Cu: D, E – proszek dendryczny; O – proszek sferyczny*

2 *Tabela 2.2* *Porównanie wybranych właściwości użytkowych różnego typu powłok wytworzonych niskociśnieniową metodą natryskiwania na zimno (Cold Spraying)*

3 *Tabela 4.1* *Parametry natryskiwania DGS użyte do natryskiwania powłok i cząstek proszku FeAl do wody*

4 *Tabela 4.2* *Zastosowane parametry pomiarów topografii powierzchni badanych powłok FeAl*

5 *Tabela 5.1* *Skład chemiczny i wielkość cząstek proszku FeAl użytego do badań (stan wyjściowy zgodnie z kartą produktu producenta)*

6 *Tabela 5.2* *Wyniki badań IPS UA cząstek proszku FeAl w stanie wyjściowym (od producenta) i po natryskaniu DGS do wody*

7 *Tabela 5.3* *Wyniki pomiarów RMS*

8 *Tabela 5.4* *Parametry fraktalne na powierzchni badanych powłok DGS*

9 *Tabela 5.5* *Zestawienie parametrów funkcjonalnych powłoki FeAl uformowanej w określonych warunkach DGS*

10 *Tabela 5.6* *Udział procentowy porów w badanych powłokach*

11 *Tabela 5.7* *Udział nieodkształconych cząstek proszku w strukturze powłok Fe-Al (DGS) zależnie od warunków natryskiwania DGS (dane uśrednione z 5 obrazów SEM/BSE dla każdej z analizowanych powłok natryskanych DGS w warunkach zgodnie z tab. 4.1*

12 *Tabela 5.8* *Zestawienie wyników punktowej mikroanalizy składu chemicznego SEM/EDS w określonych mikroobszarach na powierzchni powłoki Fe-Al (wg oznaczeń na rysunku 5.27)*

13 *Tabela 5.9* *Zestawienie wyników powierzchniowej mikroanalizy składu chemicznego SEM/ EDS powłok Fe-Al natryskanych w określonych warunkach procesu DGS (zgodnie z tabelą 4.1). Mapping rozkładu pierwiastków stopowych na przekroju poprzecznym powłok FeAl (DGS) – zgodnie z rys. 5.28b dotyczy powłoki modelowej 08*

14 *Tabela 5.10* *Wyniki pomiarów ciepła właściwego powłoki Fe40Al uformowanej metodą DGS*

15 *Tabela 5.11* *Współczynnik c_p Fe40Al w stanie po natryskaniu DGS*

16 *Tabela 5.12* *Wyniki badań dylatometrycznych z drugiego i trzeciego grzania*

17 *Tabela 5.13* *Wyniki danych eksperymentalnych dyfuzyjności i przewodności cieplnej powłoki Fe-Al (DGS)*

Literatura

[1] S.C. Deevi, V.K. Sikka *Nickel and iron aluminides: an overview on properties, processing and applications*, Intermetallics, **4**, ***1996***, 357–375

[2] J. Bystrzycki, R.A. Varin, Z. Bojar *Postępy w badaniach stopów na bazie uporządkowanych faz międzymetalicznych z udziałem aluminium*, Inżynieria Materiałowa **5**, ***1996***, 137–149

[3] C.T. Liu, J. Stringer, J.N. Mundy, L.L. Horton, P. Angeli, *Ordered intermetallic alloys: an assessment*, Intermetallics, **5**(8), ***1997***, 579–596

[4] Z. Bojar, W. Przetakiewicz, praca zbiorowa pt. *Materiały metalowe z udziałem faz międzymetalicznych*, wyd. BEL Studio Sp. z o.o., ISBN 83-89968-03-7, Warszawa ***2006***, 340 stron

[5] G. Niewielki, M. Jabłońska, *Charakterystyka i zastosowanie intermetali z układu Fe-Al*, Inżynieria Materiałowa, **2**, ***2007***, 43–47

[6] J.H. Westbrook, *Structural intermetallics: their origins, status and future*. In *Structural Intermetallics*, ed. by: R. Darolia, J.J. Lewandowski, C.T. Liu, P.L. Martin, D.B. Miracle and M.V. Mathal, The Minerals, Metals & Materials Society, Warrendale, PA, USA, 1–18, 1993

[7] S. Jóźwiak, *Aluminidki żelaza. Sekwencja przemian fazowych w procesie nieizotermicznego spiekania proszków żelaza i aluminium*, wyd. BEL Studio Sp. z o.o. ISBN: 978-83-7798-217-4, Warszawa ***2014***, 206 stron

[8] D.G. Morris, *Possibilities for high-temperature strengthening in iron aluminides*, Intermetallics, **6**(7-8), ***1998***, 753–758

[9] D.G. Morris, M.A. Munoz-Morris, C. Baudin, *The high-temperature strength of some Fe_3Al alloys*, Acta Materialia, **52**(9), ***2004***, 2827–2836

[10] M. Kupka, M. Prewendowski, *Dynamic recrystallization in a Fe-40 at.% Al alloy*, Journal of Alloy and Compounds, **437**, ***2007***, 367–372

[11] C. Senderowski, K. Łodziński, Z. Bojar, *Analiza stabilności cieplnej i wybranych właściwości powłok typu FeAl otrzymanych metodą HVOF*, Inżynieria Materiałowa, **4**, ***2011***, 725–728

[12] C. Senderowski, M. Chodala, Z. Bojar, *Corrosion behavior of detonation gun sprayed Fe-Al type intermetallic coating*, Materials, **8**(3), ***2015***, 1108–1123

[13] C. Senderowski, N. Cinca, S. Dosta, I.G. Cano, J.M. Guilemany, *The effect of hot treatment on composition and microstructure of HVOF iron aluminide coatings in Na_2SO_4 molten salts*, J. Therm. Spray Tech., **28**(7), ***2019***, 1492–1510

[14] P.J. Maziarz, D.J. Alexander, J.L. Wright, *High strength, ductility, and impact toughness at room temperature in hot-extruded FeAl alloys*, Intermetallics, **5**(7), ***1997***, 547–562

[15] C.T. Liu, E.P. George, P.J. Maziasz, J.H. Schneibel, *Recent advances in B2 iron aluminide alloys: deformation, fracture and alloy design*, Materials Science and Engineering: A **258**(1-2), ***1998***, 84–98

[16] N.S. Stoloff, *Iron aluminides: present status and future prospects*, Materials Science and Engineering: A **258**(1-2), ***1998***, 1–14

[17] S. Jóźwiak, T. Czujko, Z. Bojar, *Specyfika zjawisk strukturalnych występujących podczas obróbki cieplnoplastycznej stopów na bazie fazy z układu Fe-Al*, Solidification of Metals and Alloys, **2**(42), ***2000***, 125–133

[18] M. Zamanzade, A. Barnoush, Ch. Motz, *A review on the properties of iron aluminide intermetallics*, Crystals, **6**(10), ***2016***, 1–29

[19] J. Bystrzycki, *Niekonwencjonalne metody kształtowania struktury i właściwości stopów na osnowie fazy międzymetalicznej FeAl*, wyd. BEL Studio Sp. z o.o., ISBN 83-88442-86-4, Warszawa ***2004***, 158 stron

[20] C. Senderowski, *Żelazowo-aluminiowe intermetaliczne systemy powłokowe uzyskiwane z naddźwiękowego strumienia metalicznego*, wyd. BEL Studio Sp. z o.o. ISBN: 978-83-7798-227-3, Warszawa ***2015***, 280 stron

[21] M. Kupka, *Struktura i właściwości stopów na osnowie fazy FeAl otrzymanych w procesach metalurgicznych*, Wyd. Uniwersytetu Śląskiego, ISBN: 83-226-1497-7, Katowice ***2005***, 126 stron

[22] D.F. Johnson, E.A. Carter, *First principles assessment of hydrogen absorption into FeAl and Fe_3Si: towards prevention of steel embrittlement*, Acta Materialia, **58**, ***2010***, 638–648

[23] W. Szkliniarz, E. Hadasik, A. Kościelna, I. Schindler, *Melting, casting and rolling problems in FeAl based alloy*, Metal, **6**, ***2004***, 1–8

[24] W. Szkliniarz, A. Szkliniarz, *Problemy towarzyszące wytwarzaniu stopów na osnowie FeAl*, Inżynieria Materiałowa, **29**(2), ***2008***, 72–77

[25] S.C. Deevi, V.K. Sikka, *Exo-Melt^{TM} process for melting and casting intermetallics*, Intermetallics, **5**, ***1997***, 17–27

[26] E. Pocheć, S. Jóźwiak, K. Karczewski, Z. Bojar, *Fe-Al phase formation around SHS reactions under isothermal conditions*, J. of Alloys and Compounds **509**, ***2011***, 1124–1128

[27] S. Jóźwiak, K. Karczewski, Z. Bojar, *Wpływ warunków spiekania na budowę fazową materiałów na bazie faz z układu Fe-Al*, Inżynieria Materiałowa **6**, ***2004***, 848–854

[28] J. Gu, S. Gu, L. Xue, S. Wu, Y. Yan, *Microstructure and mechanical properties of in situ $Al_{13}Fe_4$/Al composites prepared by mechanical alloying and spark plasma sintering*, Materials Science and Engineering, **558**, ***2012***, 684–691

[29] M. Krasnowski, T. Kulik, *Nanocrystalline FeAl intermetallic produced by mechanical alloying followed by hot-pressing consolidation*, Intermetallics **15**, ***2007***, 201–205

[30] Z. Bojar, Z. Komorek, T. Durejko, *Struktura i właściwości intermetalicznych powłok ochronnych otrzymywanych metodą detonacyjną*, Solidification of Metals and Alloys, **27**, ***1996***, 115–119

[31] C. Senderowski, Z. Bojar, T. Durejko, D. Zasada, *Wpływ struktury i wybranych właściwości technologicznych na wytrzymałość adhezyjną gazotermicznych powłok ochronnych z udziałem faz międzymetalicznych z układu Fe-Al*, Inżynieria Materiałowa, **20**(5), ***1999***, 356–358

[32] B. Xu, Z. Zhu, S. Ma, W. Zhang, W. Liu, *Sliding wear behavior of Fe-Al and Fe-Al/WC coatings prepared by high velocity arc spraying*, Wear **257**(11), ***2004***, 1089–1095

[33] J. Yang, P. La, W. Liu, Q. Xue, *Tribological properties of FeAl intermetallics under dry sliding*, Wear, **257**, ***2004***, 104–109

[34] C. Senderowski, Z. Bojar, *Factors influencing abrasive wear of gas detonation sprayed FeAl – based intermetallic coatings*, International Journal of Applied Mechanics and Engineering, **9**, ***2004***, 65–71

[35] Y. Wang, M. Tan, *The effect of CeO_2 on the erosion and abrasive wear of thermal sprayed FeAl intermetallic alloy coatings*, Wear, **261**, ***2006***, 1201–1207

[36] C. Senderowski, Z. Bojar, W. Przetakiewicz, *Influence of gas detonation spraying conditions on the quality of Fe-Al intermetallic protective coatings*, Archives of Foundry Engineering, 7(1), ***2007***, 147–152

[37] C. Senderowski, Z. Bojar, W. Wołczyński, G. Roy, T. Czujko, *Residual stresses determined by the modified Sachs method within a gas detonation sprayed coatings of the Fe-Al intermetallic*, Archives Metallurgy and Materials, **52**(4), ***2007***, 569–578

[38] C. Senderowski, Z. Komorek, Z. Bojar, A. Pawłowski, *Analiza wytrzymałości adhezyjnej powłok detonacyjnych typu FeAl z udziałem warstw pośrednich NiAl i NiCr*, Inżynieria Materiałowa, **29**(6), ***2008***, 927–930

[39] C. Senderowski, Z. Bojar, *Gas detonation spray forming of Fe-Al coatings in the presence of interlayer*, Surface and Coatings Technology, **202**(15), ***2008***, 3538–3548

[40] C. Senderowski, Z. Bojar, *Influence of Detonation gun spraying conditions on the quality of Fe-Al intermetallic protective coatings in the presence of NiAl and NiCr interlayers*, Journal of Thermal Spray Technology, **18**, ***2009***, 435–447

[41] A. Pawłowski, T. Czeppe, Ł. Major, C. Senderowski, *Structure morphology of Fe-Al coating detonation sprayed onto carbon steel substrate*, Archives of Metallurgy and Materials, **54**(3), ***2009***, 499–504

[42] Y. Chen, X. Liang, S. Wei, Y. Liu, B. Xu, *Heat treatment induced intermetallic phase transition of arc-sprayed coating prepared by the wires combination of aluminum-cathode and steel-anode*, Applied Surface Science, **255**(19), ***2009***, 8299–8304

[43] R. Mušalek, O. Kovařik, T. Skiba, P. Haušild, M. Karlik, J. Colmenares-Angulo, *Fatigue properties of Fe-Al intermetallic coatings prepared by plasma spraying*, Intermetallics, **18**, ***2010***, 1415–1418

[44] C. Senderowski, Z. Bojar, W. Wołczyński, A. Pawłowski, *Microstructure characterization of D-gun sprayed Fe-Al intermetallic coatings*, Intermetallics, **18**, ***2010***, 1405–1409

[45] C. Senderowski, K. Łodziński, Z. Bojar, *Uwarunkowania technologiczne naddźwiękowej metalizacji płomieniowej HVOF do wytwarzania intermetalicznych powłok ochronnych Fe-Al dla potrzeb energetyki*, Inżynieria Materiałowa, **4**, ***2010***, 1213–1219

[46] C. Senderowski, K. Łodziński, Z. Bojar, *Ocena wytrzymałości adhezyjnej powłok detonacyjnych typu FeAl w teście na odrywanie*, Inżynieria Materiałowa, **32**(4), ***2011***, 729-733

[47] T. Durejko, S. Lipiński, Z. Bojar, J. Bystrzycki, *Processing and characterization of graded metal/intermetallic materials: the example of Fe/FeAl intermetallics*, Materials and Design, **32**, ***2011***, 2827–2834

[48] C. Senderowski, E. Astachov, Z. Bojar, Y. Borisov, *Elementarne mechanizmy formowania powłoki intermetalicznej Fe-Al podczas natryskiwania gazodetonacyjnego*, Inżynieria Materiałowa, **32**(4), ***2011***, 719–724

[49] L. Singh, V. Chawla, J.S. Grewal, *A Review on detonation gun sprayed coatings*, Journal of Minerals and Materials Characterization and Engineering, **11**(3), ***2012***, 243–265

[50] N. Cinca, J.M. Guilemany, *Thermal spraying of transition metal aluminides: an overview*, Intermetallics, **24**, ***2012***, 60–72

[51] I. Shishkovsky, F. Missemer, N. Kakovkina, I. Smurov, *Intermetallics synthesis in the Fe-Al system via layer by layer 3D laser cladding*, Crystals, **3**, ***2013***, 517–529

[52] L. Wang, D. Yan, Y. Dong, J. Zhang, X. Chen, *Nanostructured ceramic composite coating prepared by reactive plasma spraying micro-sized Al-Fe_2O_3 composite powders*, Ceramics International, **39**, ***2013***, 2437–2442

[53] W. Wołczyński, C. Senderowski, J. Morgiel, G. Garzeł, *D-gun sprayed Fe-Al single particie solidification*, Archives of Metallurgy and Materials, **59**(1), ***2014***, 211–220

[54] C. Senderowski, *Nanocomposite Fe-Al intermetallic coating obtained by Gas detonation spraying of milled self-decomposing powder*, Journal of Thermal Spray Technology, **23**, ***2014***, 1124–1134

[55] L. Qiao, Y. Wu, S. Hong, J. Zhang, W. Shia, Y. Zheng, *Relationships between spray parameters, microstructures and ultrasonic cavitation erosion behavior of HVOF sprayed Fe-based amorphous / nanocrystalline coatings*, Ultrasonics–Sonochemistry, **39**, ***2017***, 39–46

[56] B. Szczucka-Lasota, B. Formanek, A. Hernas, *Growth of corrosion products on thermally sprayed coatings with FeAl intermetallic phases in aggressive environments*, J. of Materials Processing Technology, **164-165**, ***2005***, 930–934

[57] K. Szymański, A. Hernas, G. Moskal, H. Myalska, *Thermally sprayed coatings resistant to erosion and corrosion for power plant boilers – a review*, Surface and Coatings Technology, **268**, ***2015***, 153–164

[58] G. Wang, Z. Huang, P. Xiao, X. Zhu, *Spraying of Fe-based amorphous coating with high corrosion resistance by HVAF*, Journal of Manufacturing Processes, **22**, ***2016***, 34–38

[59] E. Sadeghimeresht, N. Markocsan, P. Nylén, *Microstructural characteristics and corrosion behavior of HVAF and HVOF sprayed Fe-based coatings*, Surface and Coatings Technology, **318**, ***2017***, 365–373

[60] Shenhou Li, Z. Guo, J. Xionga, Y. Lei, Yuxi Li, J. Tang, J. Liu, J. Yea, *Corrosion behavior of HVOF sprayed hard face coatings in alkaline-sulfide solution*, Applied Surface Science, **416**, ***2017***, 69–77

[61] J. Zhanga, M. Liu, J. Song, Chunming Deng, Changguang Deng, *Microstructure and corrosion behavior of Fe-based amorphous coating prepared by HVOF*, Journal of Alloys and Compounds, **721**, ***2017***, 506–511

[62] D. Yan, Y. Yang, Y. Dong, X. Chen, L. Wang, J. Zhang, *Phase transitions of plasma sprayed FeAl intermetallic coating during corrosion in molten zinc at 640°C*, Intermetallics, **22**, ***2012***, 160–165

[63] N. Cinca, S. Cygan, C. Senderowski, L. Jaworska, S. Dosta, I.G. Cano, J.M. Guilemany; *Sliding wear behavior of Fe-Al coatings at high temperatures*, Coatings, **8** 268), ***2018***, 1-14

[64] T. Chmielewski, M. Chmielewski, A. Piątkowska, A. Grabias, B. Skowrońska, P. Siwek, *Structure evolution of the Fe-Al arc sprayed coating stimulated by annealing*, Materials, **14**(12) 3210, ***2021***, 1–16

[65] M. Palm, *Concepts derived from phase diagram studies for the strengthening of Fe-Al ‐ based alloys*, Intermetallics, **13**, ***2005***, 1286–1295

[66] M. Palm, *Fe–Al materials for structural applications at high temperatures: Current research at MPIE*, International Journal of Materials Research, **100** (3), ***2009***, 277–287

[67] A.T. Phan, M.K. Paek, Y.B. Kang, *Phase equilibria and thermodynamics of the Fe-Al-C system: critical evaluation, experiment and thermodynamic optimization*, Acta Materialia, **79**, ***2014***, 1–15

[68] X. Li, A. Scherf, M. Heilmaier, F. Stein, *The Al-rich part of the Fe-Al phase diagram*, J. of Phase Equilibria and Diffusion, **37**, ***2016***, 162–156

[69] P. Matysik, S. Jóźwiak, T. Czujko, *The kinetics of non-isothermal iron and aluminum powder mixtures sintering in protective atmosphere*, Journal of Alloys and Compounds **549**, ***2013***, 92–99

[70] P. Novák, A. Michalcová, I. Marek, M. Mudrová, K. Saksl, J. Bednarcík, P. Zikmund, D. Vojtěch, *On the formation of intermetallics in Fe-Al system – an in situ XRD study*, Intermetallics, **32**, ***2013***, 127–136

[71] M. Yousaf, J. Iqbal, M. Ajmal, *Variables affecting growth and morphology of the intermetallic layer (Fe_2Al_5)*, Materials Characterization, **62**, ***2011***, 517–525

[72] Z. Pluta, T. Hryniewicz, *Quantitative determination of material hardness*, Journal of Quantum Information Science, **1**, ***2011***, 127–134

[73] P. Matysik, S. Jóźwiak, T. Czujko, *Characterization of low-symmetry structures from phase equilibrium of Fe-Al system-microstructures and mechanical properties*, Materials **8**(3), ***2015***, 914–931

[74] W. Gąsior, A. Dębski, Z. Moser, *Formation enthalpy of intermetallic phases from Al-Fe system measured with solution calorimetric method*, Intermetallics, **24**, 99–105, 2012

[75] C. Senderowski, *Badania struktury i właściwości gazodetonacyjnych powłok ochronnych na osnowie faz żelazowo-aluminiowych*", rozprawa doktorska WAT, Warszawa 2002, 257 stron

[76] M. Kogachi, T. Haraguchi, *Possibilities of random vacancy distribution and antisite atom recovering in the point defect mechanism in B2-type intermetallics*, Intermetallics, 7(9), ***1999***, 981–993

[77] M. Kogachi, T. Haraguchi, *Point defects in B2-type intermetallic compounds*, Materials Science and Engineering: A **312**(1-2), ***2001***, 189–195

[78] K. Yoshimi, M. Tsunekane, K. Maruyama, *Differential scanning calorimetry study on annihilation behavior of supersaturated thermal vacancies in B2-type FeAl*, Intermetallics, **18**, ***2010***, 1265–1272

[79] J.L. Jordan, S.C. Deevi, *Vacancy formation and effects in FeAl*, Intermetallics, **11**, ***2003***, 507–528

[80] J. Bystrzycki i R.A. Varin, *Environmental sensitivity and mechanical behavior of boron-doped Fe‑45at.%Al intermetallic in the temperature range from 77 to 1000 K*, Materials Science and Engineering A **270**, ***1999***, 151–161

[81] R. Carleton, E.P. George, R.H. Zee, *Effects of deviations from stoichiometry on the strength anomaly and fracture behavior of B – doped FeAl*, Intermetallics, **3**(6), ***1995***, 433-441

[82] J.H. Schneibel, R.O. Ritchie, J.J. Kruzic, P.F. Tortorelli, *Optimization of Mo-Si-B intermetallic alloys*, Metallurgical and Materials Transaction A, **36**(3), ***2005***, 525–531

[83] J.W. Park, *Anomalous yield behavior of hypo- and hyper-stoichiometric Fe_3Al intermetallic compounds*, Intermetallics, **10**(7), ***2002***, 683–691

[84] E.P. George, I. Baker, *Thermal vacancies and the yield anomaly of FeAl*, Intermetallics, **6**(7-8), ***1998***, 759–763

[85] H.Y. Yasuda, Y. Umakoshi, *Pseudoelastic behaviour of Fe_3Al single crystals with $D0_3$ structure*, Intermetallics, **18**(7), ***2010***, 1273–1278

[86] H. Yasuda, T. Nakajima, K. Nakano, K. Yamaoka, M. Ueda, Y. Umakoshi, *Effect of Al concentration on pseudoelasticity in Fe_3Al single crystals*, Acta Materialia, **53**(20), ***2005***, 5343–5351

[87] Y.H. Yasuda, T. Nakajima, Y. Umakoshi, *Temperature dependence of pseudo-elasticity in Fe_3Al single crystals*, Intermetallics, **15**(5-6), ***2007***, 819–823

[88] D. Kuc, G. Niewielski, I. Bednarczyk, *Structure and plasticity in hot deformed FeAl intermetallic phase base alloy*, Materials Characterization, **60**, ***2009***, 1185–1189

[89] R. Balasubramaniam, *Hydrogen in iron aluminides*, Journal of Alloys and Compounds, **330‑332**, ***2002***, 506–510

[90] J. Barcik, K. Stępień, *Role of Al_2O_3 surface layer in saturating intermetallic FeAl compound with hydrogen*, Materials Science and Engineering **A334**(1-2), ***2002***, 28–32

[91] U. Prakash, N. Parvathavarthini, R.K. Dayal, *Effect of composition on hydrogen permeation in Fe-Al alloys*, Intermetallics, **15**, ***2007***(1), 17–19

[92] K. Stępień, M. Kupka, *Effect of hydrogen on room-temperature hardness of B2 FeAl alloys*, Scripta Materialia, **59**(9), ***2008***, 999–1001

[93] Paula V. Jasen, Estela A. Gonzalez, Romina Luna, Graciela Brizuela, Alfredo Juan, *The hydrogen effect in the electronic structure and bonding of the B2 FeAl alloy with a Fe vacancy*, International Journal of Hydrogen Energy, **34**(23), ***2009***, 9591–9595

[94] M. Kupka, K. Stępień, B. Łosiewicz, *Effect of plastic working on hydrogen permeability in an FeAl-based alloy*, J. of Alloys and Compounds, **482**(1-2), ***2009***, 371–375

[95] M. Kupka, K. Stępień, *Hydrogen permeation in Fe-40 at.% Al alloy at different temperatures*, Corrosion Science, **51**(3), ***2009***, 699–702

[96] A. Barnoush, H. Vehoff, *Recent developments in the study of hydrogen embrittlement: Hydrogen effect on dislocation nucleation*, Acta Materialia, **58**(16), ***2010***, 5274–5285

[97] D.F. Johnson, E.A. Carter, *First-principles assessment of hydrogen absorption into FeAl and Fe_3Si: Towards prevention of steel embrittlement*, Acta Materialia, **58**(2), ***2010***, 638-648

[98] A. Barnoush, J. Dake, N. Kheradmand, H. Vehoff, *Examination of hydrogen embrittlement in FeAl by means of in situ electrochemical micropillar compression and nanoindentation techniques*, Intermetallics, **18**(7), ***2010***, 1385–1389

[99] M. Takeyama, C.T. Liu, *Elevated–temperature environmental embrittlement and alloy design of $L1_2$ ordered intermetallics*, Mater. Scienc. Engin.: **A153**(1-2), ***1992***, 538–547

[100] J. Bystrzycki, *Wpływ struktury podziarnowej na plastyczność i charakter pękania stopów FeAl*, Inżynieria Materiałowa, **4‑5**, ***2003***, 160–164

[101] P. Lejček, A. Fraczkiewicz, *Boron segregation in intermetallics: on the possible origins of a low-level intergranular segregation*, Intermetallics, **11**(10), ***2003***, 1053–1063

[102] E. Cadel, A. Fraczkiewicz, D. Blavette, *Suzuki effect on {001} stacking faults in boron-doped FeAl intermetallics*, Scripta Materialia, **51**(5), ***2004***, 437–441

[103] B.A. Pint, J.H. Schneibel, *The effect of carbon and reactive element dopants on oxidation lifetime of FeAl*, Scripta Materialia, **52**(12), ***2005***, 1199–1204

[104] P. Kratochvil, F. Dobeš, V. Vodičkova, *The effect of silicon on the structure of Fe-40 at.% Al type alloys with high contents of carbon (1.9-3.8 at.%)*, Intermetallics, **17**(1-2), ***2009***, 39–45

[105] D.G. Morris, L.M. Requejo, M.A. Munoz-Morris, *Age hardening in some Fe-Al-Nb alloys*, Scripta Materialia, **54**(3), ***2006***, 393–397

[106] M.A. Montealegre, J.L. Gonzalez-Carrasco, *Influence of the yttria content on the oxidation behaviour of the intermetallic Fe40Al Alloy*, Intermetallics, **11**(2), ***2003***, 169-175

[107] Y. Ortega, N. de Diego, F. Plazaola, J.A. Jimenez, J. del Rio, *Influence of Cr addition on the defect structure of FeAl alloys*, Intermetallics **15**(2), ***2007***, 177–180

[108] D. Hamana, L. Amiour, M. Bouchear, *Effect of chromium ternary additions on the ordering behaviour in Fe-28 at.% Al alloy*, Materials Chemistry and Physics, **112**(3), ***2008***, 816–822

[109] D.G. Morris, I. Gutierrez-Urrutia and M.A. Munoz-Morris, *The high-temperature creep behaviour of an Fe-Al-Zr alloy strengthened by intermetallic precipitates*, Scripta Materialia, **57**(6), ***2007***, 449–452

[110] T. Chrostek, K. Rychlik, M. Bramowicz, C. Senderowski, *Functional and fractal properties of Fe-Al coatings after gas detonation spraying (GDS)*, Archives of Metallurgy and Materials, **63**(4), ***2018***, 1991–1997

[111] T. Chrostek, *Structural analysis of Fe-Al coatings applied by gas detonation spraying*, Technical Sciences, **23**(3), ***2020***, 221–232

[112] R. Jasionowski, W. Przetakiewicz, D. Zasada, *The effect of structure on the cavitational wear of Fe-Al intermetallic phase-based alloys with cubic lattice*, Archives of Foundry Engineering, **11**(2), ***2011***, 97–102

[113] R. Jasionowski, K. Bryll, J. Grabian, *Badanie właściwości tribologicznych intermetali*, Archives of Foundry Engineering, **12**, ***2012***, 87–90

[114] P. Siwek, T. Chmielewski, M. Chmielewski, *Natryskiwanie łukowe powłok Fe-Al*, Przegląd Spawalnictwa, **90**(3), ***2018***, 62–67

[115] T. Chmielewski, P. Siwek, M. Chmielewski, A. Piątkowska, A. Grabias, D. Golański, *Structure and selected properties of arc sprayed coatings in-situ fabricated Fe-Al intermetallics phases*, Metals, **8**(1059), ***2018***, 2–12

[116] Yu.S. Borisov, A.L. Borisova, N.V. Vihilyanska, I.A. Demyanov, O.M. Burlachenko, *Electric arc spraying of intermetalic Fe-Al coatings using different solid and powder wires*, Scientific and Technical, ISSN 0957-798X the Paton Welding Journal, **3**, ***2021***, 16–21

[117] T. Chmielewski, D.A. Golański, *New method of in-situ fabrication of protective coatings based on Fe–Al intermetallic compounds*, Proc. IMechE Vol. **225** Part B: J. Engineering Manufacture, ***2016***, 611–616

[118] G.M. Goodwin, *Weld overlay cladding with iron aluminides*. In: Judkins RR, editor. Proc 12th annual conf on fossil energy materials. Oak Ridge (Tennessee, USA): Oak Ridge National Laboratory, ***1998***, 217–24

[119] C. Shen, Z. Pan, Y. Ma, D. Cuiuri, H. Li, *Fabrication of iron-rich Fe-Al intermetallics using the wire-arc additive manufacturing process*, Addit. Manuf., **7**, ***2015***, 20–26

[120] C. Shen, Z. Pan, Y. Ma, D. Cuiuri, J. Roberts, H. Li, *Fabrication of Fe-Al functionally graded material using the wire-arc additive manufacturing process*, Metall. Mater. Trans. B, **47B**, ***2016***, 763–772

[121] C. Shen, Z. Pan, D. Cuiuri, D. Ding, H. Li, *Influences of deposition current and interpass temperature to the Fe_3Al-based iron aluminide fabricated using wire-arc additive manufacturing process*. Int. J. Adv. Manuf. Technol., **88**, ***2017***, 2009–2018

[122] S.C. Deevi, *Advanced intermetallic iron aluminide coatings for high temperature applications*, Progress in Materials Science, **118**(100769), ***2021***, 1–42

[123] Chen Shen, Zengxi Pan, Dominic Cuiuri, Stephen van Duin, Dongzhi Luo, Bosheng Dong, Huijun Li, *Influences of postproduction heat treatment on Fe_3Al-based iron aluminide fabricated using the wire-arc additive manufacturing process*. Int. J. Adv. Manuf. Technol., **97**, ***2018***, 335–344

[124] W. Żórawski, *Właściwości powłok natryskanych plazmowo i HVOF*, Tribologia **6**, ***2010***, 319–327

[125] T. Szulc, *Notatki z historii natryskiwania termicznego*, Przegląd Spawalnictwa, **85**(6), ***2013***, 76–83

[126] T. Hejwowski, *Nowoczesne powłoki nakładane cieplnie odporne na zużycie ścierne i erozyjne*, Monografie – Politechnika Lubelska, Lublin, ***2013***

[127] K.R. Luer, J.N. DuPont, A.R. Marder, *High-temperature sulfidation of Fe_3Al thermal spray coatings at 600◦C*, Corrosion, **56**(2), ***2000***,189–98

[128] M. Cappelaere, J. Daniault, L. Vincent, *Corrosion tests on plasma-sprayed aluminum titanate and Fe-Al coatings*. Proc 10th international thermal spray conf. Essen. Berlin (Germany): DVSS 80, ***1983***, 195

[129] K. Natesan, C. Kraus, *Corrosion performance of structural alloys and coatings in the presence of deposits*, In: Judkins RR, editor. Proc 15th annual conf on fossil energy materials. Oak Ridge (Tennessee, USA): ORNL; ***2001***

[130] A. Magnee, E Offergeld, M. Leroy, A. Lefort, *Fe-Al intermetallic coating applications to thermal energy advanced systems*, In: Coddet C, editor. Thermal spray: Meeting the challenges of the 21st century (Proc 15th international thermal spray conf.), Materials Park (Ohio, USA): ASM International, ***1998***, 1091–1096

[131] M.R. Hajaligol, V.K. Sikka, R. Greenlaw, W. Mickles. *Plasma spraying of iron aluminide foils*, Adv. in Powder Met. & Particulate Mater., **2**(7), ***1998***, 765–776

[132] M.R. Hajaligol, C. Scorey, V.K. Sikka, S.C. Deevi, G. Fleischhauer, Jr. A.C. Lilly, et al. *Thermomechanical processing of plasma sprayed intermetallic sheets*, U.S. Patent 6,332,936 [issued December 25, ***2001***

[133] Ji G, Grosdidier T, Liao HL, Morniroli JP, Coddet C. Spray forming thick nanostructured and microstructured FeAl deposits. Intermetallics, **13**, ***2005***, 596–607

[134] T. Grosdidier, G. Ji, F. Bernard, E. Gaffet, Z. Munir, S. Launois, *Synthesis of bulk FeAl nanostructured materials by HVOF spray forming and Spark Plasma Sintering*, Intermetallics, **14**, ***2006***,1208–1213

[135] S.C. Deevi, V.K. Sikka, C.J. Swindeman, R.D. Seals, *Application of reaction synthesis principles to thermal spray coatings*, J. Mat. Sci.**32**, ***1997***, 3315–3325

[136] Y. Dong, Y. Dianran, J. He, X. Li, W. Feng, H. Liu, *Studies on composite coatings prepared by plasma spraying Fe_2O_3–Al self-reaction composite powders*, Surf. Coat. Technol., **179**(2), ***2004***, 223–228

[137] R. Wang, J. Duan, F. Ye, *Effect of spraying parameters on the crystallinity and microstructure of solution precursor plasma sprayed coatings*, J. of Alloys and Compounds, **766**, ***2018***, 886–893

[138] B. Lva, R. Mücke, X. Fan, T.J. Wang, O. Guillona, R. Vaßen, *Sintering resistance of advanced plasma-sprayed thermal barrier coatings with strain-tolerant microstructures*, Journal of the European Ceramic Society, **38**, ***2018***, 5092–5100

[139] W. Zhang, J. Gu, Ch. Zhang, Y. Xie, X. Zheng, *Preparation of titania coating by induction suspension plasma spraying for biomedical application*, Surface and Coatings Technology, **358**, ***2019***, 511–520

[140] E.H. Jordan, Chen Jiang, M. Gell, *The solution precursor plasma spray (SPPS) process: a review with energy considerations*, J. Therm. Spray Tech., **24**(7), ***2015***, 1153–1165

[141] N. Kumar, M. Gupta, D.E. Mack, et al., *Columnar Thermal Barrier Coatings Produced by Different Thermal Spray Processes*. J. Therm. Spray Tech., **30**, ***2021***, 1437–1452

[142] G. Darut, A. Niederhauser, B. Jaccoud, M. Sigrist, E. Mock, M. Pierre Planche, H. Liao, G. Montavon, *VLPPS: An emerging process to create well-defined components by additive manufacturing*, J. Therm. Spray Tech., **28**, ***2019***, 255–264

[143] J.H. Reinshagen, V.K. Sikka, *Thermal spraying of selected aluminides*. In: T.F. Bernecki, editor. Thermal spray coatings: properties, processes and applications. Materials Park (Ohio, USA): ASM International, ***1991***, 307–313

[144] R.N. Wright, J.R. Fincke, W.D. Swank, D.C. Haggard, C.R. Clark, *The influence of process parameters on the microstructure and properties of Fe_3Al based coatings*. In: N.B. Dahortre, J.M. Hampikian, J.J. Stiglich, editors. Elevated temperature coatings: science and technology I. Warrendale, PA: TMS, ***1995***, 157–166

[145] T.C. Totemeier, R.N. Wright, W.D. Swank, *Mechanical and physical properties of high-velocity oxy-fuel-sprayed iron aluminide coatings*. Metall. Mat. Trans. A, **34**, ***2003***, 2223–2231

[146] T.C. Totemeier, R.N. Wright, W.D. Swank, *Microstructure and stresses in HVOF sprayed iron aluminide coatings*, J. Thermal Spray Technol., **11**, ***2002***, 400–408

[147] B.A. Pint, P.F. Tortorelli, I.G. Wright, J.A. Haynes, W.Y. Lee, *Evaluation of iron-alumindie coatings for high temperature corrosion protection*, In: R.R. Judkins, editor. Proc. 14th annual conf. on fossil energy materials. Oak Ridge (Tennessee, USA): ORNL; ***2000***

[148] T. Grosdidier, H.L. Liao, A. Tidu, *X-ray and TEM characterization of nanocrystalline iron aluminide coatings prepared by HVOF thermal spraying*, In: C.C. Berndt, editor. Acte de la conference ITSC 2000-Canada-Montreal. Materials Park (Ohio, USA): ASM International; ***2000***, 1334–1344

[149] T. Grosdidier, A. Tidu, H.L. Liao, *Nanocrystalline Fe-40Al coating processed by thermal spraying of milled powder*, Scr. Mater., **44**(3), ***2001***, 387–393

[150] G. Ji, O. Elkedim, T. Grosdidier, *Deposition and corrosion resistance of HVOF sprayed nanocrystalline iron aluminide coatings*. Surf. Coat. Technol., **190**(2-3), ***2005***, 406–416

[151] JM Guilemany, N Cinca, J Fernandez, S. Sampath, *Erosion, abrasive, and friction wear behavior of iron aluminide coatings sprayed by HVOF*. J. Therm. Spray. Technol., **17**(5), ***2008***, 762–773

[152] J.M. Guilemany, N. Cinca, S. Dosta, C.R.C. Lima, *High-temperature oxidation of Fe40Al coatings obtained by HVOF thermal spray*. Intermetallics, **15**, ***2007***, 1384–1394

[153] F. Pougoum, T. Schmitt, L. Martinu, J.E. Klemberg-Sapieha, S. Savoie, R. Schulz, *Wear behavior of Fe_3Al-TiN-TiB_2 HVOF coatings: A comparative study between in situ and ex situ powder processing routes*. Ceram. Int., **43**, ***2017***, 8040–8050

[154] J.R. Blackford, R.A. Buckley, H. Jones, C.M. Sellers, D.G. McCartney, A.J. Horlock, *Spray deposition of an iron aluminide*, J. Mater. Sci. **33**, ***1998***, 4417–4421

[155] G. Ji, T. Grosdidier, H.L. Liao, J.P. Morniroli, C. Coddet, *Spray forming thick nanostructured and microstructured FeAl deposits*, Intermetallics, **13**, ***2005***, 596–607

[156] A.J. Panas, C. Senderowski, B. Fikus, *Thermophysical properties of multiphase Fe-Al intermetallic-oxide ceramic coatings deposited by gas detonation spraying*, Thermochimica Acta, **676**, ***2019***, 164-171

[157] D.V. Dudina, I.S. Batraev, V.Y. Ulianitsky, M.A. Korchagin, *Possibilities of the computer-controlled detonation spraying method: A chemistry view point*, Ceramics International, **40**(2), ***2014***, 3253–3260

[158] V. Ulianitsky, V. Shtertser, S. Zlobin, I. Smurov, *Computer-controlled detonation spraying: from process fundamentals toward advanced applications*, Journal of Thermal Spray Technology, **20**(4), ***2011***, 791–801

[159] A. Shtertser, C. Muders, S. Veselov, S. Zlobin, V. Ulianitsky, X. Jiang, V. Bataev, *Computer controlled detonation spraying of WC/Co coatings containing MoS_2 solid lubricant*, Surface and Coatings Technology, **206**, ***2012***, 4763–4770

[160] I. Smurov, V. Ulianitsky, *Computer controlled detonation spraying: a spraying process upgraded to advanced applications*, WIT Transactions on Engineering Sciences, **71**, ***2011***, 265–276

[161] C. Senderowski, N.V. Vigilianska, O. Burlachenko, O. Grishchenko, A. Murashov, S. Stepanyuk, *Effect of APS spraying parameters on the microstructure formation of Fe_3Al intermetallics coatings using mechanochemically synthesized nanocrystalline Fe-Al powders*, Materials, **16**(4), ***2023***, 1–15

[162] P.L. Fauchais, J.F.R. Heberlein, M.I. Boulos, *Thermal spray fundamentals*: *from powder to part*, Edithor: Springer, ***2014***, pp. 1587, DOI 10.1007/978-0-387-68991-3

[163] K. Łodziński, *Struktura i właściwości intermetalicznych powłok ochronnych typu Fe-Al otrzymanych z metalizacyjnego strumienia naddźwiękowego metodą HVOF*. Rozprawa doktorska, WAT, Warszawa, ***2015***, 180 str.

[164] M. Madej, D. Ozimina, K. Milewski *Ocena właściwości tribologicznych i korozyjnych powłok przeciwzużyciowych*, Logistyka, **4**, ***2015***, 4669–4676

[165] N. Xi, Y. Liu, X. Zhang, N. Liu, H. Fu, Z. Hang, G. Yang, H. Chen, W. Gao, *Steady anti-icing coatings on weathering steel fabricated by HVOF spraying*, Applied Surface Science, **444**, ***2018***, 757–762

[166] D. Mohanty, S. Kar, S. Paul, P. P. Bandyopadhyay, *Carbon nanotube reinforced HVOF sprayed WC-Co coating*, Materials and Design, **156**, ***2018***, 340–350

[167] Wuxi Zhoua, Kesong Zhoua, Y. Li, Ch. Deng, K. Zeng, *High temperature wear performance of HVOF-sprayed Cr_3C_2-WC-NiCoCrMo and Cr_3C_2-NiCr hardmetal coatings*, Applied Surface Science, **416**, ***2017***, 33–44

[168] F. Zishuan, W. Shansong, Z. Zhengdong, *Microstructures and properties of nano-structural WC-12Co coatings deposited by AC-HVAF*, Rare Metal Materials and Engineering, **46**(4), ***2017***, 0923–0927

[169] A. Milanti, V. Matikainen, H. Koivuluoto, G. Bolelli, L. Lusvarghi, P. Vuoristo, *Effect of spraying parameters on the microstructural and corrosion properties of HVAF-sprayed Fe–Cr–Ni–B–C coatings*, Surface & Coatings Technology, **277**, ***2015***, 81–90

[170] R.K. Kumar, M. Kamaraj, S. Seetharamu, S. Anand Kumar, *A pragmatic approach and quantitative assessment of silt erosion characteristics of HVOF and HVAF processed WC-CoCr coatings and 16Cr5Ni steel for hydro turbine applications*, Materials and Design, **132**, ***2017***, 79–95

[171] E. Sadeghimeresht, N. Markocsan, P. Nylén, *Microstructural and electrochemical characterization of Ni-based bilayer coatings produced by the HVAF process*, Surface and Coatings Technology, **304**, ***2016***, 606–619

[172] G. Bolelli, L.M. Berger, T. Börner, H. Koivuluoto, V., Matikainen, L. Lusvarghi, C. Lyphout, N. Markocsan, P. Nylén, P. Sassatelli, R. Trache, P. Vuoristo, *Sliding and abrasive wear behaviour of HVOF and HVAF sprayed Cr_3C_2–NiCr hardmetal coatings*, Wear, **358-359**, ***2016***, 32–50

[173] G. Bolelli, L.-M. Berger, T. Börner, H. Koivuluoto, L. Lusvarghi, C. Lyphout, N. Markocsan, V. Matikainen, P. Nylén, P. Sassatelli, R. Trache, P. Vuoristo, *Tribology of HVOF and HVAF sprayed WC–10Co4Cr hardmetal coatings: a comparative assessment*, Surface and Coatings Technology, **265**, ***2015***, 125–144

[174] Al-Taie, R.J. Brigham, Y. Lafreniere, *High temperature alloys and thermal spray coatings for energy conversion*. In: Natesan K, Ganesan P, Lai G, editors. Proc. 2nd Inter. Conf. on heat resistant materials. Materials Park (Ohio, USA): ASM International, ***1995***, 437–444

[175] C. Senderowski, Z. Bojar, K. Szymański, B. Formanek, *Badania struktury i właściwości powłok wielowarstwowych typu NiAl/FeAl i NiCr/FeAl osadzanych metodą HVOF*, Inżynieria Materiałowa, **6**(166), ***2008***, 611–614

[176] B. Szczucka-Lasota, B. Formanek, A. Hernas, K. Szymański, *Oxidation models of the growth of corrosion products on the intermetallic coatings strengthened by a fine dispersive Al_2O_3*, Journal of Materials Processing Technology, **164-165**, ***2005***, 935–939

[177] Chengbo Xiao, Weixing Chen, *Sulfidation resistance of CeO_2-modified HVOF sprayed FeAl coatings at 700°C*, Surface & Coatings Technology, **201**(6), ***2006***, 3625–3632

[178] G. Ji, J.P. Morniroli, A. Tidu, C. Coddet and T. Grosdidier, *Surface engineering by thermal spraying nanocrystalline coatings: X-ray and TEM characterisation of as-deposited iron aluminide structure*, J. Phys. IV France, **12**(6), ***2002***, 509–518

[179] T. Grosdidier, Gang Ji, N. Bozzolo, *Hardness, thermal stability and yttrium distribution in nanostructured deposits obtained by thermal spraying from milled – Y_2O_3 reinforced – or atomized FeAl powders*, Intermetallics, **14**, ***2006***, 715–721

[180] Gang Ji, J.P. Morniroli, T. Grosdidier, *Nanostructures in thermal spray coatings*, Scripta Materialia, **48**, ***2003***, 1599–1604

[181] Gang Ji, T. Grosdidier, J-P. Morniroli, *Microstructure of a high-velocity oxy-fuel thermal-sprayed nanostructured coating obtained from milled powder*, Metallurgical and Materials Transactions A(38A), ***2007***, 2455–2463

[182] Gang Ji, T. Grosdidier, N. Bozzolo, S. Launois, *The mechanisms of microstructure formation in a nanostructured oxide dispersion strengthened FeAl alloy obtained by spark plasma sintering*, Intermetallics, **15**, ***2007***, 108–118

[183] B.A. Pint, P.F. Tortorelli, I.G. Wright, *The oxidation behavior of ODS iron aluminides*, Mater. Corros. **47**(12), ***1996***, 663–674

[184] J.M. Guilemany, C.R.C. Lima, N. Cinca, J.R. Miguel, *Studies of Fe-40Al coatings obtained by high velocity oxy-fuel*, Surface & Coatings Technology, **201**, ***2006***, 2072–2079

[185] J.M. Guilemany, N. Cinca, S. Dosta, and I.G. Cano, *FeAl and $NbAl_3$ intermetallic-HVOF coatings: structure and properties*, Journal of Thermal Spray Technology, **18**(4), ***2009***, 536–545

[186] N. Cinca, S. Dosta, J.M. Guilemany, *Nanoscale characterization of FeAl-HVOF coatings*, Surface & Coatings Technology, **205**, ***2010***, 967–973

[187] B. Fikus, C. Senderowski, A.J. Panas, *Modeling of dynamics and thermal history of Fe40Al intermetallic powder particles under gas detonation spraying using propane-air mixture*, J. Therm. Spray Tech., **28**(7), ***2019***, 346–358

[188] C. Senderowski, A.J. Panas, B. Fikus, D. Zasada, M. Kopec, K.V. Korytchenko, *Effects of heat and momentum gain differentiation during gas detonation spraying of FeAl powder particles into the water*, Materials, **14**, ***2021***, 1–18

[189] L.A. Dobrzański, A.D. Dobrzańska-Dankiewicz, *Obróbka powierzchni materiałów inżynierskich*, Open Access Library, **5**, ***2011***, 181–225

[190] H. Assadi, H. Kreye, F. Gartner, T. Klassen, *Cold spraying – a materials perspective*, Acta Materialia, **116**, ***2016***, 382–407

[191] S.V. Klinkov, V.F. Kosarev, M. Rein, *Cold spray deposition: Significance of particle impact phenomena*, Aerospace Science and Technology, **9**, ***2005***, 582–591

[192] A. Małachowska, M. Winnicki, A. Ambroziak, *Perspektywy natryskiwania niskociśnieniową metodą Cold Spray*, Przegląd Spawalnictwa, **84**(10), ***2012***, 2–6

[193] T. Klassen, F. Gärtner, T. Schmidt, J.O. Kliemann, K. Onizawa, K.R. Donner, H. Gutzmann, K. Binder, H. Kreye, *Basic principles and application potentials of cold gas spraying*, Materials Science & Engineering Technology, **41**(7), ***2010***, 575–584

[194] K. Lee, M. Lee, J. Yu, H. Kim, *Effect of powder preheating temperature on the properties of titanium coating layers manufactured by kinetic spraying*, Materials Transaction, **55**, ***2014***, 622–628

[195] T. Hussain, D.G. McCartney, P.H. Shipway, D. Zhang, *Bonding mechanisms in cold spraying: the contributions of metallurgical and mechanical components*, Journal of Thermal Spray Technology, **18**(3), ***2009***, 364–379

[196] M. Winnicki, J. Kocimski, A. Ambroziak, *Porównanie wydajności procesu dwóch metod natryskiwania na zimno: nisko i wysokociśnieniowej*, XXXIX Szkoła Inżynierii Materiałowej, monografia pod red. J. Pacyny, Kraków ***2011***, 247–252

[197] H. Koivuluoto, P. Vuoristo, *Effect of powder type and composition on structure and mechanical properties of Cu+Al_2O_3 coatings prepared by using low-pressure cold spray process*, Journal of Thermal Spray Technology, **19**(5), ***2010***, 1081–1092

[198] H. Koivuluoto, J. Lagerbom, M. Kylmälahti, P. Vuoristo, *Microstructure and mechanical properties of low-pressure cold-sprayed (LPCS) coatings*, Journal of Thermal Spray Technology, **17**(5-6), ***2008***, 721–727

[199] A. Sova, V.F. Kosarev, A. Papyrin, I. Smurov, *Effect of ceramic particle velocity on cold spray deposition of metal-ceramic coatings*, Journal of Thermal Spray Technology, **20**(1), ***2011***, 285–291

[200] V. Champagne, D. Helfritch, *Electromagnetic interference shielding by the cold spray particle deposition of an aluminum-alumina matrix*, Journal of Advanced Materials, **40**(1), ***2008***, 20–26

[201] R. Lupoi, W. O'Neill, *Deposition of metallic coatings on polymer surfaces using cold spray*, Surface and Coatings Technology, **205**, ***2010***, 2167–2173

[202] X.L. Zhou, A.F. Chen, J.C. Liu, X.K. Wu, J.S. Zhang, *Preparation of metallic coatings on polymer matrix composites by cold spray*, Surface and Coatings Technology, **206**, ***2011***, 132–136

[203] M. Barletta, A. Gisario, V. Tagliaferri, *Electrostatic spray deposition (ESD) of polymeric powders on thermoplastic (PA66) substrate*, Surface and Coatings Technology, **201**, ***2006***, 296–308

[204] M. Grujicic, B. Pandurangan, W.C. Bell, M. Daqaq, L. Ma, N. Seyr, M. Erdmann, J. Holzleitner, *A computational analysis and suitability assessment of cold-gas dynamic spraying of glass-fiber reinforced polyamide 6 for use indirect adhesion polymer metal hybrid components*, Applied Surface Science, **254**, ***2008***, 2136–2145

[205] A.S. Alhulaifi, G.A. Buck, W.J. Arbegast, *Numerical and experimental investigation of cold spray gas dynamic effects for polymer coating*, Journal of Thermal Spray Technology, **21**(5), ***2012***, 852–862

[206] G. Sundararajan, N.M. Chavan, G. Sivakumar, P.S. Phani, *Evaluation of parameters for assessmen of inter-splat bond strength in cold-sprayed coatings*, Journal of Thermal Spray Technology, **19**(6), ***2010***, 1255–1266

[207] Y. Xu, I. M. Hutchings, *Cold spray deposition of thermoplastic powder*, Surface and Coatings Technology, **201**, ***2006***, 3044–3050

[208] H. Koivuluoto, A. Coleman, K. Murray, M. Kearns, P. Vuoristo, *High pressure cold sprayed (HPCS) and low pressure cold sprayed (LPCS) coatings prepared from OFHC Cu feedstock: overview from powder characteristics to coating properties*, Journal of Thermal Spray Technology, **21**, ***2012***, 1065–1075

[209] H. Lee, H. Shin, S. Lee, K. Ko, *Effect of gas pressure on Al coatings by cold gas dynamic spray*, Materials Letters, **62**, ***2008***, 1579–581

[210] H. Koivuluoto, G. Bolelli, A. Milanti, L. Lusvarghi, P. Vuoristo, *Microstructural analysis of high-pressure cold-sprayed Ni, NiCu and NiCu + Al_2O_3 coatings*, Surface and Coatings Technology, **268**, ***2015***, 224–229

[211] Hong-Tao Wang, Chang-Jiu Li, Guan-Jun Yang, Cheng-Xin Li, Qiang Zhang, Wen-Ya Li, *Microstructural characterization of cold-sprayed nanostructured FeAl intermetallic*

compound coating and its ball-milled feedstock powders, Journal of Thermal Spray Technology, **16**(5‑6), ***2007***, 669–676

[212] Hong-Tao Wang, Chang-Jiu Li, Guan-Jun Yang, Cheng-Xing Li, *Cold spraying of Fe/Al powder mixture: Coating characteristics and influence of heat treatment on the phase structure*, Applied Surface Science, **255**, ***2008***, 2538–2544

[213] Hong-Tao Wang, Chang-Jiu Li, Guan-Jun Yang, Cheng-Xing Li, *Effect of heat treatment on the microstructure and property of cold-sprayed nanostructured FeAl/Al_2O_3 intermetallic composite coating*, Vacuum, **83**, ***2009***, 146–152

[214] Chang-Jiu Li, Hong-Tao Wang, Guan-Jun Yang, Chong-Gao Bao, *Characterization of high-temperature abrasive wear of cold-sprayed FeAl intermetallic compound coating*, Journal of Thermal Spray Technology, **20**(1‑2), **2010**, 227–233

[215] Guan-Jun Yang, Hong-Tao Wang, Chang-Jiu Li, Cheng-Xin Li, *Effect of annealing on the microstructure and erosion performance of cold-sprayed FeAl intermetallic coatings*, Surface & Coatings Technology, 205, ***2011***, 5502–5509

[216] You Wang, Nan Deng, Zhenfeng Tong, Zhangjian Zhou, *The Effect of Fe/Al ratio and substrate hardness on microstructure and deposition behavior of cold-sprayed Fe/Al coatings*, Materials, **16**(878), ***2023***, 1–13

[217] T. Novoselova, P. Fox, R. Morgan, W. O'Neill, *Experimental study of titanium/aluminium deposits produced by cold gas dynamic spray*, Surface & Coatings Technology, 200, ***2006***, 2775–2783

[218] M. Bray, A. Cockburn, W. O'Neill, *The laser assisted cold spray process and deposit characterization*, Surface and Coatings Technology, **203**, ***2009***, 2851–2857

[219] E.O. Olakanmi, M. Doyoyo, *Laser assisted cold sprayed corrosion- and wear resistant coatings: a review*, Journal of Thermal Spray Technology, **23**, ***2014***, 765–785

[220] D.K. Christoulis, S. Guetta, E. Irissou, V. Guipont, M.H. Berger, M. Jeandin, J. Legoux, C. Moreau, S. Costil, M. Boustie, Y. Ichikawa, K. Ogawa, *Cold spraying coupled to nano-pulsed Nd-YaG laser surface pre-treatment*, Journal of Thermal Spray Technology, **19**, ***2010***, 1062–1073

[221] M. Kulmala, P. Vuoristo, *Influence of process conditions in laser-assisted low pressure cold spraying*, Surface and Coatings Technology, **202**, ***2008***, 4503–4508

[222] T. Jen, L. Pan, L. Li, Q. Chen, W. Cui, *The acceleration of charged nano-particles in gas stream of supersonic de-Laval type nozzle coupled with static electric field*, Applied Thermal Engineering, **27**, ***2007***, 2877–2885

[223] H. Takana, K. Ogawa, T. Shoji, H. Nishiyama, *Computational simulation of cold spray process assisted by electrostatic force*, Powder Technology, **185**, ***2008***, 116–123

[224] H. Takana, K. Ogawa, T. Shoji, H. Nishiyama, *Electrostatic assist on a cold spray process by computational simulation*, Journal of Fluids Engineering, **130**(8), ***2008***, 1–7

[225] J. Akedo, *Room temperature impact consolidation (RTIC) of fine ceramic powder by aerosol deposition method and applications to microdevices*, Journal of Thermal Spray Technology, **17**, ***2008***, 181–198

[226] D. Hanft, J. Exner, M. Schubert, T. Stocker, P. Fuierer, R. Moos, *An overview of the aerosol deposition method: process fundamentals and new trends in materials applications*, Journal of Ceramics Science and Technology, **6**, ***2015***, 147–182

[227] K.V. Korytchenko, O.Y. Hichlo, I.O. Belousov, A.V. Mats, O.A. Repikhov, C. Senderowski, D.P. Dubinin, A.V. Tytarenko, *Advanced detonation gun application for aluminum oxide coating*, Functional Materials, **27**(1), ***2020***, 224-229

[228] C. Senderowski, D. Zasada, T. Durejko, Z. Bojar; *Characterization of as-synthesized and mechanically milled Fe-Al powders produced by the self-disintegration method*, Powder Technology, **263**, ***2014***, 96–103

[229] A. Wojtkowiak, Analiza sztywności intermetalicznych powłok ochronnych typu Fe-Al (GDS) w badaniach modułu Younga w temperaturze do 1000ºC, praca mgr, UWM – Olsztyn, ***2019***, 102 strony

[230] R.S. Sayles, T.R. Thomas, *Surface topography as a nonstationary random process*, Nature, **271**, ***1978***, 431–434

[231] M.V. Berry, J.H. Hannay, *Topography of random surfaces*, Nature, **271**, ***1978***, 573

[232] B. Bhushan, *Topography of Random Surfaces,* Handbook of Micro/Nanotribology. Ed. by Bharat Bhushan, Boca Raton: CRC Press LLC, ***1999***, 880 pages

[233] E. Mainsah, J.A. Greenwood, D.G. Chetwynd, *Metrology and Properties of Engineering Surfaces*, Kluwer Academic Publishers, ***2001***, 449 pages

[234] J.-J. Aue, *Fractals and fracture: structure–property relationship of highly porous ceramics*, Dissertations of University of Groningen, ***1997***

[235] M. Zare, S. Solaymani, A. Shafiekhani, S. Kulesza, Ş. Ţălu, M. Bramowicz, *Evolution of rough-surface geometry and crystalline structures of aligned TiO_2 nanotubes for photoelectrochemical water splitting*, Scientific Reports, **8:**10870, ***2018***, 1–11

[236] S. Solaymani, S. Kulesza, S. Talu, M. Bramowicz, N. B. Nezafat, V. Dalouji, S. Rezaee, H. Karami, M. Malekzadeh, E.S. Dorbidi, *The effect of different laser irradiation on rugometric and microtopographic features in zirconia ceramics: study of surface statistical metrics*, Journal of Alloys and Compounds, **765**, ***2018***, 180–185

[237] Ş. Ţălu, S. Solaymani, M. Bramowicz, S. Kulesza, A. Ghaderi, S. Shahpouri, S.M. Elahi, *Effect of electric field direction and substrate roughness on three-dimensional self-assembly growth of copper oxide nanowires*, Journal of Materials Science: Materials in Electronics, **27**(9), ***2016***, 9272–9277

[238] ISO 25178-2:2012 – Geometrical product specifications (GPS) – surface texture: Areal - Part 2: Terms, definitions and surface texture parameters

[239] K.J. Stout, P.J. Sullivan, W.P. Dong, E. Mainsah, N. Luo, T. Mathia, H. Zahouanithe, *The development of methods for the characterization of roughness in three dimensions*, Publication no. EUR15178EN of the Commission of the European Communities Dissemination of Scientific and Technical Knowledge Unit Directorate General Information Technologies and Industries and Telecommunications Luxembourg, ***1993***

[240] ISO 25178-3:2012 – Geometrical product specifications (GPS) – Surface texture: Areal - Part 3: Specification operators

[241] C. Cheng, S. Teng, M. Liu *Extraction of height–height correlation function of random surfaces from the average intensity of image speckles*, Applied Physics Letters, **81**(24), ***2002***, 4544–4546

[242] I. Giordanelli, N. Posé, M. Mendoza, H.J. Herrmann, *Conformal invariance of graphene sheets*, Scientific Reports, **6:**22949, ***2016***, 1–7

[243] C. Kittel, *Quantum theory of solis*, Wiley, New York, ***1987***

[244] C.Y. Ho, *Thermal expansion of solids*, CINDAS Data Series on Material Properties, Volume I-4, ASM International, ***1998***

[245] P.G. Klemens, R.K. Williams, *Thermal conductivity of metals and alloys*, International Metals Reviews, **31**(1), ***1986***, 197–215

[246] M. Szumera, *Charakterystyka wybranych metod termicznych, cz. 1*, LAB Laboratoria, Aparatura, Badania, **17**(6), ***2012***, 28–34

[247] M. Szumera, *Charakterystyka wybranych metod termicznych, cz. 2*, LAB Laboratoria, Aparatura, Badania **18**(1), ***2013***, 24–33

[248] S. Gądek, M. Hebda, J. Kazior, *Zastosowanie dylatometrii w badaniach przemysłowych na przykładzie proszku ferrytycznej stali nierdzewnej AlSi 434L*, Mechanika, **109**(9-M), ***2012***, 77–87

[249] A.J. Panas, J. Terpiłowski, T. Majewski, *Badania rozszerzalności liniowej materiału fazy wiążącej spieku 90W-7Ni-3Fe*, Biuletyn WAT, **57**(3), ***2008***, 361–380

[250] A.J. Panas, J.J. Panas, H. Polakowski, T. Piątkowski, *Badania zależności temperaturowych rozszerzalności cieplnej i ciepła właściwego stopu glinu PA-6*, Biuletyn WAT, **60**(4), ***2011***, 103–117

[251] A. Grzebyk, *Badania dylatometryczne stopu Cu-Zn-Al-Si*, Archives of Foundry, **2**(4), ***2002***, 340–346

[252] K. Chmura, *Przewodność cieplna skał i węgli górnośląskiego karbonu*, monografia habilitacyjna, Gliwice ***1968***

[253] K. Kochanowski, W. Oliferuk, Z. Płochocki, A. Adamowicz, *Determination of thermal diffusivity of austenitic steel using pulsed infrared thermography*, Archives of Metallurgy of Materials, **59**(3), ***2014***, 893–897

[254] Zestawienie parametrów fizycznych materiałów wg PN-EN ISO 12524:2003, PN-EN ISO 6946:1999, PN-91/B-02020

[255] W.J. Parker, R.J. Jenkins, C.P. Butler, G.L. Abbott, *Flash method of determining thermal diffusivity, heat capacity, and thermal conductivity*, Journal of Applied Physics, **32**(9), ***1961***, 1679–1684

[256] J. Terpiłowski, *A modified flash method for determination of thermal diffusivity in semitransparent solids exposed to laser radiation*, Archives of Thermodynamics, **25**(2), ***2004***, 39–68

[257] R.D. Cowan, *Pulse method of measuring thermal diffusivity at high temperatures*, Journal of Applied Physics, **34**(4), ***1963***, 926–927

[258] S. Jóźwiak, K. Karczewski, *Influence of aluminium oxides on abrasive wear resistance of Fe–50 at.% Al intermetallic sinters*, Journal of Alloys and Compounds, **482**, ***2009***, 405-411

[259] R. Kant, U. Prakash, V. Agarwala, V.V. Staya Prasad, *Wear behaviour of an FeAl intermetallic alloy containing carbon and titanium*, Intermetallics, **61**, ***2015***, 21–26

[260] H. Tan, S. Wang, J. Cheng, S. Zhu, Y. Yu, Z. Qiao, J. Yang, *Tribological properties of Al-20Si-5Fe-2Ni-graphite solid-lubricating composites*, Tribology International, **121**, ***2018***, 214–222

[261] M. Federici, C. Menapace, A. Moscatelli, S. Gialanella, G. Straffelini, *Pin-on-disc study of a friction material dry sliding against HVOF coated discs at room temperature and 300 ^{o}C*, Tribology International, **115**, ***2017***, 89–99

[262] M. Bramowicz, L. Braic, F.A. Azem, S. Kulesza, I. Birlik, A. Vladescu, *Mechanical properties and fractal analysis of the surface texture of sputtered hydroxyapatite coatings*, Applied Surface Science, **379**, ***2016***, 338–346

[263] S. Kulesza, M. Bramowicz, P. Czaja, R. Jabłoński, J. Kropiwnicki, M. Charkiewicz, *Application of atomic force microscopy for studies of fractal and functional properties of biomaterials*, Acta Physica Polonica A: **130**(4), ***2016***, 1013–1015

[264] S. Ţălu, M. Bramowicz, S. Kulesza, T. Lainović, M. Vilotić, L. Blažić, *Influence of the artificial saliva storage on 3-D surface texture characteristics of contemporary dental nanocomposites*, Journal of Microscopy, **264**(2), ***2016***, 198–206

[265] T.R. Thomas, B.G. Rose´n, N. Amini, *Fractal characterisation of the anisotropy of rough surfaces*, Wear, **232**, ***1999***, 41–50

[266] S. Ţălu, M. Bramowicz, S. Kulesza, A. Ghaderi, V. Dalouji, S. Solaymani, Z. Khalaj, *Micromorphology of Cu/Co Nanoparticles: Surface Texture Analysis*, Electronic Materials Letters, **12**(5), ***2016***, 580–588

[267] Ş. Ţălu, M. Bramowicz, S. Kulesza, S. Solaymani, A. Ghaderi, L. Dejam, S. M. Elahi, A. Boochani, *Microstructure and micromorphology of ZnO thin films: case study on Al doping and annealing effects*, Superlattices and Microstructures, **93**, ***2016***, 109–121

[268] C. Bormio-Nunes, O. Hubert, *Piezomagnetic behavior of Fe-Al-B alloys*, Journal of Magnetism and Magnetic Materials, **393**, ***2015***, 404–418

[269] Ł. Konat, *Struktury i właściwości stali hardox a ich możliwości aplikacyjne w warunkach zużywania ściernego i obciążeń dynamicznych*, Rozprawa doktorska, Pol. Wrocławska, Wrocław **2007**

[270] A. J. Panas, *Comparative-Complementary Investigations of Thermophysical Properties – High Thermal Resolution Procedures In Practice*, Thermophysics 2010, Brno University of Technology, Faculty of Chemistry, **2010**, ISBN 978-80-214-4166-8, pp 218-235

[271] A. J. Panas, *Wysokorozdzielcze termicznie badania rozszerzalności liniowej - dylatometryczna analiza termiczna*. WAT, Warszawa **1998**

[272] A. J Panas, D. Panas, *DSC investigation of binary iron-nickel alloys, High Temperature - High Pressures*, **2010**, 38, No. 1, 63-78

Streszczenie

W pracy przedstawiono wyniki analiz strukturalnych z identyfikacją fazową materiału proszkowego i natryskanych powłok Fe-Al w procesie DGS, ze szczególnym uwzględnieniem faz tlenkowych w strukturze badanego materiał. Wykonano badania termofizyczne określając stabilność cieplną powłok oraz badania odporności na zużycie ścierne w warunkach tarcia suchego metodą pin-on-disc.

W ramach pracy dokonano przeglądu literatury opisując charakterystykę faz intermetalicznych z układu Fe-Al z uwzględnieniem przemian fazowych oraz podatność do formowania się faz tlenkowych in-situ w warunkach natryskiwania cieplnego powłok ochronnych. Przedstawiono również powszechnie stosowane technologie natryskiwania cieplnego powłok ochronnych typu Fe-Al ze szczególnym uwzględnieniem metody gazodetonacyjnej (DGS).

Głównym celem pracy była analiza stopnia utleniania się cząstek proszku FeAl w zbilansowanym energetycznie strumieniu gazowych produktów spalania detonacyjnego i wpływ formujących się faz tlenkowych (in situ w procesie DGS) na kształtowanie struktury powłoki intermetalicznej Fe-Al oraz jej właściwości termofizyczne (ciepło właściwe, przewodność i dyfuzyjność cieplną oraz liniowy współczynnik rozszerzalności cieplnej).

W konsekwencji przeprowadzonej analizy uzyskanych wyników badań własnych, określono najważniejsze czynniki technologiczne i strukturalne mające wpływ na zużywanie ścierne w przeprowadzonych badaniach tarcia suchego.

Abstract

The paper presents the results of structural analyses with phase identification of the powder material and the sprayed Fe-Al coatings in the DGS process, with particular emphasis on the oxide phases in the structure of the tested material. Thermophysical tests were carried out to determine the thermal stability of the coatings as well as tests for abrasive wear resistance under dry friction conditions using the pin-on-disc method were conducted.

As part of the work, the literature was reviewed, describing the characteristics of intermetallic phases from the Fe-Al system, including phase transformations and susceptibility to the in situ formation of oxide phases under the conditions of thermal spraying of protective coatings. Commonly used thermal spraying technologies of Fe-Al protective coatings were also presented, with particular emphasis on the gas detonation spraying (DGS).

The main purpose of the study was to analyse the degree of oxidation of FeAl powder particles in an energy-balanced stream of gaseous products of detonation combustion and the impact of oxide phases formed in situ in the DGS processon the structure and thermophysical properties of the Fe-Al intermetallic coating including specific heat, conductivity and thermal diffusivity and linear coefficient of thermal expansion.

Based on the analysis of the obtained research results, the most important technological and structural factors affecting abrasive wear in the conducted dry friction tests were determined.