

Badania eksperymentalne nakładania powłok ceramicznych z materiałów utleniających się

SŁOWA KLUCZOWE

nakładanie powłok ceramicznych, ceramika, plazma;

KEY WORDS

applying ceramic coatings, ceramics, plasma;

dr inż. hab. Artur Rusowicz prof. uczelni

artur.rusowicz@pw.edu.pl

STRESZCZENIE

Materiały ceramiczne jak większość materiałów ulega procesowi utleniania się. Zjawisko to może być niezwykle niekorzystne z punktu widzenia wytrzymałości mechanicznej. Problem z utlenianiem szczególnie uciążliwy jest w przypadku nakładania powłok metodami plazmowymi, podczas których temperatura procesu jest bardzo wysoka co w naturalny sposób sprzyja utlenianiu się. W ramach badań postanowiono sprawdzić jak metoda natryskiwania plazmowego wpływa na właściwości nakładanej warstwy. Przebadano kilka metod natryskiwania, kontrolując utlenianie powłoki. W kolejnym kroku poszczególne powłoki poddawano badaniom diagnostycznym. Został określany stopień utleniania powłoki za pomocą rentgenowskiej analizy fazowej. Następnie przebadano właściwości mechaniczne otrzymanych powłok. Szczególną uwagę zwrócono na metodę natryskiwanie pod ciśnieniem atmosferycznym, z pierścieniową strugą ochronną. W ramach badań dokonano ukształtowania pierścieniowej strugi ochronnej zabezpieczającej przed utlenianiem materiał proszkowy, tworzący powłokę.

SUMMARY

Ceramic materials, like most materials, undergo the process of oxidation. This phenomenon can be extremely unfavorable from the point of view of mechanical strength. The problem with oxidation is particularly troublesome in the case of plasma coating, where the process temperature is very high, which naturally promotes oxidation. As part of the research, it was decided to check how the plasma spray method affects the properties of the applied layer. Several spraying methods have been tested to control the oxidation of the coating. In the next step, individual coatings were subjected to diagnostic tests. The degree of oxidation of the coating was determined by means of X-ray phase analysis. Then, the mechanical properties of the obtained coatings were tested. Particular attention was paid to the atmospheric pressure spraying method with an annular protective jet. In the research, an annular protective stream was shaped to protect the powder material forming the coating against oxidation.

WSTĘP

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

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

W jonosferze plazma występuje na skutek fotojonizacji rzadkiej tam atmosfery. Występuje również w zorzy polarnej i w wyładowaniach atmosferycznych.

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

W pracy skupiono się nad zastosowaniem plazmy niskotemperaturowej do natryskiwania powłok. Natryskiwanie plazmowe powłok stanowi jedną z technologii inżynierii powierzchni. Zapoczątkowane zostało ono na przełomie XIX i XX wieku, gdy A. Schoop rozpylał na podłoże metalowe roztopiony metal, w strumieniu gazu o dużej szybkości. Ponieważ najpierw praktycznie natryskiwano metale, dlatego proces nazwano metalizacją natryskową. Później, gdy stosowano intensywniejsze źródła ciepła i intensywniejszy ruch gazu rozpylającego, pozwalające na rozpylanie nie tylko materiałów metalicznych, ale i ceramicznych, proces nazwano natryskiwaniem cieplnym. Na-

tryskiwanie cieplne rozwinęło się w latach 60. XX wieku. Początkowo ukierunkowane było na regenerację części i ich zabezpieczanie antykorozyjne. Metody natryskiwania cieplnego zostały nazwane od wykorzystywanego w pistoletach natryskowych źródła ciepła: płomieniowe, indukcyjne, łukowe, plazmowe, detonacyjne.

W ciągu ostatnich 30 lat rozwój metod został ukierunkowany w stronę zabezpieczenia materiału powłokowego przed utlenianiem w trakcie natryskiwania – przez natryskiwanie plazmowe w próżni (VPS – Vacuum Plasma Spraying) i w stronę zapewnienia lepszych właściwości natryskiwanych powłok przez nadanie cząstką materiału natryskiwane jako największej prędkości (James Browning 1982 HVOF - High Velocity Oxyfuel Flamespraying) lub działa detonacyjnego (D-Gun). W ciągu ostatnich lat nie obserwuje się nowych metod natryskiwania cieplnego, choć pojawiły się próby kojarzenia poszczególnych metod, np. plazmowego natryskiwania z przetapianiem laserowym [3], czy natryskiwania łukowego z naddźwiękowym rozpylaniem w strumieniu gazu [4]. Działania te mają na celu polepszenie właściwości otrzymywanych powłok, poprzez zmniejszenie ich porowatości i zwiększenie adhezji do podłoża. Osobną kwestię stanowi dynamiczny rozwój materiałów powłokowych, które na potrzeby natryskiwania są specjalnie przygotowywane w kształcie kulistym, o podwyższonej wytrzymałości, homogeniczne o małej porowatości [5], [6].

W pracy podjęto próby sprawdzenia przydatności do natryskiwania plazmowego proszku Si_3N_4 , którego sposób produkcji zaprezentowano w pracach [7], [8]. Według ówczesnego stanu wiedzy [9], jak również informacji uzyskanej od renomowanego wytwórcy proszków do natryskiwania plazmowego [4], proszek Si_3N_4 nie nadawał się do natryskiwania plazmowego i stąd potrzeba sprawdzenia. Odrębną sprawą, ważną dla rozwiązania wspomnianego problemu, było zdobycie wiedzy na temat natryskiwania plazmowego ceramiki beztlenkowej: węglików, azotków, borków i krzemków, z uwagi na możliwość jej utleniania [10], [11], [12], [3]. Ceramika beztlenkowa zajęła poważne miejsce na początku lat 80., obok ceramiki tlenkowej. Ceramika beztlenkowa ma lepsze własności takie jak: wysoka twardość, odporność chemiczna i termiczna, przy jej niskiej gęstości. Ma również lepszą odporność na kruche pękanie i wytrzymałość na rozciąganie w szerokim zakresie temperatur [13], [5]. Zasadniczą słabością ceramiki beztlenkowej do natryskiwania plazmowego jest jej wrażliwość na utlenianie, podczas natryskiwania z tlenem z atmosfery [14], [15], [16]. Początkowo próbowano temu przeciwdziałać realizując dwie koncepcje: modyfikację materiału proszkowego lub ograniczenie strumienia tlenu dopływającego do plazmy [17]. Pierwsza, polegająca na okludowaniu ziaren ceramiki materiałem niedopuszczającym tlen do ziarna lub utleniającym się i zabierającym tlen, np. grafitowa otoczka ziaren z węgla [11], okazała się nie ekonomiczna i dlatego postanowiono w niniejszej pracy skupić się na doskonaleniu drugiej.

1. CEL PRACY

Ogólnym celem pracy było zbadanie przydatności proszków azotkowych (szczególnie Si_3N_4 produkowanego na Wydziale Chemicznym Politechniki Warszawskiej) do natryskiwania plazmowego. Jest to nowa generacja materiałów ceramicznych beztlenkowych, charakteryzująca się wysokimi własnościami użytkowymi. Podczas natryskiwania plazmowego mogą mieć miejsce reakcje chemiczne materiału proszkowego z niektórymi gazami plazmotwórczymi albo z tlenem znajdującym się w strudze. Tlen w strudze może się znaleźć w wyniku jego obecności w gazie plazmotwórczym – argonie lub przez dyfuzję tlenu z powietrza. W wyniku tych reakcji następuje zmiana składu chemicznego ziaren, które wbudowują się w tworzoną po-

włokę i pogarszają jej własności poniżej wymaganych. Zwiększa się porowatość powłoki, pojawiają się wytrącenia w postaci innych faz, o gorszych własnościach mechanicznych. Powstaje warstwa tlenków na granicy powłoka – podłoże, zmniejszająca adhezję powłoki do podłoża. Dlatego tak ważna jest analiza stężeń tlenu w strudze plazmy, której poświęcona jest praca. Dotyczy to zarówno technologii procesu natryskiwania plazmowego, jak i oceny materiałowej otrzymanych powłok oraz procesów transportu ciepła i masy zachodzących w torze technologicznym (kanał plazmotronu, struga plazmy, oddziaływanie strumienia plazmy z ziarnami proszku).

Jak wiadomo dobre kontrolowanie stężenia tlenu w otoczeniu strugi plazmy może być realizowane poprzez natryskiwanie w atmosferze gazu obojętnego i to nazwano w pracy etapem pierwszym. Szczegółowym celem pierwszego etapu była odpowiedź w kwestii: czy z Si_3N_4 można uzyskać powłoki natryskiwane plazmowo? Przez kolejne płukania zbiornika azotem, w którym realizowano natryskiwanie, można było obniżyć stężenie tlenu, obecnego w komorze (co szczegółowo opisano w pkt. 2.1). Uzyskano w tych warunkach powłoki z Si_3N_4 , a ich jakość mechaniczną poprawiono przez dodanie Al_2O_3 . Jednakże z uwagi na wysokie koszty technologia ta nie mogła być polecana.

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

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

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

2. PRZEPROWADZONE BADANIA

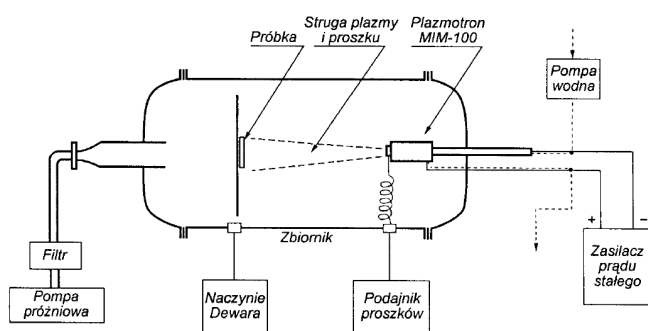
Próby uzyskania powłok obejmowały następujące badania, które uwzględniając ich kolejność można by nazwać etapami:

- I w atmosferze kontrolowanej
- II w atmosferze otoczenia (nieudane)
- III pod obniżonym ciśnieniem
- IV pod ciśnieniem atmosferycznym z pierścieniową strugą ochronną

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

2.1 NATRYSKIWANIE W ATMOSFERZE KONTROLOWANEJ

Próby natryskiwania plazmowego przeprowadzono na stanowisku przedstawionym na rys.1, w którym podstawowym elementem była komora próżniowa o pojemności 8,5 m³ z układem 3. pomp próżniowych. Wewnątrz komory umieszczono plazmotron MIM 100, który pozwala na pracę w zakresie mocy od 30 do 120 kW. Połączony jest on śluzą rurową, przez którą doprowadzone są potrzebne czynniki



Rys. 1. Schemat stanowiska pomiarowego

zasilania. Śluzą przenika przez elastyczny przegub, co umożliwia manipulację plazmotronem w obszarze stożka o kącie $\pm 15^\circ$ i długości tworzącej 1 m, bez możliwości płynnej zmiany odległości natryskiwania podczas trwania procesu. Proszek podawano do plazmotronu w ilości 30, 45 g/min, przy wydatku 5, 10 $\text{dm}^3/\text{godz.}$ gazu transportującego (argonu). Proszek Si_3N_4 dostarczony przez producenta przeznaczony był do wykonywania spieków i posiadał ziarna o średnicach 0,5-2 mm. Proszek ten na potrzeby natryskiwania plazmowego poddano granulacji, aby otrzymać ziarna o wielkości 30 μm . Tworzono pastę z drobnych ziaren i alkoholu, którą następnie przeciskano przez sito i odparowywano alkohol w strumieniu gorącego gazu. Tak otrzymany granulat Si_3N_4 mógł być już transportowany przez układ podawania proszku do plazmotronu. Wcześniej drobny proszek oblepiał ściany podajnika proszku i przewodów doprowadzających do plazmotronu, uniemożliwiając transport proszku w procesie natryskiwania.

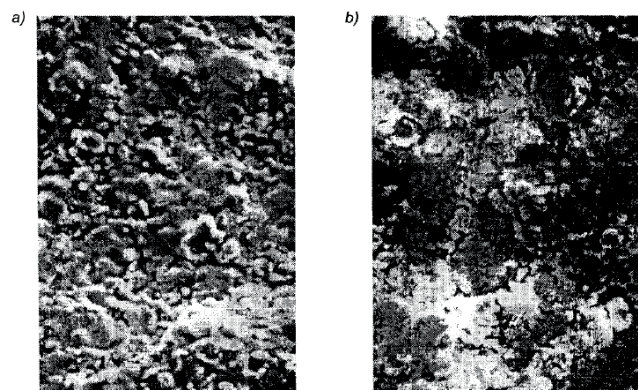
Komorę przed procesem poddano trzykrotnemu płukaniu azotem, uzyskując w komorze stężenie tlenu rzędu 15 ppm. Początkowo do przepłukiwania używano azotu z butli o czystości 99,99%, następnie jednak ze względów ekonomicznych korzystano z ciekłego azotu z naczynia Dewara. Przy próbach w komorze umieszczono uchwyt utrzymujący próbki w różnej odległości od plazmotronu i wielokrotnie zmieniano parametry procesu natryskiwania, aż do momentu otrzymania powłoki na którejś z próbek. Po tych zabiegach dla parametrów natryskiwania z tab.1 otrzymano powłoki nieutlenioną w odległości 36 cm od plazmotronu pod ciśnieniem 0,05 MPa w komorze oraz w odległości 50 cm pod ciśnieniem 0,01 MPa. Ciśnienie w komorze utrzymywano na stałym poziomie, wykorzystując układ pomp próżniowych.

Tab. 1. Zestawienie optymalnych parametrów dla natryskiwania w atmosferze kontrolowanej, wykonanych plazmotronem MIM 100.

Nr	Rodzaj powłoki	Ciśnienie [MPa]	Prąd [A]	Moc [kW]	Strumień obj. gazu [dm^3/h]
1.	azotek tytanu TiN	0,05	600	48,0	1940 Ar + 200 H ₂
2.	azotek tytanu TiN	0,01	600	42,0	2200 Ar + 700 N ₂
3.	azotek krzemu Si_3N_4	0,01	600	42,0	2100 Ar + 200 H ₂

W wyniku natryskiwania w atmosferze kontrolowanej uzyskano nieutlenione powłoki. W przypadku Si_3N_4 powłoki charakteryzowały się bardzo dużą kruchością i wysoką porowatością. Posiadały bardzo słabą adhezję do podłoża. Na rys.2 przedstawiono dla porównania powierzchnie powłok z TiN oraz Si_3N_4 . Widoczne jest dobre przetopienie ziaren TiN (rys.2.a), powierzchnia ma zwartą, jednorodną budowę. Powierzchnia powłoki z Si_3N_4 (rys.2.b) charakteryzuje się niejednorodną budową oraz dużą chropowatością (widoczne ciemniejsze plamy zagłębień).

Właściwości powłok z Si_3N_4 próbowano poprawić, stosując proszek do wytwarzania spieków zawierający 2% dodatek Al_2O_3 i 3% Y_2O_3 , lecz nie udało się otrzymać powłok o dobrych właściwościach mechanicznych. Stosowano również do natryskiwania mieszaninę Si_3N_4 i TiN oraz powłoki dwuwarstwowe, gdzie na przemian natryskiwano Si_3N_4 i TiN [18]. W przypadku mieszaniny nie uzyskiwano dobrej jednorodnej budowy powłoki oraz słabe właściwości mechaniczne. Powłoki z TiN z natryśniętym Si_3N_4 stanowiły interesującą grupę powłok. W tym przypadku otrzymywano dobrą warstwę TiN oraz na niej warstwę Si_3N_4 , która była krucha i porowata. W wyniku obróbki mechanicznej zdejmowano część tej warstwy (Si_3N_4) i otrzymywano ciekawą ok. 5-10 mm warstwę o bardzo dobrych właściwościach mechanicznych. Jednak docelowo w dalszych badaniach starano



Rys.2. Zdjęcia skaningowe powierzchni powłok (pow. 500x) natrykiwanych w atmosferze kontrolowanej:

- a) powierzchnia powłoki z TiN – regularne, dobrze przetopione ziarna tworzące zwartą powłokę z zamkniętymi mikroporami;
b) powierzchnia powłoki z Si_3N_4 – nieregularne ziarna, duża chropowatość oraz liczne pory otwarte

się uzyskiwać znacznie grubsze powłoki (200-300 μm). W związku z tym, następnym zabiegiem w oparciu o konsultacje [19], było dodanie Al_2O_3 do Si_3N_4 . Sądzone, że jeżeli nie uda się otrzymać powłoki będącej mieszaniną Al_2O_3 i Si_3N_4 , to może opanuje się otrzymywanie powłok z sialonów. Początkowo dodawano Al_2O_3 w ilości 10%, zwiększając stopniowo jego ilość do 50%, uzyskując wyraźną poprawę właściwości powłok.

2.2 NATRYSKIWANIE POD OBNIŻONYM CIŚNIENIEM

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

1. stopień utlenienia powłoki jest proporcjonalny do długości stru-

gi, tzn., że dyfuzja tlenu na długości kontroluje utlenianie ziaren wzdłuż ich trajektorii w strudze plazmy, a w konsekwencji i powłoki;

- aby uzyskać dobrą powłokę należało odpowiednio skrócić odległość natryskiwania. Jednak nie udało się tego zrealizować, bo na zbyt małych odległościach nie można było rozwinąć dostatecznego chłodzenia powłoki. Uzyskiwano zamiast powłoki nalot, który powierzchni się nie trzymał i nieliczne zakrzepłe pojedyncze kropki.

Natomiast na dalszych odległościach chłodzenie było wystarczające lecz uzyskano powłoki częściowo utlenione. W związku z tym powstała koncepcja wykorzystania stopnia utlenienia, jako miary określenia dopuszczalnej zawartości tlenu w strudze na odległości natryskiwania i potraktowanie tego III etapu jako eksperymentu nazwanego tu modelowym, bo umożliwił on przeniesienie wyników na inne warunki natryskiwania powłok, a szczególnie przy natryskiwaniu atmosferycznym z pierścieniową strugą ochronną. Modelowy charakter tego eksperymentu przejawiał się:

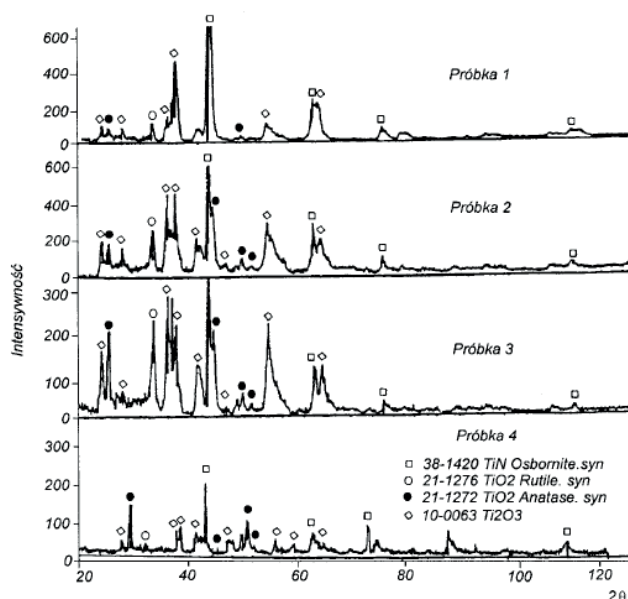
- użyciem TiN jako proszku do badań. Proszek TiN zastosowano z trzech powodów. Po pierwsze – był on wykonany specjalnie do natryskiwania plazmowego przez renomowaną firmę (H.C Starck). Po drugie – poprawność powłoki można ocenić wizualnie, a przez to i bezpośrednio w czasie prowadzonych badań. Po trzecie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

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

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

Tab. 2. Skład fazowy próbek otrzymanych w eksperymencie modelowym.

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



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

Dokładność rentgenowskiej analizy fazowej zależy od wielu czynników:

- błędów związanych ze strukturą oznaczanych faz
- błędów wynikających z przygotowania próbek
- błędów związanych z pracą aparatury.

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

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

2.2.1 WŁAŚCIWOŚCI POWŁOK NATRYSKIWANYCH POD OBNIŻONYM CIŚNIENIEM

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

Badania metalograficzne wykazały dobre przyleganie powłoki do podłoża, bez warstwy tlenków na granicy oraz dobre przetopienie ziaren tworzących powłokę. W miarę wzrostu stopnia utlenienia powłoki, wzrastała porowatość. Dodatkowo dla powłoki najmniej utlenionej wykonano analizę rozmieszczania pierwiastków w przekrojach poprzecznych powłoki. Badania wykonano na mikrosondzie elektronicznej CAMECA SU-30 produkcji francuskiej, wyposażonej w spektrometry: z dyspersją długości fali (WDS) i z dyspersją energii (EDS) typu VOYADER 3100 firmy NORAN INSTRUMENTS produkcji USA, w następujących warunkach pomiarowych: napięcie przyspieszające

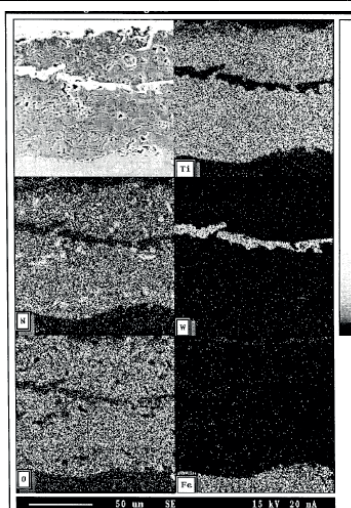
wiązkę elektronów wzbudzających $V=15$ kV, prąd wiązki $I=20 \times 10^{-9}$ A (analiza WDS). Analiza rozmieszczenia pierwiastków potwierdziła równomierność powstawania tlenków w przekroju poprzecznym powłoki (rys.3). Nie zaobserwowano zwiększonej ilości tlenu na granicy podłoże – powłoka. W wyniku przeszukiwania przekroju poprzecznego znaleziono w powłoce pojedyncze krople wolframu, pochodzące z katody plazmotronu, co zaprezentowano na zamieszczonym rys.4. Znaleziono również atomy żelaza równomiernie rozmieszczone w przekroju. Pochodzą one z materiału proszkowego przeznaczonego do natryskiwania. Producent proszku (H.C. Starck) informuje, że w TiN znajduje się 5600 ppm Fe, co zaobserwowano w badanych przekrojach.

Odporność korozyjną powłok badano metodą potencjodynamiczną w 0,5 n roztworze NaCl w temperaturze 20°C, polegającą na ciągłej zmianie potencjału próbki (z określoną szybkością) i ciągłej rejestracji wartości prądu przy pomocy rejestratora. Badania prowadzono na próbkach o powierzchni eksponowanej 1 cm². Jako elektrodę odniesienia zastosowano elektrodę kalomelową. Wyniki badań przedstawiono na rys.5 i w tab.3.

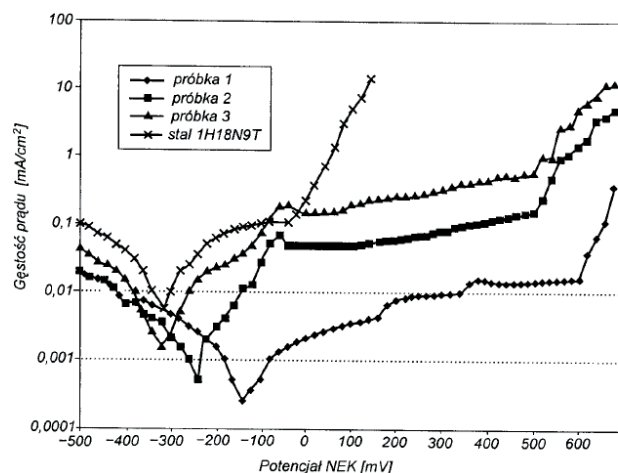
Badania odporności na korozję potwierdziły, iż najlepsza powłoka powstała przy odległości natryskiwania 35 cm. Charakteryzuje się ona najwyższym potencjałem korozyjnym (-145 mV) oraz najwyższym potencjałem przebicia (+605mV). Świadczy to o dobrych cechach antykorozyjnych powłoki. Pośrednio informuje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

Tab. 3 Potencjały korozyjne i przebicia powłok TiN natrykiwanych plazmowo w eksperymencie modelowym.

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



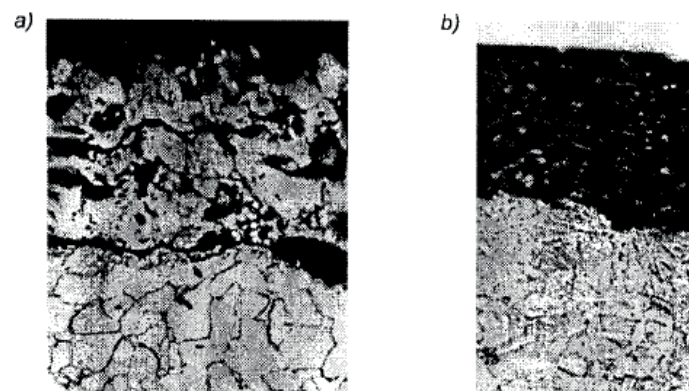
Rys. 4. Rozmieszczenie pierwiastków w przekroju poprzecznym powłoki najmniej utlenionej, otrzymanej w eksperymencie modelowym. W lewym górnym rogu przedstawiono zgląd badanego przekroju, a w następnych kwadratach rozmieszczenie pierwiastków: tytanu, azotu, wolframu, tlenu i żelaza



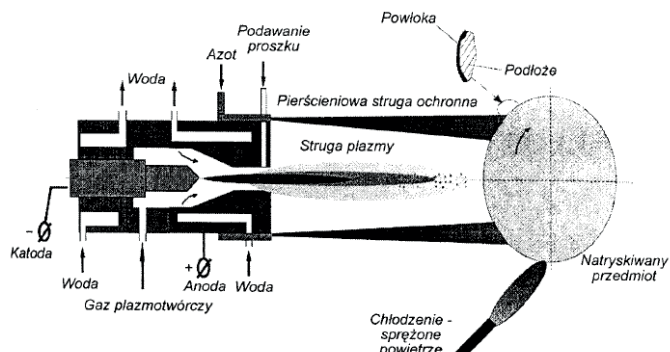
Rys. 5. Krzywe polaryzacji anodowej stali 1H18N9T oraz powłok TiN na tej stali wytworzonych w eksperymencie modelowym

2.3 NATRYSKIWANIE POD CIŚNIENIEM ATMOSFERYCZNYM Z PIERŚCIENIOWĄ STRUGĄ OCHRONNĄ

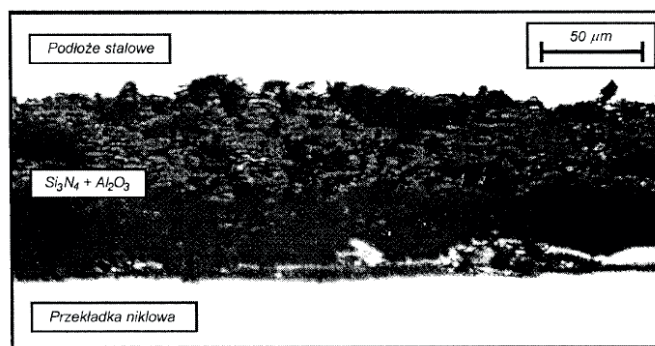
Natryskiwanie plazmowe pod ciśnieniem atmosferycznym powoduje utlenianie azotków. Próbowano się przed tym zabezpieczyć, stosując chłodzenie azotem przedmiotu podczas natryskiwania, tak aby strumień azotu delikatnie omywał strugę plazmy i jej nie zakłócał. Stosowano również plazmę azotową [22], aby zwiększyć ilość azotu obecnego w otoczeniu ziaren azotkowych. Następnie umieszczono na anodzie plazmotronu 3 rurki podające azot równoległe do osi strugi plazmy i otrzymano powłoki o mniejszym stopniu utlenienia (rys.6.a). Następnie na anodę nałożono tuleję z blachy nierdzewnej o długości 10 cm i do jej środka podawano azot. Tuleja w czasie natryskiwania mocno się nagrzewała i należało ją chłodzić sprężonym powietrzem, ponadto zakłócała przepływ strugi plazmy. W związku z tym stopniowo skracano długość tulei, aż do otrzymania pierścienia osadzonego na anodzie i podającego kanalikiem azot równoległe do osi strugi. Schematycznie proces natryskiwania pod ciśnieniem atmosferycznym, z pierścieniową strugą ochronną, przedstawiono na rys.7. Wydatek azotu w pierścieniowej strudze ochronnej początkowo dobrano na podstawie [23] i był on dwa i pół raza większy od wydatku gazów plazmotwórczych.



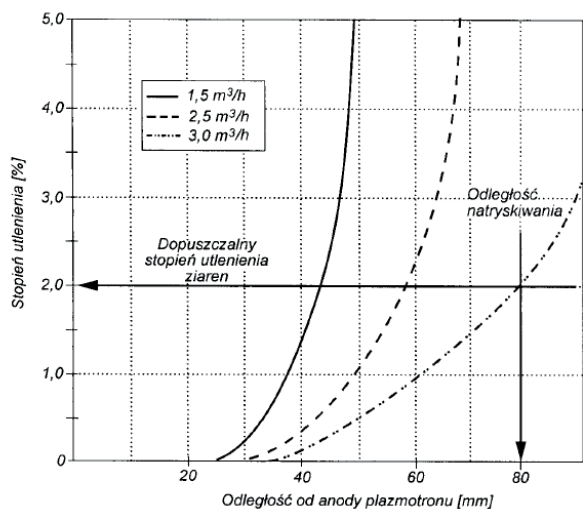
Rys. 6. Zglądy metalograficzne (pow. 500x) powłok TiN natrykiwanych przy ciśnieniu atmosferycznym z warstwą ochronną gazu: a) powłoka z początkowych eksperymentów o dużej porowatości, braku zwartej budowy, widoczna linia wiązania powłoki z podłożem za pomocą tlenków; b) powłoka o dobrych właściwościach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



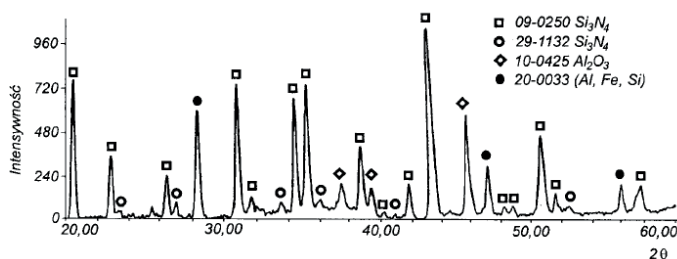
Rys. 7. Schemat natryskiwania plazmowego powłok z materiałów utleniających się pod ciśnieniem atmosferycznym z pierścieniową strugą ochronną



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



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



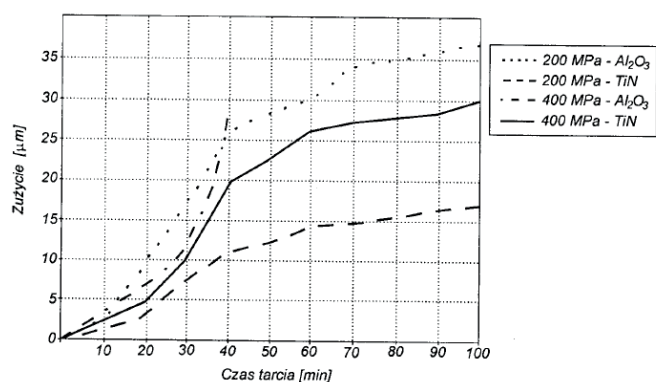
Rys. 9. Dyfraktogram neutlenionych powłok z $Si_3Ni_4 + Al_2O_3$, otrzymanych przez natrykiwanie pod ciśnieniem atmosferycznym z pierścieniową strugą ochronną; zaznaczono piki dyfrakcyjne od poszczególnych faz

Następnie na podstawie eksperymentu modelowego i obliczeń numerycznych, dotyczących dopuszczalnej zawartości tlenu w strudze plazmy, zmniejszono wydatek azotu w pierścieniowej strudze ochronnej. Na rys. 8 przedstawiono dobór wartości strumienia pierścieniowej strugi ochronnej. Wartość liczbową zweryfikowano eksperymentalnie, wykonując powłoki i poddając je rentgenowskiej analizie fazowej. Na rys. 9 przedstawiono dyfraktogramy wykonanych powłok, przy poprawnie dobranej pierścieniowej strudze ochronnej (brak tlenków w powłoce) oraz na rys. 6.b i rys. 10 przedstawiono struktury powłok.

Następnie eksperymentalnie dobierano parametry natrykiwania dla plazmotronów MIM 40, PN 120, MIM 100, aby otrzymać powłoki o optymalnych właściwościach użytkowych. Postępowano podobnie jak w przypadku eksperymentu modelowego, umieszczając w uchwycie grzebieniowym 6 przygotowanych do natrykiwania blaszek ze stali 1H18N9T, o wymiarach 20x40x2 mm, tak, że każda z nich znajdowała się w różnej odległości od wylotu z dyszy plazmotronu. Wielokrotnie zmieniano parametry natrykiwania, aż do uzyskania na którejs z nich powłoki. Jej odległość od wylotu z dyszy plazmotronu określała odległość natrykiwania. W okolicy tej odległości optymalizowano warunki natrykiwania przez dobór właściwej mocy i strumienia gazów plazmotwórczych. Po tych zabiegach, dla parametrów natrykiwania z tab. 4, otrzymano dobrej jakości powłoki. W oparciu o doświadczenia uzyskanych podczas natrykiwania renomowanego TiN w otaczającym powietrzu, z pierścieniową strugą ochronnego, przeprowadzono próby uzyskania powłok, o nieznanym przydatności do natrykiwania plazmowego, Si_3N_4 . Natrykiwanie uzyskanych powłok prowadzono przy takich parametrach procesowych, jak w dla powłok otrzymywanych z TiN (tab. 4). Proszek podawano do plazmotronu w ilości 30,45 g/min, przy wydatku 5,10 dm³/godz. gazu transportującego (argonu).

Tab. 4. Typowe parametry natrykiwania przy ciśnieniu atmosferycznym z pierścieniową strugą gazu ochronnego plazmotronem MIM 40 i PN 120.

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



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

2.3.1 WŁASNOŚCI MECHANICZNE POWŁOK

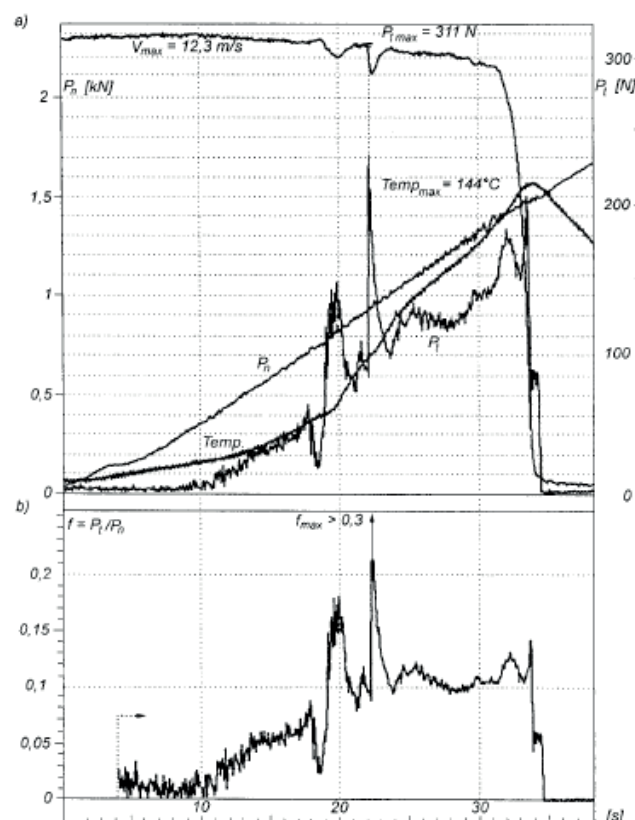
Badania na zużycie powłok przeprowadzono w oparciu o metodę „3 wałeczki + stożek” (PN-83 H-04302). W tym celu natrykiwano plazmowo powłoki z TiN i Al_2O_3 na wałeczki ze stali austenitycznej. Natrykiwanie wykonano przy ciśnieniu atmosferycznym (dla TiN z pierścieniową strugą ochronną). Badania realizowano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

Badania zużycia powłok ceramicznych $Si_3N_4+Al_2O_3$ przeprowadzono na maszynie SAVINA firmy Skoda [11], która zapewnia możliwość badania stacjonarnej próbki z rolką z węgliku wolframu przy naciśkach rzędu $P_{max}=250550 \text{ MPa}$ i prędkości ślizgania $V=1,73 \text{ m/s}$. Próbka jest chłodzona 0,5% wodnym roztworem chromianu potasu (K_2CrO_4). Wykonano badania dla 7 próbek pokrytych powłoką $Si_3N_4+Al_2O_3$. Uzyskana średnia wartość współczynnika intensywności zużycia na ścieranie $Wr=0,26 \cdot 10^{-5} \text{ mm}^3/\text{Nm}$ jest mniejsza osiem i pół razy od współczynnika dla stali 50 HSA i 5 razy od współczynnika dla powłoki Cr_2C_3 natrykiwanej plazmowo.

Badania zacierania pary ciernej stal/powłoka ceramiczna wykonano na stanowisku badawczym, szczegółowo opisanym w sprawozdaniu z pracy „Badania trybologiczne wybranych powłok ceramicznych”, ITLiMS Warszawa 1995. Elementem badanym była stacjonarna próbka pokryta warstwą ceramiczną $Si_3N_4+Al_2O_3$, współpracująca z obracającą się rolką stalową wykonaną ze stali ŁH 15.

Na rys. 12. a przedstawiono zarejestrowany przebieg zacierania pary ciernej $Si_3N_4+Al_2O_3$ /stal ŁH 15. Poszczególne krzywe na wykresie oznaczają: P_n – siła normalna, obciążająca kontakt, narastająca liniowo od zera aż do obciążenia powodującego zatrzymanie napędu rolki, P_t – siła styczna w kontakcie, Temp. – temperatura próbki, mierzona w odległości ok. 4 mm pod powierzchnią kontaktu, V_s – prędkość ślizgania. Na rys. 12. b przedstawiono przebieg współczynnika oporu ruchu f , obliczonego jako stosunek P_t/P_n (pominięto pierwsze 4 sek. pomiaru).

Na wykresie przebiegu siły stycznej P_t można zauważyć kilka charakterystycznych okresów. W okresie od 10. do 18. sek. bliski liniowemu, wzrost siły stycznej P_t , co odpowiada wzrostowi obciążenia



Rys. 12. Wyniki badania zatarcia:

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

kontaktu $P_n = 350700 \text{ N}$. W okresie od 18. do 24. sek. występują dwa gwałtowne wzrosty siły stycznej P_t , pierwszy do wartości ok. 150 N, drugi do $> 310 \text{ N}$. Wzrosty te nastąpiły dla wartości siły normalnej P_n odpowiednio: 750 N i 950 N. W czasie drugiego wzrostu P_t wystąpiła maksymalna wartość współczynnika oporu f . Osiągnął on wartość $f > 0,3$. Dla siły normalnej $P_n = 1450 \text{ N}$, nastąpiło zatrzymanie urządzenia, czemu towarzyszyła maksymalna wartość temperatury próbki – $Temp. = 144 \text{ }^\circ\text{C}$. W czasie próby prędkość ślizgania w strefie kontaktu $V_{max} = 12,3 \text{ m/s}$.

Analiza wykresów podanych na rys. 12 oraz obserwacje pola powierzchni współpracy po zatarciu prowadzi do wniosku, że proces zatarcia stal/ceramika przebiega wieloetapowo. Przy stosunkowo małej wartości siły normalnej, $P_n = 350 \text{ N}$, następuje lokalne przerwanie warstwy smaru i pojawiają się mieszane warunki smarowania, czemu towarzyszy wzrost współczynnika oporów ruchu i przyspieszony wzrost temperatury próbki. Temperatura próbki w odległości 4 mm od powierzchni kontaktu, w ciągu kilkunastu sekund osiąga kilkadziesiąt stopni, co oznacza, że temperatura na powierzchni tarcia jest znacznie wyższa, bo przy $P_n = 700 \text{ N}$ prawdopodobnie następuje pierwsze osadzenie się stali na powierzchni ceramiki i chwilowe lokalne zatarcie. Zatarciu temu towarzyszy wzrost średniego współczynnika oporów ruchu do wartości $f = 0,18$, a zaraz potem do $f_{max} > 0,3$. Przy takiej wartości średniej współczynnika, jego lokalna wartość musi być znacznie większa, co oznacza że siły styczne działające lokalnie mogą powodować oderwanie cząstek ceramiki, tworząc zagłębienia w powierzchni ceramiki, nie biorące udziału w dalszym przenoszeniu obciążeń. Siły styczne na powierzchni kontaktu, gdzie zachodzi adhezja pomiędzy stalą rolki i stalą lub tlenkami żelaza rozartymi na powierzchni ceramiki, powodują powstanie naprężeń rozciągających w warstwie ceramiki, co generuje powstanie pęknięć

normalnych do powierzchni (wg. pierwszego przypadku rozwoju pęknięcia, w mechanice pęknięcia charakteryzowanego współczynnikiem KI), po czym pęknięcie rozwija się równoległe do powierzchni, zgodnie z drugim przypadkiem charakteryzowanym wartością współczynnika KII. Pęknięcie to prowadzi do powstania grup cząsteczek ceramiki łatwych do oderwania, w wyniku czego powstają kratery, na dnie których widoczna jest ziarnista budowa ceramiki.

WNIOSKI

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

1. w atmosferze gazu obojętnego
2. pod obniżonym ciśnieniem
3. pod ciśnieniem atmosferycznym z pierścieniową strugą ochronną otaczającą strugę plazmy.

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

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

1. użyciem TiN jako proszku do badań
2. przeprowadzeniem analizy rentgenowskiej do częściowo utlenionych powłok i ilościowego określenia zawartości tlenków
3. opanowaniem metody obliczeń utleniania ziaren w strudze plazmy i opracowaniem programu symulacyjnego.

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

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

Opracowywano model obliczeniowy stopnia utlenienia uśrednionych ziaren (po wymiarach i trajektoriach) dla określonego rozkładu stężeń tlenu w strudze. Porównano teoretycznie obliczony stopień utlenienia ziaren z wyznaczonym eksperymentalnie stopniem utlenienia w powłokach.

Na podstawie teoretycznie obliczonego stopnia utlenienia i postulatu dopuszczalnej zawartości tlenków w powłoce określono dopuszczalne stężenie tlenu w strudze na odległości natryskiwania (poniżej $0,55 \times 10^{-3} \text{ kmol/m}^3$).

W III etapie polegającym na natryskiwaniu przy ciśnieniu atmosferycznym, z pierścieniową strugą ochronną, wykorzystano model numeryczny opracowany w ramach poprzedniego etapu. Pełne jego przeniesienie na występujące w tym przypadku warunki wymagało przeprowadzenia dodatkowych badań eksperymentalnych. Badania eksperymentalne sprowadzały się do wyznaczenia przebiegu izoterm oraz rozkładów ziaren w strudze plazmy. Przebieg izoterm weryfikował obliczenia numeryczne równań ruchu w strudze. Informacje te pozwoliły na uśrednienie utlenienia ziaren na całą populację i porównaniu z rentgenowską analizą fazową. Rozkłady ziaren pozwoliły na określenie ich trajektorii i stopnia utlenienia wzdłuż tych trajektorii. Wykonano symulację numeryczną prowadzącą do oszacowania wydatku strugi ochronnej.

Reasumując: wynikiem całej pracy było uzyskanie nieutlenionych powłok o dobrych właściwościach w wyniku ukształtowania strugi ochronnej programem symulacyjnym. Programy symulacyjne uzyskane w pracy, uzupełnione niezbędnymi stałymi, pozwoliły na opis technologii, a w tym na ustalenie wartości stężeń tlenu w strudze poniżej wartości progowej (określonej również w pracy). Dobre właściwości powłok charakteryzują się: zwartą budową powłok o dobrej adhezji do podłoża, porowatością w granicach 5-11%, a więc na poziomie powłok otrzymywanych przy obniżonym ciśnieniu, twardością HV0.02 950-1000 dla TiN i 1100-1300 dla $\text{Si}_3\text{N}_4 + \text{Al}_2\text{O}_3$. Dla pełnej weryfikacji metody wykonano szereg powłok aplikacyjnych, które wdrożono do eksploatacji i które się w pełni sprawdziły. Na uszczelniaczach pomp wirowych (TiN, $\text{Si}_3\text{N}_4 + \text{Al}_2\text{O}_3$), na elektrololkach i nożycach do kęsisk dla przemysłu hutniczego (Cr_2C_3 z NiCr) oraz na elementach roboczych łopatek turbin, silników i narzędzi skrawających (m.in. TiN, Si_3N_4 + dodatki, AlN).

Z przeprowadzonych badań wyciągnięto następujące wnioski:

1. Analiza stężeń tlenu w strudze doprowadziła do określenia wartości progowej stężeń tlenu w strudze na poziomie $0,55 \times 10^{-3} \text{ kmol/m}^3$.
2. Określono minimalny wydatek azotu w strudze ochronnej, zabezpieczający warunek stopnia utlenienia poniżej 2%, a wynoszący $3 \text{ m}^3/\text{h}$.
3. W ramach opracowania procesu otrzymano powłoki z TiN i $\text{Si}_3\text{N}_4 + \text{Al}_2\text{O}_3$ ocenione pozytywnie przez koordynatora - Wydział Inżynierii Materiałowej P.W.

Literatura

- Kordus A.: Plazma własności i zastosowanie w technice. WNT Warszawa 1985.
- Krall N.A., Trivelpiece A.W.: Fizyka plazmy. PWN 1979.
- Ohmori A., Hirano S., Kamada K.: Spraying TiN by a Combined Laser and Low-Pressure Plasma Spray System. Journal of Thermal Spray Technology No. 2, Vol.2, 1993.
- Katalog: Przegląd technologii i urządzeń. Sulzer Metco, Westbury, NY, USA 1996.
- Materiały z Seminarium Naukowo-technicznego: Nowoczesne materiały i technologie natryskiwania cieplnego, ich zastosowanie w przemyśle energetycznym, maszynowym i chemicznym. Katowice 1996.
- Morel S.: Powłoki natryskiwane cieplnie. Wyd. Politechniki Częstochowskiej, Częstochowa 1997.
- Podsiadło S.: Wytwarzanie proszków azotku krzemu i azotku glinu oraz spieków z azotku krzemu. Prace Naukowe PW Inżynieria Materiałowa z.1 1995.
- Podsiadło S.: Wytwarzanie proszków azotku krzemu i azotku glinu oraz spieków z azotku krzemu, cz. II. Prace Naukowe PW Inżynieria Materiałowa z.3 1995.
- Silicon nitride and sialons 3rd Edition. Elsevier Science Publisher Ltd., England 1993
- Balat M., Olalde G., Lebrun M.: Comportement physico-chimique de matériaux céramiques à haute température sous air dissocié par plasma microonde. Colloque, supplément no3, Vol.1, Septembre 1992.
- Blandenet O., Priem Th., Polak C.: Evaluation of submicron powders of titanium carbide/titanium nitride for thermal spraying. Journal of high temperature chemical processes. Colloque, supplément no3, Vol.1, Septembre 1992.
- Chambon G., Trassy C., Vardelle M., Vardelle A., Fauchais P.: Investigations of WC-Co particles vaporization in a thermal plasma jet. Journal of high temperature chemical processes. Colloque, supplément no3, Vol.1, Septembre 1992.
- Oczko K.: Kształtowanie ceramicznych materiałów technicznych. Oficyna Wydawnicza Politechniki Rzeszowskiej, Rzeszów 1996.
- Samsonow G.W.: Nitrydy. Naukowa Dumka Kijew 1969.
- Podsiadło S.: Azotki. WNT Warszawa 1991.
- Huczko A: Badania nad przemianami krzemu w strumieniu plazmy niskotemperaturowej. Praca doktorska Uniwersytet Warszawski, Warszawa 1977.
- Brodowicz K., Mikoś M., Rusowicz A.: Opracowanie podstaw technologii wytwarzania warstw z azotków metodą natryskiwania plazmowego. Prace Naukowe PW Inżynieria Materiałowa z.3 1995.
- Brodowicz K., Mikoś M., Rusowicz A. i in.: Badanie przydatności powłok natrykiwanych plazmowo z azotku krzemu uzyskanego z przeprowadzonej syntezy. Prace Naukowe PW Inżynieria Materiałowa z.6 1997.
- Podsiadło S.: konsultacje ustne.
- Chung F.M.: Quantitative interpretation of X-ray diffraction patterns of mixtures. J.Appl.Cryst., 7. 1974.
- Mizera J.: konsultacje ustne.
- Brodowicz K., Mikoś M., Rusowicz A.: Zastosowanie plazmy azotowej w natrykiwaniu powłok ceramicznych. Przegląd spawalnictwa 9'96.
- Elsner J.W.: Turbulencja przepływów. PWN Warszawa 1987.
- Rusowicz A.: Analiza wpływu stężenia tlenu w strudze plazmy przy natrykiwaniu powłok z proszków utleniających się. Praca doktorska Politechnika Warszawska, Warszawa 1999.
- Perończyk J., Rusowicz A., Stefko A.: Regeneracja części maszyn poprzez natrykiwanie plazmowe powłok ceramicznych. Konferencja „Regeneracja'98”, Bydgoszcz 1998.
- Brodowicz K., Rusowicz A., Mizera J., Pakieła Z.: Aplikacyjne natrykiwanie cieplne powłok na częściach maszyn. Prace Naukowe PW Inżynieria Materiałowa z.12 2000.
- Liangbo Sun, Qingjing Wei, Jian Fang, Chunfeng Liu, Jie Zhang: Brazing of porous Si3N4 ceramic to Invar alloy with a novel Cu-Ti filler alloy: Microstructure and mechanical properties, Ceramics International 47 (2) 2021, 2068-2076.
- Chenglai Xin, Rong Yuan, Jiang Wu, Qingyuan Wang, Yanan Zhou: Fabrication and joining mechanism of Nano-Cu/Si3N4 ceramic substrates, Ceramics International 47 (3) 2021 3411-3420.
- Jingbao Zhang, Jingjie Zhang, Guangchun Xiao, Zhaoqiang Chen, Mingdong Yi, Yubing Zhang, Chonghai Xu: Orientational effect of graphene on the friction and wear behavior of Si3N4/TiC based composite ceramic tool materials, Ceramics International 46 (3) 2020, 3550-3557.
- Wenliang Zhang, Mingdong Yi, Guangchun Xiao, Jun Ma, Guangyong Wu, Chonghai Xu: Al2O3-coated h-BN composite powders and as-prepared Si3N4-based self-lubricating ceramic cutting tool material, International Journal of Refractory Metals and Hard Materials 71 2018, 1-7.
- Jian Fang, Liangbo Sun, Qin Qi, Jie Zhang, Chunfeng Liu: Microstructure evolution and mechanical properties of porous Si3N4 and dense Si3N4 joints bonded using CaO-Li2O-Al2O3-SiO2 glass-ceramic, Journal of the European Ceramic Society 39 (15) 2019, 4545-4553.
- Rong-Ji Huang, Qiang-Guo Jiang, Hai-Dong Wu, Yan-Hui Li, Wen-Yong Liu, Xin-Xin Lu, Shang-Hua Wu: Fabrication of complex shaped ceramic parts with surface-oxidized Si3N4 powder via digital light processing based stereolithography method, Ceramics International 45 (4) 2019, 5158-5162

**dr hab. inż. Artur Rusowicz**

Profesor uczelni na Wydziale Mechanicznym Energetyki i Lotnictwa Politechniki Warszawskiej. Pracownik Zakładu Chłodnictwa i Energetyki Budynku. Prodziekan wydziału MEiL d/s naukowych.