

prof. dr hab. inż. Maria W. RICHERT, mgr inż. Paulina ZAWADZKA  
Akademia Górniczo-Hutnicza im. Stanisława Staszica w Krakowie, Wydział Metali Nieżelaznych  
E-mail: mrichert@agh.edu.pl

# Powłoki użytkowe na narzędziach i częściach maszyn dla przemysłu metali nieżelaznych

## *Utility coatings on tools and machine parts for the non-ferrous metals industry*

### Streszczenie

W artykule przedstawiono przegląd literaturowy oraz badania własne dotyczące powłok ochronnych stosowanych na narzędziach i częściach maszyn dla przemysłu metali nieżelaznych. Pokazano, że dobór odpowiedniej metody wytwarzania jak i składu chemicznego powłoki pozwala w znacznym stopniu zwiększyć trwałość pokrywanego elementu. Omówiono także wpływ parametrów procesu osadzania na jakość wytwarzanych powłok.

### Abstract

*In the paper the review of literature and own investigations concerning the protective coatings deposited at tools and parts of equipment using in the non-ferrous metals industry have been presented. It has been shown that choice of proper method of production and also the chemical composition of coating allowing in large step increase the durability of the deposited element. The influence of process deposition parameters on the quality of coatings was also discussed.*

Słowa kluczowe: powłoki użytkowe, CVD, PVD, natrysk termiczny, własności, mikrostruktura

Keywords: protective coatings, CVD, PVD, thermal spraying, properties, microstructure

## 1. WPROWADZENIE

Dla wielu materiałów konstrukcyjnych, np. stali narzędziowych, możliwości kształtowania ich właściwości przez dobór składu chemicznego i fazowego oraz obróbki cieplnej zostały praktycznie wyczerpane. Jednym z nowatorskich sposobów uzyskiwania poprawy właściwości jest modyfikacja warstwy wierzchniej. Inżynieria powierzchni proponuje szereg metod temu służących, wśród których można wyróżnić natrysk termiczny, natrysk chemiczny w próżni (CVD – *Chemical Vapour Deposition*) oraz natrysk fizyczny w próżni (PVD – *Physical Vapour Deposition*).

Proces natrysku termicznego polega na podgrzaniu materiału natryskiwanego w celu stopienia, nadtopienia powierzchniowego lub zmiękczenia cząstek proszku, a następnie rozpyleniu i kierowaniu przez strumień gazu lub plazmy z dużą prędkością na powierzchnię przedmiotu [1, 2]. W wyniku natryskiwania płomieniowego

## 1. INTRODUCTION

*In the case of many construction materials, e.g. tool steel, the possibilities of shaping their properties through selection of the chemical and phase composition as well as heat treatment have been practically exhausted. One innovative way to achieve an improvement of properties is to modify the surface layer. Surface engineering proposes a series of methods serving this purpose, among which thermal spraying, chemical vapour deposition (CVD), and physical vapour deposition (PVD) can be distinguished.*

*The process of thermal spraying is based on heating the sprayed material for the purpose of melting, partial surface melting, or softening of powder particles and subsequent spraying of these particles at high speeds onto the surface of an object, with guidance of the spray by a stream of gas or plasma [1, 2]. As a result of flame spraying, coatings with very good air-tightness, good adhesion*

otrzymujemy powłoki o dużej szczelności, dobrej przyczepności do podłoża, dużym rozdrobnieniu ziarna i małej porowatości w porównaniu z innymi metodami natrysku termicznego. W wyniku natryskiwania plazmowego otrzymujemy powłoki o podobnych własnościach, z tym że w niektórych przypadkach obserwuje się dodatkowo charakterystyczne wydłużenie ziaren wzdłuż materiału podłoża [2].

Proces CVD polega na tworzeniu powłoki na powierzchni podgrzanego przedmiotu w wyniku reakcji chemicznej w fazie gazowej [3]. Z kolei w procesie PVD powłoka powstaje poprzez fizyczne nanoszenie (naparowanie, rozpylanie, napylanie) atomów, jonów lub cząstek [4]. Procesy te umożliwiają wytwarzanie powłok o znacznie mniejszej grubości w stosunku do powłok natryskiwanych cieplnie. Charakteryzuje je dyfuzyjne połączenie z podłożem, brak porów i nieciągłości. Obecnie metodami CVD nakłada się głównie powłoki diamentowe i DLC (ang. *Diamond Like Carbon*), natomiast techniki PVD stosowane są głównie do nanoszenia warstw CrN, TiN, TiCrN, ZrN, TiZrN, TiCN, TiAlN oraz pokryć wielowarstwowych TiN/CrN.

Metody CVD i PVD posiadają wiele odmian, spośród których w ostatnim czasie dużą popularnością cieszą się metody wspomagane plazmą, które oferują większe możliwości kompozycji powłok. Pozwalają także na znaczne obniżenie temperatury procesu, wstępne oczyszczenie powierzchni podłoża w wyniku działania plazmy oraz umożliwiają ograniczenie naprężeń spowodowanych dużą różnicą współczynników rozszerzalności cieplnej materiału podłoża i powłoki [2, 3].

Biorąc pod uwagę zastosowanie, koszt wyrobu oraz cel osadzania powłoki, dobiera się odpowiedni rodzaj metody wytwarzania powłoki. W przypadku narzędzi dominującą cechą powinna być twardość i odporność na ścieranie [5], w przypadku krystalizatorów odporność na szoki temperaturowe, mała zwilżalność przez ciekły metal i mała porowatość [6], w przypadku złącz tarcowych odporność na ścieranie lub przy zastosowaniach smaru duża porowatość, która zapewnia utrzymywanie się wewnątrz nieciągłości smaru, zapewniającego samosmarowność złącza [7], a w przypadku barier cieplnych izolacyjność termiczna zapewniająca pracę

*to the substrate, high grain refinement, and low porosity, compared to other thermal spraying methods, are obtained. As a result of plasma spraying, coatings with similar properties are obtained, however in certain cases, a characteristic elongation of grains along the substrate material is observed [2].*

*The CVD process is based on forming a coating on the surface of a heated object as a result of a chemical reaction in the gas phase [3]. In turn, in the PVD process, the coating is formed through physical deposition (plating, spraying, sputtering) of atoms, ions, or particles [4]. These processes make it possible to produce coatings with a significantly lower thickness relative to thermally sprayed coatings. They are characterized by a diffusive bond with the substrate and a lack of pores and discontinuities. Currently, CVD methods are mainly used to apply diamond coatings and DLC (Diamond Like Carbon), and PVD techniques are mainly used to deposit CrN, TiN, TiCrN, ZrN, TiZrN, TiCN, TiAlN layers and multi-layer TiN/CrN coatings.*

*CVD and PVD methods have many variations, among which plasma-enhanced methods, which offer greater possibilities of coating composition, are currently enjoying much popularity. They also make it possible to significantly reduce the temperature of the process and enable preliminary cleaning of the substrate due to the action of plasma and limitation of stresses caused by a large difference of thermal expansion coefficients of the substrate and coating materials [2, 3].*

*Considering the application, cost of the product, and the goal of coating deposition, the appropriate coating production methods are selected. In the case of tools, the dominant quality should be hardness and resistance to abrasion [5], for continuous casting molds resistance to temperature shocks, low wettability by liquid metal and low porosity [6], for friction pairs resistance to abrasion or high porosity if a lubricant is used due to the retention of lubricant in discontinuities, which ensures self-lubrication [7], and in the case of heat barriers, thermal insulating power ensuring operation at high temperatures without violation of the substrate structure [8].*

w wysokich temperaturach, bez naruszenia struktury podłoża [8].

Dotychczas zrealizowano szereg badań i wdrożeń w zakresie powłok użytkowych nakładanych wyżej wymienionymi metodami. Przeprowadzone testy przemysłowe wykazały, że po zastosowaniu powłoki ochronnej nastąpiła wyraźna poprawa własności narzędzia bądź części danego urządzenia [9–13].

Artykuł zawiera przegląd literatury dotyczącej powłok osadzanych na narzędziach i częściach maszyn stosowanych w przemyśle metali nieżelaznych. Uwzględniono takie obszary, jak narzędzia skrawające, matryce kuźnicze, matryce do wyciskania aluminium, formy do ciśnieniowego odlewania aluminium oraz łopatkę wentylatorów przemysłowych. Na tym tle przedstawiono badania własne dotyczące próby rozwiązania problemu degradacji wewnętrznej powierzchni grafitowych krystalizatorów przemysłowych, używanych do produkcji miedzi. Analizie poddano powłoki DLC nakładane w procesie CVD oraz powłoki ceramiczne natryskiwane termicznie, takie jak: Mo,  $Al_2O_3$ ,  $ZrO_2-Y_2O_3$ ,  $Cr_3C_2-NiCr$  oraz WC Co, które wytwarzano na podłożach grafitowych.

## 2. OCHRONA POWIERZCHNI NARZĘDZI SKRAWAJĄCYCH

Najbardziej rozwinięty obszar w zakresie rozwiązań materiałowych inżynierii powierzchni stanowią narzędzia skrawające. Do tej pory przeprowadzono liczne badania w zakresie doboru warstwy wierzchniej na narzędzia do konkretnych zastosowań eksploatacyjnych [14, 18]. Powłoki tworzone są głównie przez azotki, węgliki i węglikoazotki takich pierwiastków jak: tytan, chrom, cyrkon, glin i krzem. Różnią się między sobą m.in. współczynnikiem tarcia, twardością oraz temperaturą utleniania. Mogą być jedno- lub wielowarstwowe. W przypadku powłok wielowarstwowych synergiczne współdziałanie warstw składowych pozwala na uzyskanie lepszych własności narzędzia z punktu widzenia warunków pracy [14, 15]. W ofertach firm zajmujących się powlekaniami materiałów znajdujemy szeroką gamę różnych powłok, nakładanych głównie w procesach PVD i CVD. Szczególną grupę stanowią powłoki na narzędzia do obróbki skrawaniem metali nieżelaznych. Tab. 1

*Until now, a series of studies and implementations have been conducted in the scope of utility coatings applied using the methods listed above. Performed industrial tests showed that a clear improvement of the properties of a tool or part of a given machine took place after the application of a protective coating [9–13].*

*This article contains a literature review concerning coatings deposited onto tools and machine parts used in the non-ferrous metals industry. Such areas as cutting tools, forging dies, aluminum extrusion dies, moulds for pressurized aluminum casting, and the blades of industrial fans were taken into consideration. The authors' own studies concerning an attempt to solve the problem of degradation of the interior surface of industrial graphite continuous casting moulds used to produce copper are presented on this background. DLC coatings applied using the CVD process were analyzed as well as thermally sprayed ceramic coatings such as: Mo,  $Al_2O_3$ ,  $ZrO_2-Y_2O_3$ ,  $Cr_3C_2-NiCr$  and WC Co, which were produced on graphite substrates.*

## 2. PROTECTION OF CUTTING TOOLS SURFACES

*The most developed area in the scope of materials solutions in surface engineering are cutting tools. Until now, numerous studies have been conducted in the scope of selection of the surface layer on tools for specific industrial applications [14–18]. Coatings are mainly formed by the nitrides, carbides, and carbonitrides of such elements as: titanium, chromium, zirconium, aluminum, and silicon. They differ between each other in, among other things, their friction coefficient, hardness, and oxidation temperature. They can be single- or multi-layered. In the case of multi-layered coatings, the synergic interaction of component layers makes it possible to achieve better tool properties from the perspective of working conditions [14, 15]. The offers of companies involved with coating of materials encompass a wide range of different coatings that are mainly applied over the course of PVD and CVD processes. Coatings on tools for machining of non-ferrous metals are a special group. Tab. 1 presents exam-*

przedstawia przykłady obecnie dostępnych na rynku powłok stosowanych do obróbki aluminium, miedzi, tytanu i ich stopów wraz z podanymi przez producentów własnościami.

*ples of coatings currently available on the market used for machining of aluminum, copper, titanium, and their alloys along with their properties, as given by manufacturers.*

Tab. 1. Własności przemysłowych powłoki ochronnych przeznaczonych na narzędzia skrawające do obróbki metali nieżelaznych i ich stopów

*Tab. 1. Properties of industrial protective coatings destined for cutting tools for machining of non-ferrous metals and their alloys*

Powłoka <i>Coating</i>	Proces <i>Process</i>	Twardość HV <i>Hardness HV</i>	Grubość $\mu\text{m}$ <i>Thickness <math>\mu\text{m}</math></i>	Współczynnik tarcia <i>Friction coefficient</i>	Maks. temp. pracy powłoki [°C] <i>Max. coating working temp. [°C]</i>	Kolor <i>Colour</i>	Obrabiany materiał <i>Machined material</i>
DLC	CVD	2000-4000	1-3	0,05-0,15	350	czarny	Al, stopy Al, Cu, stopy Cu
CrN	PVD	1500-2500	1-10	0,5	700	srebrno-szary	Cu, stopy Cu
ZrN	PVD	2600	1-4	0,5	500	biało-złoty	Al, stopy Al, Ti stopy Ti
AlCrN	PVD	3000	1-6	0,35	1100	szary	Al, stopy Al,
TiAlN	PVD	3000-3200	1-8	0,4	800	fiolet	Ti stopy Ti
TiCN	PVD	3000	1-4	0,4	600	złoty	Al, stopy Al,

W zakresie obróbki skrawaniem metali nieżelaznych wciąż prowadzone są badania nad ulepszaniem procesu wytwarzania warstw i powłok, a także nad możliwością zastosowania innych kompozycji. Obiecujące własności wykazują powłoki diamentowe CVD, jednak w tym przypadku problem stanowi brak powtarzalności w zakresie uzyskania dobrej przyczepności do podłoża. W artykule [19] wykazano, że można go rozwiązać poprzez zastosowanie międzywarstwy, np. Ti(C,N). Z kolei autorzy pracy [20] udowadniają, że pokrycie narzędzi do obróbki stopów tytanu wielowarstwową powłoką TiAlN+CBN w porównaniu do powłoki jednowarstwowej TiAlN w znaczący sposób zwiększa ich trwałość.

### 3. OCHRONA POWIERZCHNI MATRYC KUŹNICZYCH

Technologie kucia matrycowego należą do jednych z najbardziej uniwersalnych i efektywnych metod wytwarzania różnych elementów maszyn. Ze względu na ciągły wzrost wielkości

*In the scope of machining of non-ferrous metals, studies are still being conducted on improvement of the layer and coating production process as well as on the possibility of using other compositions. CVD diamond coatings exhibit promising properties, however in this case, the lack of repeatability as regards achieving good adhesion to the substrate poses a problem. In article [19], it is proven that it can be solved by using an inter-layer, e.g. Ti(C,N). In turn, the authors of paper [20] demonstrate that coating tools for machining of titanium alloys with a multi-layered TiAlN+CBN coating will significantly improve their durability in comparison to a single-layer TiAlN coating.*

### 3. PROTECTION OF FORGING DIE SUR- FACES

*Die forging technologies are one of the most universal and effective methods of producing various machine parts. Due to the continuous growth of the size of forging production, the durability of*

produkcji odkuwek bardzo istotnego znaczenia nabiera trwałość matryc. Prowadzone w tym zakresie badania wykazały, że do głównych mechanizmów niszczenia narzędzi kuźniczych należą: zmęczenie cieplne, intensywne odkształcenia plastyczne oraz zużycie materiału przez tarcie [21]. Wszystkie te procesy zachodzą w warstwie wierzchniej materiału, co pozwala postawić tezę, że najbardziej skutecznym środkiem zwiększającym żywotność matryc jest wytworzenie na ich powierzchni powłoki o odpowiednich własnościach [22]. Powłoka taka powinna charakteryzować się znacznie niższym od stali przewodnictwem cieplnym oraz wysoką wytrzymałością zmęczeniową [23].

Zastosowanie standardowych metod inżynierii powierzchni, takich jak obróbka cieplno-chemiczna lub nałożenie powłok PVD nie przyniosło pożądanych rezultatów w postaci przedłużenia trwałości narzędzi. W pracach [11, 21–23] przedstawiono badania dotyczące zwiększenia trwałości matryc kuźniczych wykonanych ze stali EN X38CrMoV5.3 do pracy na gorąco poprzez pokrycie powierzchni matrycy powłoką typu warstwa azotowana/powłoka CrN, wytworzoną metodą DUPLEX (dwustopniowa obróbka powierzchniowa). Metoda ta łączy obróbkę cieplno-chemiczną, kształtującą własności mechaniczne podłoża, z nakładaniem cienkich warstw przeciwzużyciowych metodami PAPVD (ang. *Plasma Assisted Physical Vapour Deposition*). W opisanym przypadku warstwa azotowana zwiększa twardość powierzchniową i odporność podłoża na odkształcenie plastyczne, chroniąc tym samym powłokę PAPVD przed dekohezją oraz utratą spójności wewnętrznej i adhezji do podłoża. Z kolei powłoka CrN posiada małą przewodność cieplną, dzięki czemu stanowi barierę minimalizującą intensywność oddziaływania szoków termicznych na materiał podłoża. Ponadto cechuje się też dużą odpornością na kruche pękanie, zapobiegającą zniszczeniom zmęczeniowym w powłoce [22]. Testy eksploatacyjne przeprowadzone podczas kucia stali węglowej EN C45 wykazały, że zastosowanie tak zaprojektowanej warstwy hybrydowej spowodowało 3- lub 4-krotny wzrost trwałości matryc kuźniczych [11].

*of dies takes on great importance. Studies conducted in this scope have shown that the main mechanisms of forging tool destruction are: thermal fatigue, intensive plastic deformation, and material wear by friction [21]. All of these processes occur in the surface layer of the material, which makes it possible to hypothesize that the most effective way to improve the lifetime of dies is to produce coatings with the appropriate properties on their surface [22]. Such a coating should be characterized by thermal conductivity that is much lower than that of steel and high fatigue resistance [23].*

*The application of standard surface engineering methods, such as thermo-chemical treatment or the application of PVD coatings, did not bring about the desired results in the form of prolonged tool life. Papers [11, 21–23] present studies concerning the improvement of the durability of forging dies made from EN X38CrMoV5.3 hot work die steel by coating the die surface with a nitrided layer/CrN coating produced using the DUPLEX method (two-step surface treatment). This method combines thermo-chemical treatment, which shapes the mechanical properties of the substrate, with the deposition of thin anti-wear films using PAPVD methods (Plasma Assisted Physical Vapour Deposition). In the described case, the nitrided layer improves the surface hardness and resistance of the substrate to plastic deformation, thus protecting the PAPVD coat from decohesion and loss of internal coherence and adhesion to the substrate. In turn, the CrN coating has low thermal conductivity, thanks to which it serves as a barrier minimizing the intensity of the impact of thermal shocks on the material of the substrate. Furthermore, it is characterized by high resistance to brittle cracking, which prevents fatigue damage in the coating [22]. Operational tests conducted during forging of EN C45 carbon steel have shown that the application of a thusly designed hybrid layer resulted in improvement of the durability of forging dies by 3-4 times [11].*

#### 4. OCHRONA POWIERZCHNI MATRYC DO WYCISKANIA ALUMINIUM

Podobny problem zużywania się wewnętrznej powierzchni spotykany jest w przypadku matryc do wyciskania aluminium. Materiał stosowany na tego typu narzędzia powinien być odporny na ścieranie i korozję, a także posiadać wysoką twardość, granicę plastyczną, odporność na pełzanie oraz wytrzymałość na działanie wysokich temperatur [24]. Matryce produkuje się ze stali narzędziowej, a następnie poddaje się procesowi azotowania, który jednak nie zapewnia długotrwałej ochrony przeciwzużyciowej. Niszczenie matryc następuje na skutek zużycia adhezyjnego, wykruszenia i zużycia ściernego [25]. Od kilku lat prowadzone są badania nad zwiększeniem trwałości matryc poprzez nałożenie na ich powierzchnię przeciwzużyciowych powłok azotkowych na bazie Ti, Al, Cr wytwarzanych metodą PVD [24, 26–28]. Wykazano, że zastosowanie powłok CrN, TiN, (Ti,Al)N, (Ti,Al,Cr)N [24, 26–28] pozwala na wydłużenie żywotności narzędzi oraz polepszenie wydajności procesu wyciskania. Interesujące własności posiada w szczególności powłoka (Ti,Al,Cr)N. Zawarta w niej domieszka chromu pozwala na zwiększenie wysokotemperaturowej twardości powłoki oraz odporności na wysokotemperaturowe utlenianie, a także na zmniejszenie współczynnika tarcia w kontakcie ze stalą [26]. Z kolei autorzy pracy [29] udowadniają, że najskuteczniejszą formą ochrony powierzchni matryc jest poddanie ich wielokrotnemu gazowemu azotowaniu regeneracyjnemu. W porównaniu do technologii PVD jest to proces bardziej ekonomiczny i można go stosować do profili o grubości ścianki poniżej 1 mm a także przy regeneracji.

#### 5. OCHRONA POWIERZCHNI FORM DO CIŚNIENIOWEGO ODLEWANIA ALUMINIUM

W procesach ciśnieniowego odlewania aluminium duży problem stanowią lokalne narosty formowanego materiału pozostające na powierzchni stalowej formy oraz erozja materiału formy, powstająca na skutek szoków cieplnych oraz wysokich obciążeń mechanicznych [30]. Każda zmiana wymiarów i chropowatości po-

#### 4. PROTECTION OF THE SURFACES OF DIES FOR ALUMINUM EXTRUSION

*A similar problem of interior surface wear is encountered in the case of dies for aluminum extrusion. The material used in these types of tools should be resistant to abrasion and corrosion and should also have a high durability, yield point, creep resistance, and resistance to high temperatures [24]. Dies are produced from tool steel and then subjected to the nitriding process, which, however, does not provide long-term anti-wear protection. Die destruction takes place as a result of adhesive wear, chipping, and abrasive wear [25]. For several years, there have been studies on the improvement of die durability through the application of anti-wear nitride coatings on their surface, based on Ti, Al, Cr and produced using the PVD method [24, 26–28]. It was shown that the application of CrN, TiN, (Ti,Al)N, (Ti,Al,Cr)N [24, 26–28] makes it possible to prolong the lifetime of tools and to improve the productivity of the extrusion process. The (Ti,Al,Cr)N coating has particularly interesting qualities. The addition of chromium that it contains allows for improvement of the high-temperature hardness of the coating and its resistance to high-temperature oxidation, as well as for reducing the friction coefficient in contact with steel [26]. In turn, the authors of paper [29] prove that the most effective form of die surface protection is to subject them to multiple regenerative gas nitriding operations. In comparison to PVD technology, this is a more economical process and can be used for profiles with a wall thickness below 1 mm as well as for regeneration.*

#### 5. PROTECTION OF THE SURFACES OF MOLDS FOR PRESSURIZED ALUMINUM CASTING

*In pressurized aluminum casting processes, local build-ups of the material being formed remaining on the surface of the steel mold and erosion of the mold's material, as a result of thermal shocks and high mechanical loads [30], are a big problem. Every change of the dimensions and coarseness of the mold's surface has a negative im-*

wierzchni formy negatywnie wpływa na jakość powstających wyrobów, co z kolei przekłada się na zmniejszenie efektywności procesu. Standardowa metoda zwiększania trwałości eksploatacyjnej form odlewniczych jaką jest azotowanie nie zapewnia odpowiedniej ochrony powierzchni. W pracach [30–33] wykazano, że zwiększenie trwałości form można uzyskać poprzez zastosowanie warstw hybrydowych typu warstwa azotowana/powłoka PVD. Główne korzyści jakie zaobserwowano to: zwiększenie trwałości elementu, zmniejszenie ilości uszkodzeń podczas wyciągania materiału z formy, mniejsza częstotliwość czyszczenia, zwiększenie smarności [31]. Wszystko to przekłada się na obniżenie kosztów procesu odlewania. Spośród badanych warstw hybrydowych z różnymi powłokami PVD, takimi jak TiN, CrN, TiAlN, TiCN, najskuteczniejszą ochronę form odlewniczych wykazała warstwa z powłoką TiN [32]. Jej zastosowanie pozwala nawet na 7-krotny wzrost trwałość elementów formy.

## 6. OCHRONA POWIERZCHNI ŁOPATEK WENTYLATORÓW PRZEMYSŁOWYCH

Kolejną badaną grupę stanowią łopatki wentylatorów przemysłowych. Ze względów ekologicznych oraz zwiększającego się poziomu wymagań technologicznych coraz bardziej wzrasta zapotrzebowanie na tego typu elementy. Jakość wentylatorów związana jest głównie z ich trwałością i niezawodnością, które warunkują ciągłość produkcji. Dłuższy czas użytkowania znacząco wpływa na obniżenie kosztów procesu technologicznego poprzez eliminację przestojów regeneracyjnych. Obecnie stosowane powłoki ochronne na łopatkach wentylatorów przemysłowych są wykonywane głównie technologiami napawania. Powłoki te po kilku lub kilkunastu miesiącach muszą być regenerowane ze względu na ubytki i nieuchronne uszkodzenia powstające wskutek oddziaływania z cząstkami medium wpadającego do wirników. Celem prowadzonych badań było zaprojektowanie takiej powłoki, która spowoduje poprawę właściwości przeciwzużyciowych powierzchni łopatek przy jednoczesnym obniżeniu masy oraz przedłużeniu ich żywotności.

*fact on the quality of products, which, in turn, translates to a reduction of the effectiveness of the process. The standard method of improving the operational durability of casting molds that is nitriding does not provide appropriate surface protection. It was proven in papers [30–33] that an improvement of mold durability can be achieved by applying hybrid layers of the type: nitrided layer/PVD coating. The main benefits that were observed are: improvement of tool durability, reduction of the number of failures during extraction of material from the mold, lower frequency of cleaning, improvement of lubricity [31]. All of this translates to a reduction of the costs of the casting process. Among the studied hybrid layers with various PVD coatings, such as TiN, CrN, TiAlN, TiCN, the layer with a TiN coating exhibited the most effective protection of casting molds [32]. Its application allows for up to a 7-fold increase in the durability of mold components.*

## 6. PROTECTION OF THE SURFACES OF INDUSTRIAL FAN BLADES

*The next group of components subject to study are the blades of industrial fans. For ecological reasons and due to the growing level of technological requirements, the demand for components of this type is growing more and more. The quality of fans is mainly related to their durability and reliability, which are conditioned by continuity of production. A longer operating lifetime has a significant impact on reducing the costs of a technological process, through the elimination of regeneration outages. The protective coatings currently applied onto industrial fan blades are mainly made using pad welding technologies. After several or ten or so months, these coatings must be regenerated due to decrements and unavoidable damage occurring as a result of interaction of particles of the medium falling into rotors. The goal of conducted studies was to design such a coating that would improve the anti-wear properties of fan blade surfaces while simultaneously reducing their mass and prolonging their lifetime.*

Powłoki wybrane do badań nakładano na podłoże ze stopu AK9 metodami natrysku HVOF (ang. *High Velocity Oxygen Fuel*) oraz natrysku plazmowego. Testowano 7 powłok o różnych składach chemicznych, podanych w tab. 2. Powłoki miały grubość około 300+/-80 µm. Parametry procesów, skład chemiczny i wielkość cząstek proszków użytych w procesach jak również metodykę badań przedstawiono w publikacjach [10, 13, 34].

Badania wykazały, że powłoki natryskiwane metodą HVOF w porównaniu do powłok natryskiwanych plazmowo cechują się większą mikrotwardością (tab. 2) oraz bardziej jednolitą i drobnoziarnistą strukturą. Mikrotwardość powłok na bazie WC-Co osiągnęła poziom powyżej 1000 µHV i była większa niż dla powłok na bazie Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub> (mikrotwardość poniżej 1000 µHV) [10]. W składach powłok oprócz natryskiwanych węglików Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub> i WC stwierdzono także obecność węglików Cr<sub>7</sub>C<sub>3</sub> i W<sub>2</sub>C, co wskazywało na zmiany fazowe zachodzące w procesie osadzania powłok, oraz wynikającą z tych zmian możliwość obniżenia twardości [10, 34].

*The coatings selected for tests were applied onto a substrate made of AK9 alloy by means of HVOF (High Velocity Oxygen Fuel) spraying and plasma spraying. 7 coatings with different chemical compositions, given in table 2, were tested. Coatings had a thickness of approx. 300+/-80 µm. The process parameters, chemical composition, and particle size of the powders used in these processes as well as the methodology of tests are presented in publications [10, 13, 34].*

*Studies have shown that coatings sprayed using the HVOF method are characterized by greater microhardness (tab. 2) and a more uniform and fine-grained structure in comparison to plasma sprayed coatings. The microhardness of coatings based on WC-Co reached a level above 1000 µHV and was greater than for coatings based on Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub> (microhardness below 1000 µHV) [10]. The presence of Cr<sub>7</sub>C<sub>3</sub> and W<sub>2</sub>C carbides was also observed in the coating compositions, besides the sprayed Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub> and WC carbides, which indicated that phase changes occur during the coating deposition process and that possible reductions in hardness may occur as a result of these changes [10, 34].*

Tab. 2. Skład chemiczny i mikrotwardość powłok nanoszonych metodami natrysku termicznego [10]  
Tab. 2. Chemical composition and microhardness of coatings deposited by thermal spraying methods [10]

Powłoka Coating	Metoda nanoszenia Deposition method	Mikrotwardość [µHV] Microhardness [µHV]
WC-Co-Cr	HVOF	1369
WC-Co	HVOF	1240
WC-Co-CrC-Ni	HVOF	1195
NiCrBSi	HVOF	967
Cr <sub>3</sub> C <sub>2</sub> -NiCr	HVOF	863
WC-Co+15%NiCrBSi	Natrysk plazmowy Plasma spraying	1218
Cr <sub>3</sub> C <sub>2</sub> -NiCr	Natrysk plazmowy Plasma spraying	950

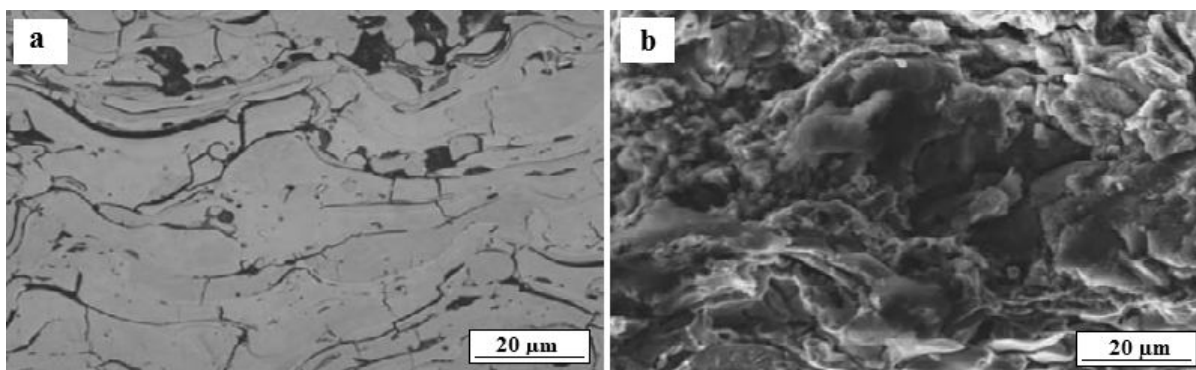
Dokonano także porównania powłok o składzie Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>-NiCr nakładanych 2 różnymi metodami [13]. Mikrostruktura powłoki nakładanej metodą natrysku plazmowego była niejednorodna. Obok wydłużonych ziaren powstałych z całkowicie roztopionych cząstek można

*A comparison of coatings composed of Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>-NiCr deposited by 2 different methods was also made [13]. The microstructure of the coating deposited using the plasma spraying method was non-uniform. Besides elongated grains emerging from the completely melted particles, equiaxial*



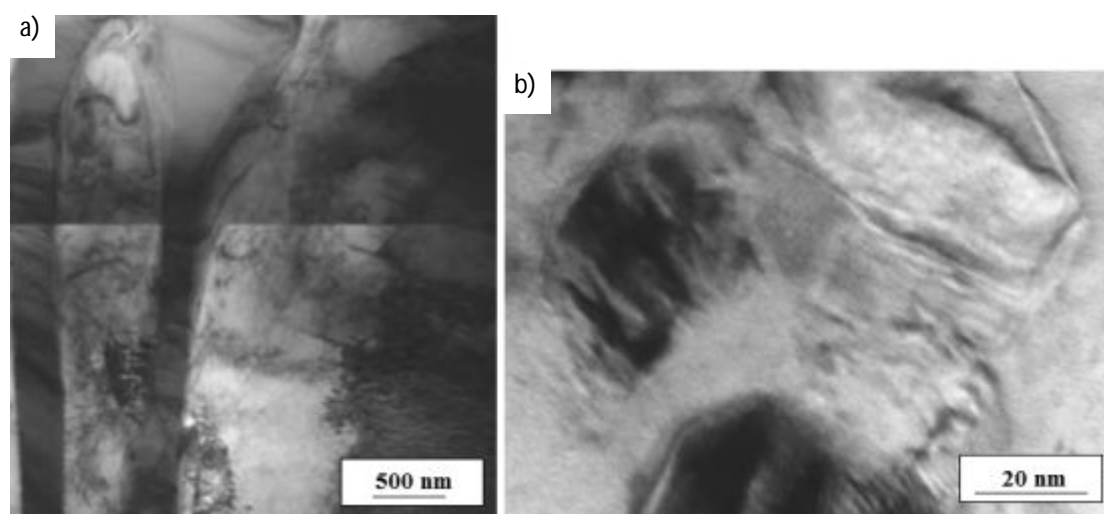
było zaobserwować także równoosiowe ziarna, pochodzące najprawdopodobniej z nieroztopionych cząstek proszku. Pory i tlenki ujawniły się w postaci czarnych plam, głównie na granicach ziaren (rys. 1). Z kolei powłoka natryskiwana metodą HVOF charakteryzowała się mniejszą porowatością i zawierała mniej nieciągłości. Obserwacje za pomocą TEM ujawniły występowanie mikrostruktury mieszanej, składającej się zarówno z podłużnych pasm o grubości około 200-300 nm, ułożonych równolegle do siebie (rys. 2a), jak i z równoosiowych ziaren o wielkości powyżej 100 nm oraz (rys. 2b).

*grains, most probably originating from unmelted powder particles, could also be observed. Pores and oxides were present in the form of black spots, mostly on grain boundaries (fig. 1). In turn, the coating sprayed using the HVOF method was characterized by a lower porosity and contained less discontinuities. TEM observations made clear the presence of a mixed microstructure, comprising both longitudinal bands with a thickness of approx. 200-300 nm arranged parallel to each other (fig. 2a) as well as equiaxial grains with a size above 100 nm and (fig. 2b).*



Rys. 1. Mikrostruktura powłoki  $Cr_3C_2-NiCr$  natryskiwanej plazmowo, a) MO – obserwacje zglądu metalograficznego, b) SEM – widok powłoki od góry [13]

*Fig. 1. Microstructure of the plasma sprayed  $Cr_3C_2-NiCr$  coating, a) MO – metallographic specimen observations, b) SEM – view of the coating from the top [13]*

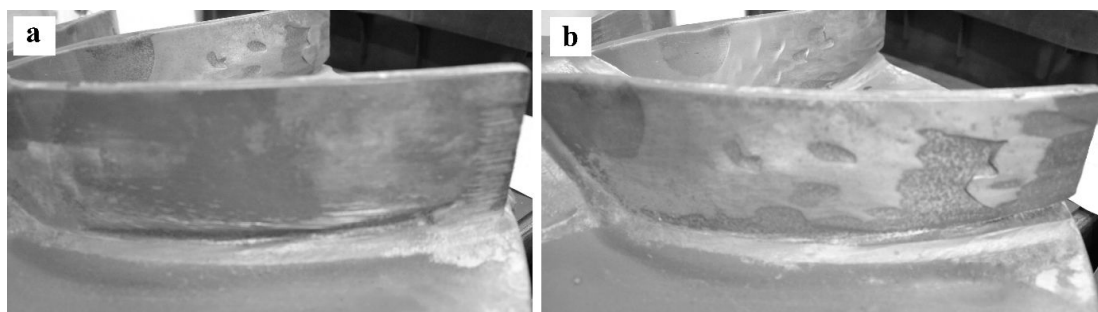


Rys. 2. Mikrostruktura powłoki  $Cr_3C_2-NiCr$  natryskiwanej metodą HVOF, TEM [13]

*Fig. 2. Microstructure of the  $Cr_3C_2-NiCr$  coating sprayed using the HVOF method, TEM [13]*

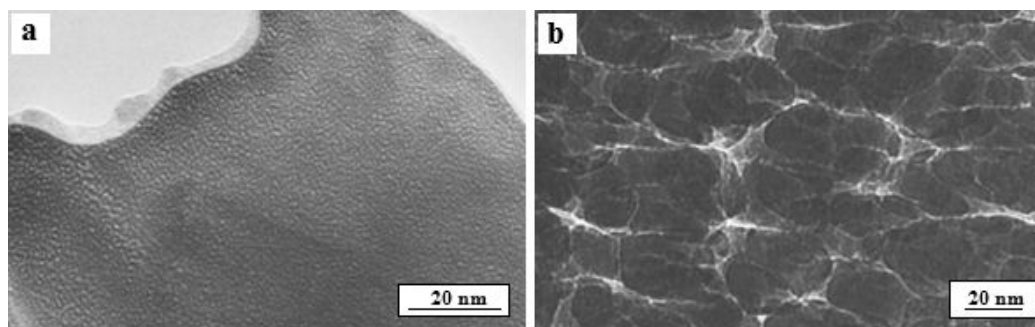
Trwałość łopatek pokrytych wymienionymi powłokami testowano w warunkach przemysłowych przez okres 2,5 miesiąca [10]. Po upływie tego okresu dokonano oceny wizualnej powierzchni (rys. 3). Najmniej uszkodzeń posiadała powłoka WC-Co-CrC-Ni (HVOF). Wykazano, że trwałość łopatek silnie zależy nie tylko od wysokiej mikrotwardości powłoki, lecz także od jej mikrostruktury. Nanometryczna wielkość ziaren sprzyja wygładzeniu powierzchni powłoki oraz zwiększa odporność na ścieranie. Powłoka WC Co CrC Ni nie posiadała najwyższej mikrotwardości (tab. 2) spośród wymienionych powłok, natomiast cechowała się najbardziej rozdrobnioną mikrostrukturą z losowo rozłożonymi ziarnami wielkości poniżej 20 nm (rys. 4). Nałożenie na powierzchnię łopatki powłoki WC Co-CrC-Ni w miejsce dotychczas stosowanych powłok napawanych pozwoliło nie tylko na zmniejszenie ilości wad i nacięć na łopatkach w trakcie eksploatacji, lecz także na obniżenie ich ciężaru i związanego z tym mniejszego zużycia energii napędzającej wirnik.

*The durability of blades coated with the aforementioned coatings was tested under industrial conditions for a period of 2.5 months [10]. At the end of this period, a visual assessment of the surface was conducted (fig. 3). The WC-Co-CrC-Ni (HVOF) coating had the least damage. It was shown that the durability of fan blades is strongly dependent on not only a high microhardness of the coating, but also on its microstructure. The nanometric grain size favors smoothing of the coating surface and improves resistance to abrasion. The WC Co CrC Ni coating did not have the greatest microhardness (tab. 2) from among the listed coatings, however it was characterized by the most refined microstructure, with randomly distributed grains with sizes below 20 nm, (fig. 4). The application of the WC Co-CrC-Ni coating onto fan blade surfaces in place of the pad welds used until now made it possible not only to reduce the number of defects and notches on blades during their operation, but also to reduce their weight and thus, the energy required to power the rotor.*



Rys. 3. Zużycie powierzchni łopatki pokrytej powłoką: a) WC-Co-CrC-Ni (HVOF),  $\mu\text{HV} = 1195$ ; b)  $\text{Cr}_3\text{C}_2\text{-NiCr}$  (natrysk plazmowy),  $\mu\text{HV} = 950$  [10]

*Fig. 3. Wear of fan blade surface with coating: a) WC-Co-CrC-Ni (HVOF),  $\mu\text{HV} = 1195$ ; b)  $\text{Cr}_3\text{C}_2\text{-NiCr}$  (plasma spray),  $\mu\text{HV} = 950$  [10]*



Rys. 4. Mikrostruktura powłoki: 1) WC-Co-CrC-Ni (HVOF); 2)  $\text{Cr}_3\text{C}_2\text{-NiCr}$  (natrysk plazmowy), TEM [10]

*Fig. 4. Coating microstructure: 1) WC-Co-CrC-Ni (HVOF); 2)  $\text{Cr}_3\text{C}_2\text{-NiCr}$  (plasma spray), TEM [10]*

## 7. OCHRONA POWIERZCHNI GRAFITOWYCH KRYSZALIZATORÓW PRZEMYSŁOWYCH ZA POMOCĄ POWŁOK DIAMENTOWYCH I DIAMENTOPODOBNYCH (DLC) OSADZANYCH METODĄ CVD

Jednym z problemów, jaki pojawia się w obszarze technologii produkcji miedzi, jest degradacja wewnętrznej powierzchni rurkowych, grafitowych krystalizatorów na skutek utlenienia i osadzania się ciekłego metalu w mikroporach grafitu. Skutkiem tego krystalizatory po kilku dniach użytkowania muszą być wymieniane. Przedłużenie żywotności krystalizatorów pozwoli na wydłużenie czasu ich pracy i zmniejszenie postojów koniecznych do ich wymiany. Znajdzie to przełożenie na wyniki finansowe przedsiębiorstw zajmujących się odlewaniem metali nieżelaznych.

Korzystne właściwości, przydatne do ochrony powierzchni krystalizatorów, posiadają powłoki diamentowe lub DLC, nakładane w procesach CVD. Powłoki te charakteryzują się wysoką przewodnością, dużą gładkością, niską zwilżalnością przez miedź oraz inne metale i stopy, a także nanometryczną grubością, która nie powoduje rozkalibrowania wymiarów krystalizatora [12]. Jednak z uwagi na duży współczynnik rozszerzalności termicznej i niską temperaturę topnienia grafitu istnieją trudności w osadzeniu powłok diamentowych na podłożach grafitowych [35–36].

Autorzy niniejszej pracy podjęli próbę naniesienia powłoki diamentowej na podłoże grafitowe metodą CVD wspomaganą plazmą wyładowania jarzeniowego w zakresie niskich częstotliwości (10 kHz) [37]. Zastosowano urządzenie IONIT Metaplast Heat Treatment, znajdujące się w Uczelnianym Laboratorium Badań Materiałów dla Przemysłu Lotniczego Politechniki Rzeszowskiej. W celu weryfikacji możliwości osadzenia powłoki diamentowej tą metodą w pierwszej kolejności nałożono warstwy na podłoże z nadstopu niklu. Wyboru podłoża dokonano na podstawie analizy danych literaturowych, która wykazała, że nikiel, ze względu na niższy współczynnik rozszerzalności termicznej, jest pierwiastkiem bardziej sprzyjającym zarodkowaniu warstwy diamentowej niż grafit [35].

## 7. PROTECTION OF THE SURFACES OF INDUSTRIAL GRAPHITE CONTINUOUS CASTING MOLDS WITH DIAMOND AND DIAMOND-LIKE (DLC) COATINGS DEPOSITED BY THE CVD METHOD

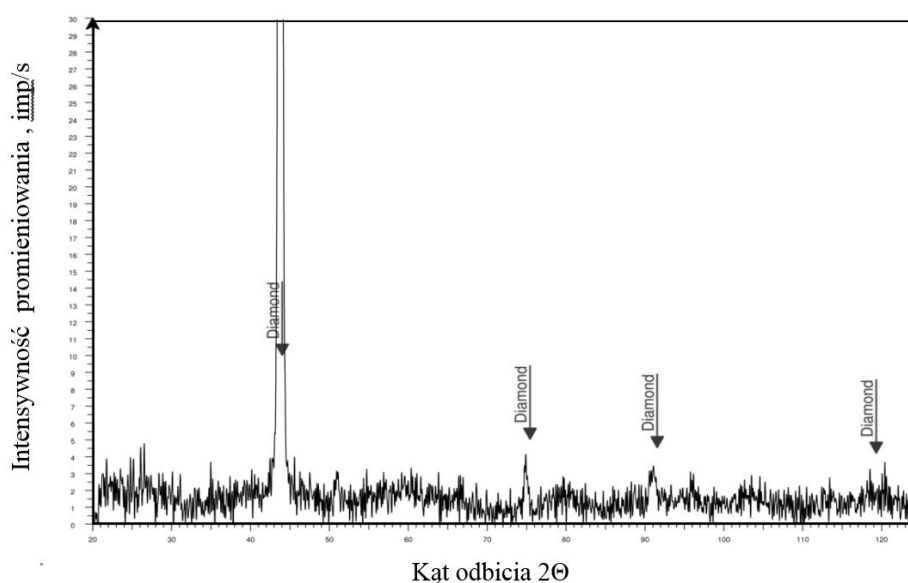
*One of the problems that is encountered in the field of copper production technology is the degradation of interior tube surfaces of graphite continuous casting molds as a result of oxidation and deposition of liquid metal in micropores of the graphite. Because of this, continuous casting molds must be replaced after several days of operation. Prolonging the lifetime of continuous casting molds will make it possible to extend their operating time and reduce the outages required for replacing them. This will have a direct effect on the financial results of companies involved with casting of non-ferrous metals.*

*Diamond or DLC coatings applied in CVD processes exhibit favorable properties suitable for protection of continuous casting mold surfaces. These coatings are characterized by high conductivity, high smoothness, low wettability by copper and other metals and alloys, as well as a nanometric thickness that does not cause decalibration of the mold's dimensions [12]. However, due to the high thermal expansion coefficient and low melting temperature of graphite, there are difficulties in depositing diamond coatings onto graphite substrates [35–36].*

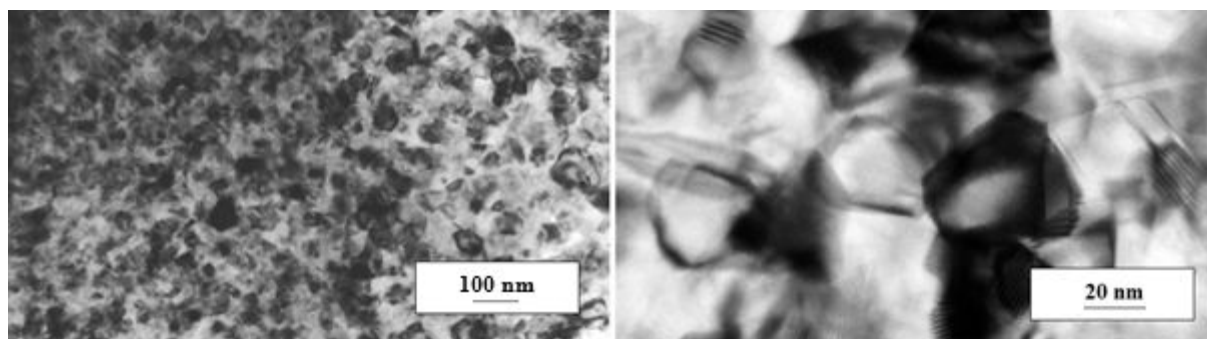
*The authors of this paper have attempted to deposit a diamond coating onto a graphite substrate using the CVD method supported by low frequency (10 kHz) glow discharge plasma [37]. The IONIT Metaplast Heat Treatment machine, found at the University Material Testing Laboratory for the Aircraft Industry of the Rzeszów University of Technology. In order to verify the possibility of depositing a diamond coating using this method, layers were first applied to a nickel superalloy substrate. The selection of this substrate was made based on analysis of literature data, which showed that nickel is a more favorable element than graphite for nucleation of the diamond layer, due to its lower thermal expansion coefficient [35].*

W temperaturze procesu  $T = 800^{\circ}\text{C}$  i czasie  $t = 3\text{h}$  na podłożu z nadstopu niklu uzyskano warstwę o grubości  $0,5\ \mu\text{m}$ , składającą się z diamentu FCC klasycznej odmiany diamentu i "n-Diamond", odmiany o sieci Cubic Primitive. Dyfraktogram uzyskanej warstwy pokazano na rys. 5. Przy pomocy elektronowego mikroskopu transmisyjnego (TEM) JEM 2010 ARP przeprowadzono obserwacje mikrostruktury na cienkich foliach przygotowanych techniką cross-section. Mikrostrukturę warstwy diamentowej z widocznymi nanometrycznymi cząstkami przedstawia rys. 6.

*At a process temperature of  $T = 800^{\circ}\text{C}$  and over a time of  $t = 3\text{h}$ , a layer with a thickness of  $0.5\ \mu\text{m}$  was obtained, made up of the classical FCC diamond lattice and "n-Diamond" lattice configuration, and the Cubic Primitive. The diffraction pattern of the obtained layer is shown in fig. 5. Microstructure observations of thin films prepared using the cross-section technique were conducted using a JEM 2010 ARP transmission electron microscope (TEM). The microstructure of the diamond layer with visible nanometric particles is presented in fig. 6.*



Rys. 5. Dyfraktogram warstwy diamentowej osadzonej metodą PA CVD na podłożu nadstopu niklu ( $800^{\circ}\text{C}/3\text{h}$ )  
 Fig. 5. Diffraction pattern of the diamond layer deposited using the PA CVD method on a nickel superalloy substrate ( $800^{\circ}\text{C}/3\text{h}$ )



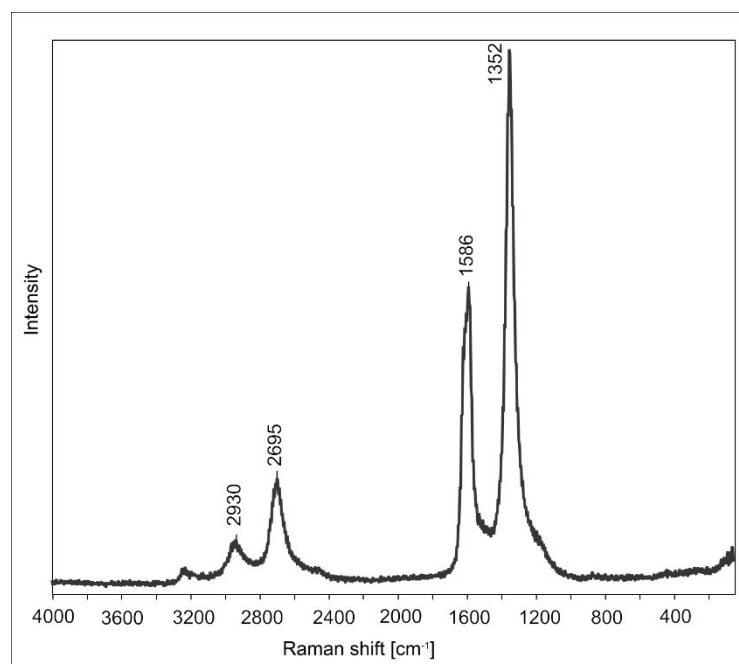
Rys. 6. Mikrostruktura powłoki diamentowej na podłożu z nadstopu niklu osadzonej metodą PACVD  
 Fig. 6. Microstructure of diamond coating on a nickel superalloy substrate, deposited using the PACVD method

W trakcie prowadzonych prób i eksperymentów osadzania warstw diamentowych na podłożu grafitowym przeprowadzono procesy z zastosowaniem różnych wartości temperatury, czasu procesu oraz warunków przepływu mieszaniny gazowej, w celu ustalenia optymalnych warunków nanoszenia warstw. Wymienione parametry istotnie wpływają na kinetykę tworzenia się warstwy, jej strukturę i właściwości. Obecność powłoki stwierdzano za pomocą Spektroskopii Ramana. Przeprowadzono pomiary zwilżalności próbek przez ciekłą miedź metodą leżącej kropli, przy użyciu aparatury rentgenowskiej Ziehem Exposcop 8000.

Analiza widm Ramana osadzonych powłok wykazała, że w podanym procesie istnieje możliwość wytworzenia warstwy DLC na podłożu grafitowym. Najkorzystniejszymi parametrami procesu warunkującymi osadzenie warstwy DLC były: temperatura 600°C, przepływ wodoru 150 l/h, przepływ metanu 0,5 l/h oraz czas procesu 60 godzin. Jednak widoczna na widmie otrzymanej powłoki (rys. 7) znaczna różnica wartości przesunięcia Ramana ( $1352\text{ cm}^{-1}$ ), w porównaniu do wartości literaturowej charakterystycznej dla diamentu ( $1332,5\text{ cm}^{-1}$ ), świadczy o występowaniu wewnątrz powłoki dużych naprężeń ściskających [38]. Pozostałe piki występujące na wykresie pochodzą od innych form węgla.

*During conducted trials and experiments of diamond layer deposition on a graphite substrate, processes were performed with the application of different temperature values, process times, and gas mixture flow conditions in order to determine the optimal conditions for layer deposition. The parameters listed above have a significant impact on the kinetics of the formation of a layer and on its structure and properties. The presence of the coating was stated by means of Raman Spectroscopy. Measurements of sample wettability by liquid copper were performed by means of the sessile drop method using Ziehem Exposcop 8000 X-ray apparatus.*

*Analysis of the Raman spectra of deposited coatings showed that it is possible to produce a DLC layer on a graphite substrate using the given process. The most favorable process parameters conditioning the deposition of the DLC layer were: temperature 600°C, hydrogen flow 150 l/h, methane flow 0.5 l/h, and process time 60 hours. However the significant value of Raman shift ( $1352\text{ cm}^{-1}$ ), visible on the spectrum of the obtained coating (fig. 7), in comparison to the characteristic value for diamond given in the literature ( $1332,5\text{ cm}^{-1}$ ) indicates the presence of high compressive stresses inside the coating [38]. Other peaks on the chart come from other forms of carbon.*



Rys. 7. Widmo Ramana powłoki nanoszonej metodą PACVD w temperaturze 600°C przez 60h

Fig. 7. Raman spectrum of the coating deposited using the PACVD method at a temperature of 600 over 60h

Graniczny kąt zwilżania powłoki DLC przez ciekłą miedź osiągnął wartość 136 °/deg. Wysoka wartość kąta zwilżania, który może przyjmować wartości od 0 do 180 , wskazuje na niską zwilżalność powłoki. Oznacza to, że miedź nie rozpląwa się na powierzchni powłoki ani nie wnika w jej pory, co jest cechą pożądaną w przypadku zastosowania powłoki do ochrony krystalizatorów przemysłowych.

Słaba zwilżalność jak również nanometryczna grubość otrzymanej powłoki DLC pozwalają oczekiwać, że potwierdzone w warunkach laboratoryjnych korzystne właściwości powłoki potwierdzą się podczas eksploatacji w warunkach przemysłowych, a jej zastosowanie wydłuży trwałość krystalizatorów. Należy jednak rozwiązać problem występowania dużych naprężeń ściskających występujących wewnątrz powłoki. Będzie to przedmiotem dalszych badań i związanej z tym modyfikacji parametrów prowadzenia procesu w kierunku zwiększenia stopnia jonizacji plazmy.

## 8. OCHRONA POWIERZCHNI GRAFITOWYCH KRYSTALIZATORÓW PRZEMYSŁOWYCH ZA POMOCĄ POWŁOK NATRYSKIWANYCH PLAZMOWO

Alternatywę dla diamentowych powłok CVD mogą stanowić warstwy nakładane metodą natrysku plazmowego. Badaniom poddano następujące materiały powłokowe: Mo, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ZrO<sub>2</sub>-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>-NiCr oraz WC-Co.

Procesy natrysku plazmowego powłok Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> oraz ZrO<sub>2</sub>-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> prowadzono w firmie Plasma System S.A. przy zastosowaniu urządzenia MIM 40. Pozostałe powłoki były wytwarzane w urządzeniu firmy Sulzer Metco, znajdującym się w Uczelnianym Laboratorium Badań Materiałów dla Przemysłu Lotniczego Politechniki Rzeszowskiej.

Mikrotwardość i strukturę badano na przekrojach poprzecznych prostopadłych do powierzchni podłoża. Próbki szlifowano na papierach ściernych a następnie polerowano mechanicznie za pomocą past diamentowych i zawiesiny OPS. Mikrostrukturę powłok obserwowano za pomocą mikroskopu optycznego Olympus GX50 oraz skaningowego mikroskopu

*The limit wetting angle of the DLC coating by liquid copper reached the value of 136 °/deg. The high value of the wetting angle, which can accept values from 0 to 180 , indicates low wettability of the coating. This means that copper is not scattered on the surface of the coating, nor does it penetrate into its pores, which is a desirable quality in the case where the coating is to be applied for protection of industrial continuous casting molds.*

*The low wettability and nanometric thickness of the obtained DLC coating allow for the expectation that the favorable coating properties confirmed under laboratory conditions will also be confirmed during operation under industrial conditions, and that its application will prolong the lifetime of continuous casting molds. However, the problem of the presence of high compressive stresses inside of the coating must be solved. This will be the subject of further studies and modification of process parameters in the direction of increasing the degree of plasma ionization associated with it.*

## 8. PROTECTION OF THE SURFACES OF INDUSTRIAL GRAPHITE CONTINUOUS CASTING MOLDS WITH PLASMA SPRAYED COATINGS

*Layers deposited by the plasma spraying method may be an alternative to diamond CVD coatings. The following coating materials were tested: Mo, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ZrO<sub>2</sub>-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>-NiCr and WC-Co.*

*Plasma spraying processes of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and ZrO<sub>2</sub>-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> coatings were performed at the Plasma System S.A. company using the MIM 40 machine. Other coatings were produced in a machine from Sulzer Metco, found at the University Material Testing Laboratory for the Aircraft Industry of the Rzeszów University of Technology.*

*Microhardness and structure were tested and studied on cross-sections perpendicular to the surface of the substrate. Samples were sanded using sandpaper and then mechanically polished using diamond pastes and OPS suspension. Coating microstructures were observed using an Olympus GX50 light microscope and a Hitachi Su-70 scanning electron microscope. Thin films of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and ZrO<sub>2</sub>-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> coatings, made using the cross-*

elektronowego Hitachii Su-70. Przy użyciu transmisyjnego mikroskopu elektronowego JEOL 2010 ARB obserwowano cienkie folie z powłok  $Al_2O_3$  oraz  $ZrO_2-Y_2O_3$ , wykonane techniką *cross-section*, przy użyciu urządzeń firm Gatan i Struers. Mikrotwardość powłok mierzono przy obciążeniu 50 lub 200 g za pomocą mikrotwardościomierza PMT3. Przeprowadzono także pomiar zwilżalności próbek.

Największą mikrotwardość wśród powłok natrykiwanych plazmowo wykazała powłoka WC-Co (1399  $\mu$ HV). Powłoki  $Al_2O_3$  oraz  $ZrO_2-Y_2O_3$  charakteryzowała słaba zwilżalność przez ciekłą miedź, natomiast pozostałe powłoki były dobrze zwilżalne. Poziom mikrotwardości oraz graniczny kąt zwilżania dla poszczególnych powłok przedstawia tab. 3.

*section technique with utilization of machines from the Gatan and Struers companies, were observed under a JEOL 2010 ARB transmission electron microscope. The microhardness of coatings was measured under a 50 or 200 g load using a PMT3 microhardness tester. Sample wettability was also measured.*

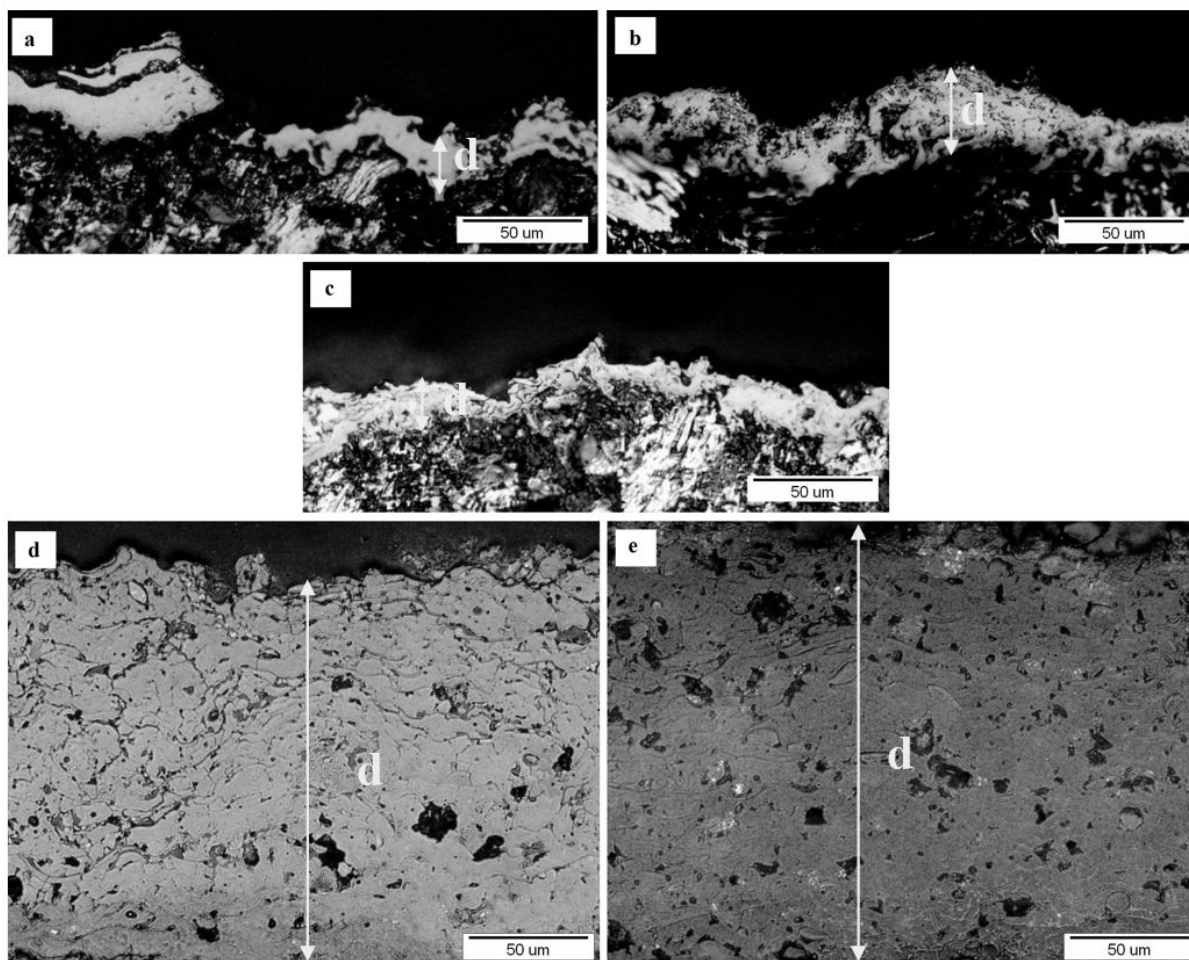
*The WC-Co coating exhibited the greatest microhardness among the plasma sprayed coatings (1399  $\mu$ HV).  $Al_2O_3$  and  $ZrO_2-Y_2O_3$  coatings were characterized by poor wettability by liquid copper, however other coatings exhibited good wettability. The level of microhardness and limit wetting angle for individual coatings are presented in tab. 3.*

Tab. 3. Własności warstw nanoszonych metodami natrysku termicznego  
*Tab. 3. Properties of layers deposited using thermal spraying methods*

Powłoka <i>Coating</i>	Grubość $\mu$ m <i>Thickness <math>\mu</math>m</i>	Mikrotwardość [ $\mu$ HV] <i>Microhardness [<math>\mu</math>HV]</i>	Graniczny kąt zwilżania [ $\theta$ /deg] <i>Limit wetting angle [<math>\theta</math>/deg]</i>
$Al_2O_3$	200	932 (obciążenie 200 g) <i>932 (200 g load)</i>	125
$ZrO_2-y_2O_3$	180	553 (obciążenie 200 g) <i>553 (200 g load)</i>	127
Mo	30	525 (obciążenie 50 g) <i>525 (50 g load)</i>	23
$Cr_3C_2-NiCr$	16	593 (obciążenie 50 g) <i>593 (50 g load)</i>	4
WC-Co	18	1399 (obciążenie 50 g) <i>1399 (50 g load)</i>	10

Badania za pomocą mikroskopu optycznego (rys. 8) wykazały, że w każdym przypadku granica styku powłoki z podłożem jest nierówna i wykazuje znaczną chropowatość, wynikającą z procesu przygotowania podłoża do natrysku termicznego. Powłoki odwierciedlają kształt powierzchni podłoża. Na podstawie badań dokonano oceny grubości powłok. Wyniki zawarto w tab 3.

*Observations under a light microscope (fig. 8) showed that in every case, the boundary of contact of the coating with the substrate is uneven and exhibits significant coarseness, which results from the process of preparing the substrate for thermal spraying. Coatings represent the shape of the substrate surface. Coating thicknesses were assessed based on tests. The results are shown in tab. 3.*



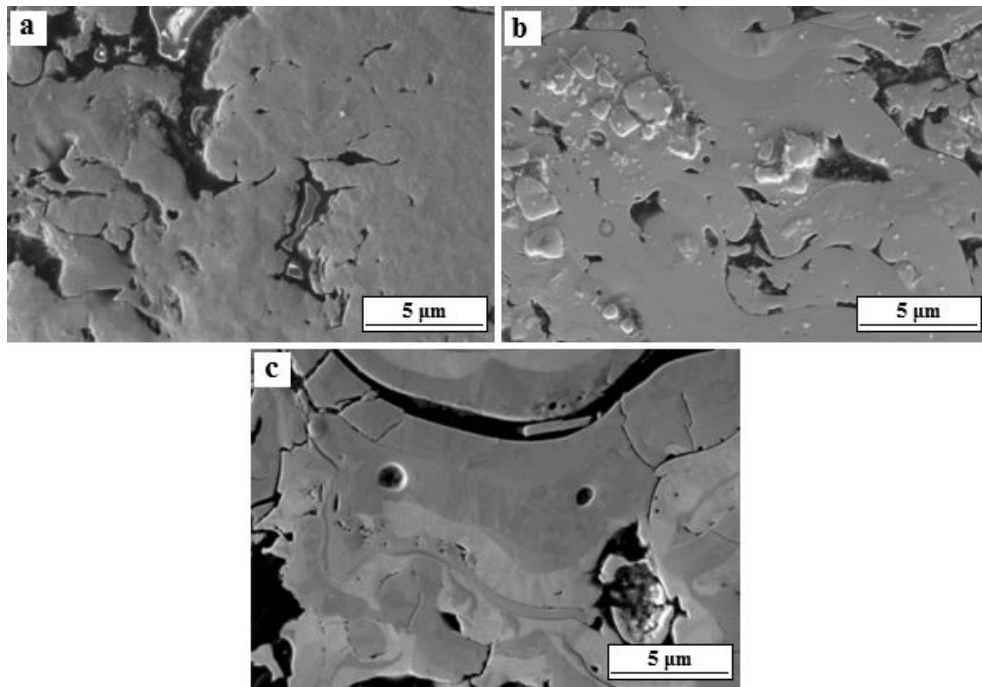
Rys. 8. Mikrostruktura powłok: a) Mo,  $d$  średnie = 30  $\mu\text{m}$ ; b) WC-Co,  $d$  średnie = 18  $\mu\text{m}$ ; c)  $\text{Cr}_3\text{C}_2\text{-NiCr}$ ,  $d$  średnie = 16  $\mu\text{m}$ ; d)  $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$ ,  $d$  średnie = 180  $\mu\text{m}$ ; e)  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $d$  średnie = 200  $\mu\text{m}$ ; nakładanych metodą natrysku plazmowego, MO

Fig. 8. Coating microstructures: a) Mo,  $d$  mean = 30  $\mu\text{m}$ ; b) WC-Co,  $d$  mean = 18  $\mu\text{m}$ ; c)  $\text{Cr}_3\text{C}_2\text{-NiCr}$ ,  $d$  mean = 16  $\mu\text{m}$ ; d)  $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$ ,  $d$  mean = 180  $\mu\text{m}$ ; e)  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $d$  mean = 200  $\mu\text{m}$ ; deposited by plasma spraying, MO

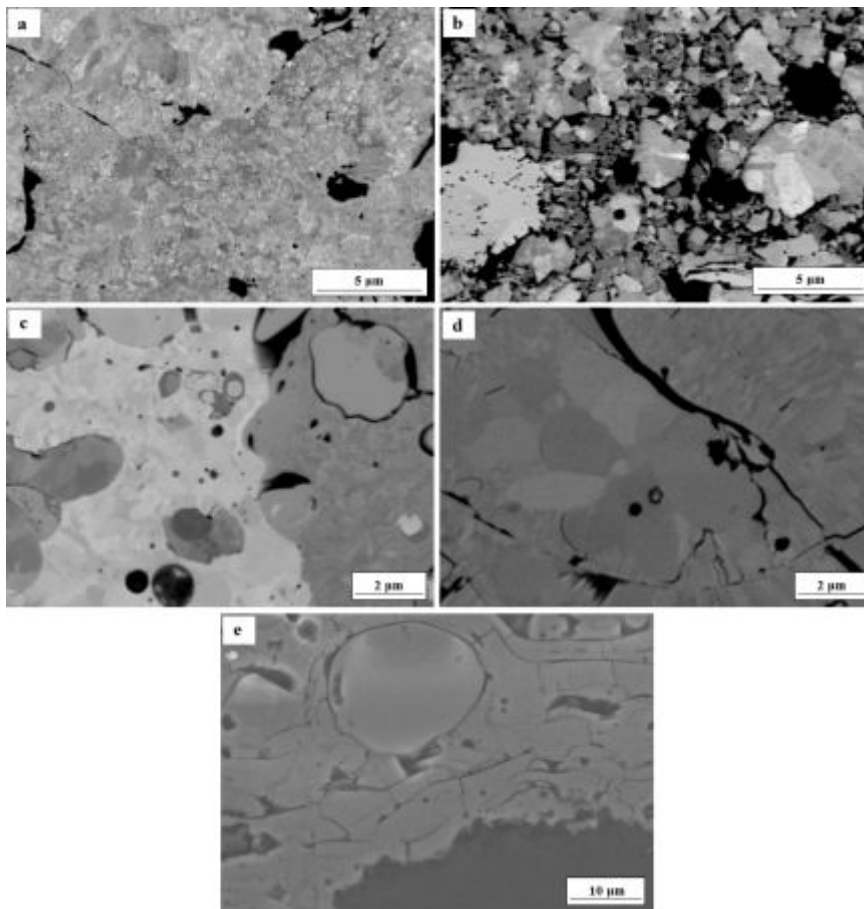
Badania wykonane za pomocą skaningowego mikroskopu elektronowego (SEM) (rys. 9, 10) ujawniły główne cechy mikrostruktury powłok, charakterystyczne dla metod natrysku termicznego. We wszystkich powłokach obserwowano nieroztopione cząstki natryskiwanego proszku oraz obszary z większymi, wyraźnie widocznymi ziarnami wydłużonymi wzdłuż materiału podłoża. Liczne pory i nieciągłości widoczne były wewnątrz powłoki w postaci czarnych plam, głównie na granicach ziaren, co jest niekorzystną cechą mikrostruktury powłok natryskiwanych plazmowo.

*Observations conducted by means of a scanning electron microscope (SEM) (figs. 9, 10) revealed the primary qualities of coating microstructures characteristic of thermal spraying methods. Unmelted particles of sprayed powder and areas with larger, clearly visible elongated grains along the substrate material were observed in all coatings. Numerous pores and discontinuities were visible inside of the coating in the form of black spots, mainly on grain boundaries, which is an unfavorable quality of the microstructures of plasma sprayed coatings.*





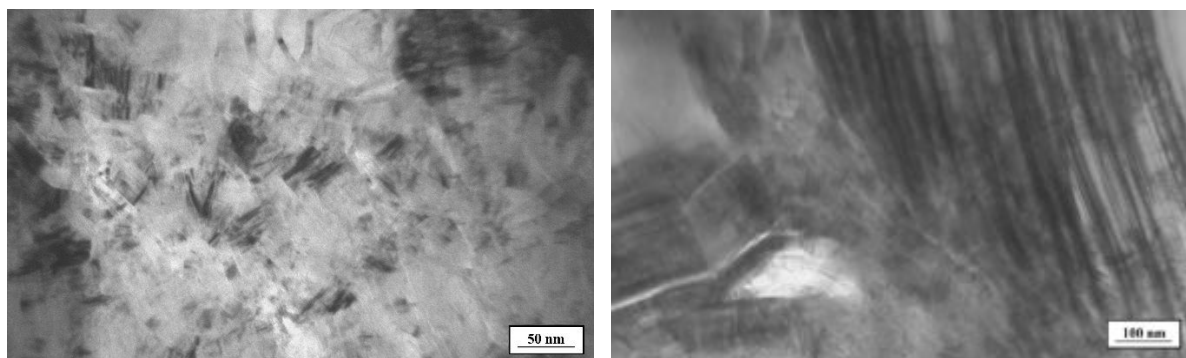
Rys. 9. Mikrostruktura powłok: a) Mo, b) WC-Co, c)  $Cr_3C_2-NiCr$ ; nakładanych metodą natrysku plazmowego, SEM, SE  
 Fig. 9. Coating microstructures: a) Mo, b) WC-Co, c)  $Cr_3C_2-NiCr$ ; deposited by the plasma spraying method, SEM, SE



Rys. 10. Mikrostruktura powłok: a) Mo, b) WC-Co, c)  $Cr_3C_2-NiCr$ , d)  $ZrO_2-Y_2O_3$ , e)  $Al_2O_3$ ; nakładanych metodą natrysku plazmowego, SEM, BSE  
 Fig. 10. Coating microstructures: a) Mo, b) WC-Co, c)  $Cr_3C_2-NiCr$ , d)  $ZrO_2-Y_2O_3$ , e)  $Al_2O_3$ ; deposited by the plasma spraying method, SEM, BSE

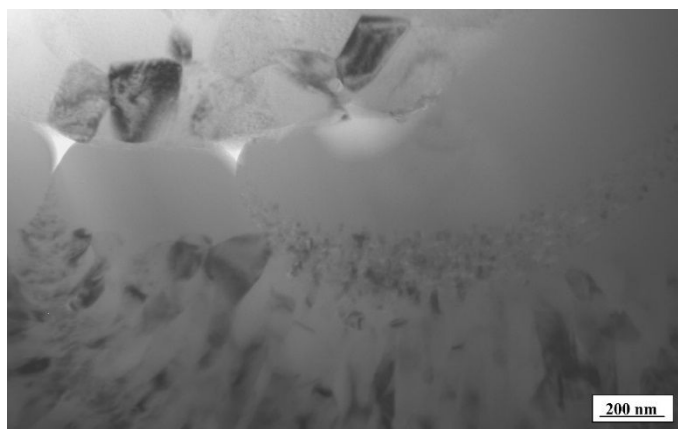
Rys. 11 przedstawia mikrostrukturę powierzchni podłoża grafitowego. Transmisyjna mikroskopia elektronowa wykazała, że powłoki  $\text{Al}_2\text{O}_3$  oraz  $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$  cechują się strukturą mieszaną. Obserwowano zarówno ziarna o budowie kolumnowej, jak i ziarna równoosiowe połączone ze sobą w większe układy (rys. 12, 13). Wydłużone pasma przebiegły równoległe do siebie, a wymiary pojedynczych kolumn dla poszczególnych powłok mieściły się w zakresie: 150–300 nm w powłoce  $\text{Al}_2\text{O}_3$  oraz 50–140 nm w powłoce  $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$ . Średnia wielkość równoosiowych ziaren wynosiła: 220 nm w powłoce  $\text{Al}_2\text{O}_3$  oraz 110 nm w powłoce  $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$ . Rys. 14 przedstawia mikrostrukturę powłoki Mo.

*Fig. 11 presents the microstructure of the surface of the graphite substrate. Transmission electron microscopy revealed that  $\text{Al}_2\text{O}_3$  and  $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$  coatings are characterized by a mixed structure. Both grains with a column structure and equiaxial grains combined into larger systems were observed (figs. 12, 13). Elongated bands ran parallel to each other, and the dimensions of individual columns for respective coatings were within the range of: 150–300 nm in the  $\text{Al}_2\text{O}_3$  coating and 50–140 nm in the  $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$  coating. The mean size of equiaxial grains was equal to: 220 nm in the  $\text{Al}_2\text{O}_3$  coating and 110 nm in the  $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$  coating. Fig. 14 presents the microstructure of the Mo coating.*



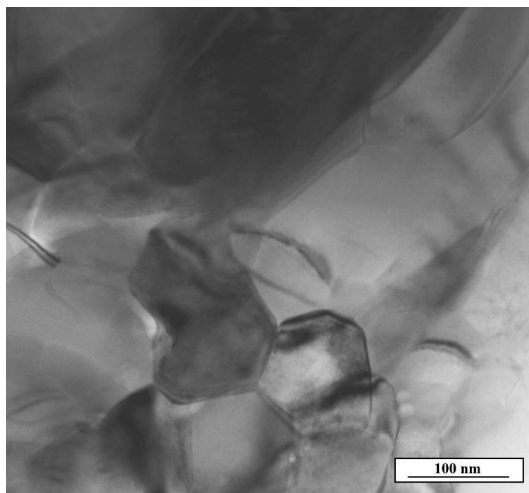
Rys. 11. Mikrostruktura podłoża grafitowego, TEM

*Fig. 11. Microstructure of the graphite substrate, TEM*



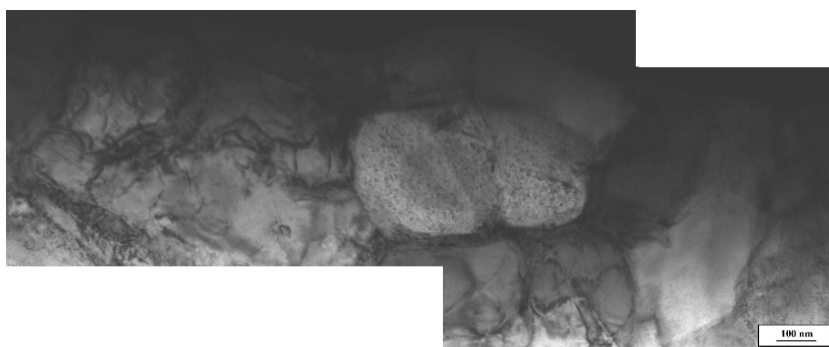
Rys. 12. Mikrostruktura powłoki  $\text{Al}_2\text{O}_3$  nakładanej metodą natrysku plazmowego, TEM

*Fig. 12. Microstructure of the  $\text{Al}_2\text{O}_3$  coating deposited by the plasma spraying method, TEM*



Rys.13. Mikrostruktura powłoki  $ZrO_2-Y_2O_3$  nakładanej metodą natrysku plazmowego, TEM

*Fig. 13. Microstructure of the  $ZrO_2-Y_2O_3$  coating deposited by the plasma spraying method, TEM*



Rys. 14. Mikrostruktura powłoki Mo nakładanej metodą natrysku plazmowego, TEM

*Fig. 14. Microstructure of the Mo coating deposited by the plasma spraying method, TEM*

Badania powłok nanoszonych metodą natrysku plazmowego wykazały, że powłoki Mo,  $Cr_3C_2-NiCr$  oraz WC-Co ze względu na dobrą zwilżalność ciekłą miedzią nie mogą być stosowane do ochrony krystalizatorów przemysłowych. Niską zwilżalność wykazały za to powłoki  $Al_2O_3$  oraz  $ZrO_2-Y_2O_3$ . Dalsze badania obejmą próby poprawienia własności omawianych powłok poprzez zastosowanie międzywarstwy lub dodatku węgla. Metodyka badań zostanie także powiększona o pomiar przewodności cieplnej.

Przeprowadzone badania strukturalne wniosły istotne informacje dotyczące porowatości powłok, ich grubości, spójności oraz budowy wewnętrznej, co umożliwiło weryfikację i dobór najkorzystniejszych parametrów osadzania powłok oraz ocenę ich przylegania do podłoża.

*Studies of coatings deposited by the plasma spraying method revealed that Mo,  $Cr_3C_2-NiCr$  and WC-Co coatings cannot be used to protect industrial continuous casting molds due to their good wettability by liquid copper. However  $Al_2O_3$  and  $ZrO_2-Y_2O_3$  coatings exhibited low wettability. Further studies will encompass attempts to improve the properties of the discussed coatings through the application of an interlayer or carbon addition. The testing methodology will also be expanded by measurement of thermal conductivity.*

*Performed structural examinations provided important information concerning the porosity of coatings, their thickness, cohesion, and internal structure, which enabled verification and selection of the most favorable coating deposition parameters and evaluation of their adhesion to the substrate.*

## 9. PODSUMOWANIE

Nowoczesne metody osadzania powłok, takie jak natrysk termiczny, metody PVD i CVD są obecnie coraz częściej stosowane do ochrony powierzchni narażonych na destrukcyjne oddziaływanie środowiska. W przemyśle metalurgicznym metali nieżelaznych, przemyśle obróbki plastycznej materiałów oraz w urządzeniach towarzyszących (np. wentylatory), silnemu zużyciu ulegają kształtki, łopatkki, krystalizatory i części stykające się z ciekłym metalem (miedź i jego stopy, aluminium, ołów i inne metale) lub innym otaczającym medium erozyjnym, co prowadzi do skrócenia czasu używalności, a także konieczności ciągłej wymiany i uciążliwych przestojuw produkcyjnych, generujących zwiększenie kosztów. Nowe technologie powłokowe, stosowane obecnie, oferują możliwość osadzania szerokiej gamy powłok o różnym składzie chemicznym, dopasowanych do warunków pracy ochraniającej części. Ponadto, dobór odpowiednich parametrów osadzania pozwala w dużym zakresie kształtować mikrostrukturę i właściwości powłok, w zależności od zapotrzebowania i pożądaných parametrów. Wytwarzane są powłoki nanometryczne, w których elementy mikrostruktury mają rozmiary poniżej 100 nm, jak również powłoki ultra cienkie o różnej twardości, w zależności od zastosowanego składu chemicznego i występujących faz. Duży wybór i elastyczność technologii osadzania warstw i powłok stwarza dogodne warunki ich wytwarzania na różnego rodzaju podłożach. W świetle osiągnięć inżynierii powierzchni i już wypróbowanych rozwiązań powłokowych przydatne jest wdrożenie tych innowacyjnych metod do procesów metalurgii metali nieżelaznych z korzyścią dla poprawy jakości i wydajności procesów technologicznych. W szczególności przydatne są pokrycia na takich metalach, które ulegają silnej korozji (stopy magnezu) [39] lub na metalach wykazujących słabą odporność na ścieranie (stopy aluminium) [40].

Przedstawione badania wpisują się w preferowane kierunki wiodącej tematyki badawczej z zakresu inżynierii powierzchni. W szczególności dotyczy to zastosowania nanotechnologii, która umożliwi wytwarzanie coraz lepszych jakościowo powłok.

## 9. CONCLUSION

*Modern coating deposition methods such as thermal spraying and PVD and CVD methods are currently used more and more often to protect surfaces exposed to the destructive impact of their environments. In the non-ferrous metallurgy industry, the industry of plastic working of materials, and in accompanying equipment (e.g. fans), profiles, blades, continuous casting molds, and components coming into contact with liquid metal (copper and its alloys, aluminum, lead, and other metals) or another surrounding erosive medium are subject to intensive wear, which leads to shortening of the period of usability and also to the necessity of continuous replacement and burdensome production outages that generate increased costs. The new coating technologies that are currently being applied offer the capability of depositing a wide range of coatings with various chemical compositions adapted to the working conditions of the component that is to be protected. Furthermore, the selection of appropriate deposition parameters makes it possible to shape the microstructure and properties of coatings to a large degree, depending on demands and desired parameters. Nanometric coatings in which elements of the microstructure have sizes below 100 nm are produced, as well as ultra-thin coatings of varying hardness, depending on the implemented chemical composition and present phases. The wide range and flexibility of layer and coating deposition technologies create convenient conditions for producing layers and coatings on various types of substrates. In the light of the achievement of surface engineering and tried and tested coating solutions, it is useful to implement these innovative methods in non-ferrous metallurgy processes for the benefits of improvement of the quality and productivity of technological processes. In particular, coatings on metals that are subject to strong corrosion (magnesium alloys) [39] or on metals exhibiting poor resistance to abrasion (aluminum alloys) [40] are useful.*

*The presented studies are inscribed into the preferred leading directions of research in the field of surface engineering. This particularly pertains to the applications of nanotechnology, which enables the production of coatings of increasingly better quality.*

Istotnym i jednym z najnowocześniejszych rozwiązań ochrony powierzchni są hybrydowe technologie powłokowe, które wykorzystują zarówno nowatorskie metody osadzania warstw, takie jak PVD, CVD, natrysk termiczny i inne w możliwym powiązaniu z klasycznymi metodami obróbki termicznej powierzchni, takimi jak azotowanie lub nawęglanie powierzchni. Hybrydowa obróbka powierzchniowa stwarza szerokie możliwości kompozycji układów warstwowych i ich dopasowania do założonych warunków eksploatacyjnych. Prace dotyczące tego zagadnienia odnoszą się zarówno do narzędzi do przeróbki plastycznej [11], jak również do innych zastosowań [41, 42].

Duże znaczenie odgrywa inżynieria powierzchni w przemyśle motoryzacyjnym, samolotowym oraz narzędziowym. Perspektywy zastąpienia niektórych obecnie stosowanych metod ochrony powierzchni są związane właśnie z innowacyjnymi technologiami proponowanymi w opracowaniach *foresight* i wiążą się z unowocześnieniem przemysłu, do którego powinny wpłynąć najnowsze rozwiązania opracowane w programach dotyczących postępowych rozwiązań inżynierii powierzchni.

*Some of the most modern and important surface protection solutions are hybrid coating technologies, which utilize both innovative layer deposition methods such as PVD, CVD, thermal spraying, and others, in possible combination with classical methods of thermal surface treatment such as nitriding and carburization of surfaces. Hybrid surface treatment creates wide possibilities of compositions of layered systems and of their adaptation to assumed operating conditions. Literature concerning this subject matter refers to both plastic working tools [11] and other application [41,42].*

*Surface engineering plays an important role in the motorization, aircraft, and tool industry. The perspectives of replacing certain methods of surface protection that are currently in use are related to the innovative technologies proposed in foresight papers and are linked to the modernization of industry, to which the newest solutions developed in programs concerned with progressive surface engineering solutions should contribute.*

#### Podziękowania

Prace zostały wykonane w ramach projektu nr INNOTECH – K2/IN2/9/181851/NCBR/13.

#### Acknowledgements

*Studies were conducted within the project no. INNOTECH – K2/IN2/9/181851/NCBR/13.*

#### LITERATURA / REFERENCES

- [1] Fauchais P., Vardelle M., Coudert J.F., Vardelle A., Delbos C., Fazilleau J.: *Thermal plasma deposition from thick to thin coatings and from micro- to nanostructure. Pure Appl. Chem.* t. 77 nr 2 (2005) s. 475–485.
- [2] Fukumoto M., Huang Y.: *Flattening Mechanism in Thermal Sprayed Nickel Particle Impinging on Flat Substrate Surface. Journal of Thermal Spray Technology* t. 8 (3) 1999 s. 427–432.
- [3] Choy K.L.: *Chemical vapor deposition of coatings. Progress in Materials Science* t. 48 (2003) s. 57–170.
- [4] Sanders D.M., Anders A.: *Review of cathodic arc deposition technology at the start of the new millennium. Surface and Coatings Technology* t. 133–134 (2000) s. 78–90.
- [5] Schintlmeister W., Wallgram W., Kanz J.: *Properties, applications and manufacture of wear-resistant hard material coatings for tools. Thin Solid Films* t. 107 nr 2 (1983), s. 117–127.
- [6] Synowiec P.M.: *Krystalizacja przemysłowa z roztworu*, Wydawnictwo Naukowo-Techniczne, Warszawa 2008.
- [7] Erdemir A.: *Rolling-contact fatigue and wear resistance of hard coatings on bearing-steel substrates. Surface and Coatings Technology* t. 54–55 (1992) s. 482–489.
- [8] Smitt-Thomas Kh.G., Haindl H., Fu D.: *Modification of thermal barrier coatings (TBC). Surface and Coatings Technology*, 94–95 (1997) s. 149–154.
- [9] Pinheiro D., Vieira M.T., Djouadi M.-A.: *Advantages of depositing multilayer coatings for cutting wood-based products. Surface & Coatings Technology* t. 203 (2009) s. 3197–3205.
- [10] Richert M.W.: *The wear resistance of thermal spray the tungsten and chromium carbides coatings. Journal of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering* Vol. 47 nr 2 (2011) 177–184.

- [11] Meller A., Legutko S., Smolik J.: *Badanie wpływu warstw hybrydowych na trwałość matryc do kucia na gorąco. Archiwum Technologii Maszyn i Automatykacji* t. 30 nr 4 (2010) 199–211.
- [12] May P.W.: *CVD Diamond – a New Technology for the Future?. Endeavour Magazine* t. 19 nr 3 (1995) s.101–106.
- [13] Richert M., Książek M., Leszczyńska-Madej B., Nejman I., Grzelka R., Pałka P.: *The Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub> thermal spray coating on Al-Si substrate. Journal of Achievements in materials and Manufacturing Engineering*, 38 1 (2010) s. 95–102
- [14] Czechowski K., Wronska I.: *Powłoki nanostrukturalne na narzędzia skrawające. Mechanik* nr 12 (2011) s. 964–967.
- [15] Dobrzański L.A., Gołombek K., Mikuła J., Pakuła D.: *Multilayer and gradient PVD coatings on the sintered tool materials. Journal of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering* t. 31 nr 2 (2008) s. 170–190.
- [16] Sproul W.D.: *Physical vapour deposition tool coatings. Surface and Coatings Technology* t.87 (1996) s. 1–7.
- [17] Berger C., Scheerer H., Ellemeier J.: *Modern materials for forming and cutting tools-overview. Materialwissenschaft und Werkstofftechnik* t. 41 nr 1 (2010) s. 5–16.
- [18] Quinto D., Wohlarb Ch., Ramm J.: *Cutting tool*, US 8,129,040 B2, 2012.
- [19] Lessiak M., Haubner R.: *Diamond coatings on hardmetal substrates with CVD coatings as intermediate layers. Surface and Coatings Technology* t. 230 (2013) s.119–123.
- [20] Ozel T., Sima M., Srivastava A.K., Kaftanogul B.: *Investigation on the effects of multi-layered coated insert in machining Ti-6Al-4V alloy with experiments and finite element simulations. CIRP Annals- Manufacturing Technology* t. 59 (2010) s. 77–82. (Patent.)
- [21] Smolik J., Mazurkiewicz A., Walkowicz J., Tacikowski J.: *Kształtowanie właściwości przeciwwzrostowych matryc kuźniczych. Problemy Eksploatacji* nr 2 (2001) s. 215–225.
- [22] Smolik J.: *Rola warstwy hybrydowej typu warstwa azotowana/powłoka CrN w procesie zwiększania trwałości matryc kuźniczych. Inżynieria materiałowa* nr 6 (2008) s. 891–894.
- [23] Smolik J., Walkowicz J., Tacikowski J.: *Przeciwwzrostowa dwustopniowa obróbka powierzchniowa narzędzi do kucia na gorąco. Problemy Eksploatacji* nr 4 (2000) s. 87–101.
- [24] Panjan P., Cvahte P., Cekada M., Navinsek B., Urankar I.: *PVD CrN coating for protection of extrusion dies. Vacuum* nr 61 (2001) s. 241–244.
- [25] Kugler G., Turk R., Vecko-Pirtovsek T., Terceli M.: *Wear behaviour of nitrided microstructures of AISi H13 dies for hot extrusion of aluminium. Metalurgija* t. 1 nr 45 (2006) s. 21–29.
- [26] Bujak J.: *Właściwości powłok (Ti,Al, Cr)N wytwarzanych metodą łukowo-próżniową. Problemy Eksploatacji* nr 2 (2001) s. 241–250.
- [27] Bjork T., Berger M., Westergard R., Hogmark S., Bergstrom.: *New physical vapour deposition coatings applied to extrusion dies. Surface and Coatings Technology* nr 146–147 (2001) s. 33–41.
- [28] Karamis M.B.: *The role of PVD TiN coatings in wear behavior of aluminum extrusion die. Weart* t. 217 (1998), s. 46–55.
- [29] Borowski J., Wendland J., Laurentowska A.: *Struktura przypowierzchniowa matryc do wyciskania profili aluminiowych. Obróbka Plastyczna Metali* t. 24 nr 1 (2013) s. 5–14.
- [30] Walkowicz J., Smolik J., Miernik K., Bujak J.: *Duplex surface treatment of moduls for pressure casting of aluminum. Surface and Coatings Technology* nr 97 (1997) s. 453–464.
- [31] Sokovic M., Oanjan., Kirn.: *Possibilities of improvement of dies casting tools with duplex treatment. Journal of Materials Processing Technology* t. 157–158 (2004) s. 613–616.
- [32] Gulizia S., Jahedi M.Z., Doyle E.D.: *Performance evaluation of PVD coatings for high pressure die casting. Surface and Coatings Technology* t. 140 (2001) s. 200–205.
- [33] Mitterer C., Holler F., Reitberger D., Badish E., Stoiber M., Lugmair C., Nobauer R., Muller Th., Kullmer R.: *Industrial applications of PACVD hard coatings. Surface and technology* t. 163–164 (2003) s. 716–722.
- [34] Richert M., Mazurkiewicz A., Książek M., Smolik J., Grzelka R., Pałka P.: *Badania warstw nanoszonych metodami natrysku termicznego. Inżynieria Materiałowa* nr 4 (2001) s.691–694.
- [35] Liu H., Dandy D.S.: *Studies on nucleation proces in diamond CVD: an overview of recent developments. Diamond and related Materials* t. 4 (1995) s. 1173–1188.
- [36] Regel L.L., Wilcox W.R.: *Deposition of diamond on graphite and carbon felt from graphite heated in hydrogen at low pressure. Journal of Materials Science Letters* t. 19 (2000) s. 455–457.
- [37] Poręba M., Richert M., Sieniawski J.: *Ocena powłoki diamentopodobnej wytworzonej na podłożu nadstopu niklu IN738 w procesach CVD wspomaganych plazmą wyładowania jarzeniowego. Inżynieria Materiałowa* (w druku).
- [38] Knight D.S, White W.B.: *Characterization of diamond films by Raman spectroscopy. Journal of Materials Research* t. 4 nr 2 (1989) s. 385–393.
- [39] Gray J.E., Lin B.: *Protective coating on magnesium and its alloy – critical review, Journal of Alloys and Compounds*, nr 336 (2002) s. 88–113.
- [40] Rama Krishna L., Somaraju K.R.C., Sundarajan G.: *The tribological performance of ultra-hard ceramic composite coatings obtained through. microarc oxidation Surface and Coatings Technology* nr 163–164 (2003) s. 484–490.
- [41] Porębska K.: *Powłoki hydrofobowe na bazie SiO<sub>2</sub> wytworzone metodą zol-żel. Budownictwo i Architektura* vol. 12 nr 4 (2013) 257–267.
- [42] Shchukin D.G., Zheludkevich M., Yasakau K., Lamaka S., Terriaro M.G.S., Mohwald H.: *Layer-by – Layer Assembled Nanocontainers for Self-Headling Corrosion Protection. Advanced Materials*, vol. 18 nr 13 (2006) s. 1672–1678.