

Tadeusz Hejwowski
Andrzej Weroński

WYTWARZANIE POWŁOK ODPORNÝCH NA ZUŻYCIE

Powłoki nakładane cieplnie
na elementy silników spalinowych

POLITECHNIKA LUBELSKA

Tadeusz Hejwowski
Andrzej Weroński

WYTWARZANIE POWŁOK ODPORNÝCH NA ZUŻYCIE

Powłoki nakładane cieplnie
na elementy silników spalinowych

OPINIODAWCY:
Prof. zw dr hab.inż. Jerzy Gronostajski
Prof.dr hab.inż. Andrzej Niewczas

Wydano za zgodą Rektora Politechniki Lubelskiej

© Copyright by Politechnika Lubelska 2000

ISBN 83-88110-82-9

Wydanie publikacji dofinansowane przez Komitet Badań Naukowych
W ramach Projektu Badawczego Nr 314/T12/98/14

Wydawnictwo Politechniki Lubelskiej
ul. Bernardyńska 13, 20-950 Lublin

SPIS TREŚCI

1. Wprowadzenie	7
2. Budowa powłok	11
3. Powłoki wytwarzane w procesach napawania cieplnego	13
4. Powłoki natryskiwane cieplnie	31
4.1. Stosowane metody natryskiwania cieplnego	32
5. Powłoki wielowarstwowe i z gradientem składu chemicznego	41
6. Metody badań właściwości powłok	47
6.1. Pomiar grubości powłok	47
6.2. Porowatość nakładanych powłok	49
6.3. Określenie wielkości i znaku naprężeń	51
6.4. Pomiar przewodnictwa ciepła	52
6.5. Właściwości elektryczne	54
6.6. Współczynnik rozszerzalności cieplnej	54
6.7. Badania odporności na zmęczenie cieplne powłok	54
6.8. Badanie przyczepności powłok	56
6.9. Badania odporności na korozję	59
7. Przykłady zastosowania powłok natryskiwanych cieplnie	61
7.1. Powłoki na elementach przemysłowych	61
7.2. Powłoki na elementach silników spalinowych	62
7.3. Powłoki stosowane na elementach turbin	67
8. Mechanizmy zużycia powłok i możliwości ograniczania zużycia	73
9. Procesy regeneracji elementów	77
10. Warunki pracy wybranych elementów silnika i technologie nakładania powłok	83
10.1 Wprowadzenie	83
10.2. Głowice silników	84
10.3. Kadłub silnika	86
10.4. Tłoki silników spalinowych	92
10.5. Pierścienie tłokowe	106
10.6 Zawory silników spalinowych	110
11 Prognozowanie trwałości powłok.	123
Literatura	127

1. WPROWADZENIE

W ostatnich latach dokonał się istotny rozwój motoryzacji. Główną przyczyną były wymagania dotyczące ochrony środowiska naturalnego oraz rosnące ceny paliw. Silniki spalinowe wewnętrznego spalania są używane od ponad 100 lat. W tym okresie podlegały stałemu doskonaleniu. Szczególnie duży wzrost mocy jednostkowej miał miejsce w przeciągu ostatnich 40-50 lat. W niedalekiej przyszłości zajdzie konieczność wykorzystywania paliw alternatywnych w związku z malejącymi zasobami ropy naftowej oraz rosnącymi wymaganiami ekologicznymi.

Silniki tłokowe dominują w trzech obszarach zastosowań [1] :

- Stosowane są powszechnie do celów trakcyjnych napędzając różnego typu pojazdy. Zaletą silników jest stosunkowa prostota konstrukcji, znaczne ciśnienie użyteczne i możliwość pracy z dużymi prędkościami obrotowymi.
- Zespoły prądotwórcze przenośne i stałe włączając w to agregaty prądotwórcze użytkowane w szpitalach na lotniskach, itd.,
- Przemysł okrętowy bowiem zasięg statku napędzanego silnikiem spalinowym jest trzykrotnie większy od zasięgu statku z silnikiem parowym.

Należy oczekiwać, że silniki czterosuwowe z zapłonem iskrowym i samoczynnym utrzymają także swoją wiodącą pozycję w przeciągu najbliższych lat. Trwają jednak intensywne prace nad nowymi typami silników, szczególnie silnikiem Stirlinga i dwusuwowym. Prognozy wskazują na konieczność wprowadzenia nowych źródeł napędu: turbin gazowych, silników Stirlinga i ogniw paliwowych [2].

Sprzedawane na rynku modele samochodów, ze względu na dużą konkurencję, muszą być wyposażone w różne wersje silników. Zauważa się wyraźny wzrost mocy silników montowanych w samochodach osobowych i

co za tym idzie wzrost ich dynamiki. Silniki z zapłonem samoczynnym są w Europie stosunkowo rzadko stosowane do napędu samochodów osobowych, ich udział w tym segmencie rynku wynosi nie więcej jak 20-30% [3]. Statystyki brytyjskie z połowy lat 90-tych podają, że spośród zarejestrowanych pojazdów niemal 85% miało silniki benzynowe, 15% silniki Diesla, pozostałą nieliczną grupę stanowiły pojazdy napędzane gazem lub posiadające silniki elektryczne. Stosowane silniki charakteryzują się niezawodnością i znaczną uniwersalnością. W USA silniki tego typu są również rzadko stosowane. W przyszłości należy spodziewać się, oprócz stale rosnących wymogów dotyczących niskiej emisji składników toksycznych w spalinach: CO, HC, NO_x oraz cząstek stałych, również ograniczeń w emisji CO₂ i węglowodorów aromatycznych. Ograniczenie emisji CO₂ jest niezbędne w celu zmniejszenia zagrożenia efektem cieplarnianym. Dobór silników do napędu samochodów ciężarowych jest dokonywany zasadniczo w oparciu o kryteria ekonomiczne. Ze względu na duże roczne przebiegi samochodów ciężarowych i autobusów, wymagania dotyczące niezawodności silników są szczególnie ważne.

Silniki z zapłonem samoczynnym są bardziej ekonomiczne od silników z zapłonem iskrowym, emitują mniej zanieczyszczeń gazowych i są bardziej niezawodne. Silniki z zapłonem iskrowym, natomiast, mają mniejszą masę jednostkową, osiągają wyższe obroty i charakteryzują się łatwiejszym rozruchem w niższych temperaturach.

W praktyce w cyklu miejskim samochodu osobowego jedynie 12% energii powstałej ze spalania paliwa jest wykorzystane do nadania pojazdowi ruchu, 73% wynoszą straty w układzie chłodzenia i wydechowym oraz układzie pompowym, a 15% stanowią straty mechaniczne.. Ze względu na konieczność eliminacji emitowanych do atmosfery zanieczyszczeń w wielkich aglomeracjach miejskich stosuje się coraz powszechniej napęd hybrydowy elektryczno-spalinowy oraz paliwa alternatywne. Aktualnie paliwa stale są stosowane do napędu silników spalinowych po uprzednim zgazowaniu w wytwornicach gazu lub po chemicznym przetworzeniu na ciekłe paliwo syntetyczne. Próby bezpośredniego zasilania silników spalinowych paliwami stałymi trwają od ponad 80 lat. Prowadzone są próby [1] :zasilania pyłem węglowym bezpośrednio wprowadzanym do cylindra, stosowania jako paliwa zawiesiny pyłu węglowego. oleju napędowego i wody. stosowania zawiesiny pyłu węglowego w oleju napędowym, zasilanie silnika zawieszoną sadzą w oleju napędowym.

Zasilanie silnika węglem wymaga rozwiązania szeregu problemów natury technicznej związanej z wytwarzaniem i podawaniem drobnych pyłów

do silnika oraz z powodowanym przez nie zużyciem ściernym. Po spaleniu węgla powstaje popiół powodujący również zużycie erozyjno-ściernie elementów silnika.

W ostatnich latach uległo znacznemu obniżeniu zużycie paliwa . obniżyła się toksyczność spalin oraz wzrosła niezawodność silników. Osiągnięcie tych celów wymagało doskonalenia konstrukcji silników oraz sterowania, opracowania zespołów współpracujących z silnikiem i zwiększających jego funkcjonalność. Stosowane są w produkcji wielkoseryjnej najnowsze osiągnięcia inżynierii materiałowej i inżynierii powierzchni.

Książka przedstawia aktualne stosowane materiały do budowy newralgicznych elementów silników, kadłubów, tulei cylindrów, głowic, tłoków i pierścieni tłokowych, warunki pracy tych elementów, przyczyny uszkodzeń oraz technologie kształtowania własności warstwy wierzchniej. Szczególną uwagę skupiono na metodach natryskiwania i napawania cieplnego. Opisano w monografii sposoby wytwarzania powłok na tłokach i grzybkach zaworów oraz metodykę badania właściwości powłok. Niektóre wyniki prac już opublikowano w kraju i za granicą (Niemcy, Japonia) i dokonano pięciu zgłoszeń patentowych.

2. BUDOWA POWŁOK

W przypadku gdy własności użytkowe wyrobu, narzędzia, elementu konstrukcji lub części maszyny są związane z odpornością na zużycie, na korozję lub na zmęczenie wówczas ukształtowanie korzystnych własności powierzchni może istotnie zwiększyć trwałość rozważanego elementu. Jeśli element musi spełnić określone wymagania dotyczące na przykład barwy, emisyjności, odbijalności lub katalizy to również własności powierzchni zdecydują o jego przydatności. Dziedziną nauki, która zajmuje się procesami wytwarzania warstw powierzchniowych, związanymi z tym zjawiskami i uzyskiwanym efektami eksploatacyjnymi jest inżynieria powierzchni, wyróżniona w Polsce w 1994 r. jako dyscyplina naukowa. Technologie inżynierii powierzchni umożliwiają wytwarzanie różnymi metodami warstw powierzchniowych, w tym warstw wierzchnich, powłok lub powłok na warstwach wierzchnich. Grubość warstw powierzchniowych zawiera się w przedziale od dziesiątych części mikrometra do kilkunastu milimetrów.

Pojęciem powłoki określamy warstwę materiału wytworzoną w sposób naturalny lub sztuczny albo nałożoną w sposób sztuczny na powierzchnię przedmiotu wykonanego z innego materiału, w celu uzyskania określonych właściwości technicznych lub dekoracyjnych [4, 5]. Pomiedzy powłoką i podłożem istnieje granica międzyfazowa w postaci warstwy o pewnej grubości, która posiada właściwości pośrednie pomiędzy powłoką i podłożem. Mianem powłoki jednowarstwowej określa się powłokę wytworzoną w jednej operacji technologicznej. Wykonanie powłoki wielowarstwowej poprzez wytworzenie dwóch lub więcej warstw z różnych materiałów z reguły polepsza właściwości powłoki jest to szczególnie istotne w przypadku powłok wykonanych na elementach pracujących w podwyższonych temperaturach takich jak elementy silnika spalinowego.

Inżynieria powierzchni podlega stałej ewolucji w dążeniu do rozwiązania nowych problemów technicznych, w odpowiedzi na nowe wymagania użytkownika i zgodnie z tendencjami do eliminowania technologii zanieczyszczających środowisko naturalne i w poszukiwaniu rozwiązań tańszych i mniej materiałochłonnych. Obserwowane prawidłowości rozwoju inżynierii powierzchni wynikają z faktu iż jest to dyscyplina nauki stosująca najnowsze osiągnięcia nauki i techniki i razem z nimi szybko rozwijająca się.

Aktualnie zauważa się następujące wyraźne tendencje:

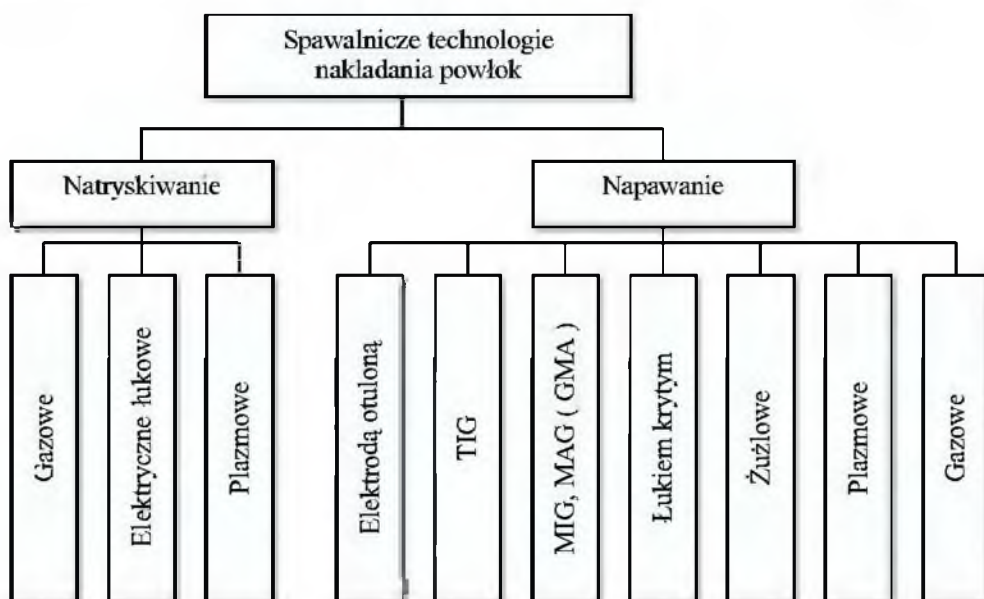
- Koncentrację wytwarzania w specjalistycznych zakładach lub stosowanie nowych technologii inżynierii powierzchni w miejscu powstawania wyrobu.
- Wprowadzenie robotyzacji, mechanizacji i automatyzacji procesu wytwarzania warstw powierzchniowych. Powstawanie gniazd i linii technologicznych, w których udział człowieka sprowadza się praktycznie tylko do nadzoru.
- Stosowanie wielu procesów technologicznych w celu ukształtowania własności określonej warstwy powierzchniowej.
- Stosowanie technologii mniej zanieczyszczających środowisko naturalne, tańszych i mniej materiałochłonnych.

Elementy silnika tworzące komorę spalania- głowica, kadłub, tuleja, tłok i pierścienie tłokowe, mają bardzo znaczący wpływ na sprawność, osiągi i bezawaryjność tłokowego silnika spalinowego. Dążenie do zwiększenia sprawności silnika oraz przewidywane w perspektywie zastosowanie paliw alternatywnych stawiają nowe, trudne wymagania, których spełnienie wymaga i będzie wymagać w jeszcze większym stopniu stosowania technologii inżynierii powierzchni. W monografii przedstawiono warunki pracy wymienionych wyżej elementów silnika, stosowane materiały oraz technologie inżynierii powierzchni wykorzystywane w procesie ich produkcji. Uwagę skupiono na technologiach ciepłego nakładania powłok podając przykłady zastosowania tych technologii w przemyśle, głównie przemyśle motoryzacyjnym.

3. POWŁOKI WYTWARZANE W PROCESACH NAPAWANIA CIEPLNEGO

Metody spawalnicze, z uwagi na swój rozwój, oferują duże możliwości wytwarzania warstw powierzchniowych o korzystnych własnościach. Metody te pozwalają wytworzyć warstwy o różnych, także dużych, grubościach. Z tego względu są również stosowane na szeroką skalę do regeneracji uszkodzonych elementów.

Natryskiwanie cieplne charakteryzuje się tym, że materiał podłoża nie ulega przetopieniu. Nałożona powłoka jest związana z podłożem siłami adhezji i wskutek szczipienia mechanicznego. Materiał dodatkowy może



Rys. 3.1. Klasyfikacja podstawowych technologii spawalniczych nakładania powłok [6]

być w postaci drutu, pręta lub proszku. Źródłem ciepła jest łuk elektryczny, palnik gazowy lub łuk plazmowy. Nakładane powłoki mogą uzyskać, w zależności od zastosowanej technologii grubości 0,01-0,5 mm. Ze względu na warunki wytwarzania powłoki te charakteryzują się znaczną porowatością oraz zawartością tlenków.

Tab. 3.1. Podstawowa charakterystyka spawalniczych technologii nakładania powłok [7]

Technologia	Sposób nakładania	Postać materiału dodatkowego	Podstawowe materiały dodatkowe	Grubość powłok	Udział materiału podłoża w powłoce, %	Wydajność kg/h
Natryskiwanie gazowe	R, P, A	Proszek, Drut. pręt	Stopy na osnowie żelaza. niklu, chromu, kobaltu, miedzi, tlenki, węgliki, borki, cermetale	0,05-0,5	0	0,5-50
Natryskiwanie łukowe	R, A	Drut, drut proszkowy	Stopy na osnowie żelaza, niklu. chromu. kobaltu, miedzi	0,1-0,5	0	1-30
Natryskiwanie plazmowe	R, P, A	Proszek	Stopy na osnowie żelaza, niklu, chromu, kobaltu, miedzi, tlenki, węgliki, borki. cermetale	0,01-0,3	0	0,5-12
Napawanie gazowe	R, P, A	Proszek, Drut, drut proszkowy pręt	Stopy na osnowie żelaza, niklu, chromu, kobaltu, miedzi, tlenki, węgliki, borki, cermetale	0,05-3,5	2-10	0,5-5

Tab. 3.1. c. d.

Napawanie elektrodą otuloną	R	Elektroda	Stopy na osnowie żelaza, niklu, chromu, kobaltu, miedzi	1-5	10-40	1-5
Napawanie TIG	R, P, A	Proszek, drut drut proszkowy pręt	Stale węglowe i stopowe, stopy na osnowie niklu, chromu i kobaltu	1,5-5	5-10	1-8
Napawanie MIG/MAG	P, A	Drut, drut proszkowy	Stopy na osnowie żelaza, niklu, chromu, kobaltu, miedzi, aluminium	0,5-6	5-40	2-30
Napawanie łukiem krytym	P, A	Drut, drut proszkowy, taśma, taśma proszkowa topnik	Stopy na osnowie żelaza, niklu, chromu, kobaltu	2-8	10-40	2-40
Napawanie elektrożużlowe	A	Drut, drut proszkowy, taśma, taśma proszkowa topnik, płyta	Stale niskowęglowe i stopowe	12-100	10-60	20-200
Napawanie plazmowe	P, A	Proszek, drut, drut proszkowy	Stopy na osnowie żelaza, niklu, chromu, kobaltu, miedzi, tlenki, węglik, borki, cermetale	0,2-15	5-15	0,5-40

Oznaczenia: R- ręczne, P- półautomatyczne, A- automatyczne.

Napawanie odznacza się połączeniem metalurgicznym powłoki z podłożem. Udział materiału podłoża w napoinie może nawet dochodzić do 60%. Z tego względu ważne jest aby ograniczyć głębokość wtopienia. Stosuje się analogiczną postać materiałów dodatkowych i rodzaj źródeł ciepła. Grubość warstwy kładzonej w jednym przejściu jest w zakresie 0,05-100 mm. W procesach wykonywanych takimi technologiami jak łukiem krytym, łukiem lub palnikiem gazowym, a więc z dużą energią liniową, istnieje ryzyko wystąpienia pęknięć w strefie wpływu ciepła. Klasyfikację podstawowych technologii spawalniczych nakładania powłok przedstawia rys. 3.1 Natomiast Tab 3.1 zawiera podstawową charakterystykę spawalniczych technologii nakładania powłok. Pęknięcia występujące w napoinie lub w strefie wpływu ciepła można podzielić na „pęknięcia gorące” i „pęknięcia zimne”. Pęknięcia gorące powstają w procesie tworzenia się napoiny wskutek przekroczenia przez odkształcenie napoiny wielkości krytycznej. Pękanie zimne występuje głównie w strefie wpływu ciepła wskutek przekroczenia wytrzymałości materiału przez sumujące się naprężenia spawalnicze i naprężenia powstałe wskutek dyfuzji wodoru i łączenia się w cząsteczki. Do oceny skłonności napoin do pęknięcia gorącego wykorzystuje się empiryczne parametry skłonności do pęknięcia gorącego będące funkcjami składu chemicznego napoiny. Metoda napawania ręcznego elektrodami otulonymi jest stosowana powszechnie ze względu na bogaty asortyment elektrod do napawania oraz niskie koszty sprzętu. Wadą metody jest natomiast mała wydajność, która zmusza do stosowania tej metody tylko w sytuacjach gdy ilość kładzonej napoiny jest niewielka.

Metoda napawania łukiem krytym charakteryzuje się dużą wydajnością i jakością napoin. Wadą metody jest możliwość napawania jedynie w pozycji podolnej. Napawanie elektrożuźłowe wykonywane jest w pozycji pionowej. Napoina jest kształtowana zwykle przy pomocy formy miedzianej chłodzonej wodą. Podczas napawania ciekłe jezioro jest przykryte warstwą żużla zabezpieczającą przed dostępem powietrza.

Napawanie w atmosferze gazów osłonowych (metody MIG, MAG, TIG) może być wykonywane w każdej pozycji. Ze względu na małą objętość jeziora możliwe jest napawanie tą metodą elementów o małych przekrojach. Metody TIG oraz MIG stosowane są najczęściej do napawania stali stopowych oraz aluminium i jego stopów.

Napawanie plazmowe charakteryzuje się wykorzystaniem silnie skoncentrowanego źródła ciepła. Głębokość przetopienia podłoża, a przez to jego udział w napoinie jest niewielki, zwykle kilka procent. Stosuje się napawanie łukiem zależnym, gdy łuk jarzy się pomiędzy elektrodą plazmową

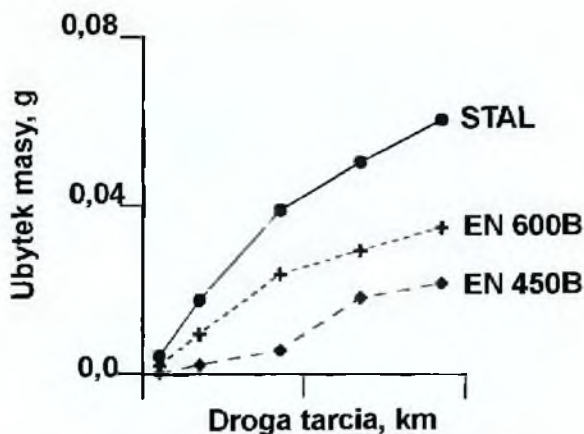
o przedmiotem, lub łukiem niezależnym gdy napawany element nie jest podłączony do źródła prądu. Ze względu na dużą stabilność łuku plazmowego prąd łuku można zmieniać w szerokim zakresie. Pozwala to otrzymywać napoiny o żądanych grubościach. Lico warstw napawanych plazmowo jest gładkie i w niektórych przypadkach można nie wykonywać obróbki wykańczającej.

Napawanie elektrowibracyjne polega na cyklicznym zbliżaniu i oddalaniu elektrody wykonanej z materiału dodatkowego do napawanego elementu. Powoduje to krótkotrwałe zwarcie elektrody z podłożem i oderwanie się od niej niewielkiej objętości metalu. Metoda charakteryzuje się niewielkim nagrzewaniem podłoża co pozwala do minimum ograniczyć odkształcenia napawanego elementu. Napawanie elektrowibracyjne elektrodą niklową stosuje się w celu przygotowania powierzchni metalu przed natryskiwanym cieplnym. Wytworzenie nierówności zwiększa przyczepność położonej później powłoki.

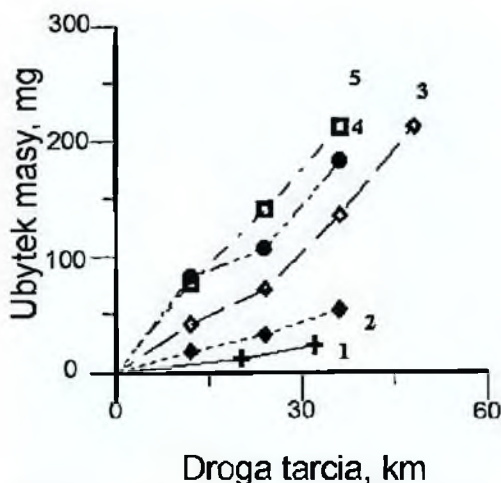
Napawanie powinno być stosowane tylko wtedy gdy jest ekonomicznie uzasadnione a nałożona powłoka ma własności nie gorsze od powierzchni nowego elementu. Jednak stosowanie tej metody wymaga pewnej rozwagi. Robakowski [8] wykonał badania zmęczeniowe na próbkach ze stali 45 napawanej: łukowo elektrodą EB 1.50, metodą MAG drutem SpG3S1 oraz metodą plazmową proszkiem na bazie niklu. W każdym przypadku stwierdzono obniżenie wytrzymałości zmęczeniowej co było związane z wadami spawalniczymi. Wpływ cyklu cieplnego podczas napawania niwelowano przez normalizowanie napawanych elementów. Stwierdzono, że w przypadku regeneracji przedmiotów walcowych ścięgi należy układać na tworzącej a nie na obwodzie. W oparciu o uzyskane wyniki sformułował następujący wniosek: regeneracji można poddawać tylko elementy o stosunkowo małym wyężeniu wynikającym z ich eksploatacji, stosowanie grubszych warstw zwiększa prawdopodobieństwo występowania wad i przez to zmniejsza wytrzymałość zmęczeniową. Do podobnych wniosków doszli Dziubiński i Adamiec [9] badając wytrzymałość zmęczeniową przy jednoczesnym zginaniu i skręcaniu próbek ze stali 45 napawanych niskostopowym stopiwem C-Mn-Cr elektrodami otulonymi. metodą MAG oraz TIG. Stwierdzono zmniejszenie trwałości zmęczeniowej w stosunku do materiału rodzimego oraz zmniejszenie liczby cykli do zapoczątkowania zużycia pittingowego

Przyjmuje się, że w warunkach przemysłowych udział poszczególnych procesów zużycia wynosi: ścieranie 50%; adhezja 15%, erozja 8 %, zacieranie 8%. Stosowanym często kryterium wstępnego doboru materiałów jest

ich twardość. W pracy [10] testom zużycia ściernego i erozyjnego poddano szeroką grupę stali i żeliw stosowanych na elementy narażone na takie rodzaje zużycia. Sformułowano w oparciu o badania praktyczny wniosek, że wyniki i rankingi materiałów uzyskane w określonym teście nie powinny być przenoszone na inny rodzaj zużycia. Istnieje wprawdzie związek pomiędzy intensywnością zużycia erozyjnego lub ściernego i twardością, ale oszacowania trwałości wykonane w oparciu o ten model są zbyt mało precyzyjne.



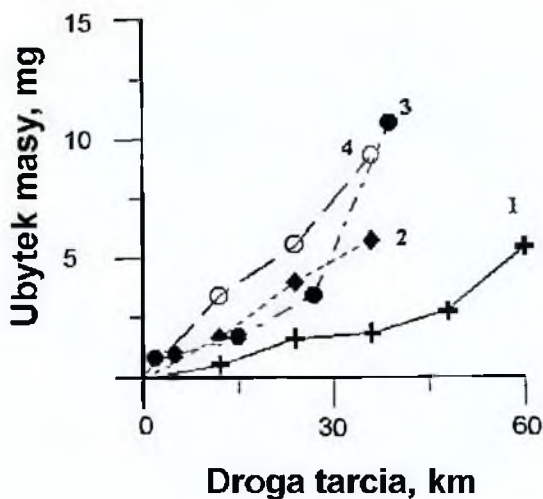
Rys. 3.2. Zależność ubytku masy od drogi tarcia [11]



Rys. 3.3. Ubytek masy w zależności od drogi tarcia. 1- stop NiCrBSi, 2-EN 600B, 3-EN 400B, 4-stal St3S, 5-stal '45. Ścierniwo- cement

Powłoki wykonane metodą łukową elektrodami otulonym mogą stanowić i stanowią dobrą ochronę przed zużyciem występującym w przemyśle. W kopalniach węgla kamiennego przenośniki zgrzeblowe są stosowane do odstawy urobku. Prócz tego pełnią funkcje toru jezdnego i przewodzenia wymuszonego maszyny urabiającej i przewodów zasilających oraz stanowią oparcie dla zestawów obudowy zmechanizowanej podczas ich przemieszczania i ładują urobek odspojony przez organ urabiający kombajnu. Płyty ślizgowe i półki profilu przenośnika ulegają zużyciu ściernemu, które jest szczególnie nasilone w tych sekcjach przenośnika, na których urobek zmienia kierunek swojego ruchu. Płyta ślizgowa ma skład chemiczny: C=0,19%; Cr=0,7%; Mn=1,4% oraz twardość 282 HV. Regenerację sekcji przenośnika można wykonać elektrodami otulonymi stosując warstwę buforową, zabezpieczającą przed pękaniem, metodą MAG drutem SpG3S. Rys 3.2 przedstawia zależność ubytku masy od drogi tarcia powłok dwuwarstwowych składających się z warstwy buforowej i warstwy napawanej elektrodą otuloną. Użytyt ścierniwnem był urobek. Napoiny położone elektrodą EN600B zawierały liczne pęknięcia i z tego względu zalecaną elektrodą jest EN450B. Zaletą metody, w tym konkretnym przypadku, są niskie koszty inwestycyjne.

Rys 3.3 i 3.4 przedstawiają wyniki następnych badań zależności ubytku masy badanych powłok w zależności od drogi tarcia [12]. Tabela zawiera intensywności zużycia będące współczynnikami kierunkowymi prostych dopasowanych do punktów doświadczalnych.



Rys. 3.4. Ubytek masy w zależności od drogi tarcia. 1-stop NiCrBSi, 2- EN 600B, 3- stal 45, 4- EN 450B. Ścierniwo- węgiel

Tab. 3.2. Intensywności zużycia ściernego(mg/km) badanych materiałów

Ściemiwo	Badany stop				
	PMNi-55G	En 450B	En 600B	Stal gat. 45	Stal St3S
Cement	0,67	4,79	1,48	5,6	4,47
węgiel	0.15	0.24	0.17	0.24	-

Używanymi w badaniach ścierniwami były węgiel i cement. Zdecydowanie najlepsze własności ma powłoka wykonana proszkiem PMNi55-G.

Napawanie gazowe i natryskiwanie z przetopieniem są metodami stosunkowo uniwersalnymi umożliwiającymi wykonanie powłok ze stopów żelaza, niklu i kobaltu. Powłoki na bazie niklu są odporne na korozję za wyjątkiem atmosfer zawierających siarkę. Stopy NiCrSiB charakteryzują się dobrą odpornością na zużycie. Nikiel będące głównym składnikiem stopu nadaje plastyczność i zapewnia dobrą odporność na korozję. Chrom podwyższa odporność na korozję i zużycie. Bor zwiększa odporność na zużycie i razem z krzemem obniża zakres temperatur topnienia stopu i działa jako topnik podczas wytwarzania powłoki. Powłoki z tych stopów wytwarza się często na powierzchniach form w przemyśle szklarskim oraz na powierzchniach walców. Podczas krzepnięcia najpierw zastyga roztwór stały niklu, a później niskotopliwe eutektyki. Udział objętościowy twardych faz zwiększa się w miarę oddalania od podłoża i zależy od składu chemicznego stopu. Na odporność na zużycie stopów mają wpływ następujące czynniki:

- Rozmiar, kształt i rozkład przestrzenny wydzielen twardych faz,
- Udział objętościowy twardej fazy,
- Jej własności i tekstura,
- Twardości osnowy i twardej fazy.

Powłoki typu NiCrBSi zapewniają dobrą ochronę przed zużyciem ściernym powodowanym przez cząstki kwarcu. Mikrostruktura powłok położonych metodą natryskiwania z bezpośrednim przetopieniem zawiera wydzielania roztworu stałego niklu o twardości 300-400HV, eutektyki Ni-Ni₃B o twardości 412-450 HV i eutektyki węglkoborkowej o twardościach 584-644 HV oraz wydzielania węglkoborków o twardościach zbliżonych lub przekraczających 800HV. Z uwagi na to, że w powłoce na bazie niklu nie zachodzą przemiany fazowe w temperaturach poniżej temperatury topnienia. element z wykonaną powłoką można poddać i ulepszaniu cieplnemu. Powłoka położona na stali charakteryzuje się bardzo dobrą przyczepnością spowodowaną dyfuzyjnym połączeniem powłoki. Powłokę nie należy, z uwagi na słabą przyczepność wytwarzać na elementach nawęglanych.

Twardość kwarcu będącego powszechnie występującym w praktyce ścierniwem wynosi 900-1100 HV. W warunkach zużycia ściernego wydzielenia węglkoborków stanowią przeszkodę dla ziarn kwarcu. Stwierdzono, że odporność na zużycie powłoki wykonanej proszkiem o składzie chemicznym: C=0,84%; Ni=70%; Cr=20%; Si=4%; Fe=1-2%; bor; Ni-reszta, jest około 3.5 raza wyższa od hartowanej stali gat. 60. Badania wykazały, że w zewnętrznej warstwie powłoki twardość jest wprawdzie wyższa, ale odporność na zużycie ściernie powłok jest w całej objętości praktycznie niezmienna. Było to spowodowane faktem, stwierdzonym w badaniach mikroskopowych, że podczas zużycia – usuwaniu ulegała osnowa, a twarde wydzielenia stanowiły oparcie dla rolki [13]. Badania wykazały ponadto, że mikrotwardość roztworu stałego niklu wynosiła 538HV, mikrotwardość eutektyki- 1102HV, masywnych wydzieleni węglkoborków-1247 HV.

Stwierdzono także, że powłoka położona z zastosowaniem materiału PMNi-55G o składzie chemicznym: C=0,3%; B=2,6%; Si=4%, Fe=2,8%; Cr=12%; Ni-reszta, pomimo nieznacznie niższej twardości, która wynosiła 37HRC wobec 41HRC, wykazała mniejszą aż o prawie 40% odporność na zużycie ściernie przez luźne ziarna SiO₂. Interesującym jest, że dobra odporność na zużycie ściernie nie łączyła się z odpornością na erozję powodowaną przez cząstki kwarcu padające prostopadle do powierzchni [14]. Badania mikrostrukturalne wykazały, w tym przypadku brak masywnych wydzieleni węglkoborków, które mogłyby być przeszkodami dla poruszających się względem powierzchni ziarn ścierniwa. Mikrotwardość osnowy wynosiła 375 HV, mikrotwardość drobnej eutektyki- 428HV.

Stopy na bazie kobaltu zawierają typowo około 28% Cr; 5% W; 1% C. Mikrostruktura powłok zawiera węgliki typu M₇C₃ w osnowie bogatego w wolfram roztworu stałego kobaltu. Twardość stopów zawiera się w zakresie 40-55 HRC. Stopy charakteryzują się wysoką twardością w podwyższonych temperaturach, aż do około 800°C, żarowytrzymałością, odpornością na korozję i zużycie w warunkach tarcia metal-metal. Napawanie gazowe nadaje stopom kobaltu wyższą twardość od napawania plazmowego.

Metoda wytwarzania ma wpływ na własności powłok, tezę zweryfikowano w pracy [15].

W celu wykonania powłok zastosowano następujące urządzenia technologiczne:

- stanowisko do napawania plazmowego typu NP1-250. Parametry procesu wytwarzania zależały od wytwarzanej powłoki i mieściły się w przedziale: natężenie prądu 60-100 A; zużycie argonu głównego 2,7-3

dc³/min, zużycie argonu pomocniczego 2,7-3 dcm³/min, zużycie proszku 1,8-2 cm³/min,

- pistolet do natryskiwania z przetopieniem Perun 121-A,
- pistolet uniwersalny typu Uni-Spray-Jet. który jest stosowany do wytwarzania powłok na bazie materiałów metalicznych, tlenków i węglików.

Tablica 3.3. Składy chemiczne stosowanych proszków

Material	Skład chemiczny	Twardość
PMNi20/G	0,1%C; 1,2%B; 3%Si; 1,5%Fe; Ni-reszta	19-24HRC
PMNiCr55/P	0,4%C; 2,6%B; 4,0%Si; 12%Cr; 2,8%Fe; Ni-reszta	57HRC
PMNiCr55/G	0,3%C; 2,6%B; 4,0%Si; 12%Cr; 2,8%Fe; Ni-reszta	60HRC
PMFeCr60/P	1,2%C; 2,0%B; 3%Si; 13%Cr. Fe -reszta	55-65HRC
PMCo-55/P	45%Co; 30%Cr; 13%W; 0,8%C	53-58HRC
AMI 1060	3,58%B; 0,97%C; 14,09%Cr; 3,59%Fe; 4,25%Si; 0,2%Co; Ni-reszta	60HRC
AMI 1045	2,83%B; 0,21%C; 11,9%Cr; 3,71%Fe; 3,06%Si; Ni-reszta	45HRC

Powłoki wytwarzane przy pomocy wymienionych wyżej urządzeń w niektórych zastosowaniach wykazują zbliżone własności, urządzenia jednak różnią się obszarami zastosowań. Pistolet Perun 121- A może być wykorzystany do wykonania powłok na bazie samotopnikujących stopów niklu, wykonywanie powłok wiąże się jednak z wyraźnym przegrzaniem materiału rodzimego. Pistolet typu Uni-Spray-Jet umożliwia utrzymanie znacznie większej (zbliżonej do 150 mm) odległości podczas natryskiwania powłok. W tym przypadku nie obserwuje się istotnych zmian w mikrostrukturze natryskiwanej podkładki stalowej. Składy chemiczne proszków użytych do wytworzenia powłok oraz przewidywane twardości zawiera Tablica 3.3. Powłoki wykonano na podkładkach ze stali St3S.

Wykonano następujące powłoki:

- Palnikiem gazowo-proszkowym Perun 121 proszkami PMNi20/G oraz mieszaniną proszków 50%PMNi20/G+50%PMNiCr55/G
- Palnikiem UNI-SPRAY-JET proszkami AMI 1045 i AMI 1060,
- Plazmotronem PN1-250 proszkami PMCo-55/P, PMNiCr55/P, PMFeCr60/P.

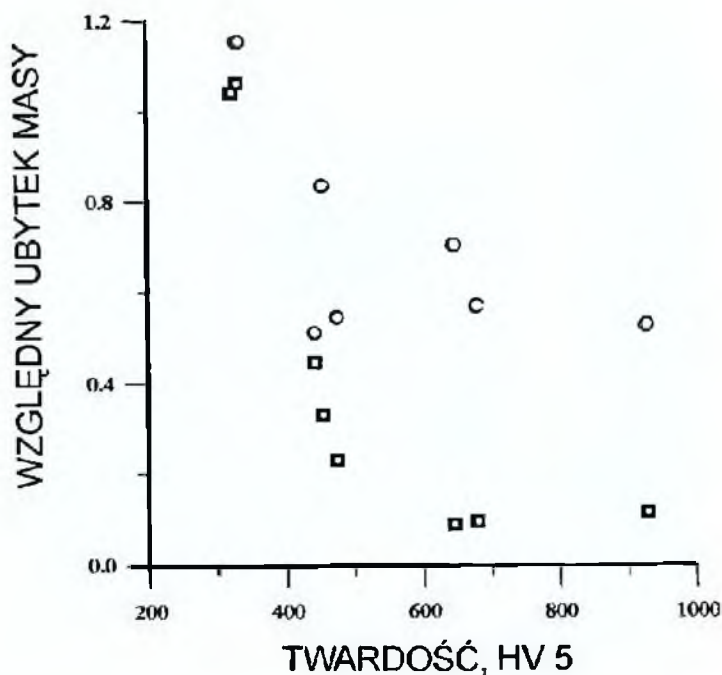
Na zglądach poprzecznych wykonano badania mikrostrukturalne i pomiary twardości. W mikrostrukturze powłoki wykonanej pistoletem Perun 121-A stopem niklu PMNi20/G, zwracają uwagę dobrze wykształcone dendryty. Badania mikrostrukturalne materiału podłoża wykazały rozrost ziarn spowodowany znacznym przegrzaniem. Mikrostruktura powłoki wykonanej pistoletem Perun 121-A proszkiem PMNiCr55/G wskazuje na powolne chłodzenie spowodowane wysoką temperaturą podłoża. Ze względu na zwiększone zawartości boru i węgla udział objętościowy odpornej na zużycie eutektyki Ni-Ni₃B jest znacznie wyższy niż w poprzednim przypadku. W mikrostrukturze powłoki wykonanej pistoletem Uni-Spray-Jet proszkiem AMI 1045 zwraca uwagę drobnoziarnistość. Mikrostruktura powłoki wykonanej metodą plazmową proszkiem PMCo-55/P składa się z węglików w osnowie roztworu stałego α -kobaltu. Powłoki wykonane palnikiem Perun 121-A miały różną grubość. Twardość zmienia się stopniowo w miarę oddalania od powierzchni do wartości ok. 170 HV odpowiadających materiałowi podkładki. W powłokach wykonanych pistoletem Uni-Spray-Jet zaobserwowano nagłą zmianę twardości na granicy podkładki i powłoki. Było to związane z dużą szybkością stygnięcia powłoki. Na zglądach poprzecznych wykonano pomiary mikrotwardości pod obciążeniem ok. 40G. Uzyskane wyniki podaje tablica 3.4. W powłokach wykonanych z proszków na osnowie niklu obserwuje się wydzielienia stosunkowo dużych

Tablica 3.4. Mikrotwardości badanych powłok

Materiał	Urządzenie	Mikrotwardość, HV	
		Roztwór stały	Eutektyka, borki, węglikoborki
PMNi20/G	PA121A	273-323	642-758
50%PMNi20/G+ 50%PMNiCr55G	PA121A	233-334	879-1228
PMNiCr55/G	PA121A	626-1146	
AMI 1045	Uni-Spray-Jet	634-971	
AMI 1060	Uni-Spray-Jet	641-1228	
PMCo-55/P	NP1-250	441-605	
PMFeCr60/P	NP1-250	442-784	
PMNiCr55/P	NP1-250	497-1472	

węglików i węglikoborków o twardości wystarczającej do zapewnienia dobrej odporności na zużycie ściernie powodowane przez niezbyt twarde pyły, na przykład zawierające ziarna piasku. W powłokach wykonanych palnikiem Perun 121-A było możliwe wykonanie pomiarów mikrotwardości poszczególnych składników mikrostruktury.

Badania ścieralności wykonano na testerze T07 produkcji Instytutu Technologii Eksploatacji w Radomiu.. W trakcie testu do badanej próbki dociskano siłą 44N pokrytą gumą rolkę. W obszar styku podawano ścierniwo. użytym ścierniwem było mieliwo kwarcowe o wielkości ziarn $< 0,1$ mm oraz węgiel krzemu o ziarnie 120. Określano ubytek masy próbek badanych oraz wzorcowych badanych w jednakowych warunkach, liczba obrotów przeciwpróbki wynosiła 1800. Względny ubytek masy nazywa się stosunek ubytku masy badanej próbki do ubytku masy próbki wzorcowej. Wyniki badań ścieralności przedstawiono w Tablicy 3.5 i na Rys 3.5 .Tablica 3.5 zawiera także twardości powłok zmierzone na powierzchni. Częstki węgla krzemu posiadające twardość ok. 2700 HV powodują zużycie



Rys. 3.5. Rys Zależność względnego ubytku masy w teście ścieralności od twardości powłoki. $\square$ - SiO_2 , $\circ$ - SiC

wszystkich składników mikrostruktury badanych powłok. Częstki mielniwa kwarcu mają twardość w zakresie 900-1100HV. Badania mikroskopowe wykazały, że zużycie stopów na osnowie niklu posiadających stosunkowo duże wydzielania węglików i węglkoborków ma charakter selektywny. Usuwana jest bowiem osnowa a twarde wydzielania pozostają nieuszkodzone. Częstki mielniwa kwarcu mają ostre krawędzie i dlatego są efektywnym ścierniwem. Wzrost twardości powłoki powoduje obniżenie ubytku masy w testach ścieralności. Zmiana jest szczególnie wyraźna w testach wykonywanych z użyciem SiO_2 (Tablica 3.5).

Najmniejszą odporność na zużycie wykazują napojiny wykonane palnikiem PA121-A, które mają dobrze wykształconą strukturę dendrytyczną. Duże rozmiary wydzielań roztworu stałego γ niklu oraz ich regularne rozłożenie przyspieszają zużycie. Wykonane warstwy na osnowie niklu różnią się obszarami potencjalnych zastosowań, w powłokach wykonanych palnikiem Perun 121-A na granicy podłoża obserwuje się strefę wolną od twardych wydzielań. Obecność plastycznej warstwy ułatwia relaksację naprężeń powstałych podczas wytwarzania powłoki lub pracy elementu. Droбноziarniste struktury, korzystne w warunkach zużycia erozyjno-ściernego, uzyskano przy zastosowaniu metody plazmowej i palnika Uni-Spray-Jet. Szczególnie korzystną odporność na zużycie ściernie uzyskano dla powłok wykonanych metodą plazmową i gazowo-proszkową z proszku PMNiCr55P/G.

Tablica 3.5. Względne ubytki masy w badaniach ścieralności

Proszek	Względny ubytek masy w próbie zużycia		Twardość rzeczywista, HV5
	SiO_2	SiC	
AMI 1045	0,33	0,836	452
AMI 1060	0,117	0,527	927
PMNi20/G	1,064	1,154	329
50%PMNi20/G+50%PMNiCr55/G	1,042	1,041	321
PMNiCr55/P	0,096	0,569	678
PMNiCr55/G	0,088	0,705	644
PMCo55/P	0,4472	0,511	441
PMFeCr60/P	0,2313	0,546	473

Dobrym przykładem ilustrującym zużycie erozyjno-ściernie są uszkodzenia rur wymienników ciepła i elementów konstrukcyjnych kotłów opala-

nych węglem. Zużycie erozyjno-ściernie rur wymienników ciepła jest uważane za główny powód przestojów siłowni. Większość stopów przewidzianych do zastosowań w wysokich temperaturach posiada taką zawartość dodatków stopowych, która jest wynikiem kompromisu pomiędzy wymogiem żaroodporności i technologiczności produkcji. W warunkach pracy wymienników ciepła są wymagane znacznie wyższe zawartości dodatków

Tab. 3.6. Warunki natryskiwania powłok [16]

Metoda wytwarzania powłok	Natryskiwanie gazowo-proszkowe
Urządzenie	Palnik Uni- Spray- Jet
Ciśnienie gazów	O ₂ , 0,30 MPa C ₂ H ₂ , 0.07 MPa
Odległość palnika od elementu	200 mm
Prędkość obrotowa tokarki	1/3 obr./s przy natryskiwaniu powłok metodą „na zimno” 1/7 obr./s przy natryskiwaniu „na gorąco”
Szybkość przesuwania palnika	5 mm/s przy natryskiwaniu powłok metodą „na zimno” 2 mm/s przy natryskiwaniu „na gorąco”

stopowych. Z tego względu niezbędne jest stosowanie powłok posiadających odpowiednią odporność na zużycie erozyjne i na korozję. Badaniom poddano powłoki położone metodą natryskiwania „na zimno” lub „na gorąco”. Do natryskiwania wykorzystano palnik acetylenowo -tlenowy, warunki wytwarzania powłok podaje Tabela 3.6. Powłoki wykonano na płaskich podkładkach lub rurach, w drugim przypadku rury natryskiwano z wykorzystaniem tokarki. Składy chemiczne stosowanych materiałów są zawarte w Tabeli 3.7.

Materiały należą do dwóch grup proszków typu NiCrBSi oraz NiAl. Proszki NiAl były stosowane jako materiał podkładowy podczas natryskiwania na zimno. Część powłok przetopiono palnikiem gazowym lub metodą indukcyjną w celu poprawy własności. Wykonano badania odporności na zużycie erozyjne oraz na zmęczenie cieplne. Testy zmęczenia cieplnego polegały na przemiennym nagrzewaniu próbek rurowych w piecu mufowym do temperatury 600°C, a więc zbliżonej do maksymalnych temperatur pracy stali 15HM i 10H2M, wytrzymywaniu w tej temperaturze przez 15 min. i chłodzeniu w wodzie. Rezultaty badań zmęczenia cieplnego przedstawia Tabela 3.8.

Tab. 3.7. Materiały zastosowane do wykonania powłok [16]

Proszek	Skład chemiczny
AMI 1045, -125+45 μ m	B=2.83%; C=0.21%; Cr=11.9%; Fe=3.71%; Si=3.06%; Ni-reszta
AMI 1060, -125+45 μ m	B=3.58%; C=0.97%; Cr=14.09%; Fe=3.59%; Si=4.25%; Co=0.2%; Ni-reszta
AMI 3402,-125+45 μ m	Fe=0.9%; Si=0.35%; Al.=4.5%; Ni-reszta
AMI 3001,-90+45 μ m	Cr=20.2%; Fe=0.4%; Si=1.2%; Mn=1.3%; C=0.15%, Ni=reszta
PMNiCr55G,< 75 μ m	B=2.6%; C=0.3%; Cr=12%; Fe=2.8%; Si=4%;

Tab. 3.8. Wyniki badań zmęczenia cieplnego [16]

Powłoka	Liczba cykli do delaminacji powłoki	Grubość powłoki, mm
AMI 1045, „na gorąco”	50	2.3
AMI 1060, „na gorąco”	50	0.65
AMI 3402+AMI 3001, „na zimno”	33	0.5
AMI 3402+AMI 3001, „na zimno”+ wygrzanie palnikiem	33	0.5
AMI 3402+AMI 3001, „na zimno”+ wygrzanie wzbudnikiem	40	0.5
AMI 3402+ AMI 1060, „na zimno”	30	0.4
AMI 3402+ AMI 1060, „na zimno”+ przetopienie palnikiem	33	0.6
AMI 3402+ AMI 1060, „na zimno”+ przetopienie wzbudnikiem	33	0.4

Zasadniczym objawem uszkodzenia powłok na bazie NiCrBSi położonych metodą „na gorąco” było pojawienie się siatki pęknięć. Pęknięcia te nie powodowały jednak odpadania powłoki. Powłoka podkładowa położona materiałem NiAl zabezpieczała przed utlenianiem powierzchni rur podczas natryskiwania, w wyższych temperaturach jednak wystąpiła intensywna korozja materiału rury. Trwałość powłok wykonanych na zimno i

przetopionych względnie wygrzanych nie była wystarczająco dobra. W warunkach przemysłowych jednak metoda może być stosowana. Jest tak w przypadku wykonywania powłok na elementach, do których mamy utrudniony dostęp a demontaż elementu nie wchodzi w rachubę. Obecność warstwy podkładowej, która pomimo podgrzania nie zmieniała w zasadniczym stopniu swoich właściwości. polepsza odporność na zmiany temperatur wykonanej powłoki dwuwarstwowej.

Tab. 3.9. Intensywność zużycia erozyjnego [16].

Powłoka	Intensywność zużycia erozyjnego, g/g
AMI 1045, „na gorąco”	9.327×10^{-1}
AMI 1060. „na gorąco”	8.54×10^{-4}
PMNiCr55G, „na gorąco”	1.69×10^{-3}
AMI 3402, „na zimno”	9.56×10^{-4}
AMI 3402+AMI 3001, „na zimno”	1.3×10^{-3}
AMI 3402+AMI 3001, „na zimno”+ wygrzanie palnikiem	9.46×10^{-4}
AMI 3402+ AMI 1060, „na zimno”	1.68×10^{-3}
AMI 3402+ AMI 1060, „na zimno”+ przetopienie palnikiem	7.1×10^{-4}

Do badań zużycia erozyjnego wykorzystano urządzenie, w którym ścierniwo jest przyspieszane w strumieniu sprężonego powietrza. Prędkość cząstek ścierniwa, mieliwa kwarcowego o wielkości ziarn $< 0,1\text{mm}$ wynosiła 85 m/s. Wyniki badań są podane w Tablicy 3.9. Intensywnością zużycia erozyjnego nazywa się stosunek ubytku masy próbki do masy użytego w badaniach ścierniwa. Odporne na zużycie erozyjne są powłoki wytwarzane metodą natryskiwania z przetopieniem lub powłoki dwuwarstwowe przetopione po natryskaniu palnikiem lub wzbudnikiem indukcyjnym.

Mechanizacja i automatyzacja procesów spawalniczych pozwalają osiągnąć następujące cele [17 , 18]:

- podwyższyć jakość i powtarzalność połączeń spawanych,
- podwyższyć wydajność i obniżyć koszty wytwarzania,
- ograniczyć narażenie człowieka na czynniki szkodliwe,
- wykonywać połączenia trudne do wykonania bez zastosowania mechanizacji.

Mechanizacja procesu spawania oznacza zastąpienie pracy ludzkiej działaniem zdalnie kierowanej maszyny. W zautomatyzowanym procesie spawania udział człowieka ogranicza się jedynie do wyboru programu sterującego i kontroli jego działania. Ze względu na stosowanie wielu metod spawania, różnych kształtów łączonych elementów i różne postacie materiałów dodatkowych, budowane automaty spawalnicze stanowią grupę różnorodnych urządzeń. Przykładem automatu spawalniczego jest urządzenie do napawania plazmowego typu NP 1-250 produkowane w Zakładzie Doświadczalnym Instytutu Spawalnictwa w Gliwicach. Automat jest wyposażony w dwa zespoły napędowe, pierwszy z nich powoduje przesuw poziomy palnika plazmowego z zadaną prędkością, drugi - powoduje ruch wahadłowy palnika, dzięki czemu można wytwarzać napoinę na stosunkowo szerokiej powierzchni.

Pod pojęciem elastycznego systemu produkcji rozumie się zautomatyzowany system produkcji określonego asortymentu wyrobów. Taki system produkcji w łatwy sposób przedstawia się z produkcji określonego wyrobu na inny. Integralną częścią składową stanowiska zrobotyzowanego są urządzenia pomocnicze, których zadaniem jest między innymi pozycjonowanie elementów spawanych, ciętych, zgrzewanych lub napawanych. Urządzenia mogą być sterowane przy pomocy własnego, autonomicznego, sterownika lub sterownika robota przemysłowego.

Przykładem zrobotyzowanego stanowiska spawalniczego jest użytkowane aktualnie w fabryce SIPMA S.A. stanowisko do spawania elementów pras zwijających do zbioru słomy pokombajnowej. Wykonywane poprzednio metodą spawania ręcznego elementy pras ulegały często awariom. W celu uzyskania znacznej poprawy jakości zastosowano robot spawalniczy Romat 310 firmy Cloos spawający metodą MIG łukiem pulsującym. Robot ma sześć stopni swobody i stosunkowo duży zasięg pracy wynoszący 3100 mm a dokładność powtarzania położeń jest nie gorsza niż 0,2 mm. Robot jest sterowany przy pomocy komputerowego układu sterowania, do programowania wykorzystuje się język Corola. Napęd realizują silniki elektryczne o dużej dynamice. Robot jest wyposażony w system pomiaru trajektorii ruchów o działaniu absolutnym. Elementy przeznaczone do spawania są cięte, gięte i montowane a później umieszczane na stole obrotowym napędzanym silnikiem elektrycznym. Robot jest wyposażony w urządzenie do czyszczenia palnika wykonujące czyszczenie mechaniczne, przedmuchiwanie i spryskiwanie preparatem silikonowym ograniczającym przywieranie odprysków.

Innymi stanowiskami przeznaczonymi do napawania regeneracyjnego są stanowiska produkcji Zakładu Doświadczalnego Instytutu Spawalnictwa w Gliwicach: typu NS2-2x800 oraz typów NS4-100SB i NS6-100SB. Pierwsze ze stanowisk służy do napawania regeneracyjnego łukiem krytym zestawów kołowych taboru kolejowego. Maksymalna masa napawanego zestawu wynosi 2000 kg. Dwa pozostałe stanowiska służą do napawania metodą MAG elementów o średnicy 70-800mm i masie maksymalnej, w zależności od sposobu mocowania elementów. 250-500kg, względnie 100-1500kg. Stanowiska były wykorzystane między innymi do regeneracji części maszyn włókienniczych i chemicznych, wewnętrznych powierzchni bębnow hamulcowych tramwajów [19].

Proces natryskiwania elementów jest również prowadzony na specjalnych stanowiskach. Przed natryskiwaniem powierzchnia elementu musi być odpowiednio przygotowana, zwykle metodą obróbki strumieniowo-sciernej w celu zwiększenia przyczepności powłoki. Operacje przygotowywania powierzchni i późniejszego natryskiwania są uciążliwe dla otoczenia, prócz tego lepszą jakość powłok można osiągnąć w specjalnie przeznaczonych hermetycznych komorach [20]. Do zagrożeń występujących podczas natryskiwania powłok należy zaliczyć występowanie dużego hałasu, promieniowania oraz pyłów i par metali i niemetali [21]. W przypadku używania palików acetylenowo-tlenowych występuje również znaczna ilość produktów spalania. Hałas przekracza znacznie dopuszczalne normy i może powodować trwale uszkodzenie słuchu. Natryskiwaniu cieplnemu towarzyszy emisja intensywnego promieniowania. Ze względu na wysoką temperaturę plazmy intensywność emitowanego promieniowania jest znacznie wyższa niż w przypadku natryskiwania pistoletem łukowym lub gazowym i z tego względu konieczna jest wyjątkowo dokładna ochrona wzroku i skóry pracownika obsługującego urządzenia.

4. POWŁOKI NATRYSKIWANE CIEPLNIE

Intensywny rozwój nauki i techniki oraz dążenie do minimalizowania kosztów nakładają coraz wyższe wymagania na eksploatowane materiały. Zwiększają się zakresy temperatur pracy, elementy maszyn i urządzeń podlegają zmiennym obciążeniom. Ze względów ekonomicznych dąży się ponadto do obniżenia masy elementów. Nowoczesne metody inżynierii powierzchni są bardzo pomocne w rozwiązywaniu tych problemów, większość uszkodzeń rozpoczyna się bowiem na powierzchni elementów.

Bardzo korzystnym rozwiązaniem może być ponadto rozdział funkcji elementów. Przykładowo, element przenoszący obciążenie nie powinien jednocześnie być narażony na zbyt wysokie temperatury i dlatego korzystne jest stosować ekrany zabezpieczające przed nadmierną temperaturą. Metody inżynierii powierzchni oferują całą gamę różnych rozwiązań tego problemu.

Metody natryskiwania cieplnego są stosowane od lat do wykonywania powłok odpornych na korozję. Z chwilą wprowadzenia palników plazmowych otworzyły się możliwości nakładania powłok z materiałów ceramicznych. Rozwój konstrukcji pistoletów do natryskiwania łukowego i gazowego oraz wprowadzenie nowych materiałów do natryskiwania sprawił, iż metody te stały się komplementarnymi do natryskiwania plazmowego. Ponadto, wzrost jakości powłok natryskiwanych pozwolił stosować je w takich przypadkach, które były dotychczas obszarem zastosowania powłok napawanych. Ze względu na dużą liczbę możliwych zastosowań metody natryskiwania cieplnego, zasadniczą tematyką rozdziału są powłoki pracujące w najtrudniejszych warunkach- wysokich i zmiennych temperaturach oraz narażone na zużycie ścierne i erozyjne.

4.1 Stosowane metody natryskiwania cieplnego

Do wytwarzania powłok metodą natryskiwania cieplnego wykorzystuje się następujące technologie: natryskiwanie plazmowego, łukowego i gazowego. Warstwy mogą w zależności od technologii znacznie różnić się właściwościami. Stosowane technologie różnią się znacznie kosztami wytwarzania. Przykładowe zastosowania powłok przedstawia Tabela 4.1.

Najczęściej do wytwarzania powłok ceramicznych lub warstw podkładowych pod nie stosuje się następujące metody natryskiwania:

- natryskiwanie plazmowe w powietrzu (APS), (air plasma spraying)
- natryskiwanie plazmowe w próżni (VPS), (vacuum plasma spraying)
- natryskiwanie metodą naddźwiękową (HVOF), (high velocity oxy fuel)

Tab. 4.1. Zastosowania powłok [22]

Cel zastosowania powłok	Technologie i stosowane materiały
zwiększenie odporności na zużycie ścierne fretting erozja utlenianie, korozja	galwaniczne-chromowanie twarde natryskiwanie cieplne-WC+Co natryskiwanie cieplne-Cu, Ni, In natryskiwanie cieplne-Cr ₃ C ₂ +Ni, Cr chromowanie i aluminowanie w proszkach PVD-MCrAlY natryskiwanie plazmowe: MCrAlY
regeneracja	natryskiwanie cieplne-proszki kompozytowe

Metoda natryskiwania plazmowego polega na wprowadzeniu materiału, na ogół w postaci proszku, do łuku plazmowego prądu stałego, w którym jest stapiany oraz przyspieszany. Metodę natryskiwania plazmowego wykorzystuje się w przemyśle do wytwarzania odpornych na zużycie powłok. Wysoka temperatura łuku plazmowego zawierająca się w zakresie 5000-20000 K umożliwia topienie każdego materiału. Metoda natrysku plazmowego ma trzy warianty: natrysk w atmosferze powietrza, w osłonie argonu oraz w próżni dynamicznej.

Podczas natryskiwania w atmosferze powietrza prędkość cząstek zawiera się w zakresie 200-400 m/s. Podstawowym niedostatkiem tej metody jest zasysanie powietrza do strugi plazmy co obniża jej temperaturę i powoduje utlenianie cząstek materiału natryskiwanego, zwiększenie porowatości

pokrycia i obniżenie prędkości cząstek. Niekorzystny wpływ powietrza można ograniczyć stosując argon do osłony strugi plazmy i przedmiotu pokrywanego. Powłoki wytworzone tą metodą zawierają mniej tlenków, są bardziej zwarte i charakteryzują się lepszą przyczepnością niż warstwy natryskane w powietrzu. Problemy związane z dopływem powietrza można wyeliminować prowadząc natryskiwanie w próżni dynamicznej. Struga plazmy jest wówczas dłuższa niż pod ciśnieniem normalnym, prędkość cząstek sięga 400-600 m/s [23].

Dzięki zastosowaniu próżni można także podgrzewać pokrywany element do wysokich temperatur ułatwiając wiązanie dyfuzyjne powłoki. Typowo metoda natryskiwania plazmowego w próżni dynamicznej jest realizowana pod ciśnieniami 2-25 kPa co daje strumień plazmy długi na 20-30 cm

Tab. 4.2. Zastosowania powłok ceramicznych natryskanych plazmowo [22]

Material powłoki	Obszar zastosowania	Własności
Al_2O_3	izolatory	odporność na przebicie el.
$Al_2O_3+3\%TiO_2$	przemysł tekstylny	duża twardość, wzrost zaw.
13% TiO_2		TiO_2 zwiększa odporność na
40% TiO_2		pękanie
$Al_2O_3+40\%TiO_2$		czarny kolor
$Al_2O_3+30\%TiO_2$	plastyka	
$Al_2O_3+13\%TiO_2$	radiatory	wysoka zdolność emisyjna
Cr_2O_3	przemysł tekstylny i	wysoka twardość, niska temp.
$Cr_2O_3-Al_2O_3$	poligraficzny	rozkładu
$ZrO_2-Y_2O_3$	przemysł tekstylny	wysoka twardość
ZrO_2-MgO	bariery cieplne	max. temp. pracy 1670 K
ceramika bioaktywna		max. temp. pracy 1220 K
$Al_2O_3- ZrO_2- Y_2O_3$	bioimplanty	zwiększa przyswajalność
TiO_2	pierścienie tłokowe	duża twardość, odporność na
$YBa_2Cu_3O_7$		zużycie i pękanie
	elektroliza	przewodność
	nadprzewodniki	nadprzewodnictwo
		wysokotemperaturowe
ferryty	materialy pochłaniające	absorpcja
	mikrofale	

w porównaniu do długości 7-14 cm w powietrzu. Poważnym ograniczeniem jest fakt iż można natryskiwać jedynie przedmioty mieszczące się w komorze próżniowej [24]. Powłoki można wytwarzać z większości materiałów za wyjątkiem substancji podlegających rozkładowi lub nadmiernie parujących w wyładowaniu plazmowym. Jeśli natryskiwany materiał ulega rozkładowi w strumieniu plazmy to cząstki proszku pokrywa się warstwą metalu. W natrysku plazmowym bardzo istotny jest kształt ziarn proszku a nie tylko rozkład wielkości ziarn [22]. Obszary zastosowań powłok na bazie ceramiki wykonanych metodą natrysku plazmowego pokazuje Tabela 4.2.

Istotnymi głównymi czynnikami wpływającymi na własności natryskanych pokryć są: ilość dostarczanej energii, budowa palnika (głównie katody i anody), rodzaj gazu plazmotwórczego, sposób i miejsce podawania materiału dodatkowego, odległość pomiędzy palnikiem i podkładką. Strumień stopionych cząstek uderza w powierzchnię podkładki formując pokrycie. Ponieważ własności pokrycia są kształtowane na etapie ich formowania przez uderzający w powierzchnię strumień cząstek, więc zasadniczymi czynnikami wpływającymi na strukturę pokrycia są: temperatura w łuku plazmowym i jej rozkład, prędkość cząstek i rozkład wielkości cząstek stopionego materiału. Rozkład wielkości cząstek jest uzależniony od składu ziarnowego proszków używanych do natryskiwania ale prędkość i rozkład temperatury zależą w skomplikowany sposób od konstrukcji i warunków pracy plazmotronu. Bardzo istotnym jest aby ogromna większość, a najlepiej wszystkie, padające cząstki były stopione w chwili uderzenia w powierzchnię materiału. Cząstki w stanie stałym ulegają bowiem łatwo oddzieleniu i praktycznie nie tworzą pokrycia, a cząstki częściowo stopione wchodzi w skład pokrycia pogarszając jego strukturę i własności. Temperatura natryskiwanych cząstek nie powinna być zbyt duża bo intensyfikuje to utlenianie i odwęglanie węglików, występuje wtedy również obniżenie wydajności procesu natryskiwania ze względu na nadmierne rozpryskiwanie się cząstek.

Jeśli w powierzchnię podkładki uderza z dużą prędkością stopiona cząstka to podczas uderzenia rozpląszcza się tworząc dysk ale proces radialnego płynięcia materiału nie jest stabilny i na brzegu dysku tworzą się niewielkie krople materiału. Proces plastycznego formowania się dysku jest przerywany przez krzepnięcie materiału ze względu na szybki przepływ ciepła i fakt, że temperatura podkładki jest znacznie niższa od temperatury padających cząstek. Szacuje się, że szybkość chłodzenia wynosi ok. 10^6 K s^{-1} . Powierzchnia utworzonego ziarna pokrycia jest wskutek tego w punktowym kontakcie z innymi ziarnami, a dużą część powierzchni zajmuje nie-

przewodząca ciepło warstwa tlenków lub pory zawierające gazy. Z tego względu zagadnienia struktury pokrycia należy rozpatrywać w dwóch aspektach: struktury międzypowierzchni rozgraniczającej sąsiadujące ziarna oraz wewnętrznej mikrostruktury ziarna wynikłej z szybkiej krystalizacji. Badania rozkładu wielkości porów w pokryciach wykonanych metodą natryskiwania plazmowego wykazały, że rozkład wielkości jest bimodalny. tzn. są duże pory o wielkościach 3-10mm i małe o wielkościach ok. 0,1mm. Zwiększenie mocy dostarczonej do palnika obniża średnią wielkość porów i ostatecznie daje rozkład monodispersyjny ze średnią średnicą ok. 0,1mm. Rezultaty badań można wytłumaczyć w sposób następujący: duże pory są tworzone na granicach już zastygłych ziarn pokrycia wskutek niedostatecznego wypełniania wolnych przestrzeni przez częściowo stopione padające cząstki, drobne pory są wynikiem niedoskonałego kontaktu pomiędzy ziarnami pokrycia. Występowanie drobnych porów jest immanentną cechą natrysku plazmowego w powietrzu. Prowadzenie natrysku w próżni lub z większymi prędkościami cząstek pozwala ograniczyć ich liczbę.

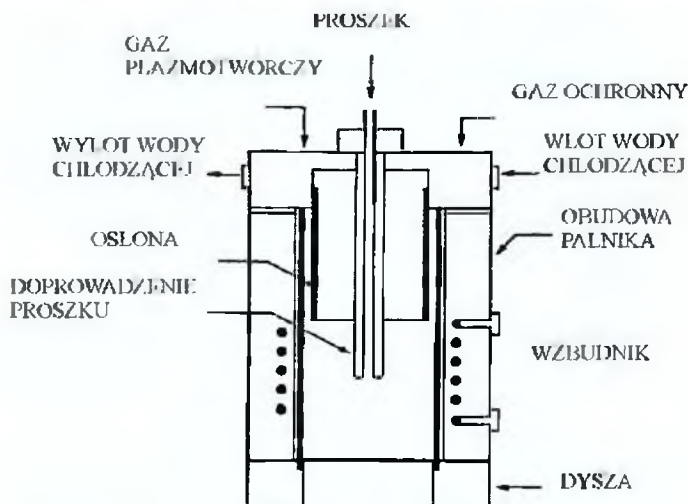
Badania na mikroskopie skaningowym wykazały ponadto istnienie pęknięć prostopadłych do powierzchni podkładki w natryskanych pokryciach ceramicznych. Przyczyną powstania tych pęknięć są naprężenia powstałe podczas stygnięcia pokrycia. Pęknięcia tego typu nie występują w natryskanych pokryciach metalowych ze względu na łatwość odkształcenia plastycznego. Porowatość obniża własności mechaniczne pokrycia. Wytrzymałość pokryw ceramicznych jest określona głównie przez rozmiar największego defektu. Własności elektryczne, moduł Younga oraz przewodnictwo ciepła są obniżone przez obecność porów zmniejszających efektywną powierzchnię przekroju materiału. Porowatość może zwiększać odporność na zmęczenie cieplne. Moduł sprężystości natryskanych pokryw ceramicznych stanowi ok. 1/5 wartości dla spiekanych ceramiek. Wskazuje to na obecność wąskich por o kształcie dysku rozmieszczonych na granicach ziarn. Obróbka cieplna zmienia kształt por na zbliżony do sferycznego, drobne pory ulegają zamknięciu i dzięki temu zwiększa się efektywna powierzchnia kontaktu ziarn. Jeśli pokrycie zostało wytworzone z materiałów metalowych, i przez to wolne jest od pęknięć, to można zauważyć wyraźną korelację pomiędzy parametrami rozkładu wielkości por i modułem sprężystości.

Przewodnictwo cieplne natryśniętych powłok jest znacznie niższe od wartości dla materiałów otrzymywanych metodami odlewania lub spiekania. Transport ciepła przez materiał pokrycia ma miejsce głównie przez miejsca rzeczywistego styku ziarn. Pogorszenie przewodnictwa cieplnego jest związane również z obecnością por, wygrzewanie pokryw w wysokich

temperaturach zwiększa powierzchnię rzeczywistego kontaktu ziarn i podwyższa przewodnictwo ciepła. Pokrycia wykonane przy niskich ciśnieniach charakteryzują się stosunkowo dobrym przewodnictwem ciepła.

Krystalizacja cząstek ma miejsce przez nukleację zarodków i późniejszy ich wzrost. Jeśli szybkość nukleacji jest niewielka to ciecz będzie krzepła w strukturze szklistej. Gwałtowne chłodzenie sprzyja tworzeniu się faz metastabilnych. Przykładem może być występowanie w natryskanej plazmowo warstwie głównie fazy γ - Al_2O_3 podczas gdy w temperaturze pokojowej powinna występować faza α - Al_2O_3 . Wysoka szybkość chłodzenia powoduje także powstanie materiałów polikrystalicznych o ziarnach znacznie mniejszych niż w materiałach konwencjonalnych. Natryskiwanie plazmowe w próżni jest dobrą metodą wytwarzania zwartych powłok, jednak koszt zastosowania tej metody jest o około dwa rzędy wielkości wyższy od zwykłego procesu natryskiwania prowadzonego w atmosferze powietrza. Ilość tlenu zasysanego do strumienia plazmy można ograniczyć przez zastosowanie mieszanki gazów o mniejszej lepkości. Prowadzone są także prace nad nawęglaniem i azotowaniem w trakcie plazmowego natryskiwania w komorze próżniowej. W procesie natryskiwania plazmowego można także otrzymywać drobne równomiernie rozłożone węgliki w powłoce jeśli cząstki natryskiwanego plazmowo metalu wchodzi w kontakt z propanem lub metanem.

Zawartość tlenu w powłoce może być korzystna, Wykonywane są badania nad celowym wprowadzeniem tlenu do powłok molibdenowych, stosowanymi metodami są wykorzystanie płomienia utleniającego lub stosowanie proszków o podwyższonych zawartościach tlenu.



Techniki badawcze osiągnęły taki stan rozwoju, że pozwalają na bieżące monitorowanie procesu natryskiwania oraz na określenie wpływu parametrów procesu na charakterystykę strumienia cząstek. Pomiar prędkości cząstek można wykonać np. szybką kamerą cyfrową z komputerowym przetwarzaniem obrazu [26] lub metodą laserowej anemometrii dopplerowskiej. Długość światła emitowanego przez natryskiwane cząstki może być również mierzona, daje to informację o ich temperaturze. Istotnym i stosunkowo łatwym do zmierzenia parametrem jest gęstość padającego strumienia cząstek. Można oczekiwać w niedługim czasie wprowadzenia tych technik na szeroką skalę do przemysłu i opracowania nowej generacji urządzeń, zintegrowanych systemów zautomatyzowanych, umożliwiających seryjną produkcję wysokiej jakości powłok. Należy oczekiwać także rozszerzenie zastosowania pistoletów naddźwiękowych oraz poszerzenia gamy materiałów do natryskiwania.

Rys. 4.1 przedstawia schematycznie palnik indukcyjny do natryskiwania plazmowego, nad którego ulepszeniem konstrukcji trwają intensywne prace. Mała gęstość energii, niewielka prędkość cząstek proszku oraz możliwość stosowania różnych gazów plazmotwórczych umożliwiają wytwarzanie powłok o złożonym składzie chemicznym.

W nowoczesnych stanowiskach do natryskiwania proces prowadzony jest w zamkniętych komorach zapewniając operatorowi komfort pracy. Ruch przedmiotu oraz pistoletu jest realizowany automatycznie w oparciu o wprowadzone przez operatora parametry.

Intensywnemu rozwojowi podlegały w ostatnich kilkunastu latach metody natryskiwania gazowo-proszkowego i łukowego. W pierwszej z metod materiał dodatkowy w postaci proszku jest podawany do palnika acetylenowo-tlenowego. W płomieniu palnika ulega stopieniu i przyspieszeniu przez gazowe produkty spalania. Proszki mogą być podawane w strumieniu gazów neutralnych z zewnętrznych zasobników. W nowoczesnych rozwiązaniach palników np. Uni-Spray-Jet lub Castolin Roto Tec, system dodatkowych dysz kieruje nadmuch powietrza na skraj płomienia w celu zapewnienia całkowitego spalania gazów oraz dodatkowego przyspieszenia natryskiwanych cząstek i zogniskowania ich strugi.

Istotnymi parametrami wpływającymi na jakość wytwarzanych powłok są: rodzaj gazów i ich prędkość przepływu, szybkość podawania proszku do palnika, odległość natryskiwania tzn. odległość pomiędzy dyszą palnika i przedmiotem, wielkość ziarn proszku i jej rozkład, ciśnienie powietrza, kształt dyszy i miejsce podawania proszku. Kształt dyszy oraz miejsce podawania proszku określają czas przebywania cząstek w gorącej strefie pło-

mienia. Odległość natryskiwania wpływa na temperaturę cząstek w chwili uderzenia w podkładkę oraz ich prędkość. Istotne jest zachowanie odpowiedniej szybkości podawania proszku, zbyt duża szybkość może sprawić iż nie wszystkie cząstki proszku zostaną stopione. zbyt mała szybkość może spowodować nadmierne utlenianie się. Odpowiedni dobór parametrów natryskiwania umożliwia wytwarzać powłoki z różnych materiałów począwszy od tworzyw sztucznych, a na ceramikach kończąc. Wydajność natryskiwania dostępnych na rynku urządzeń do natryskiwania gazowo-proszkowego jest zbliżona do urządzeń naddźwiękowych (HVOF).

W pistoletach do natryskiwania łukowego wytwarza się łuk elektryczny pomiędzy dwoma drutami podawanymi w sposób ciągły do pistoletu. Ciepły metal jest przyspieszany w strumieniu sprężonego powietrza. Istotnymi parametrami są: napięcie i prąd łuku, kształt dyszy, ciśnienie sprężonego powietrza i odległość natryskiwania. Napięcie łuku powinno być tym wyższe im większa jest temperatura topnienia stosowanego drutu. Prąd łuku określa natomiast szybkość podawania drutu do palnika. Kształt dyszy i ciśnienie sprężonego powietrza określają wielkość cząstek, ich prędkość oraz kształt natryskiwanego obszaru. W nowoczesnych palnikach do natryskiwania łukowego istnieje możliwość podawania drutów proszkowych oraz stosowania jednocześnie różnych drutów w celu wytwarzania powłok kompozytowych.

Detonation Gun (palnik detonacyjny) został wprowadzony przez Firmę Union-Carbide. W urządzeniu tym wykorzystuje się serię detonacji mieszaniny tlenu i acetylenu. Określone objętości tlenu i acetylenu są kierowane do komory spalania i zapalane iskrą elektryczną. W chwili detonacji temperatura sięga 4000K. Gazy spalinowe stapiają i przyspieszają cząstki proszku doprowadzonego do palnika do prędkości 750 m/s. Po detonacji D-gun jest przedmuchiwany strumieniem argonu, cykl pracy jest powtarzany 4-8 razy w przeciągu sekundy.

Super D-Gun jest modyfikacją poprzedniego urządzenia, zwiększono ilość spalanych w każdym cyklu gazów co zwiększyło prędkość cząstek natryskiwanego materiału. Otrzymano dzięki temu lepszą przyczepność powłoki do podłoża, większą odporność na erozję, lepszą gładkość powierzchni i gęstość pokryw. Wysoka prędkość cząstek powoduje ponadto umocnienie powierzchni pokrycia i zwiększenie odporności elementu na zmęczenie.

Tab. 4.3. Zastosowania powłok natryskiwanych metodą naddźwiękową [27]

Przemysł	Zastosowanie	Materiał
celulozowy	walce	WC-Co-Cr, Cr ₂ O ₃
stalowy	rolki przenośników	Cr ₃ C ₂ -NiCr
poligraficzny	walki dozujące	Cr ₂ O ₃
tekstylny	elementy ścierane	Al ₂ O ₃ -TiO ₂
armatura	zawory odcinające i kulowe	WC-Co+WC-Ni, Cr ₃ C ₂ -NiCr
elektronika	ścieżki obwodów	Cu
instalacje przemysłowe	młyny, separatory, aparatura chemiczna	Al ₂ O ₃ , Mo, stale
motoryzacyjny	tarcze hamulcowe	Mo

W systemie Diamond Jet wprowadzonym przez Metco paliwem jest propylen lub wodór. Gazy są mieszane wewnątrz palnika i zapalane na zewnątrz dyszy. Zapalone gazy tworzą otoczkę wokół wprowadzonych do palnika cząstek proszku, zapewniając jego równomierne nagrzanie i stopienie. Dla każdego ze stosowanych proszków dobiera się odpowiedni czas przebywania proszku w płomieniu palnika. Istnieje aktualnie wiele typów urządzeń, w których cząstki natryskiwanego materiału uzyskują prędkości przekraczające znacznie prędkość dźwięku. Przykłady zastosowań powłok wykonanych metodą naddźwiękową prezentuje Tabela 4.3.

W celu zapewnienia wysokiej jakości pokrycia należy sprawdzić jakość przewidzianych do zastosowania proszków, tzn. skład chemiczny i rozkład wielkości ziarn. Następnie należy wykonać próby natryskiwania w celu optymalizacji parametrów procesu. Próbkę są przedmiotem badań metalograficznych mających na celu określenie porowatości i ilości tlenków. Badaniu podlega także przyczepność warstw. Przyczepność natryskanych warstw zależy od sposobu przygotowania powierzchni, tzn. od czystości natryskiwanej powierzchni, kształtu i wielkości nierówności oraz rodzaju ścierniw użytych do obróbki strumieniowo-ściernej.

5. POWŁOKI WIELOWARSTWOWE I Z GRADIENTEM SKŁADU CHEMICZNEGO

Struktury wielowarstwowe z gradientami składu chemicznego, mikrostruktury i własności są w centrum zainteresowania ze względu na aktualne i przewidywane zastosowania. Powłoki tego typu mogą potencjalnie posiadać następujące cechy:

- Wartość naprężeń cieplnych może być obniżona przez odpowiedni dobór grubości warstw oraz profil gradientu składu chemicznego
- Rozkład naprężeń cieplnych spowodowanych niedopasowaniem współczynników rozszerzalności cieplnej powinien być bardziej gładki niż w przypadku powłok dwuwarstwowych,
- Mniejsze koncentracje naprężeń na brzegach warstw
- Mniejszą skłonność do pęknięcia w przypadku warstw kruchych oraz do płynięcia plastycznego dla warstw plastycznych.
- Obecność w mikrostrukturze powłoki twardych, odpornych na zużycie cząstek otoczonych przez plastyczną osnowę powoduje zwiększenie odporności na pęknięcie. Pęknięcie, które powstało w twardej, kruchej fazie ulega zatrzymaniu w fazie plastycznej.

Własności powłok wielowarstwowych są intensywnie badane metodami teoretycznymi i doświadczalnie. Rozważania teoretyczne dotyczące powłok poddanych zmianom temperatur potwierdzają oczekiwania, że w przypadku powłok wielowarstwowych o stopniowo zmieniającym się składzie chemicznym można oczekiwać obniżenia naprężeń związanych z niedopasowaniem współczynników rozszerzalności i opóźnienia wystąpienia płynięcia plastycznego. Jednak całkowite odkształcenie elementu nie jest znacznie zmniejszone [28]. Duże odkształcenia są łatwiej tolerowane przez powłoki tego typu. Powłoki wielowarstwowe można wytwarzać różnymi metodami:

- Podając proszki z różnych zasobników do palnika plazmowego tak, że spotykają się one dopiero w palniku.
- Podając do palnika mieszaninę proszków
- Podając do palnika komponenty, z których wskutek reakcji chemicznej spowodowanej wysoką temperaturą łuku plazmowego wytwarza się materiał powłoki.

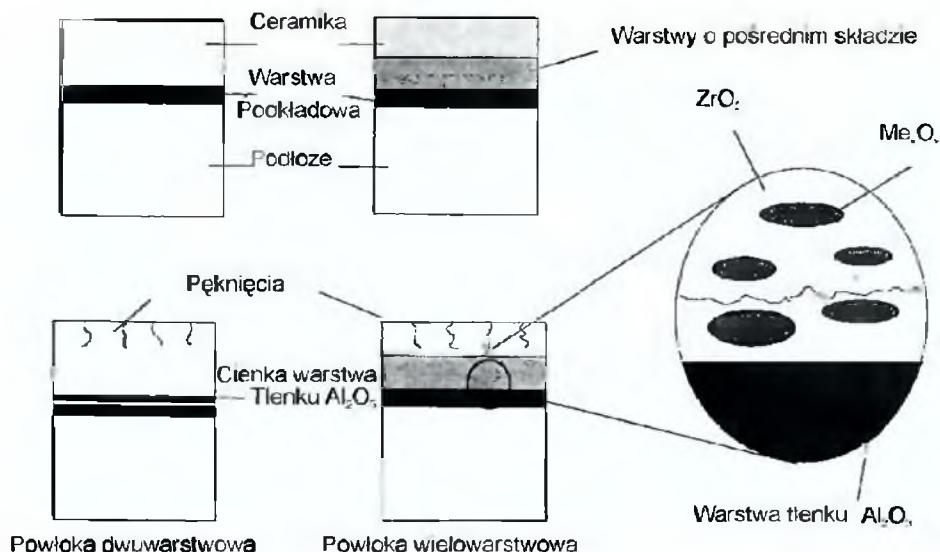
W przypadku pierwszego systemu podawania proszków można wytwarzać powłoki z komponentów znacznie różniących się właściwościami, metali oraz polimerów. W takim przypadku proszek polimeru jest podawany do łuku plazmowego dość daleko od dyszy.

Mieszaninę proszków można wykonać metodą mechanicznego stopowania lub sklejaną cząstek proszków. Dodatkowym zabiegiem może być sferoidyzacja cząstek proszku w strumieniu plazmy lub natryskiwanie mieszaniną proszków do wody w celu rozpylenia. Wykonany proszek jest wówczas materiałem do wytworzenia powłoki o żądanym składzie chemicznym. Przykładem ostatniej metody podawania proszków jest wytwarzanie powłok metodą natryskiwania plazmowego aglomerowaną mieszaniną proszków żelazotytanu, żelaza, grafitu i TiC. [29] Skład chemiczny i własności powłok wytworzonych z mieszanin proszków nie zmieniają się w sposób skokowy na styku kolejnych warstw. Przyczyną pewnego rozmycia granicy warstw, jest chropowatość powłok wytwarzanych tą metodą. Powłoki z ciągłą zmianą składu chemicznego można wytworzyć metodą EB-PVD. W metodzie EB-PVD wykorzystuje się wiązkę elektronów do odparowywania materiału powłokowego. W tym przypadku można jednocześnie korzystać z kilku tygł i kilku wiązek elektronów [30].

Wykonanie powłok o optymalnej przyczepności wymaga doboru warunków natryskiwania do każdej z mieszanin używanych do wytworzenia bariery. Łuk jest stabilny w szerokim zakresie składów chemicznych podawanych mieszanin, wymagane zmiany parametrów natryskiwania plazmowego są małe [31]. Dlatego możliwe jest wykonanie optymalnych powłok wielowarstwowych na zrobotyzowanym stanowisku do natryskiwania wyposażonym w sterowane procesorem urządzenie do natryskiwania oraz manipulator.

Badania nad zmęczeniem cieplnym powłok wielowarstwowych o stopniowo zmienianym składzie chemicznym dowodzą, że powłoki tego typu mają większą trwałość od powłok dwuwarstwowych. W powłokach wielowarstwowych stwierdza się mniejsze stekstrowanie powłoki ceramicznej, co w efekcie powoduje utrudnienie rozwoju pęknięć ze względu na brak dróg łatwego rozwoju. Czynnikiem ograniczającym trwałość powłok wielo-

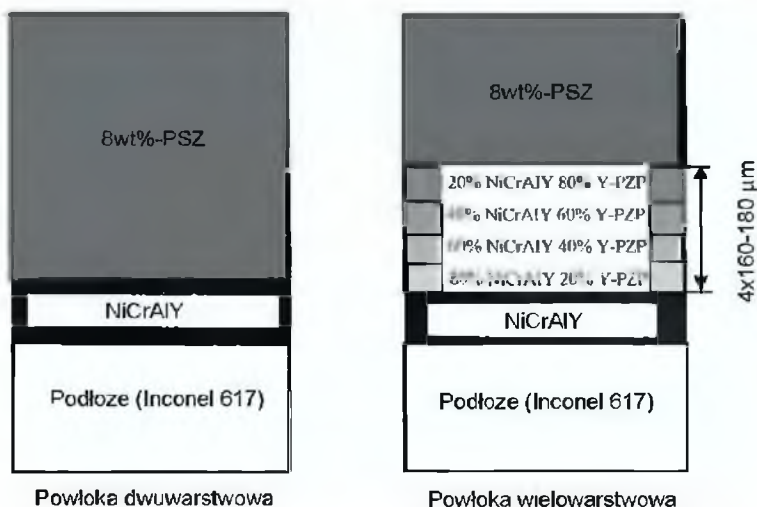
warstwowych jest jednak gorsza odporność na korozję spowodowana łatwiejszym utlenianiem się w warstwie o mieszanym składzie drobnych cząstek składnika mniej odpornego na korozję. Wzrost tlenków powoduje z kolei pękanie powłoki. Schemat mechanizmu uszkodzenia jest przedstawiony na Rys 5.1 [32]. Model został opracowany dla powłoki wykonanej ze



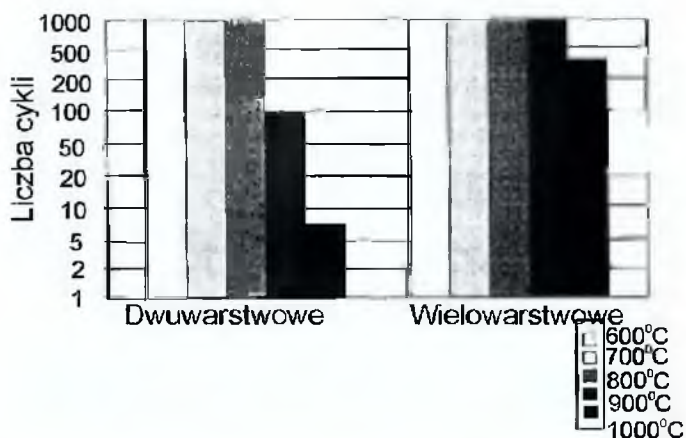
Rys. 5.1. Model procesu korozji powłok

stopu Ni-Cr-Al-Y(67Ni-22Cr-10Al-1Y) oraz $ZrO_2 + 8\% Y_2O_3$. Materiałem podłoża był nadstop Inconel 617. Całkowita grubość powłoki wielowarstwowej była taka sama jak powłoki dwuwarstwowej. Rys. 5.2 przedstawia sposób wykonania powłok. Badania zmęczenia cieplnego wykonano na stanowisku badawczym, w którym próbki nagrzewano palnikiem acetylenowo-tlenowym do temperatury podłoża 1000°C i schładzano strumieniem sprężonego powietrza do temperatury 60°C. Przyjętym kryterium zniszczenia powłoki było odpadnięcie z 30% pokrytej powierzchni. Maksymalna liczba cykli wynosiła 1000, test przerywano pomimo tego, że niektóre próbki nie spełniały kryterium zniszczenia. Rys. 5.3 przedstawia wyniki testów zmęczenia cieplnego, widać że powłoki wielowarstwowe są zdecydowanie bardziej trwałe niż dwuwarstwowe. Badania korozyjne wykonano w powietrzu w temperaturach 950°C i 1000°C. Rys. 5.4 przedstawia zależność przyrostu masy próbki o jednostkowej objętości od czasu ekspozycji. Powłoka wielowarstwowa ujawniła zdecydowanie gorsze własności. Po 250 godzinnej eks-

pozycji w temperaturze 1000°C w powłoce wielowarstwowej wystąpiły liczne pęknięcia w powłoce wielowarstwowej [32]. Rys. 5.5 przedstawia obliczoną zależność naprężeń na zewnętrznej powierzchni ceramiki od czasu dla cyklu zmęczenia cieplnego. Obliczenia wykonane metodą elementów skończonych wskazują, na większą trwałość powłok wielowarstwowych. W obliczeniach zaniedbano wpływ korozji.

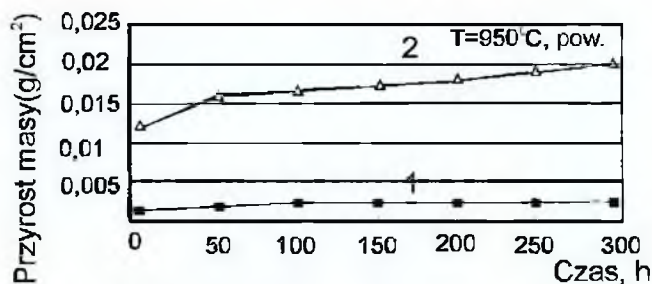


Rys. 5.2. Sposób wykonania powłok dwu- i wielowarstwowych

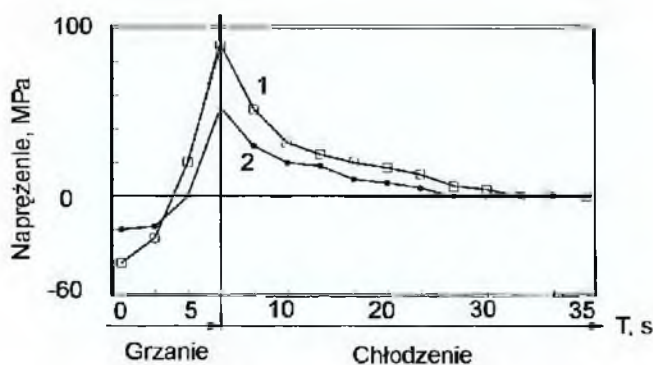


Rys. 5.3. Liczba cykli zmęczenia cieplnego do zniszczenia powłoki dla różnych temperatur

Skuteczną metodą badań nieniszczących jest metoda emisji akustycznej. Widmo rejestrowanej podczas prób zmęczenia cieplnego emisji zależy od charakterystyki procesu pęknięcia. Łatwo można odróżnić pęknięcie spowodowane małymi pęknięciami od rozwoju dużych pęknięć. W badaniach powłok wielowarstwowych z gradientem składu chemicznego wykonanych z mieszanin proszków NiCoCrAlY i $\text{ZrO}_2 + 8\% \text{Y}_2\text{O}_3$ stwierdzono, że w powłokach wielowarstwowych tworzy się mniej długich pęknięć [33].



Rys. 5.4. Przyrost masy w zależności od czasu ekspozycji dla powłok dwuwarstwowych (1) i wielowarstwowych (2)



Rys. 5.5. Obliczone naprężenia cieplne jako funkcja czasu, 1-powłoki dwuwarstwowe, 2- powłoki wielowarstwowe.

Pokrycie z hydroxyapatytu było opracowane z myślą o zastosowaniach biomedycznych. Połączenie obu materiałów daje możliwość wrastania endoprotezy oraz zapewnia dobre własności mechaniczne. Problemem napotykanym podczas stosowania jednowarstwowego pokrycia było jego odpa-

danie. Mechanizm wiązania powłoki z hydroksyapatytu i podłoża jest czysto mechaniczny, nie występuje żadna reakcja chemiczna zwiększająca przyczepność. W przypadku pokryw z gradientem składu chemicznego uzyskuje się lepszą przyczepność powłoki ze względu na stopniowo zmieniający się skład chemiczny [34]. Warstwy z gradientem składu chemicznego można wytworzyć w tym przypadku metodami metalurgii proszków lub metodą natryskiwania plazmowego. W przypadku natryskiwania można zastosować albo proszek Ti pokryty zawiesiną HA lub stosować przygotowane mieszaniny proszków.

Przyczepność powłok z gradientem składu chemicznego może ulec podwyższeniu wskutek wystąpienia reakcji chemicznej na powierzchni pokrywanego przedmiotu. Przykładem może być powłoka wykonana metodą natryskiwania plazmowego mieszaniną proszków: częściowo stabilizowanego tlenku cyrkonu oraz materiału podkładowego, którym był stop Ni-20%Cr-4,5%Co-4%Al-1%Y. Warstwy o mieszanym składzie chemicznym zawierały fazę $t'\text{-ZrO}_2$ oraz przesycony roztwór stały Ni [35].

Powłoki wielowarstwowe są również stosowane w produkcji opakowań dla przemysłu spożywczego i farmaceutycznego.. Plastikowe materiały na opakowania są szeroko używane w przemyśle spożywczym i farmaceutycznym. Problemem w użytkowaniu małych opakowań o dużym stosunku powierzchni do objętości jest przepuszczalność gazów i wody. W celu rozwiązania tego problemu stosuje się niekiedy metalizację opakowań plastikowych co nie jest wygodne ponieważ uniemożliwia wizualną ocenę własności preparatów zawartych w opakowaniach. Ponadto zastosowanie metalizacji uniemożliwia podgrzewanie towarów w kuchenkach mikrofalowych. Lepszym rozwiązaniem jest zastosowanie powłok z SiO_x , jednak warstwy takie nie mają wystarczająco dobrej stabilności temperaturowej w temperaturach sterylizacji w autoklawach, to znaczy zbliżonych do 121°C . Zastosowanie struktur wielofazowych umożliwia w tym przypadku kompensację różnic we współczynnikach rozszerzalności cieplnej. Metoda CVD umożliwia wytwarzanie powłok na elementach przestrzennych, a jej wariant korzystający z mikrofal do jako źródła energii pozwala wytwarzać powłoki na elementach z tworzyw sztucznych. Wytwarzane powłoki były wielowarstwowe i składały się z położonych przemiennie warstw: wykonanej z TiO_2 o grubości 10-50 nm i warstwy z $\text{SiO}_x\text{C}_y\text{H}_z$ o grubości do 200 nm. zapewniającego dobrą przyczepność [36]. Powłoki tego typu można stosować na opakowania preparatów medycznych.

6. METODY BADAŃ WŁAŚCIWOŚCI POWŁOK

6.1. Pomiar grubości powłok

Bardzo istotną własnością powłoki jest jej grubość. Powłoka o dużej grubości często charakteryzuje się złą przyczepnością a zbyt mała grubość powoduje wcześniejsze zużycie. Przykładem mogą być powłoki typu barier cieplnych, powłoki o dużej grubości ulegają łatwemu odpryskiwaniu ze względu na istnienie w nich gradientu temperatur podczas nagrzewania lub chłodzenia, natomiast cienkie - nie zapewniają należytej ochrony materiału podkładki przed wpływem środowiska i dopływem ciepła. Nie ma uniwersalnej metody pomiaru grubości powłok, każda ze stosowanych metod ma ograniczenia.

Stosowanymi najczęściej metodami pomiaru grubości powłok wykonanych metodami cieplnymi są: metody magnetyczna i elektromagnetyczna. Metody magnetyczne pomiaru grubości mogą być stosowane do pomiaru grubości warstw niemagnetycznych nałożonych na podłoże magnetyczne lub do pomiaru grubości warstw magnetycznych nałożonych na podłoża niemagnetyczne lub magnetyczne. W ostatnim przypadku istotne jest aby występowała duża różnica przenikalności magnetycznych. Stosowane przetworniki są jedno- lub dwubiegunowe. W drugim przypadku na jednym biegunie nawinięte jest uzwojenie wzbudzające, mierzone jest napięcie indukowane w uzwojeniu nawiniętym na drugi biegun. Końcówki biegunów są półkulami w celu zminimalizowania wpływu niedokładnie prostopadłego ustawienia sondy do powierzchni powłoki. Błąd pomiarowy zależy od odległości od krawędzi przedmiotu, w przypadku sondy jednobiegunowej błąd jest stosunkowo duży. Istotne jest aby chropowatość powłoki nie przekraczała $R_z = 20\mu\text{m}$.

W innym wariancie konstrukcyjnym wykorzystuje się w warstwowier-
zach magnetycznych zależność siły potrzebnej do oderwania magnesu sta-
łego od grubości powłoki niemagnetycznej nałożonej na podłożu magne-
tycznym. Metodę można także stosować jeśli własności magnetyczne po-
włoki i podłoża różnią się znacznie. Siła potrzebna do oderwania magnesu
zależy także od czystości i struktury powłoki. W praktyce korzysta się z
wzorców do kalibracji przyrządu. Błąd pomiarowy można szacować na ok.
10%. Zakres pomiaru grubości powłok sięga 2000 μm . W metodzie pojem-
nościowej materiał sondy pomiarowej tworzy z materiałem podkładki kon-
densator, którego okładki są rozdzielone wytworzonym na podkładce po-
kryciem nieprzewodzącym. Pojemność wytworzonego kondensatora zależy
od grubości powłoki i jej stałej dielektrycznej.

Metoda wstecznego rozproszenia promieni β polega na oświetlaniu
pokrytej powłoką powierzchni strumieniem cząstek β , liczba rozproszo-
nych wstecznie cząstek zależy od liczby atomowej materiału, a dla cienkich
powłok także od ich grubości. Pomiar jest tym bardziej precyzyjny im więk-
sza jest różnica w liczbach atomowych powłoki i podkładki.

Metoda kulometryczna jest metodą niszczącą i polega na rozpuszcza-
niu metodą elektrolityczną powłoki, natężenie płynącego w obwodzie prą-
du zależy od rozpuszczanego materiału. Moment perforacji powłoki łatwo
jest więc zauważyć, grubość powłoki można wyznaczyć z wielkości ładunku,
który przepłynął przez obwód.

Stosowana w metodzie elektromagnetycznej (prądów wirowych) sonda
jest dociskana sprężyną do pokrytego powłoką elementu w celu zapewnie-
nia stałej siły. Przez cewkę sondy płynie prąd zmienny indukując w war-
stwie powierzchniowej elementu prądy wirowe. Zmienne pole magnetycz-
ne wytwarzane przez prądy wirowe oddziałuje na pole magnetyczne
cewki nadawczej zmieniając jej impedancję. Metoda pozwala mierzyć gru-
bość niemal wszystkich powłok za wyjątkiem powłok nieprzewodzących
prądu elektrycznego osadzonych na dielektrycznych podkładkach. Chropo-
watość mierzonej powłoki nie powinna przekraczać $R_z = 20\mu\text{m}$. Grubość
mierzonych powłok sięga 1000 μm , błąd pomiarowy wynosi ok. 5% i zależy
w istotny sposób od grubości powłoki. We wszystkich przypadkach materiał
podkładki powinien mieć niską przenikalność magnetyczną. Odczyty przy-
rządu zależą w istotny sposób od stanu powierzchni pokrycia i od geometrii
elementu. W praktyce przyrząd należy wykalibrować, ponadto dla różnych
systemów powłoka/podkładka korzysta się z różnych skal.

Często stosowaną metodą jest natryskiwanie razem z przedmiotem
próbek kontrolnych w celu wykonania późniejszych pomiarów grubości na

zglądach poprzecznych. Jest jednak stosunkowo trudno wyeliminować odpryskiwanie pokrycia oraz jego odkształcenie podczas przygotowania zglądu poprzecznego. Wielkość błędu eksperymentalnego szacuje się na ok. 10%. Pomiary grubości metodami metalograficznym wykonuje się także w celu kalibracji metod nieniszczących pomiaru grubości powłok.

Pomiar grubości metodą bezstykową można wykonać oświetlając modulowaną wiązką lasera powłokę. Generowany sygnał promieniowania podczerwonego jest przesunięty w fazie w stosunku do padającej wiązki, a wielkość kąta przesunięcia fazowego zależy od grubości powłoki [37].

6.2. Porowatość nakładanych powłok

Pomiary mikroskopowe porowatości powłok mogą wykorzystywać metody analizy obrazu. Obraz powierzchni uzyskany metodą mikroskopii optycznej nie posiada odpowiedniego kontrastu i głębi ostrości, które umożliwiłyby automatyzację pomiarów. Mikroskopia elektronowa skaningowa jest przydatna do takich pomiarów i może być stosowana do struktur z gradientem składu. Komputerowa analiza obrazu umożliwia ponadto odróżnić pęknięcia od por, stosowanym kryterium jest w tym przypadku wartość współczynnika opisującego kształt obserwowanego obiektu. Istotny wpływ na zmierzoną wielkość porowatości ma sposób wycięcia, inkludowania, szlifowania i polerowania próbek. Próbkę należy inkludować próżniowo, a przygotowanie próbek powinno odbywać się zgodnie ze ściśle przestrzeganą procedurą.

Pomiary wykonywane przy pomocy mikroskopów charakteryzują pory otwarte od strony obserwowanej powierzchni. Ponadto przedmiotem badań jest jedna lub kilka płaszczyzn przekroju a graniczną wielkością w mikroskopii optycznej por jest $1\mu\text{m}$. Obie przyczyny, razem z trudnościami przygotowania dobrych zglądów, dają stosunkowo niewielką dokładność pomiaru. Informacji na temat obustronnie otwartych porów dostarczają pomiary wykonywane np. na stanowiskach próżniowych gdzie określa się przepuszczalność powłok. Metody te są w istocie rozwinięciem metody pomiarowej podanej polegającej na przepuszczaniu przez próbkę powłoki zdjętej z podłoża argonu pod nadciśnieniem [38].

Powłoki wytwarzane z materiałów tlenkowych mogą różnić się przepuszczalnością, w zależności od metody wytwarzania, nawet o pięć rzędów wielkości. W większości przypadków obserwuje się wyraźną korelację pomiędzy wielkością przepuszczalności i porowatością.

Bardzo dokładną, ale trudną metodą charakteryzowania przepuszczalności jest porozymetria rtęciowa. Metoda porozymetrii rtęciowej zawodzi jeśli duże pory są połączone systemem wąskich kanałów. Informacji na temat porowatości powłok dostarczają także pomiary emisji akustycznej powodowanej oświetlaniem powłoki promieniem lasera. Porowatość otwartą w powłokach otrzymywanych metodami elektrochemicznymi i chemicznymi określa się badając liczbę ognisk korozyjnych w testach korozji, którym jest poddawana próbka z powierzchnią zabezpieczoną pokryciem. Przydatność tej metody w przypadku powłok natryskiwanych lub napawanych cieplnie jest niewielka ze względu na znaczną grubość powłok. Przykładem skutecznego zastosowania tej metody są badania wykonane nad natryskiwanyymi plazmowo warstwami ze stopów NiCrAl. Aluminidek niklu (Ni_3Al) posiada szereg interesujących właściwości, z których najważniejsze to stosunkowo mała gęstość właściwa, odporność na korozję i wysoką wytrzymałość w wysokich temperaturach. Problem nadmiernej kruchości stopu został rozwiązany przez dodanie do stopu boru. W cytowanej pracy warstwy położono na podkładkach ze stali, nadstopów oraz stopów AlCr. Na powierzchni niektórych próbek poddanych testom korozji zauważono ślady korozji, ogniska korozyjne były położone poniżej na powierzchni podkładki. Badanie szczelności powłok zgodne z [38] polega na nałożeniu na powłokę bibuły zwilżonej odczynnikami chemicznymi wchodzącymi w reakcje z materiałem podłoża, pojawienie się na bibule barwnych plam wskazuje na nie szczelność powłoki.

Zasada pomiaru następnych metod opiera się na fakcie, że siła wyporu cieczy działająca na zanurzony w niej pokryty powłoką przedmiot zależy od jego rzeczywistej objętości. Często stosowana metoda oceny porowatości całkowitej polega na ważeniu próbki z pokryciem w powietrzu, później nasącza się pokrycie np. roztopioną parafiną lub lakierem. Nadmiar środka nasączającego usuwa się a próbkę waży w powietrzu i następnie w wodzie.

Porowatość całkowita pokrycia jest sumą porowatości otwartej i zamkniętej. W celu określenia zawartości porowatości otwartej waży się próbkę w powietrzu i następnie pokrycie jest nasączone w próżni cieczą, której rodzaj zależy od wielkości por. Stosunkowo często wykorzystuje się olej lub alkohol benzylowy. Stosuje się także nasączenie próbek wodą destylowaną w urządzeniach podciśnieniowych. Następnie próbka z nasączonym pokryciem jest ważona w powietrzu oraz w cieczy. Niedokładność metody, prócz błędów pomiaru, jest związana z faktem, że w obliczeniach korzysta się z teoretycznej gęstości materiału pokrycia. Gęstość materiału pokrycia zależy jednak od jego składu fazowego. Podczas wykonywania

powłok metodami cieplnymi następuje także wypalanie się pierwiastków co również zwiększa błąd metody.

6.3. Określanie wielkości i znaku naprężeń.

Podczas natryskiwania powstają naprężenia własne w powłokach wskutek tego, że kropla stopionego materiału uderza w powierzchnię podkładki, szczepia z jego powierzchnią, która utrudnia skurcz towarzyszący stygnięciu. Powstaniu nadmiernych naprężeń można zaradzić stosując podgrzewanie podkładki. Dodatkową przyczyną powstawania naprężeń są przemiany fazowe w stygnącym pokryciu. Uważa się, że dopuszczalna różnica współczynników rozszerzalności cieplnej materiału i przewidzianej do pracy długotrwałej powłoki na bazie ceramiki wynosi $2 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$.

Naprężenia mogą być tak duże, że w niektórych przypadkach obserwuje się wyraźne systemy pęknięć. Wielkość naprężeń w powłoce zależy od jej grubości, w cieńszych powłokach naprężenia bowiem mogą ulegać relaksacji. Dodatkowe naprężenia powstają w trakcie pracy w podwyższonych temperaturach pokrytego powłoką elementu wskutek przyrostu objętości warstw tlenkowych. Pomiar wielkości i znaku naprężeń wykonuje się np. natryskując powłoki na podkładkach stalowych i mierząc odkształcenia próbki z powłoką [39]. Pomiar naprężeń własnych można wykonać także następującymi metodami: dyfrakcji neutronów, dyfrakcji promieniowania rentgenowskiego, oraz metodą otworkową i usuwania kolejnych warstw. Ostatnie dwie metody szacują wielkość naprężeń własnych z odkształcenia próbki wskutek zmiany naprężeń własnych spowodowanej usunięciem warstwy materiału. W przypadku metody otworkowej stosuje się zwykle układ trzech tensometrów przyklejonych wokół wykonywanego otworu. Przy usuwaniu warstwy powłoki tensometry są przyklejane do podłoża.

Metoda dyfrakcji promieni rentgenowskich nie daje zadowalających rezultatów ponieważ wymagane jest przygotowanie próbki przez szlifowanie i polerowanie powłoki, co wprowadza dodatkowe naprężenia do zewnętrznej warstwy powłoki

Jakościowa próba określania naprężeń własnych w powłokach polega na zginaniu próbek z wykonanymi powłokami oraz obserwacji powstałych przełomów. Modelowanie metodą elementów skończonych potwierdza obserwacje, że korzystne jest podgrzać podkładkę przed natryskiwaniem oraz zmniejszyć szybkość chłodzenia po natryskiwaniu [40].

6.4. Pomiar przewodnictwo ciepła

Przewodnictwo ciepła zależy od składu chemicznego materiału powłoki, jej struktury, grubości oraz własności powierzchni rozdzielającej powłokę i podkładkę. Stosuje się dwie metody pomiaru współczynnika przewodności ciepła. w pierwszej bada się przepływ ciepła pomiędzy grzałką i chłodnicą oddzieloną od siebie warstwą pokrycia. Współczynnik przewodności ciepła jest wyliczany ze wzoru Fouriera.

$$q = -\lambda(T) \frac{dT}{dx}$$

Gdzie:

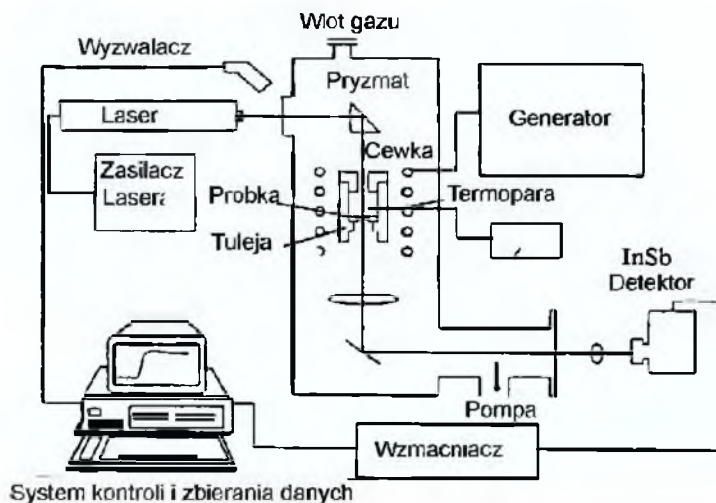
λ – współczynnik przewodności cieplnej,

q – gęstość strumienia ciepła,

dT/dx – gradient temperatury,

Trudności eksperymentalne wiążą się z niestacjonarnością pól temperatur oraz powstawaniem sił termoelektrycznych na styku termopary i warstwy. Dokładność pomiarów gradientu temperatur można zwiększyć jeśli stroną grzaną będzie podkładka a chłodzoną-pokrycie [41]. W drugiej metodzie mierzy się szybkość wzrostu temperatury wnętrza pokrytej powłoką próbki zanurzonej np. w ciekłym metalu [42]. Istotną cechą pokrycia jest jego chropowatość mająca wpływ na emisyjność i na współczynnik wnikańia ciepła. Współczynnik przewodności ciepła pokryć typu barier cieplnych badanych w środowisku gazowym zależy od ciśnienia ze względu na obecność porów otwartych [43]. W pracy [44] poddano badaniom serię powłok z $ZrO_2 + 8wt.\% Y_2O_3$ o różnych grubościach w tym dochodzących do 2mm. Ogólnie uważa się, że odpryskiwanie powłoki i jej odpadanie są wywołane przez naprężenia pochodzące z dwóch źródeł: utleniania warstwy podkładowej oraz niedopasowania współczynników rozszerzalności cieplnej powłoki i podłoża. W celu obniżenia ryzyka pęknięcia powłok wytwarzano warstwy z pęknięciami prostopadłymi do podłoża, zawierające mikropęknięcia oraz warstwy o dużej porowatości. Mikropęknięciami nazywa się pęknięcia o długości dużo mniejszej od pęknięć poprzednich typów i rozwijające się w bardziej przypadkowych kierunkach. Porami nazywa się pustki o kształcie zbliżonym sfery ujawnione na zglądzie poprzecznym. Udział pęknięć określonego typu był zmieniany przez dobór parametrów natryskiwania. W badaniach eksperymentalnych określono następujące własności termofizyczne: współczynnik rozszerzalności cieplnej oraz współczynnik przewod-

ności cieplnej. Aparaturę używaną do pomiaru współczynnika przewodności cieplnej przedstawia Rys. 6.1.



Rys.6.1. Aparatura do pomiaru współczynnika przewodności cieplnej

Pomiary można wykonywać w temperaturach do 1200°C. próbka jest umieszczona w próżni wewnątrz grafitowej tulei, która jest grzana wzbudnikiem indukcyjnym. Energia błysku lasera pada na próbkę, której temperatura jest mierzona w sposób ciągły detektorem InSb. Współczynnik dyfuzji cieplnej a wylicza się ze wzoru:

$$\alpha = \frac{\omega \cdot \Pi^2 \cdot L^2}{t_{1/2}}$$

Gdzie: L jest grubością powłoki, $t_{1/2}$ jest czasem potrzebnym do uzyskania przez drugą stronę próbki wzrostu temperatury równego połowie maksymalnego wzrostu temperatury strony oświetlanej. Czynniki $\omega \Pi^2$ ma wartość 0,1388 w przypadku braku błędów systematycznych. Współczynnik przewodnictwa ciepła można obliczyć z następującego wzoru: $\lambda = \alpha \rho c_p$

gdzie: ρ – gęstość powłoki,

c_p – właściwa pojemność cieplna.

Współczynnik dyfuzji cieplnej powłoki okazał się być słabo zależny od temperatury, a silnie od tego czy pomiar był robiony przy zwiększaniu temperatury grzejnika próbki czy też podczas schładzania jej od wyższych temperatur. Prawdopodobną przyczyną było zamykanie się pęknięć w wyższych temperaturach. Współczynnik rozszerzalności cieplnej był niezależny od

mikrostruktury powłoki, a przez to i od parametrów natryskiwania oraz od temperatury w zakresie od temperatury pokojowej do 1000° C i wynosił około $10,87 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$.

6.5. Właściwości elektryczne

Na własności elektryczne wpływają: rozkład wielkości porów, skład chemiczny i czystość materiału pokrycia, temperatura, itd. W badaniach wyznacza się następujące wielkości: oporność właściwą, przewodnictwo, oraz w przypadku powłok dielektrycznych, odporność na przebicie. Pokrycia natryskane cieplnie wykazują anizotropię własności elektrycznych. Większą oporność elektryczną posiadają warstwy w kierunku prostopadłym do kierunku natryskiwania. Przyczyną jest obecność ziarnistej struktury pokrycia. Przewodnictwo elektryczne warstw natryskanych jest zwykle kilka-kilkanaście razy mniejsze od przewodnictwa materiałów litych. Przyczyną tak dużej różnicy własności jest obecność granic ziarn, pustek, pęknięć oraz tlenków w powłoce.

6.6. Współczynnik rozszerzalności cieplnej

Wartość współczynnika rozszerzalności cieplnej oraz jego zależność od temperatury mają istotny wpływ na wielkość naprężeń w pokryciu powstających podczas wytwarzania lub pracy. Wielkość występujących naprężeń wpływa istotnie na trwałość pokryć. Do pomiarów rozszerzalności powłok wykorzystuje się dylatometr różnicowy oraz dylatometry, w których pomiar długości próbki pokrycia odbywa się metodą bezdotykową np. optyczną. Wartość współczynnika rozszerzalności może w istotnym stopniu różnić się od wielkości obserwowanych dla materiałów monolitycznych, wykonanie dokładnych pomiarów należy jednak uważać za trudne.

6.7. Badanie odporności na zmęczenie cieplne powłok

Stosuje się równolegle kilka metod testowych, uzyskane wyniki a nawet ranking materiałów zależą od zastosowanej metody badawczej. Niektóre z metod zostały przedstawione poniżej.

Każda z metod polega na przemiennym grzaniu i chłodzeniu próbek. Do nagrzewania próbek często wykorzystuje się palniki spalające gaz ziemny, przykładowo, maksymalna temperatura cyklu może wynosić 1500K, czas wytrzymania w tej temperaturze może wynosić 10 sek., a próbka może

być chłodzona nadmuchem powietrza. Szybkie nagrzewanie można uzyskać także oświetlając próbkę promieniem lasera. Czas nagrzewania do temperatury 1470K może wynosić jedynie 0,5 sek. Gwałtowne nagrzewanie powoduje pękanie powłoki po niewielkiej ilości cykli [45]. Pomiar temperatury powłoki jest wykonywany na ogół pirometrem, skorygowanie temperatury przy nagrzewaniu palnikiem wymaga zmiany odległości pomiędzy palnikiem i próbką. Niekiedy badania odporności na zmęczenie cieplne powłok wykonuje się nagrzewając próbki w piecu muflowym i schładzając nadmuchem powietrza lub w kąpeli wodnej.

Stosowanymi kryteriami zmęczenia cieplnego powłok mogą być np.[46]:

- powierzchnia odpryśniętego pokrycia,
- wielkość wzrostu temperatury próbki mierzonej termoparą umieszczoną na pewnej głębokości pod powłoką [47]
- wystąpienie określonego układu pęknięć lub ilość pęknięć.

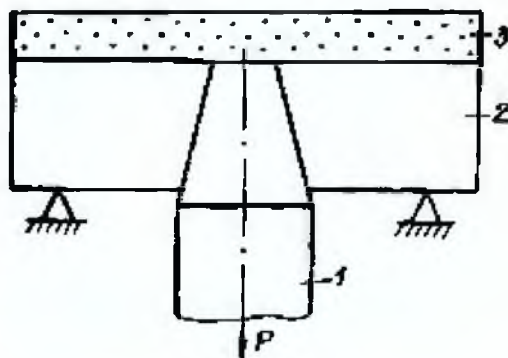
Udar cieplny powstaje wskutek gwałtownego nagrzewania lub chłodzenia elementu. Odporność materiału na udar cieplny jest wysoka gdy materiał ma duże przewodnictwo ciepła, mały współczynnik rozszerzalności cieplnej, dużą wartość naprężeń niszczących i stosunkowo niski moduł Younga. Odporność na zmęczenie cieplne powłoki zależy silnie od jej struktury. Przykładowo w pracy [48] badano powłoki natryskiwane plazmowo w powietrzu. Materiałem podkładowym był stop NiCoCrAlY, warstwę ceramiczną położono z częściowo stabilizowanego tlenku cyrkonu o zawartości 8% Y_2O_3 . Powłoki wykonano na nadstopie na bazie niklu Hastelloy X. Badania zmęczenia cieplnego wykazały, że w próbkach w których ze względu na warunki natryskiwania powstawał układ pęknięć prostopadłych do powierzchni nie tworzyły się groźne pęknięcia w przeciwieństwie do próbek, w których takiego układu pęknięć nie było. W próbkach takich już po 35 cyklach tworzyły się pęknięcia horyzontalne wobec 1000 cykli, po których przerwano badania na próbkach z pęknięciami prostopadłymi do powierzchni powstałymi podczas natryskiwania. Przyczyną zakończenia badań był czas a nie uszkodzenie próbek.

W zakresie temperatur pokojowych fazami równowagowymi w tlenku cyrkonu stabilizowanym 8% Y_2O_3 są faza jednoskośna oraz niewielka ilość fazy kubicznej. W trakcie natryskiwania plazmowego, podczas gwałtownego chłodzenia zachodzącego podczas uderzenia kropli w podłoże występuje powstaje nierównowagowa faza tetragonalna t'. Faza nosi nazwę nierównowagowej ponieważ nie przekształca się podczas gwałtownego chłodzenia w fazę jednoskośną. Podczas wygrzewania w wysokich temperaturach faza ulega przemianie w fazę tetragonalną i fazę kubiczną. Podczas schładzania

faza tetragonalna ulega transformacji w fazę jednoskośną co jest związane ze zwiększeniem objętości o około 4-5%. Wystąpienie tej przemiany fazowej może spowodować uszkodzenie powłoki podczas pracy elementu.

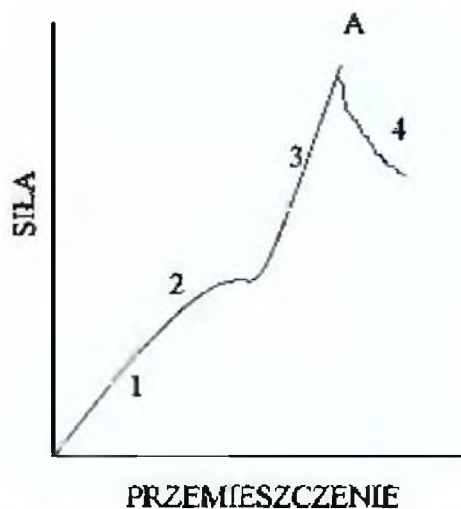
6.8. Badanie przyczepności powłok

Przyczepność powłok jest własnością decydującą o zastosowaniu. W przypadku powłok wytworzonych metodą natryskiwania ciepłego występuje stosunkowo duży rozrzut obserwowanych wielkości. Przyczepność warstw natryskanych jest wynikiem szepienia nierówności powierzchni materiału i cząstek pokrycia, występowania wiązań chemicznych i sił Van der Waalsa. Przyczepność zależy od naprężeń występujących w pokryciu. Rys. 6.2 przedstawia dwuczęściową próbkę stosowaną przez niektórych badaczy.

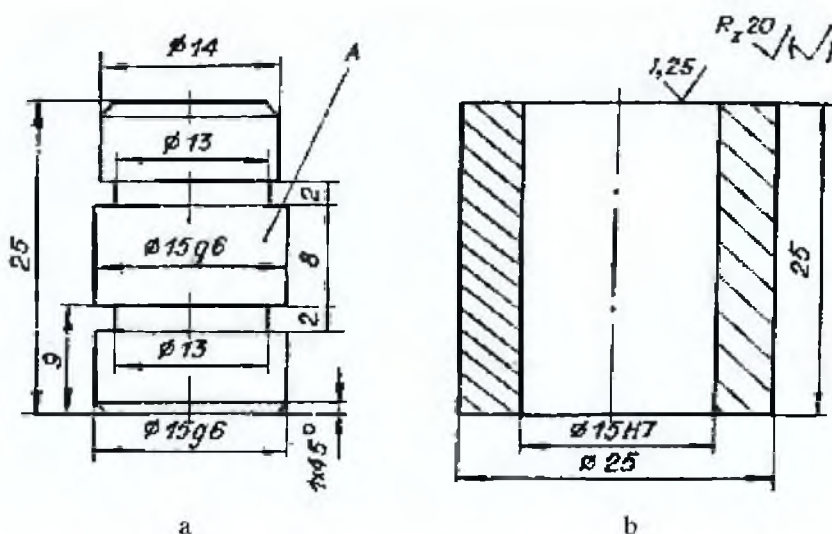


Rys.6.2. Próbką dwuelementowa do pomiaru przyczepności warstw natryskiwanych [42]

Pierścień jest wykonywany z dowolnego materiału, trzpień z materiału badanego. Na powierzchni pierścienia i trzpienia natryskuje się pokrycie. Rys.6.3 przedstawia krzywą naprężenie-odkształcenie zmierzoną w próbie rozerwania obu części próbki. Na odcinku 1-2 są usuwane luzy mechaniczne, 3 odpowiada odkształceniu sprężystemu a 4 występowaniu odpryskiwania powłoki. Schemat obciążenia powłoki nie jest jednoznacznie określony, na granicy trzpienia występuje jednocześnie zginanie i ścinanie. Badania sugerują, że należy stosować trzpień o niewielkich średnicach, wadą tego rozwiązania jest fakt iż wyniki będą wówczas reprezentować małą powierzchnię powłoki. Norma [38] zaleca trzpień walcowy o średnicy Φ 30mm. W innej metodzie stosowanej do badań, próbki mają kształt cy-



Rys.6.3. Zależność siły od przemieszczenia podczas próby przyczepności



Rys.6.4. Próbką do badania odporności na ścinanie oraz matryca [42]

lindryczny. Badania przyczepności powłok według normy DIN EN 582 polega na tym, że próbkę o średnicy $\Phi 25$ mm lub $\Phi 40$ mm przykleja się klejem do pręta o tej samej średnicy. Następnie bada się wytrzymałość na rozciąganie utworzonego zespołu. Rodzaj stosowanego kleju ma również duży wpływ, istotna jest bowiem głębokość wnikania w powłokę. Proces oddzielania się pokrycia rozpoczyna się na krawędzi próbki i dlatego nieodzowne

jest prowadzić badania na znormalizowanych próbkach. Rys.6.4 przedstawia próbkę do badań odporności powłoki na ścinanie. Próbka "a" z powłoką nałożoną na centralnej części jest podczas badań wciskana w matrycę "b". Podczas testu jest rejestrowana siła potrzebna do usunięcia powłoki. Podczas pracy elementu przemysłowego przyczepność powłok może ulec istotnym zmianom. W przypadku pokryć natryskanych z przetopieniem lub wykonanych metodą HVOF powierzchnia powstałego w próbie rozciągania pęknięcia zawiera się w warstwie kleju i z tego względu próba w obu przypadkach nie jest przydatna. Przyczepność warstw natryskanych drobnymi kroplami jest stosunkowo duża.

Metoda rysowania polega na wytwarzaniu na powierzchni pokrycia układu równoległych rys przy pomocy diamentowego rysika. Siła docisku narzędzia jest stopniowo zmieniana. O przyczepności pokrycia świadczy głębokość zagłębienia się poruszającego się równolegle do powierzchni rysika w badaną próbkę, przy której zachodzi oddzielanie pokrycia. Metoda jest stosowana również do badania powłok wytworzonych metodą CVD [46].

Sposób przygotowania powierzchni przedmiotu przed natryskiwaniem wpływa w bardzo istotnym stopniu na przyczepność powłok. Należy usunąć wszystkie zanieczyszczenia, ślady cieczy obróbkowych oraz poddać powierzchnię odpowiedniej obróbce strumieniowo-ścierniej w celu ukształtowania korzystnej topografii powierzchni zwiększającej przyczepność natryskanej powłoki. Obecność wbitych ziarn ścierniwa lub ich fragmentów, względnie pęknięć powierzchniowych, powoduje pogorszenie przyczepności i obniża wytrzymałość zmęczeniową całego elementu. W celu odpowiedniego przygotowania powierzchni natryskiwanych elementów oraz zachowania powtarzalności należy stosować stanowiska zrobotyzowane i utrzymywać w ścisłych granicach parametry procesu. Ostatnio został wprowadzony nowy proces PROTAL, w którym palnik natryskuje pokrycie w miejscu wygrzanym promieniem lasera. Intensywne podgrzanie powierzchni tuż przed położeniem powłoki powoduje usunięcie wilgoci i zanieczyszczeń, w rezultacie uzyskuje się powłoki o dobrej przyczepności.

Podczas natryskiwania cząstki mogą ulegać utlenianiu, które w istotnym stopniu zmniejsza przyczepność. Identyczny efekt powoduje utlenianie materiału podkładki. Rozwiązaniem jest wykonywanie natryskiwania z użyciem kontrolowanych atmosfer lub próżni. Kohezję międzyziarnową pokrycia można zwiększyć przez zastosowanie obróbki cieplnej, ale może to pogorszyć własności mechaniczne warstw. Innym sposobem jest zwiększenie temperatury podkładki podczas natryskiwania, mikrostruktura położonej powłoki zależy od warunków natryskiwania.

6.9. Badania odporności na korozję

Odporność powłok na korozję w podwyższonych temperaturach ocenia się na ogół metodą grawimetryczną. Wykonywane są także badania mikroskopowe, chemiczne i mikrostrukturalne w celu określenia mechanizmu wzrostu zgorzeli, ich składu chemicznego i struktury oraz szczelności. Prowadzone w wysokich temperaturach badania odporności na korozję polegają zwykle na ekspozycji elementów pokrytych powłokami na działanie par substancji lub też na zanurzeniu próbek do odpowiednich stopionych soli. Wielkość uszkodzonej powierzchni lub ubytek masy są wówczas miarą zużycia. Jeśli podczas eksploatacji elementu na jego powierzchni osadzają się stopione substancje to proces korozji należy uważać za korozję elektrochemiczną i stosować stosowne metody.

W celu zbadania własności wytworzone pokrycia poddaje się szeregu testom, min. próby ablacji powodowanej przez gazy wylotowe silników rakietowych prowadzi się na powłokach stosowanych w technice rakietowej. Holografia jest metodą bardzo przydatną do charakteryzowania stanu powierzchni oraz znajdujących się pod nią defektów oraz warstw tlenkowych.

7. PRZYKŁADY ZASTOSOWANIA POWŁOK NATRYSKIWANYCH CIEPLNIE

7.1. Powłoki na elementach przemysłowych

Natryskane cieplnie powłoki mogą stanowić w wielu zastosowaniach zamiennik galwanicznych powłok niklowych i chromowych. Powłoki galwaniczne chromowe wprowadzają naprężenia rozciągające do warstwy wierzchniej elementu, ponadto charakteryzują się małą ciągliwością. Innym negatywnym zjawiskiem podczas galwanicznego wytwarzania powłok jest uwalnianie się wodoru. Natryskane cieplnie powłoki mogą znacznie mniej, w stosunku do powłok galwanicznych, pogarszać wytrzymałość zmęczeniową elementów, a nawet nieco ją zwiększać. Ponadto odporność na korozję warstw chromowych zależy od wytworzenia powierzchniowej warstwy pasywnej dlatego są one podatne na korozję szczelinową. Odpowiednio dobrana powłoka natryskana cieplnie jest wolna od wymienionych wad [49]. Przykładem zastosowania powłok natryskiwanych są siłowniki hydrauliczne. Topografia powierzchni siłownika hydraulicznego jest wynikiem kompromisu pomiędzy wymaganiem utrzymania warstwy oleju oraz nieniszczeniem systemu uszczelnień.. Obróbka powłok po natryskiwaniu pozwala wytworzyć korzystny kształt i wielkość nierówności powierzchni. Produkty korozji mogą mieć wysoką twardość i powodować szybkie zużywanie uszczelnień. Dlatego też do określonego materiału powłoki należy dobrać odpowiednią uszczelkę.

Metoda HVOF, w której padające cząstki są obdarzone dużą energią kinetyczną, powoduje powierzchniowe umocnienie materiału oraz doskonałą przyczepność powłoki. Metoda jest używana na dużą skalę przez Marynarkę Stanów Zjednoczonych do regeneracji powierzchni obudów pomp, wałów wirników poduszkowców itd.

Natryskane z przetopieniem powłoki na bazie NiCrSiB charakteryzują się dobrą odpornością na zużycie erozyjne i korozyjne. Jeśli powłoki są przetapiane palnikiem, wówczas istnieje ryzyko miejscowego niedogrzanania lub przegrzania powłok oraz uzyskania niejednakowej grubości. Maksymalna grubość powłok przetapianych palnikiem nie przekracza zwykle 1mm, przetapianie powłok metodą indukcyjną może być stosowane nawet do powłok grubości 5mm wytworzonych na powierzchni rur kotłowych [50].

Natryskiwane cieplnie powłoki na bazie WC na stalowych walcach walcowni prętów zastąpiły stosowane poprzednio walce z żeliwa sferoidalnego[51]. Powłoki tego typu zostały także zastosowane w zakładach przemysłu papierniczego[52].

Metoda natryskiwania drutami proszkowymi jest stosunkowo nowa i bardzo perspektywiczna. Koszt sprzętu do natryskiwania stanowi zaledwie 1/5 a koszt eksploatacji 1/9 kosztów zakupu i eksploatacji sprzętu do natrysku plazmowego. Druty proszkowe można produkować z materiałów trudnych do ciągnięcia. Metoda jest używana na skalę przemysłową na przykład do uszczelniania złącz zgrzewanych karoserii samochodowych W przemyśle energetycznym natryskiwano elementy kotłów i wentylatorów. w przemyśle samochodowym stosuje się także natryskiwanie powierzchni pierścieni tłokowych.

Powłoki natryskiwane plazmowo zawierają niekiedy cząstki CaF_2 i BF_3 , które pełnią rolę smarów wysokotemperaturowych. Osnowę stanowi stop NiCr. Pokrycia tego typu stosuje się w turbinach gazowych.[53].

7.2. Powłoki na elementach silników spalinowych

Współczesny silnik spalinowy zamienia w pracę użyteczną jedynie 30-40% ciepła spalania paliwa. Jeśli obciążenie jest bliskie nominalnemu to ciepło unoszone przez strumień gorących gazów wylotowych jest w przybliżeniu równe energii odprowadzanej do mediów chłodzących. Głowica silnika i tuleja są narażone na wysokie temperatury i dlatego muszą być chłodzone. Aluminium i jego stopy, ze względu na małą gęstość i dobrą przewodność ciepła są zalecane do szerokiego zastosowania w pojazdach samochodowych.

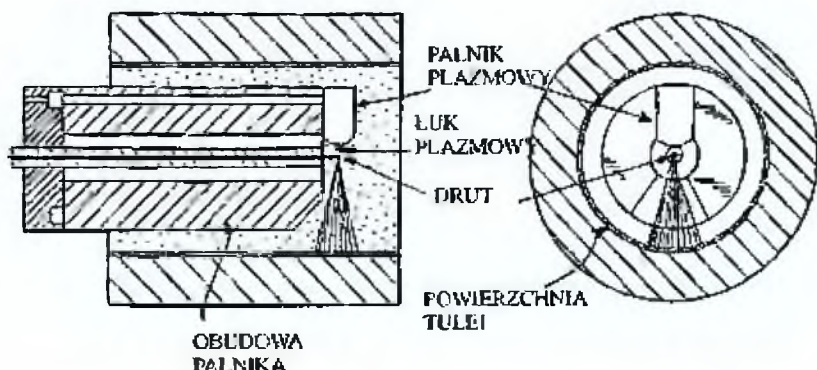
Możliwość zastosowania stopów aluminium na bloki silników zależy głównie od zwiększenia odporności tych materiałów na zużycie ściernie powodowane przez tłok i pierścień tłokowe. Najgorsze warunki smarowania są w skrajnych położeniach tłoka, szczególnie w górnym. Najgroźniejszym

przypadkiem zużycia jest zacieranie towarzyszące brakowi dostatecznego smarowania i wysokim temperaturom.

Stosowane powszechnie na tuleje cylindrów żeliwo jest odporne na ten rodzaj zużycia. Wadą zastosowania tulei żeliwnych jest obniżenie przepływu ciepła, typowa grubość włączanej w blok silnika tulei lub zalewanej wynosi ok. 2-5 mm. Nadeutektyczne stopy Al-Si zawierają duże ok. 20 mm średnicy wydzielania krzemu., które po trawieniu elektrochemicznym prowadzonym po obróbce cieplnej wystają nad powierzchnię. Powierzchnia wykonanego ze stopu aluminium tłoka musi być miejscowo galwanicznie pokryta stopem na bazie żelaza w celu zapewnienia odporności na zużycie ściernie. Monolityczne bloki cylindrów były stosowane w silniku Chevroleta Vega 2000 oraz w konstrukcjach firm Porsche i Mercedes Benz.

Wadą monolitycznych bloków jest konieczność dokładnego przestrzegania warunków wykonywania odlewów oraz koszt obróbki mechanicznej. W silnikach Honda podczas odlewania wytwarza się kompozyt zalewając stopem aluminium preformę z włókien Al_2O_3 i grafitu co umacnia stop i zapewnia ze względu na własności grafitu dobre smarowanie.

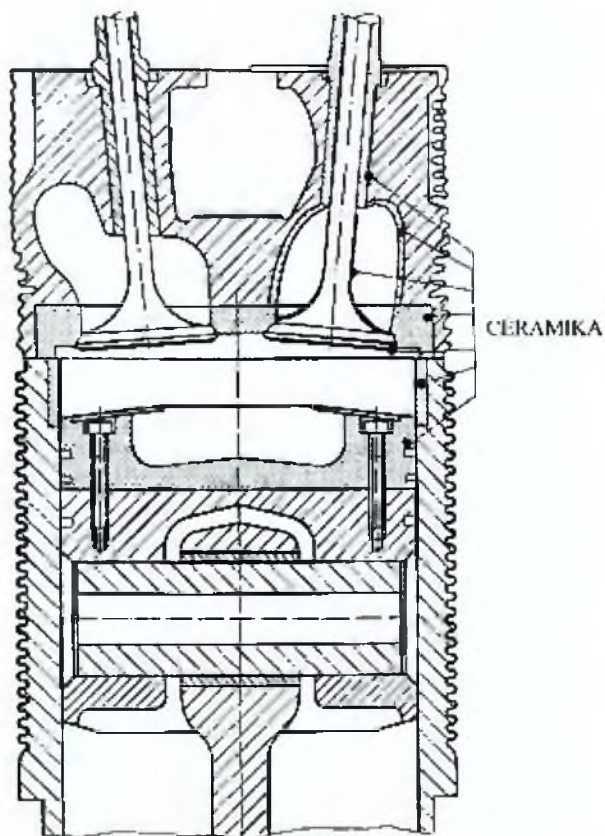
Tuleje cylindrów ze stopów aluminium są pokrywane galwanicznie warstwą twardego chromu. Pod koniec lat 70-tych wprowadzono proces Nikasil, w którym osadza się galwanicznie pokrycie niklowe z cząstkami SiC. o wielkości 3-5mm. W przypadku dużych silników włączane są pokryte galwanicznie tuleje ze stopów aluminium. Metodę natryskiwania tulei cylindrów zastosowano po raz pierwszy w firmie Kawasaki. W latach 70-tych prowadzono intensywne prace nad natryskiwaniem plazmowym tulei. Aktualnie stosowane rozwiązania pozwalają natryskiwać obracającymi się palnikami. (Rys. 7.1) W późnych latach 80-tych w zakładach Forda wpro-



Rys 7.1. Palnik plazmowy do natryskiwania tulei cylindrów.

wadzano obracające się palniki łukowe na drut. W 1990 wprowadzono natrysk plazmowy do natryskiwania tulei, a później metodę naddźwiękową (HVOF). W 1993 r. firma Sulzer-Plasma Technik wprowadziła palniki plazmowe F 100 i F 210 do natryskiwania rur [54] oraz Rota-plasma [55]. Powierzchnię stopu aluminium w celu uniknięcia negatywnego wpływu wbitych cząstek ścierniwa jest czyszczona strumieniem wody.

Zastosowanie skutecznej izolacji termicznej na powierzchni komory spalania pozwoliłoby praktycznie wyeliminować układ chłodzenia. Wyższe temperatury w cylindrze silnika zwiększają dodatkowo sprawność. Powłoki izolujące cieplnie jest uzasadnione stosować na powierzchni denka tłoka, komory spalania głowicy, gładź cylindra, kanały wlotowe i wylotowe, grzybek zaworu (Rys.7.2) [23]. Powłoki tego typu są nazywane barierami cieplnymi i mają z reguły budowę wielowarstwową, przy czym ceramika stanowi zewnętrzną warstwę.



Rys.7.2. Zastosowanie ceramicznych barier cieplnych w silniku spalinowym.

Zastosowanie monolitycznych elementów ceramicznych napotyka na szereg trudności:

- odkształcenia niszczące ceramikę są o rząd-dwa rzędy wielkości mniejsze od odkształceń niszczących stale.
- o przydatności materiału ceramicznego decydują własności cieplne, mechaniczne oraz moduł Weibulla określający rozrzut własności mechanicznych.
- elementy produkowane według tej samej technologii różnią się znacznie własnościami i z tego względu projektowanie elementów zawiera elementy probabilistyki, a wyprodukowane odpowiedzialne elementy muszą podlegać dokładnej kontroli metodami nieniszczącymi ze względu na małe rozmiary akceptowalnych wad.
- wytrzymałość na ściskanie ceramik jest o rząd większa od wytrzymałości na rozciąganie, naprężenia ściskające powodują bowiem zamykanie pęknięć powodując wzrost wytrzymałości,
- elementy o dużych rozmiarach są bardziej podatne na uszkodzenia ze względu na znaczne prawdopodobieństwo wystąpienia wad o wielkości krytycznej.

Prowadzone są prace nad wytwarzaniem tłoków ze spiekanego reaktywnie azotku niklu. Zadaniem powłok wytwarzanych na tłokach jest również zmniejszyć uszkodzenie erozyjne powodowane przez przebiegający w sposób wybuchowy proces spalania w silniku [56].

Zastosowanie monolitycznych wkładek ceramicznych do tłoków silników Diesla z doładowaniem kończy się na ogół porażką. Występuje bowiem pękanie na krawędzi komory spalania ukształtowanej we wkładce oraz na powierzchni wkładki [57]. Kształt komory spalania nie powinien być jednak zmieniany bo może to spowodować obniżenie sprawności silnika i zwiększyć udział toksycznych związków w spalinach.

Pokrycia ceramiczne charakteryzują dwie istotne zalety:

- elementy pokryte ceramiką mogą pracować w warunkach tarcia suchego,
- ceramika ma dużą odporność na korozję powodowaną przez produkty spalania ciężkich paliw.

Własności wytrzymałościowe ceramik można zwiększyć stosując zbrojenie cząstkami lub włóknami, utrzymując optymalną wielkość ziarn lub wykorzystując efekt zamykania pęknięć przez metastabilne fazy np. w częściowo stabilizowanym ZrO_2 . Na tłoki silników samochodowych stosuje się stop Al-Si o składzie zbliżonym do eutektycznego. Ze względu na możliwość zwiększenia wytrzymałości zmęczeniowej stosuje się odlewanie ciśnie-

niowe ograniczające porowatość. W rejonie pierwszego rowka wtlacza się wkładkę z żeliwa Ni-resist lub wkładkę kompozytową. Wytrzymałość i moduł Younga kompozytu na osnowie stopu metalu zależą liniowo od zawartości fazy zbrojącej.

Pokrycia typu barier cieplnych wytwarza się kładąc na zabezpieczanym elemencie najpierw warstwę podkładową, na ogół typu MCrAlY metodą natrysku plazmowego w próżni, i na niej warstwę ceramiczną z częściowo stabilizowanego ZrO_2 metodą natrysku plazmowego w powietrzu. Zadaniem warstwy podkładowej jest zapewnienie dobrej przyczepności wytworzonej struktury do podłoża oraz zabezpieczenie przed korozją. Powierzchnia warstwy podkładowej powinna mieć wielkość i kształt nierówności zapewniający dobrą przyczepność ceramiki. Wytworzona warstwa ceramiczna powinna być na tyle zwarta aby nie powodować istotnej korozji warstwy podkładowej. Zmienne temperatury pracy powodują z reguły wzmożenie korozji oraz odpryskiwanie powłok. Rozważając proces zużycia powłoki możemy go traktować jako sumę dwóch udziałów:

- zmęczenia niskocyklowego spowodowanego zmiennymi temperaturami,
- korozji warstwy podkładowej.

Natryskiwanie cieplne, w odróżnieniu od metod PVD i CVD pozwala uzyskać powłoki o znacznej grubości. Metodą natryskiwania plazmowego można wykonywać elementy o grubości ścian nawet 80mm. Powłokę wykonuje się wówczas na gładkiej powierzchni, którą następnie schładza się w celu oddzielenia pokrycia. Wewnętrzna powierzchnia tak ukształtowanego przedmiotu jest bardzo gładka. Przedmiot może być później poddany obróbce cieplnej i mechanicznej. Technika tą można wykonywać komory spalania turbinowych silników gazowych [58]. Natryskane warstwy ceramiczne ze względu na swoją warstwową budowę mają dobrą odporność na udar cieplny. Dodatkową zaletą jest stosunkowo łatwa obróbka mechaniczna po natryskaniu. Budowa warstwowa powoduje jednak stosunkowo intensywne zużycie ściernie i erozyjne powłok, najbardziej istotną własnością powłoki jest w tym przypadku kohezja sąsiadujących ziarn powłoki. Odporność na erozję powłok natryskiwanych cieplnie jest najniższa dla metody natryskiwania plazmowego w powietrzu, wyższa dla natrysku plazmowego w próżni, jeszcze wyższa dla powłok wykonywanych metodą naddźwiękową i najwyższa dla spiekanych ceramik.

Następujące wymagania stawia się barierom cieplnym na elementach silników spalinowych:

- trwałość przekraczająca 20000h,
- przewodnictwo ciepła niższe niż 2W/mK przy 1270K,

- grubość powłoki 1÷2mm,
- maksymalna temperatura gazów spalinowych-1470K,
- odporność na zanieczyszczenia obecne w ciężkich paliwach,
- trwałość przekraczająca 5000 cykli temp. pokojowa-1270K o szybkości narastania zmian temperatury 200K/min,
- trwałość przekraczająca 2000 cykli temp. pokojowa-1470K

Czyste ZrO_2 jest polimorficzne i podlega następującym przemianom:
 jednoskośne $\xleftarrow[1273K]{1473K}$ tetragonalne $\xrightarrow{2643K}$ kubiczne

Przemiana sieci tetragonalnej w jednoskośną jest szkodliwa bo powoduje wzrost objętości o 3-5% co może uszkadzać powłoki. Dodanie niewielkiej ilości tlenków, najczęściej MgO lub Y_2O_3 stabilizuje fazę tetragonalną, która jest metastabilna także w temperaturze pokojowej. Dla barier cieplnych optymalną zawartością stabilizującego tlenku itru jest 6-8%. Ze względu na występujące przemiany fazowe w czystym ZrO_2 podczas chłodzenia nie można otrzymać metodą plazmową dobrej powłoki bez wad. W niedalekiej przyszłości należy spodziewać się wprowadzenia do powłok typu barier cieplnych dodatków działających jako katalizatory spalania, prowadzone są w tym zakresie intensywne prace [59].

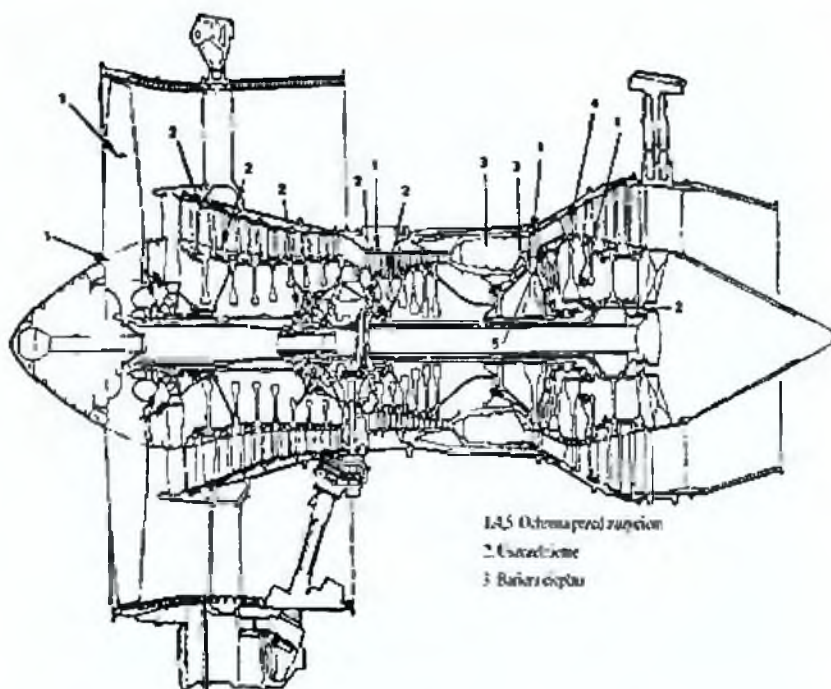
7.3. Powłoki stosowane na elementach turbin

Powłoki są wytwarzane na dużą skalę na elementach silników lotniczych. Są stosowane różne technologie wytwarzania powłok: malarskie, galwaniczne, CVD i PVD a także natryskiwanie cieplne. Głównym zadaniem tych powłok jest zabezpieczanie przed korozją oraz erozją. Powłoki są wytwarzane na elementach kompresora, komory spalania oraz wirniku i łopatkach turbiny gazowej. Innym zastosowaniem powłok jest zapewnienie dobrego uszczelnienia pomiędzy końcem łopatki i obudową turbiny.

Zdaniem powłok tego typu jest zapewnienie przepływu gazów wzdłuż powierzchni łopatki. W tym celu na krańce łopatek oraz powierzchnie obudowy jest kładzione pokrycie [53], przy czym pokrycie na łopatkach ma zwykle lepszą odporność na zużycie. Wskutek pracy na współpracujących powierzchniach tworzy się ślad zużycia tworzący minimalny możliwy prześwit. Powłoki tego typu są wytwarzane palnikami detonacyjnymi lub naddźwiękowymi z następujących materiałów: Ni-grafit, Al-Si-grafit. Pokrycia odporne na zużycie są wytwarzane np. z WC-Co. Pokrycia tego typu, ze względu na utlenianie węgla wolframu, mogą pracować w temperaturach maksymalnych 850K. Typowym zastosowaniem są zamki łopatek wirników oraz powierzchnie łopatek kompresora. Prace nad nowymi nadstopami

zwiększyły ich własności mechaniczne w podwyższonych temperaturach ale nie było to połączone ze wzrostem odporności na korozję. W celu zabezpieczenia powierzchni nadstopów przed korozją wytwarza się powłoki przy pomocy szeregu metod: aluminowania w proszkach, natryskiwania plazmowego oraz metodą PVD. Powłoki odporne na korozję są zwykle typu M-Cr-Al-X, gdzie M- nikiel lub kobalt a X oznacza zwykle itr, hafn lub tantal dodane w celu poprawienia szczelności i przyczepności zgorzelin. Rys.7.3 przedstawia typowe zastosowania powłok w silniku lotniczym [60]. Bariery cieplne wytwarza się na dopalaczach, komorach spalania. Szczególnie łatwo bariery cieplne ulegają uszkodzeniu podczas chłodzenia ze względu na małą wytrzymałość na rozciąganie.

Pokrycia odporne na zużycie są wytwarzane np. z WC-Co. Pokrycia tego typu, ze względu na utlenianie węgla wolframu, mogą pracować w temperaturach maksymalnych 580 C. Typowym zastosowaniem są zamki łopatek wirników oraz powierzchnie łopatek kompresora. Prace nad nowymi nadstopami zwiększyły ich własności mechaniczne w podwyższonych temperaturach ale nie było to połączone ze wzrostem odporności na korozję.

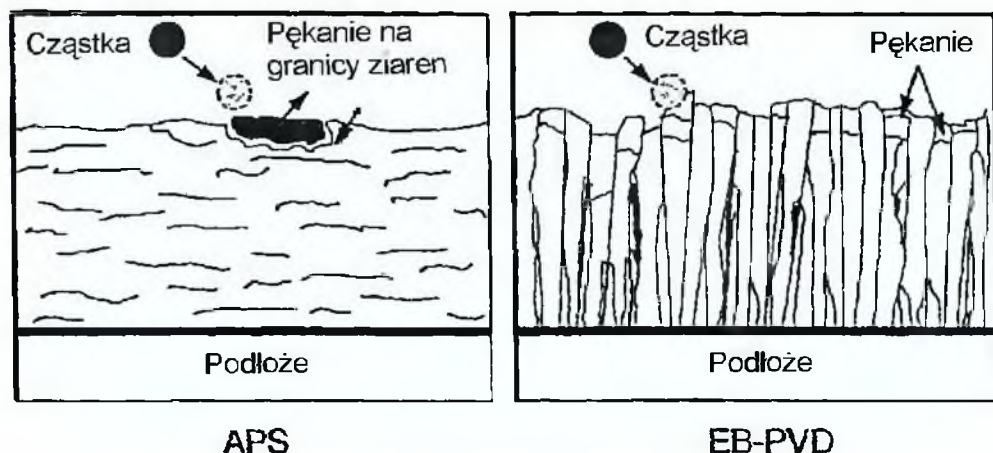


Rys. 7.3. Zastosowania powłok natrykiwanych cieplnie w typowej samolotowej turbinie gazowej [60]

W celu zabezpieczenia powierzchni nadstopów przed korozją wytwarza się powłoki przy pomocy szeregu metod: aluminowania w paku, natryskiwania plazmowego oraz metodą PVD. Powłoki odporne na korozję są zwykle typu M-Cr-Al-X, gdzie M- nikiel lub kobalt a X oznacza zwykle itr, hafn lub tantal dodane w celu poprawienia odporności na korozję. Bariery cieplne wytwarza się na dopalaczach, komorach spalania. Szczególnie łatwo bariery cieplne ulegają uszkodzeniu podczas chłodzenia ze względu na małą wytrzymałość na rozciąganie. W turbinach gazowych zastosowanie izolacji cieplnej na łopatkach zmniejsza ilość dostarczanego powietrza chłodzącego.

Idea zastosowania barier cieplnych pojawiła się około 30 lat temu . Od tego czasu zebrano dużo doświadczeń z zastosowaniem natryskiwanych plazmowo barier cieplnych na ściany komory spalania, ekrany cieplne i łopatki kierujące. W turbinach gazowych początkowo bariery cieplne stosowano na częściach nieruchomych ale planuje się wprowadzenie ich na szeroką skalę na elementy pracujące w tak trudnych warunkach jak łopatki w wirników turbin. Pokrycia wykonane metodą EB-PVD na łopatkach turbin mają trwałość szacowaną na 16 000 godzin pracy.

Uważa się, że powłoki wykonane metodą EB-PVD są lepsze od natryskiwanych plazmowo. W powłokach natryskiwanych plazmowo mikrostruktura składa się z zakrzepniętych w postaci płatków kropli ceramiki. Powłoka wykonana metodą EB-PVD ma strukturę kolumnową związaną ze wzrostem z fazy gazowej i wpływa to korzystnie na wielkość dopuszczalnych odkształceń. W warunkach działania obciążeń lub w warunkach zmian temperatur kolumnowe kryształy mogą przemieszczać się względem



Rys 7.4. Mechanizm uszkodzenia erozyjnego powłok

siebie [61]. Potencjalnie dużym problemem jest erozja powodowana przez cząstki stałe, powłoki wykonywane każdą z wymienionych metod mają drobnoziarnistą strukturę, co oznacza, że niewielkiej długości pęknięcie powoduje ubytek fragmentu powłoki. W warunkach erozji zaobserwowano dwa różne mechanizmy uszkodzeń powłok (rys 7.4).

Erozja natryskiwanych plazmowo powłok ma miejsce przez usuwanie ziarn powłoki, natomiast uszkodzenie erozyjne powłoki wykonanej metodą EB-PVD ogranicza się do warstwy przypowierzchniowej. Wykazano, że zależność intensywności erozji od kąta padania nie zależała natomiast od technologii wytwarzania powłok.

Sprawność turbiny gazowej jest związana z zakresem temperatur jej pracy. Znaczne postępy osiągnięto wprowadzając nowe stopy, wprowadzono również udoskonalenia systemu chłodzenia łopatek. Od lat 70-tych stosuje się powłoki na komory spalania a przed 1980-tym rokiem zastosowano powłoki w obszarach niskiego ryzyka takich jak zamki łopatek kierujących. Powłoki typu barier cieplnych pozwalają obniżyć temperaturę o około 100K. Własności użytkowe barier cieplnych zależą od szeregu czynników, z których można wymienić: parametry natryskiwania, jakość proszku, skład chemiczny warstwy podkładowej i podłoża, skład chemiczny materiały ceramicznego, mikrostruktura, grubość powłoki, środowisko pracy oraz zakres temperatur pracy.

W przypadku elementów pracujących w wysokich temperaturach materiałem podłoża jest zwykle nadstop. Współczynnik rozszerzalności cieplnej ceramiki powinien być zbliżony do materiału podłoża. Warstwa podkładowa powinna posiadać następujące własności: zdolność do relaksacji naprężeń, dobrą odporność na korozję oraz dobrą przyczepność do podłoża oraz warstwy ceramicznej.

Powłoka ceramiczna powinna charakteryzować się: żaroodpornością, dobrymi własnościami mechanicznymi, odpornością na udary cieplne i erozję w podwyższonych temperaturach, stabilnością fazową, niskim przewodnictwem ciepła, współczynnikiem rozszerzalności cieplnej zbliżonym do materiału podłoża, odpornością na agresywne składniki środowiska pracy. Szczególnie trudnym do spełnienia wymogiem jest stosunkowo wysoki współczynnik rozszerzalności cieplnej. Pierwsze dobre bariery cieplne zostały wykonane na elementach silników lotniczych w latach 70-tych metodą natryskiwania plazmowego tlenku cyrkonu stabilizowanego 25 wag. % MgO. Natryskiwane plazmowo tym materiałem powłoki są metastabilne. Już po niewielkiej liczbie cykli cieplnych pomiędzy temperaturą pokojową i 1200°C zauważa się wyraźny, stopniowy wzrost współczynnika przenikania temperatury.

Podobne efekty obserwowano także dla powłok z tlenku cyrkonu stabilizowanych tlenkiem wapnia. Zmiana we własnościach powłoki jest związana z wydzielaniem się stabilizujących tlenków. W ten sposób maleje liczba centrów rozpraszających fonony i jest to przyczyną wzrostu współczynnika przenikania temperatury. Wydzielanie się tlenków powoduje pękanie ceramiki w pobliżu wydzielen tlenków. proces taki może powodować zwiększenie odporności materiału na zmęczenie cieplne.

Powłoki natryskiwane plazmowo proszkami zawierającymi tlenek cyrkonu i 8-12% tlenku itru zawierały jedyni nietransformowalną fazę tetragonalną t'. Przy zawartości tlenku itru wynoszącej 6% znaleziono jedynie śladową ilość fazy jednoskośnej. W powłokach natryskiwanych plazmowo tlenkiem cyrkonu z zawartością 12-20% CeO_2 stwierdzono obecność dwóch faz tetragonalnej i jednoskośnej, przy czym zawartość tej ostatniej malała ze wzrostem zawartości ceru. W próbce zawierającej 25% CeO_2 zamiast fazy jednoskośnej pojawiła się faza kubiczna. W badaniach własności mechanicznych stwierdzono, że K_{Ic} wynosiło 1,9-1,97 MPa $\text{m}^{1/2}$ dla $\text{ZrO}_2+6\text{-}8\text{wt.}\%\text{Y}_2\text{O}_3$ oraz znacznie wyższe wartości, 3,6-4,6 MPa $\text{m}^{1/2}$ dla $\text{ZrO}_2+12\text{-}25\text{ wt}\%\text{CeO}_2$.

Powłoki natryskiwane $\text{ZrO}_2+8\text{wt.}\%\text{Y}_2\text{O}_3$ miały większą trwałość niż powłoki ZrO_2+MgO w testach wykonanych przez firmę Rolls-Royce. Maksymalna temperatura w tych testach nie przekraczała jednak 1200°C i dlatego faza t' nie ulegała transformacji. W temperaturach znacznie wyższych powłoka $\text{ZrO}_2+25\text{ wt}\%\text{CeO}_2$ stanowi dobre alternatywne rozwiązanie [62].

Zalecenia producentów turbin i wytwórców powłok są rzadko publikowane. Electric Power Research Institute sponsorował projekty badawcze między innymi ocenę powłok wykonaną na turbinie FT4 [63]. Badaniami objęto następujące powłoki: aluminidki metali szlachetnych, powłoki Co-CrAlY wykonane metodą PVD i powłoki ceramiczne natryskiwane plazmowo. Aluminidki metali szlachetnych zostały wykonane metodą galwaniczną z późniejszym aluminowaniem w paku. Powłoki wytworzono na łopatkach kierujących wykonanych ze stopu MAR-M-509 o składzie chemicznym: Co=55%, Cr=23.5%, Ni=10%. W=7%. Ta=3.5%, Ti=0.2%. Zr=0,5%, C=0,6%. Turbina pracowała w warunkach zmiennych obciążeń przez 812 godzin. Używanym paliwem był olej stosowany do ogrzewania domów. Najlepszą odporność na korozję wykazały powłoki CoCrAlY oraz aluminidki Pt-Rh. Po uwzględnieniu cyklicznego charakteru pracy turbiny lepszymi powłokami są aluminidki metali szlachetnych.

8. MECHANIZMY ZUŻYCIA POWŁOK I MOŻLIWOŚCI OGRANICZANIA ZUŻYCIA

Powłoki stosowane do zabezpieczania elementów pracujących w podwyższonych temperaturach mają następujące zadania do spełnienia: zabezpieczyć element przed korozją, ograniczyć zużycie erozyjne, ściernie, kawitacyjne oraz obniżyć temperaturę elementu.

Są dwie zasadnicze przyczyny powstawania pęknięć w powłokach:

- różnica we współczynnikach rozszerzalności cieplnej powłoki i podkładki,
- różnica temperatur między właśnie natryśniętą krzepnącą cząstką metalu i podkładką.

Źródłem naprężeń jest także dyfuzja, zachodzące reakcje chemiczne oraz procesy starzenia. Rozważając wpływ powłok na zmęczenie wysokocyklowe elementu należy wymienić:

- wpływ powłok na wytrzymałość zmęczeniową,
- wpływ nierówności powierzchni wprowadzanych lub niwelowanych w pewnym stopniu przez pokrycie,
- wpływ różnicy współczynników rozszerzalności cieplnej oraz naprężeń własnych
- wpływ wielkości cząstek powłok.

Obniżenie się wytrzymałości zmęczeniowej dla elementu pokrytego powłoką zależy od własności i grubości pokrycia. Przetopienie laserem natryśniętych powłok powoduje powstanie układu powierzchniowych pęknięć ułatwiających relaksację naprężeń wywołanych powstawaniem tlenków podczas pracy w podwyższonych temperaturach [64,65]. Przetopienie laserem może nawet 6-krotnie zwiększyć odporność na zmęczenie cieplne. Utworzenie struktur wielowarstwowych jest korzystne, np. wykonanie 3 dodatkowych warstw podkładowych z mieszaniny ceramiki i materiału pod-

kładu w celu uzyskania stopniowej zmiany składu chemicznego i własności powoduje 6-krotne zwiększenie odporności na zmęczenie cieplne i 2-krotny wzrost przyczepności[31]. Praktycznie, pokrycia o grubości powyżej 0,5 mm wykonuje się w postaci struktur wielowarstwowych lub z gradientem składu chemicznego. Obliczenia teoretyczne wskazują również na znaczny potencjał tkwiący w takich strukturach [28]. Problemem wykonawczym jest dostosowanie parametrów natryskiwania do poszczególnych, różniących się procentową zawartością ceramiki proszków.

Powłoki z gradientem własności posiadają szereg korzystnych własności:

- obniżają wartość naprężeń w krytycznych rejonach powłoki,
- ograniczają niekorzystny wpływ krawędzi powłoki, od której często rozpoczyna się proces zniszczenia powłoki,
- ograniczają wielkość odkształcenia plastycznego powłoki w materiałach plastycznych i zjawisko pękania w materiałach kruchych.

Próby natryskiwania z wykorzystaniem jednego zasobnika mieszaliną dwóch proszków wskazują na występowanie segregacji proszków związanej z różnymi gęstościami proszków. W przypadku gdy proszki różnią się istotnie np. temperaturą topnienia należy stosować proszki o różniących się wielkościach ziarn. Inną metodą wytwarzania warstw o pośrednich składach chemicznych jest wstępne przygotowanie proszku polegające na atomizacji stopionej mieszaniny proszków. Otrzymany proszek poddaje się następnie sferoidyzacji w celu polepszenia dozowania do palnika plazmowego i traktuje jako materiał do wytwarzania metodą plazmową docelowych powłok.

Odporność na zmęczenie cieplne powłok natrykiwanych plazmowo w powietrzu może być wysoka jeśli wytworzone pokrycia mają strukturę kolumnową. Strukturę taką można uzyskać przez dobór parametrów natryskiwania, takich jak: moc palnika, odległość próbka-palnik lub też przez późniejsze przetopienie. Przetapianie laserem powłoki nie zmienia odporności na korozję warstwy podkładowej. W przypadku powłok typu barier cieplnych uszkodzenie poddanej zmęczeniu cieplnemu powłoki występuje na granicy ceramika/podkład i jest związane z powstawaniem tlenków. W powłokach wielowarstwowych obserwuje się w takich przypadkach korzystniejszy układ pęknięć. występuje intensywne pękanie prostopadle do powierzchni warstwy co zmniejsza naprężenia związane ze wzrostem warstwy tlenkowej. Korzystne jest również stosować pokrycia wielofazowe zawierające w temperaturze pracy twarde fazy zbrojące zabezpieczające przed zu-

życiem ścierno-erozyjnym oraz fazy wiskoplastyczne sprawiające, że pokrycie posiada korzystną cechę samouszczelniania[66].

Stopy niklu zawierające znaczne ilości boru i krzemu mają działanie samotopnikujące. W wysokich temperaturach tworzą się borokrzemiany zapobiegając utlenianiu pokrycia. Zawartość Cr, B, C zapewnia istnienie twardych faz. Przy natrysku cieplnym porowatość powłok tego typu może sięgać 20% i dlatego warto przeprowadzić późniejszą obróbkę cieplną. Celowo jest dodanie do proszków $B_{12}C_2$, w temperaturze 1210K związek ten rozpada się a w powstające borokrzemiany wiążą tlen obniżając porowatość [67].

Występującą porowatość otwartą pokrycia można zmniejszyć przez nasączenie żywicami, fosforanami itp., osadzając bezprądowo metale, metodą sol-gel, przetapiając wiązką lasera lub wygrzewając powłokę w wysokich temperaturach. Ostatnia z metod powoduje także zamknięcie porów zawartych wewnątrz powłoki. Uszczelnienie pokrycia może jednak mieć skutki negatywne zwiększając np. podatność na zużycie ścierne lub pogarszając odporność na udary cieplne.

Interakcja pomiędzy tworzącymi się na powierzchni materiału tlenkami i uderzającymi w powierzchnię cząstkami pyłów powodującymi zużycie erozyjne ma istotne znaczenie w wielu urządzeniach i elementach pracujących w podwyższonych temperaturach, np. turbiny gazowe i kotły fluidalne. Dla niskiej prędkości padających cząstek nie występuje uszkodzanie warstw tlenków. Zwiększenie prędkości cząstek wzmacnia zużycie. W zakresie wysokich prędkości cząstek występuje erozja czystego metalu. Należy pamiętać, że szybkość wzrostu tlenków oraz intensywność erozji są zależne od temperatury, na powierzchni realnego elementu można zatem wyróżnić obszary różniące się zasadniczo mechanizmami zużycia [68].

Materiały z gradientem składu ujawniają swoje możliwości w środowiskach agresywnych gdzie występuje synergetyczne oddziaływanie erozji i korozji. W takich warunkach odporność na erozję materiału zależy od udziału objętościowego i wielkości cząstek umacniających. Ponadto, w zależności od zawartości cząstek umacniających pokrycie może wykazywać zachowanie charakterystyczne dla materiałów kruchych z maksymalną intensywnością erozji dla cząstek pyłów padających prostopadle do erodowanej powierzchni lub charakterystyczne dla materiałów plastycznych z maksimum erozji dla cząstek uderzających pod małymi kątami. Obniżenie zawartości cząstek w głąb materiału pokrycia sprzyja lepszemu dopasowaniu pokrycia do chronionego metalu [69].

Do natryskiwania warstw podkładowych pod bariery cieplne stosuje się w zasadzie wyłącznie natryskiwanie plazmowe w próżni dynamicznej, jedynie w niektórych przypadkach stosuje się natryskiwanie w osłonie argonu. Stabilizowany Y_2O_3 ZrO_2 ma współczynnik rozszerzalności cieplnej ok. $5,6 \times 10^{-6} K^{-1}$. Współczynnik rozszerzalności stopów aluminium wynosi ok. $19,4-24,7 \times 10^{-6} K^{-1}$. oznacza to że przyczepność pokrycia zależy od jego struktury oraz, że należy stosować warstwy pośrednie. Podczas natryskiwania komór spalania w tłokach silników Diesla z doładowaniem należy spodziewać się trudności z zachowaniem jednakowej grubości powłok. Krawędź komory spalania jest szczególnie narażona na pękanie. Palnik powinien być prowadzony prostopadle do powierzchni aby zapewnić najlepsze własności powłoki. Proces uszkodzania powłoki jest szczególnie nasilony na jej brzegach, w związku z tym jest celowe wytwarzać powłoki w wykonanych zagłębieniach elementu lub krawędzie powłoki sfazować. Innymi obiecującymi materiałami na bariery cieplne są: cyrkonian baru ($BaZrO_3$) oraz ortokrzemian wapnia (Ca_2SiO_4) [70].

9. PROCESY REGENERACJI ELEMENTÓW

Koszty regeneracji, liczone jako suma kosztów materiałów robocizny, energii i kosztów ogólnych, stanowią w przypadku napawania kilka do kilkudziesięciu procent wartości elementu nowego [18]. Osiągnięte efekty ekonomiczne gdy zsumujemy zysk z zastosowania bardziej odpornej na zużycie warstwy mogą być bardzo znaczne. Metodami spawalniczymi można regenerować również elementy silników spalinowych.

Regenerację wałów korbowych wykonuje się metodą powlekania galwanicznego, szczególnie chromowania, oraz metodami spawalniczymi takimi jak napawanie wibrostykowe oraz metalizacja natryskowa. Zaletą powłok galwanicznych jest ich duża twardość, a przez to duża odporność na zużycie, oraz możliwość wytworzenia porowatej, dobrze utrzymującej olej powłoki. Podczas nakładania powłoki nie zmienia się mikrostruktura podłoża, a otrzymana powłoka charakteryzuje się jednorodną grubością. Wadą procesu jest stosunkowo mała grubość możliwej do wytworzenia powłoki oraz wprowadzenie naprężeń rozciągających. Napawanie wibrostykowe charakteryzuje się doprowadzeniem znacznych ilości ciepła do pokrywanego przedmiotu co powoduje zmiany mikrostrukturalne i pojawienie się dużych naprężeń własnych. Metalizację natryskową wykonuje się na niepodgrzanych elementach, niska temperatura przedmiotu podczas natryskiwania sprawia, że praktycznie nie obserwuje się zmian mikrostrukturalnych.

Metalizację stosuje się do regeneracji ubytków przekraczających około 0,6 mm. Ze względu na wymagania dotyczące przyczepności warstwy, maksymalna grubość powłoki nie powinna przekraczać około 2,5 mm. Wadą metalizacji natryskowej jest stosunkowo niska przyczepność natryskiwanej warstwy. Częściowym rozwiązaniem tego problemu jest stosowanie warstwy podkładowej wykonanej z proszku egzotermicznego na bazie niklu i

aluminium. Warstwa odporna na zużycie może być wykonana ze stali NC6. Badania eksploatacyjne wykazały wysoką trwałość tak zregenerowanych wałów [71].

Metoda napawania plazmowego może być również z powodzeniem stosowana do regeneracji. W pracy [72] przedstawiono wyniki prac nad regeneracją przez napawanie metodą plazmową przy użyciu urządzenia NP1-250. Warstwy położono na wierzchołkach krzywek wałków rozrządu samochodu FSO Polonez 1500. Wałki były wykonane z żeliwa GH604805. Powierzchnie krzywek, czopów łożyskowych oraz koło zębate napędu osprzętu są hartowane powierzchniowo. Maksymalne naciski powierzchniowe na styku krzywki i popychacza wynoszą 420 MPa przy maksymalnej prędkości poślizgu wynoszącej 7 m/s. Twardość powierzchni krzywek wynosi około 52 HRC. Zastosowano proszki na bazie niklu, kobaltu i żelaza pozwalające wytworzyć napoinę o zbliżonej twardości. Skrzywienie wałka po napawaniu określone jako bicie promieniowe środkowego czopu łożyskowego nie przekroczyło wartości dopuszczalnej przez producenta (0,5mm).

Metoda TIG jest również często wykorzystywana do regeneracji [73]. Regeneracji poddawano zawory wlotowe i wylotowe wykonane ze stali H10S2M, wałki rozrządu ze stali 18HGM silnika wysokoprężnego typu a8C22 służącego do napędu prądnicy głównej lokomotyw spalinowych typu SM/SP-42. W celu otrzymania dobrych jakościowo napoin powierzchnia musi być odpowiednio przygotowana, w tym celu powierzchnie przyłgni zaworów czyszczono szczotką metalową, myto w benzynie i toczenie. Zgodnie z zasadami technologii napawania, wałki rozrządu myto w benzynie a później szlifowano powierzchnię w celu usunięcia widocznych pęknięć i wyluszczeń. Napawanie przyłgni i krzywek wałków rozrządu wykonano metodą TIG z osłoną argonu prętami stelliteowymi typu PstellCoWII. Zawory napawano w pozycji podolnej, po napawaniu zawory i wałki były zawiązane w koce azbestowe w celu powolnego studzenia do temperatury pokojowej. Po napawaniu zawory były poddane zgrubnemu toczeniu nożami z wkładkami z węglików spiekanych, szlifowane i docierane przy pomocy past.

Regenerację pękniętych ścianek odlewów żeliwnych bloków można skutecznie wykonać spawaniem gazowym [74]. Spawany element żeliwny jest podgrzewany wstępnie do około 700-800°C. Wstępne nagrzewanie powinno być wykonane w piecu komorowym powoli w celu uniknięcia odkształceń ścian. Podczas napawania należy element osłaniać przed spadkiem temperatury poprzez zastosowanie izolacji cieplnej. Jako mate-

riał dodatkowy należy użyć pałeczki żeliwne ze zwiększoną zawartością krzemu. Należy stosować także topnik np. żel-gaz.

Spawanie na półgorąco polegające na wstępnym podgrzaniu palnikiem do temperatury około 400 °C daje gorsze rezultaty. Ze względu na rzadkość płynność żeliwa spawanie na gorąco i półgorąco należy wykonywać jedynie w pozycji podolnej i naściennej.

Spawanie łukowe elementów żeliwnych można prowadzić w temperaturach pokojowej i podwyższonych. Spawanie łukowe na zimno charakteryzuje się tym, że z reguły występuje zwiększenie twardości spoiny i strefy przyspoinowej lub tylko strefy przyspoinowej. Zjawisko to jest związane zarówno ze składem chemicznym żeliwa jak i dużą szybkością chłodzenia spoiny po napawaniu. Podczas spawania temperatura przedmiotu nie powinna przekraczać 60-70°C. Spoinę należy kłaść odcinkami umożliwiając stygnięcie poprzednio położonego odcinka i stosować mały prąd spawania. Każdy odcinek położonej spoiny należy przekuć. Do spawania żeliwa na zimno należy stosować elektrody specjalne niklowe (EZNi), niklowo-miedziane (EZM), z brązu EZCu oraz żelazo-niklowe (EZFe-Ni). Spoiny powstałe przy spawaniu elektrodami otulonymi ze stali niskowęglowych charakteryzują się znaczną twardością i skłonnością do pęknięcia. Wzrost wytrzymałości spoiny można uzyskać wkręcając w powierzchnię przygotowane do spawania stalowe gwintowane kołki. Podczas spawania kołki ulegają częściowemu stopieniu, a części wkręczone zapewniają dobre związanie z podłożem. Spoiny położone elektrodami ze stopów metali nieżelaznych mają stosunkowo wysoką wytrzymałość i charakteryzują się dobrą obrabialnością. Szerokość strefy przejściowej zależy od stosowanego prądu spawania i może wynosi zaledwie kilka dziesiątych milimetra.

Do spawania żeliwa na gorąco i półgorąco stosuje się elektrody EŻO z rdzeniem z pręta żeliwnego lub posiadające rdzeń z drutu stalowego oraz otulinę zawierającą związki węgla i krzemu w ilościach zapewniających powstanie mikrostruktury żeliwa szarego ferrytyczno-perlitycznego.

Lutospawanie elementów żeliwnych wykonuje się metodą gazową z wykorzystaniem materiału dodatkowego o temperaturze topnienia niższej od temperatury topnienia żeliwa. Typowym zastosowaniem jest regeneracja krótkich pęknięć w elementach nie przenoszących dużych obciążeń. Temperatury nagrzewania materiału są niższe niż w przypadku spawania i nie ma ryzyka zabielenia żeliwa w strefie wpływu ciepła. Najczęściej stosuje się drut mosiężny. Dużą trudnością jest słabe łączenie się mosiądzu z żeliwem posiadającym znaczną ilość grafitu płatkowego. W celu polepszenia połączenia stosuje się przed spawaniem w celu usunięcia płatków grafitu

piaskowanie lub wypalanie palnikiem. W przypadku regeneracji pęknięć szerszych od 2mm stosuje się w celu uniknięcia przeciekania spoiwa podkładki stalowe.

Regeneracja lutowaniem pękniętej ścianki obejmuje:

- ograniczenie pęknięcia otworami,
- ukosowanie brzegów pęknięcia
- nagrzanie materiału w miejscu lutowania do temperatury około 700°C, pobilenie powierzchni lutowni.
- lutowanie ścięgami odcinkowymi,
- oczyszczenie i obróbkę spoiny.

Regenerację pęknięć w żeliwnych blokach silników spalinowych można wykonać metodą MIG/MAG z wykorzystywaniem drutu samoosłonowego, w dodatkowej celu osłony napawanej warstwy można stosować podczas napawania osłonę argonu. Korzystnie jest stosować również ultradźwięki w celu ułatwienia ucieczki gazów z jeziorka lub też prowadzić napawanie w komorze niskiego ciśnienia pozwalającej utrzymać ciśnienie 95 kPa [75].

Spawalność aluminium i jego stopów jest utrudniona ze względu na dużą przewodność cieplną co powoduje konieczność dostarczenia dużej ilości ciepła podczas spawania. Niska temperatura topnienia powoduje, że trudno jest kontrolować temperaturę podczas spawania. Aluminium ma duże powinowactwo do tlenu, wytworzony tlenek aluminium ma wysoką temperaturę topnienia, wyższą gęstość od aluminium i jego stopów i dlatego nie przechodzi do żuźla. Duży współczynnik rozszerzalności cieplnej oraz niska wytrzymałość stopów aluminium w temperaturach przekraczających 500°C powodują pojawianie się pęknięć. Rozwój nowoczesnych metod spawania sprawił, że stopy aluminium zalicza się aktualnie do materiałów łatwospawalnych.

Spawanie gazowe elementów ze stopów aluminium jest stosunkowo tanie i dostępną metodą regeneracji. Stosuje się wstępne powolne i równomierne nagrzanie spawanego elementu do temperatury 250-450°C. Elementy drobne i o mało skomplikowanym kształcie można podgrzać wstępnie lampą lutowniczą. Konieczne jest kontrolować temperaturę termoinykatarami kredkowymi. Spawanie stopów nisko i średniokrzemowych takich jak AK7. AK9. AK52 można wykonać drutem SPA26 zawierającym 4,5-6,0%Si. Przed spawaniem powierzchnię drutu należy przygotować poddając trawieniu lub czyszcząc papierem ściernym. Błonkę tlenków w miejscu regenerowanego pęknięcia usuwa się w taki sam sposób.

Spawanie łukowe grubszych elementów ze stopów aluminium wymaga wstępnego podgrzania do temperatur 200-250°C, a więc niższych niż w przypadku spawania gazowego. Porowatość gazową można ograniczyć stosując niskie prędkości spawania i suszenie otulin elektrod przed spawaniem. Do spawania można stosować elektrody EAL1, EAL2, EAL3. nie ma w tym przypadku potrzeby nawiercania otworów ograniczających pęknięcie.

Zaletą spawania w osłonie argonu elementów ze stopów aluminium jest jakość uzyskiwanych spoin oraz brak konieczności stosowania oddziaływujących korozyjnie topników.

W przypadku spawania krótkich pęknięć i sztywnych elementów nie ma potrzeby stosować podgrzewania wstępnego. Na ogół przyjmuje się, że ścianki o grubości do 5mm powinny być spawane metodą TIG, a grubsze metodą MIG drutem ze stopu aluminium. Podczas spawania metodą TIG do elektrody wolframowej podłączony jest biegun dodatni lub stosuje się prąd zmienny. W takich warunkach łuk rozbija warstwę tlenku aluminium na powierzchni jeziorka. Ważną zaletą metody TIG jest możliwość kładzenia wielowarstwowych spoin. Metoda MIG charakteryzuje się wysoką prędkością spawania i ekonomicznością. Elektroda powinna być podłączona do bieguna dodatniego źródła prądu. Stosowanie w tym przypadku silnie skoncentrowanego źródła ciepła powoduje ograniczenie naprężeń własnych.

10. WARUNKI PRACY WYBRANYCH ELEMENTÓW SILNIKA I TECHNOLOGIE NAKŁADANIA POWŁOK

10.1. Wprowadzenie

W trakcie procesu spalania temperatura płomienia osiąga w silnikach wysokoprężnych 2500-2900K. Temperatura gładzi cylindra, ze względu na konieczność utrzymania filmu olejowego, musi być utrzymywana poniżej 450-460K. Maksymalne temperatury tworzących powierzchnie komory spalania żeliwa wynoszą 670K, a stopów aluminium 570K. Gęstość strumienia ciepła przepływającego przez ścianki cylindra roboczego zmienia się cyklicznie od niewielkich wartości ujemnych, gdy czynnik roboczy ogrzewa się pobierając ciepło od ścianek, do dużych wartości dodatnich sięgających kilku megawatów na metr kwadratowy gdy następuje spalanie.

Bariery cieplne nie mogą być uważane za uniwersalny sposób podwyższenia osiągnięć spalinowych silników tłokowych. W przypadku silnika z zapłonem iskrowym, w którym składowa konwekcyjna wymiany ciepła dominuje, możliwe jest uzyskanie poprawy osiągnięć silnika w zakresie niezbyt dużych obciążeń silnika. W silniku z zapłonem samoczynnym udział składowej radiacyjnej jest istotny.

Promieniowanie czynnika roboczego, głównie cząstek sadzy znajdujących się w płomieniu, przenika warstwę ceramiczną, która w zakresie emitowanych długości fal jest półprzepuszczalna i nagrzewa warstwę metaliczną znajdującą się pod barierą cieplną. W procesie wymiany ciepła ma istotne znaczenie obecność osadów pokrywających powierzchnię komory spalania i intensyfikujących wymianę ciepła [76]. Osady te pojawiają się już po kilkunastu cyklach pracy silnika. Silnik o zapłonie gazowym zasilany gazem, w którym jest stosunkowo niewielka tendencja do tworzenia osadów wydaje się najlepszym obiektem do badań na adiabatyzację. Należy

jednak zauważyć fakt iż bariery cieplne mogą katalizować proces spalania w silniku, wskutek tego pomiary temperatur wykonywane sondami pokrytymi ceramiką są obarczone dużym, systematycznym błędem. Zużycie paliwa w silniku z zaizolowanymi cieplnie tłokami jest mniejsze o około 10% w stosunku do silnika z tłokami klasycznymi (dane własne niepublikowane)

Ciepło przekazane do ścianek stanowi stratę energii, obliczenia wykonane dla silnika trakcyjnego wskazują, że jedynie 5-6% tej energii może być zamienione na indykowaną pracę tłoka, a jeszcze mniej na pracę użyteczną [77]. Jest to jedną z dwóch przyczyn ograniczenia liczby prac na temat adyabatyzacji silników spalinowych. Drugą przyczyną jest napotkanie bariery materiałowej. Zastosowanie adyabatyzacji silnika wymaga wykorzystania technologii i materiałów konstrukcyjnych. Dopiero po wytworzeniu trwałych i ekonomicznych barier cieplnych będzie można dokonać optymalizacji procesu sterowania silnika. Zaizolowanie ścian komory spalania obniża ilość ciepła przepływającego przez warstwę, ale jednocześnie powoduje spadek współczynnika napełnienia. W silniku adyabatycznym należy więc przekonstruować sprężarkę. Wówczas jednak stanie się niezbędne dobrać materiały na układ wylotowy silnika, które będą się stykać z bardziej gorącymi spalinami.

Rozważania prowadzone w tym rozdziale będą dotyczyć zasadniczo elementów tworzących komorę spalania silnika, a więc głowicy, tulei cylindra, tłoka, pierścieni tłokowych i zaworów wylotowych.

10.2. Głowice silników

Głowice silników samochodowych należą do najbardziej złożonych elementów silnika. Głowica, która ma budowę skrzynkową posiada umieszczone w niej w postaci zagłębień komory spalania. Warunki pracy głowicy są wyjątkowo trudne, nagrzewana jest przez ciepło przenikające ścianki komory spalania oraz od strony kanałów wylotowych. Ze względu na warunek dobrego odprowadzania ciepła stosuje się na głowice najczęściej stopy aluminium, jedynie w wysiłonych silnikach wysokoprężnych stosuje się żeliwa. Materiały stosowane na głowice przedstawiają Tablica 10.1 i Tablica 10.2.

Pomiar chwilowych temperatur na stronie ogniowej głowicy silnika spalinowego jest zadaniem bardzo trudnym. W literaturze technicznej podawane są różne wartości, zależnie od sposobu pomiaru i silnika, przykładowo 673-753K [79], oraz 860 K [80]. Rys. 10.1 przedstawia rozkład temperatur w głowicy silnika Diesla dla trzech różnych obciążeń [81].

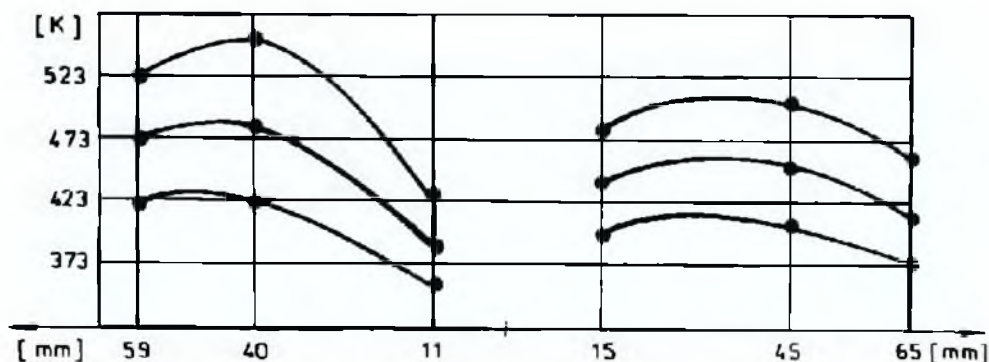
Tab. 10.1. Skład chemiczny stopów aluminium stosowanych do produkcji głowic [78]

Stop	Si,%	Mn,%	Cu,%	Ni,%	Mg,%	Fe,%	Ti,%
Hy 51	0,95	0,22	-	-	5,29	0,18	-
HY 511	1,12	0,32	0,49	-	4,95	0,18	0,09
Y	0,20	0,03	4,0	1,55	1,55	0,4	-
AL-G3	0,3	-	9,96	0,5	0,3	0,7	-
G Al-Cu-Si	3,0	0,6	5,0	0,5	0,5	1,1	-
RR 53	1.51	0.04	2.5	1.28	1.95	0.8	-

Tab. 10.2. Skład chemiczny żeliw stosowanych do produkcji głowic

Żeliwo	C,%	Si,%	Mn,%	P,%	Cr,%	Mo,%	Ni,%	Cu,%
Sferoidalne	3,2-3,4	2,0-2,2	0,6-0,8	0,1	0,3-0,4	0,3-0,4	0,2-0,4	0,6-0,7
Szare, ZI250	3,1-3,4	1,8-2,2	0,7-0,9	0,15-0,2	0,2-0,4	-	-	-

Badania metalograficzne wskazują, że w żeliwnych głowicach silników Diesla temperatury mogą sięgać 1053 K. Głowica silnika jest podatna na pękanie, zwykle pojawia się siatka pęknięć, z których jedno lub kilka rozwija się dalej. Pęknięcia występują pomiędzy wtryskiwaczem i zaworami lub pomiędzy zaworami. Przyczynami uszkodzeń są zmęczenie cieplne zachodzące podczas każdego cyklu zamiany obciążeń lub włączenia/ wyłączenia silnika i noszące znamiona zmęczenia niskocyklowego, cykliczne zmiany temperatur w każdym cyklu pracy powodują zmęczenie wysokocyklowe,



Rys. 10.1. Rozkład temperatur w głowicy silnika Diesla dla trzech różnych obciążeń

mało wydajne chłodzenie głowicy podczas rozruchu silnika po chwilowym przestoju – korozję oraz pełzanie [46]. Obniżenie temperatury głowicy poprzez zastosowanie bariery cieplnej jest metodą zwiększenia trwałości.

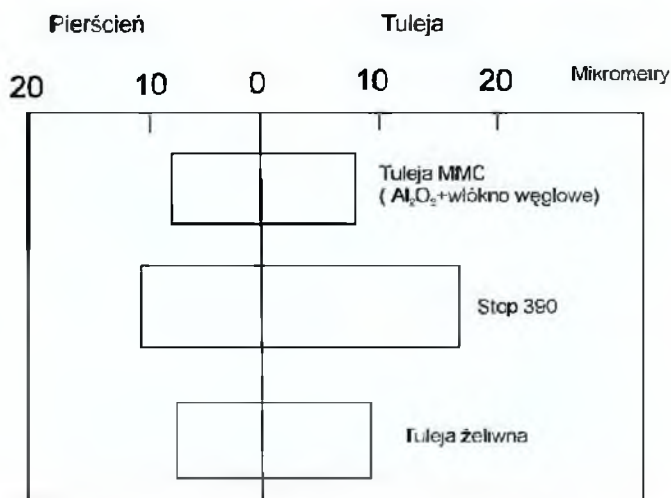
10.3. Kadłub silnika

Konstrukcja cylindrów silnika jest uzależniona głównie od zastosowanego systemu chłodzenia. W silnikach chłodzonych cieczą cylinder może stanowić jedną całość z kadłubem tworząc tak zwany monoblok lub tuleja cylindra jest wkładana w gniazdo w kadłubie silnika. Rozróżniamy dwa rodzaje tulei cylindrów:

- Tuleje mokre, gdy ich zewnętrzna powierzchnia styka się bezpośrednio z cieczą chłodzącą,
- Tuleje suche, gdy osadzone są w gniazdach kadłubów.

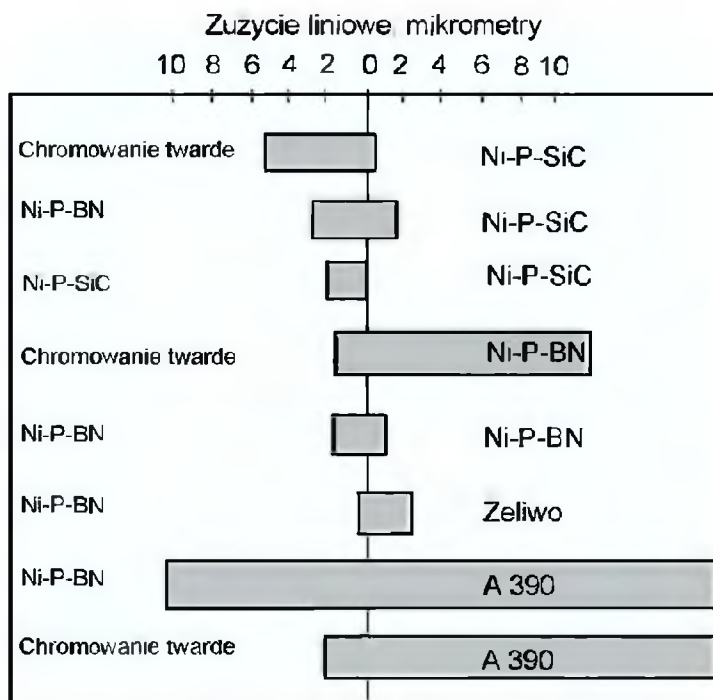
Zastosowanie tulei cylindra ma tę zaletę, że można ją wykonać z innego materiału niż kadłub silnika. Zwiększenie trwałości tulei można uzyskać na drodze obróbki powierzchniowej, przy czym wygodniej jest prowadzić taką obróbkę przed montażem do kadłuba.

Do niedawna głównym materiałem na kadłuby silników było żeliwo, aktualnie stosuje się również stopy aluminium, przykładowo stop 390. Stop ten jest stopem nadeutektycznym i z tego względu posiada doskonałą odporność na zużycie i słabą lejność oraz obrabialność. Obecność pierwotnych kryształów krzemu powoduje intensywne zużycie tłoków i pierścieni. Wymagana jest ścisła kontrola warunków produkcji i obróbka gładzi cylindra.



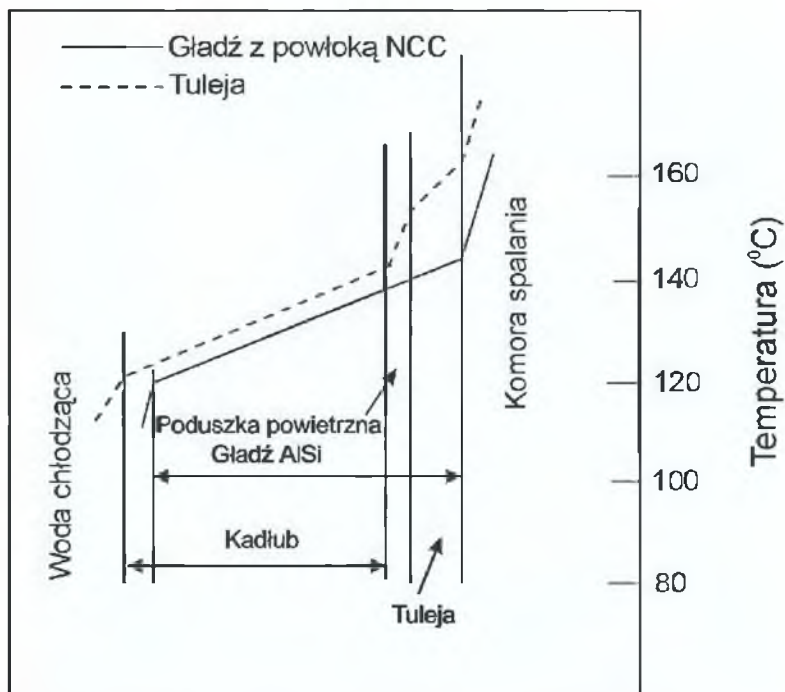
Rys. 10.2. Zużycie liniowe pierścieni tłokowych i tulei cylindra

Większość kadłubów silników czterosuwowych wykonanych z aluminium posiada żeliwne tuleje cylindrów. Takie rozwiązanie pozwala obniżyć masę silnika o około 30%. Pierwszy całkowicie aluminiowy kadłub z gładzią cylindra wykonaną technologią Alusil został zastosowany w samochodzie Vega 2300. Firma Honda Motor wprowadziła w 1988 r. zalewane wzmocnienia kompozytem włóknistym otworów w kadłubie silników ze stopów aluminium. Rys. 10.2, przedstawia wielkość zużycia pierścienia tłokowego i tulei cylindra dla różnych skojarzeń materiałowych [82]. Alternatywnym rozwiązaniem w stosunku do nadeutektycznych stopów Al-Si jest zastosowanie podeutektycznych stopów z powłokami kompozytowymi NCC zawierających w osnowie Ni cząstki ceramiczne. Powłoka Nikasil, zawierająca SiC, jest stosowana w silnikach motocykli Honda, samochodów Jaguar, itd. Wprowadzonymi cząstkami ceramicznymi mogą być BN oraz Si_3N_4 ze względu na ich własności smarne. Powłoka niklowa może zawierać także fosfor w celu podwyższenia twardości. Powłoki kompozytowe mogą być stosowane w silnikach napędzanych paliwami alternatywnymi, na przykład metanolem. Wyniki laboratoryjnych badań nad zużyciem przedstawione są na Rys. 10.3 [82].



Rys. 10.3. Zużycie skojarzeń materiałowych

Przeciwpróbka i obracająca się próbka były pokryte różnymi powłokami. Droga tarcia wynosiła 5km, prędkość próbki 0,5 m/s, ciśnienie docisku 1500N/cm²). Rys. 10.4 przedstawia rozkłady temperatur w ścianie cylindra dla dwóch jego wykonień. Temperatura gładzi cylindra ulega wyraźnemu obniżeniu ze względu na lepsze odprowadzanie ciepła w przypadku gdy nie stosowano tulei cylindra. Tablica 10.3 zawiera skład chemiczny i niektóre własności mechaniczne stopów na kadłuby silników, a Tablica 10.4 – na tuleje cylindrów.



Rys. 10.4. Rozkłady temperatur w kadłubie ze stopu Al z gładzią pokrytą powłoką NCC oraz dla silnika z tulejami

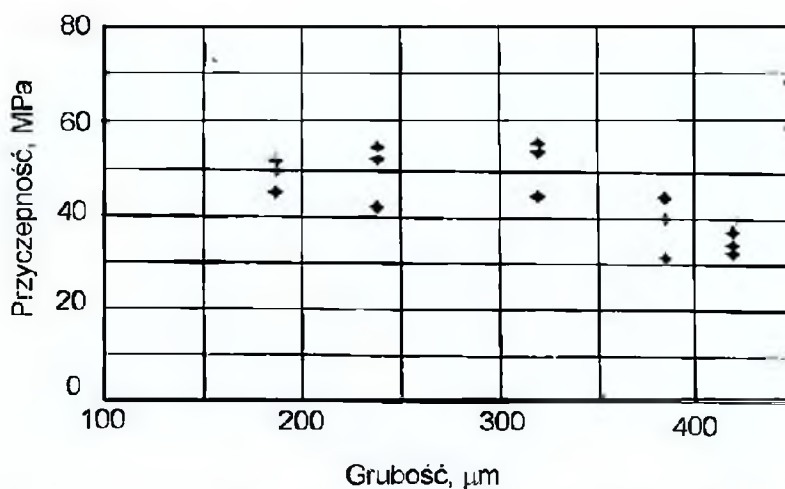
Natryskiwanie plazmowe może stanowić zamiennik technologii galwanicznego wytwarzania powłok. Pozwoli to wyeliminować, przynajmniej częściowo, technologię obciążającą środowisko naturalne i używającą drogich, strategicznych surowców. Metody natryskiwania naddźwiękowego i plazmowego mogą być uważane w szerokiej gamie zastosowań za konkurencyjne. W przypadku natryskiwania wewnętrznych powierzchni tulei cylindrów metoda HVOF nie może być stosowana ze względu na dużą odległość pomiędzy palnikiem i podłożem wymaganą do położenia dobrej jako-

ściowo warstwy ze względu na duże ryzyko przegrzania podłoża. Metoda HVOF jest również bardzo droga w zastosowaniu.

W przypadku tulei cylindrów wymagana minimalna przyczepność powłoki wynosi 30 MPa.

Rys 10.5 przedstawia zależność przyczepności powłoki ze stali niskostopowej od jej grubości. Optymalna grubość powłoki wynosi poniżej 350 μm . W celu natryskiwania powłok na wewnętrznych powierzchniach tulei cylindrowych wykorzystuje się palnik RotoPlasma 500 zamocowany na ramieniu robota przemysłowego. Podczas natryskiwania palnik obraca się z prędkością do 250 obr/min. Natryskiwanie tulei cylindrów o średnicy $\phi 80$ mm i długości 120 mm zajmuje 60 sekund dla grubości powłoki wynoszącej 150-200 μm . Efektywność natryskiwania zawiera się pomiędzy 80 i 90%. Po natryskiwaniu powłoki honuje się przy pomocy narzędzi diamentowych. Porowatość powłok wynosząca po honowaniu około 2% pozwala utrzymać na powierzchni tulei warstwę smaru. Po raz pierwszy metoda była użyta w 1996 w samolotowym silniku o mocy 120 kW. Koszt natryskiwania jednej tulei wynosi 2-6\$.

Korzystniejsze jest zastosowanie powłoki NCC, temperatura gładzi cylindra ulega znacznemu obniżeniu ze względu na lepsze warunki odprowadzania ciepła.



Rys. 10.5. Przyczepność do stopu Al-Si powłoki ze stali niskostopowej natryśniętej plazmowo [83]

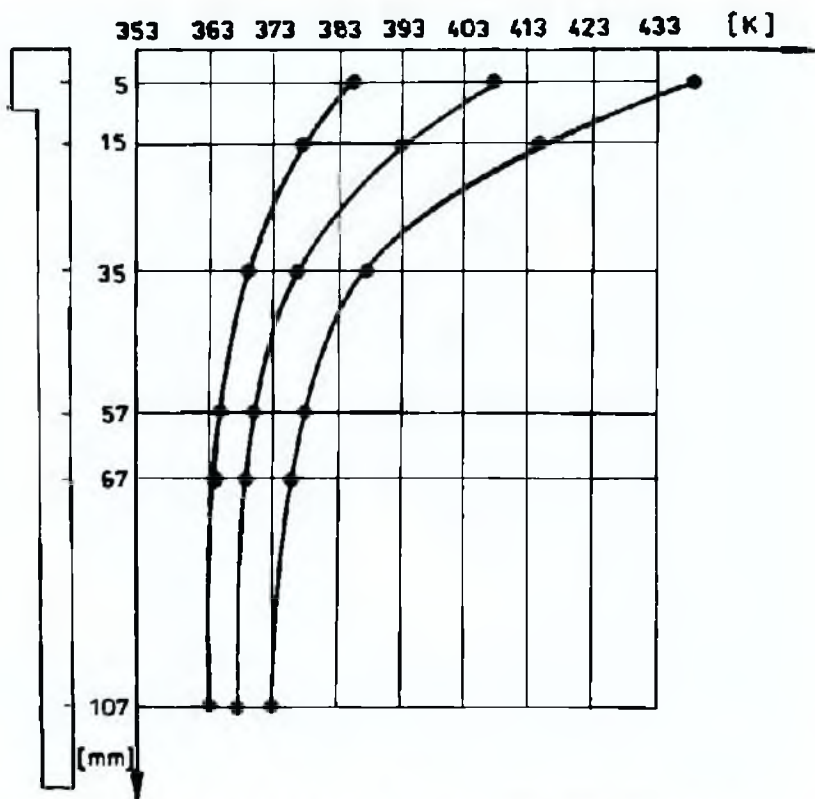
Rozkład temperatur w żeliwnej tulei silnika Diesla przedstawia Rys. 10.6 [81].

Tab. 10.3. Skład chemiczny i niektóre własności mechaniczne stopów na kadłuby silników [1]

Stop	Skład chemiczny, %											Własności Mechaniczne	
	C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	Cu	Zn	Ti	Mg	Rm MPa	Twardość HB
Żeliwa stopowe	3,0-3,8	1,5-2,5	1	0,3	0,12	0,6-1,0	-	-	-	-	-	180	286
	3,0-3,4	1,6-2,3	0,5-0,9	0,3	0,11	0,2-0,6	-	-	-	-	-	220	245
	2,8-3,2	1,2-1,7	0,7-1,0	0,2	0,11	-	0,4-0,8	-	-	-	-	260	200
	2,8-3,4	1,8-2,5	0,5-0,8	0,25	0,11	0,15-0,45	0,2-0,8	-	-	-	-	240	286
	3,2-3,6	1,6-2,4	0,6-0,9	0,20	0,10	0,2-0,4	0,1-0,4	0,5-1,0	-	-	-	300	260
Stopy aluminium	-	6-8	0,1-0,5	-	-	-	-	0,2	0,2	-	0,25-0,4	160	60
	-	8.5-10.5	0.25-0.5	-	-	-	-	0.3	0.2	0,15	0.25-0.4	180	60
	-	5-7	0.3-0.6	-	-	-	0.5	3-5	2,0	0,15	0.5	170	70

Tab. 10.4. Skład chemiczny i własności wybranych materiałów na tuleje cylindrów [1]

Stop	Zawartość. %%										Twardość, HB
	C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	Mo	Cu	Sn	
Żeliwo	3,2-3,5	1,8-2,2	0,6-1,0	0,3-0,5	0,07	0,2-0,5	-	-	-	-	200-260
Żeliwo chromowo-niklowe	3,2-3,5	1,8-2,2	0,6-1,0	0,3-0,5	0,07	0,2-0,5	0,5-0,8	-	-	-	220-290
Żeliwo chromowo-molibdenowe	3,2-3,5	1,8-2,2	0,6-1,0	0,3-0,5	0,07	0,2-0,5	-	0,3-0,6	-	-	230-290
Żeliwo chromowo-molibdenowe	3,8-4,3	1,0-1,4	0,1-0,35	0,1-0,4	0,04	0,2-0,4	-	0,2-0,6	0,4-0,8	0,4-0,6	



Rys. 10.6. Rozkład temperatur w żeliwnej tulei cylindra

10.4. Tłoki silników spalinowych

Podstawowym rodzajem silników stosowanych w samochodach ciężarowych są silniki wysokoprężne z wtryskiem bezpośrednim. Wtrysk bezpośredni jest stosowany jako główny sposób zasilania paliwem w silnikach wozów bojowych, lokomotyw i jednostek pływających. Zadaniem tłoka jest zapewnienie szczelnego zamknięcia cylindra roboczego. Tłok porusza się w cylindrze ruchem posuwisto-zwrotnym, średnia prędkość ruchu tłoka wynosi około 15 m/s, a prędkość maksymalna jest prawie dwa razy większa.

Tłok styka się na powierzchni denka oraz w części położonej powyżej pierścieni tłoka z produktami spalania. Maksymalne temperatury czynnika roboczego wynoszą dla silnika z zapłonem iskrowym 2400-2800 K, a dla silnika wysokoprężnego- 1800-2300 K. Średnie temperatury obiegu mogą przekraczać 900 K. Maksymalne ciśnienia wywierane na powierzchnię denka tłoka w silnikach wysokoprężnych przekraczają 12 MPa, a w silnikach z

zapłonem iskrowym- 7 MPa. Obciążenia tłoków siłami gazowymi mają charakter dynamiczny i dla silnika z zapłonem iskrowym prędkość narastania ciśnienia wynosi 0,2-0,4 MPa/ °o.w.k (stopień obrotu wału korbowego) a dla silników wysokoprężnych z wtryskiem bezpośrednim wielkość ta może przekraczać 1,0 MPa/ °o.w.k. Wielkość sił bezwładności działających na elementy złożenia tłok-cylinder jest porównywalna z siłami gazowymi, a w zakresie maksymalnych prędkości obrotowych siły te mogą być nawet większe. Tłoki silników z wtryskiem bezpośrednim posiadają zagłębioną w denku komorę spalania. Krawędź komory jest miejscem występowania pęknięć. Prawdopodobieństwo występowania pęknięć zwiększa się wraz ze wzrostem wysilenia silników. Zwiększenie intensywności doładowania, wprowadzenie chłodzenia powietrza, układu elektronicznego sterowania i zwiększenie liczby zaworów na cylinder pozwoliło zwiększyć moc jednostkową do 30 kW/dm³, wartość średniego ciśnienia efektywnego przekracza 2 MPa a maksymalna sprawność ogólna zbliża się do 50%. Dalszy rozwój silników wymaga rozwiązania problemów materiałowych, tłoki wykonane ze stopów aluminium pracują bowiem na granicy swoich możliwości.

Stopy aluminium są podstawowym materiałem do produkcji tłoków szybkoobrotowych silników ze względu na mały ciężar właściwy, dobre przewodnictwo ciepła oraz stosunkowo dobre własności technologiczne. Ze względu na skład chemiczny stopy te można podzielić na cztery grupy [84] :

- Stopy aluminium-miedź. Zawartość miedzi w stosowanych stopach wynosi 8-10%. Fazą umacniającą jest CuAl₂, stopy charakteryzują się dobrym przewodnictwem ciepła, kruchością oraz dużą wartością współczynnika rozszerzalności cieplnej (do 28x10⁻⁶ 1/K)
- Stopy aluminium-miedź-nikiel. Nikiel jest dodawany w celu poprawienia żaroodporności stopu. Do stopów tego typu należą aktualnie stosowane: Mahle Y, stop T firmy Kolben Schmidt). Z reguły stopy są obrabiane cieplnie. Obróbka cieplna składa się z hartowania stopu w gorącej wodzie lub oleju i późniejszego starzenia. Stopy są stosowane do produkcji tłoków metodą obróbki plastycznej.
- Stopy aluminium-miedź-krzem. W skład tej grupy stopów wchodzi polskie stopy AlCu7Si5. AlCu6Si5 oraz amerykański AE-300
- Stopy aluminium-krzem-miedź- nikiel są stopami stosowanym najczęściej. Stopy, ze względu na zawartość krzemu można podzielić na stopy eutektyczne o zawartości 9-13% Si i nadeutektyczne o wyższej zawartości krzemu. Stopy eutektyczne są stosowane szerzej. Charakteryzują się stosunkowo niskim współczynnikiem rozszerzalności cieplnej, dobrym przewodnictwem ciepła, dobrą skrawalnością i własnościami mecha-

nicznymi. Zawartość krzemu w stopach nadeutektycznych wynosi najczęściej 18-22%. W mikrostrukturze stopów występują kryształy krzemu. Stopy nadeutektyczne stosuje się na tłoki silników silnie obciążonych. Wadą stopów są stosunkowo niskie własności technologiczne.

Własności wybranych stopów stosowanych na tłoki są podane w Tablicy 10.5. Dobór luzu pomiędzy tłokiem i cylindrem jest wynikiem kompromisu między dążeniem do zmniejszenia ryzyka zacierania się tłoków i wymogiem dobrego uszczelnienia. Z tego względu korzystne jest stosować materiały na tłoki i tuleje o zbliżonych wartościach współczynników rozszerzalności cieplnej. Największy wpływ na tę własność ma zawartość krzemu, która powinna być w przypadku tulei żeliwnych wysoka. Drugą istotną cechą materiału na tłoki jest wysokie przewodnictwo ciepła, zwiększanie zawartości krzemu pogarsza w tym przypadku własności. Korzystną strukturę stopów eutektycznych można uzyskać stosując odlewanie kokilowe lub modyfikację, na ogół fosforem.

Tłoki silnie obciążone powinny być, ze względu na wytrzymałość zmęczeniową w zakresie temperatur 250-300°C, wykonywane metodami obróbki plastycznej. Problemem jest jednak w tym przypadku zbyt słaba wytrzymałość rejonu pierwszego rowka pod pierścień tłokowy.

Własności materiału tłoka można lokalnie polepszyć na przykład stosując obróbkę plastyczną na gorąco krawędzi komory spalania w tłoku, przetwarzanie łukiem plazmowym lub wiązką elektronów co powoduje powstanie drobnoziarnistej struktury. Stosuje się również napawanie metodą TIG oraz tłoki wykonane ze spieków stopów aluminium. Podczas wytwarzania proszków prędkości chłodzenia kropeł stopu są tak duże, że zawarte w nich dodatki stopowe ulegają "zamrożeniu". Pozwala to stosować dodatki stopowe polepszające własności materiału w wysokich temperaturach. Tłoki aluminiowe są wykonywane metodą odlewania kokilowego lub kucia.

W tłokach silników ZS stosuje się żeliwną wkładkę z wykonanym rowkiem pod pierwszy pierścień uszczelniający. Wkładkę zanurza się w roztopionej cynie i zalewa (metoda Al-fin) w kokili stopem aluminium. Zadaniem wkładki jest kompensacja rozszerzalności cieplnej, wzmocnienie korony tłoka, poprawa pracy pierścienia tłokowego i ograniczenie ilości ciepła doprowadzanego do pierwszego pierścienia. Bardziej złożone wkładki mają za zadanie ograniczyć rozszerzalność cieplną tłoka.

W silnikach ZS stosuje się także wkładki zalewane w denku, których zadaniem jest przejęcie uderzenia przez siły gazowe. Na krawędzi zagłębionej w tłoku komory spalania silnika ZS z wtryskiem bezpośrednim umieszcza się również wkładki. Stosunkowo szeroko jest stosowany sposób lokalnego prze-

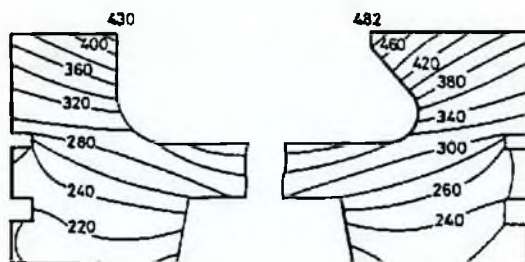
Tab. 10.5. Własności stopów stosowanych na tłoki [1]

Stop	AlSi12CuMgNi		AlSi18CuMgNi		AlSi25CuMgNi
	eutektyczny		nadeutektyczny		
Zawartość Si, %	11-13		17-19		23-26
Gęstość, g/cm ³	2,7		2,68		2,65
Technologia	K	P	K	P	K
K-odlew kokilowy					
P-wytłaczanie					
Wytrzymałość na rozciąganie, MPa					
20°C	200-250; 300-370		180-220; 230-300		170-210
250°C	100-150; 110-170		100-140; 100-160		100-140
Przewodnictwo ciepła W/mK					
Przy 20°C	155	158	143	157	135
Przy 250°C	159	166	150	163	141
Współczynnik rozszerzalności cieplnej, średni w zakresie temp. 20-200°C	$\times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$		$\times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$		$\times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$
	21,0	21,4	19,9	20,3	19,3
Moduł Younga, GPa	72,5	74	75	76	81

tapiania materiału w rejonie pierwszego rowka przy pomocy źródeł skoncentrowanej energii (łuku plazmowego, promienia lasera lub wiązki elektronów). Stosuje się również napawanie drutem metodą łukową lub napawanie plazmowe tłoków silników okrętowych. W tym ostatnim przypadku materiałami dodatkowymi mogą być jednocześnie drut AK-5 oraz proszek egzotermiczny na bazie niklu. Oba materiały były oczywiście podawane pomiędzy plazmotron i powierzchnię tłoka. Mikrostruktura położonej warstwy, w odróżnieniu od eutektycznego siluminu materiału rodzimego, ma strukturę podeutektyczną ze znaczną ilością dendrytów roztworu stałego α . Zwiększenie zawartości podawanego proszku na bazie niklu powoduje zwiększenie udziału objętościowego faz zawierających nikiel, borków chromu i niklu oraz faz międzymetalicznych zawierających nikiel [85]. Powoduje to zwiększenie twardości warstwy napawanej, odporności na zużycie i żarowytrzymałości.

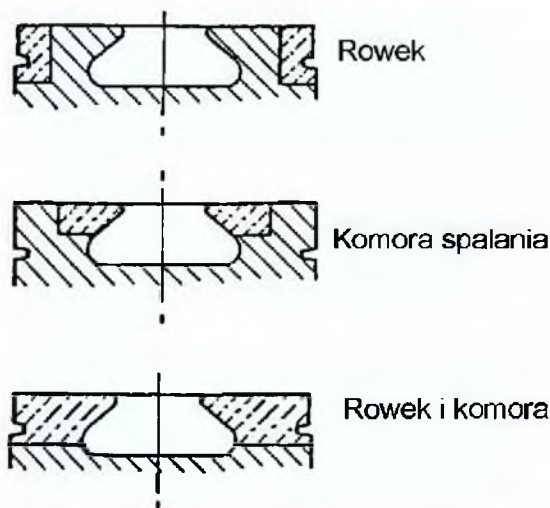
W silnikach ZI zauważa się tendencję do zmniejszania masy tłoka przez obniżenie jego wysokości. Występuje wówczas ryzyko zatarcia tłoka podczas rozruchu silnika, aby temu zaradzić stosuje się specjalne powłoki ułatwiające proces docierania pierścieni oraz nowe kształty tłoków. Tłoki do silników ZS przenoszą ponad dwukrotnie większe siły gazowe i dlatego są bardziej masywne niż tłoki silników ZI. Ze względu na dużą masę trudno jest uzyskać dobre chłodzenie tłoka, stosowanie wkładek żeliwnych jest regułą. W silnikach z wtryskiem pośrednim komora wirowa lub wstępna znajdują się w głowicy a w denku tłoka jest natomiast wykonane płytkie wybranie. Oprócz tego w denkach praktycznie wszystkich tłoków silników ZS znajdują się jeszcze płytkie wybrania na grzybki zaworowe.

Tłoki szybkoobrotowych silników ZS wykonanych z aluminium mają powierzchnię denka anodowaną. Stosuje się powłoki molibdenowe i żelazowe na płaszcach tłoków, które współpracują z tulejami wykonanymi ze stopu aluminium trawionego elektrolitycznie i honowanego. Stosuje się również powłoki ołowiowe lub cynowe. Trwałość powierzchni roboczych zwiększa się także grafitowaniem powierzchni tłoka.



Rys 10.7. Porównanie rozkładów temperatur w tłoku silnika Diesla z różnymi kształtami komór [56]

W przypadku silników Diesla z bezpośrednim wtryskiem, obciążenie cieplne krawędzi komory jest wysokie. Rys. 10.7 przedstawia obliczone izotermie temperatur w tłokach z różnymi kształtami komór. Jak widać temperatura krawędzi komory o kształcie re-entrant wynosi 482°C i jest wyższa od temperatury krawędzi o kształcie prostym. Również gradienty temperatur, a przez to i naprężeń, są wyższe w przypadku tego kształtu komory. Stosowaną metodą wzmocnienia krawędzi komory spalania jest zamontowanie wkładki z kompozytu o osnowie eutektycznego stopu Al-Si zawierającego włókna Al_2O_3 .



Rys. 10.8. Sposób wzmocnienia krawędzi komory spalania wkładkami kompozytowymi

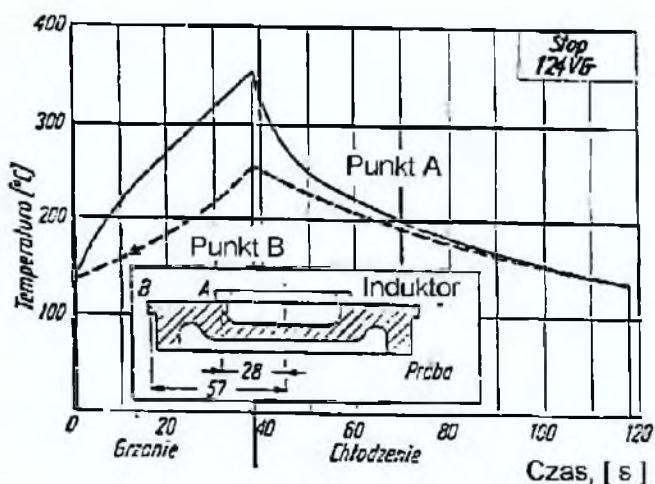
Rysunek 10.8 przedstawia sposób montażu wkładki. W badaniach na hamowni wykazano, że trwałość tłoków z wkładką wzmacniającą krawędź komory spalania jest ponad siedem razy wyższa od trwałości konwencjonalnych tłoków i trzykrotnie wyższa od trwałości anodowanych. Do tłoków wykonanych ze stopu AK12 stosuje się wkładki z żeliwa austenitycznego CJ6 o składzie chemicznym: C=2-3%; Mn=0,8-1,5%; Si=1,2-2,5%; Cr=0,8-1,6%; Ni=13,5-17%; Cu=5-7% oraz $P < 0,1\%$ i $S < 0,1\%$. Średni współczynnik rozszerzalności cieplnej tego gatunku żeliwa w zakresie temperatur 20°C - 200°C wynosi $18,8 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ i jest zbliżony do wartości dla siluminu wynoszącej $20 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$. Minimalna wytrzymałość na rozciąganie wynosi 150 MPa przy wydłużeniu A_5 min. 5%. twardość wynosi 120-160HB.

Przyszłościowym rozwiązaniem jest stosowanie tłoków kompozytowych. Ocenia się w przemyśle silnikowym, że elementy wykonane z kompozytów na podstawie stopów aluminium zawierające 15-20% obj. SiC mają czas pracy dłuższy o 30% od ich odpowiedników wykonanych ze stopów aluminium. Zastosowanie zbrojenia włóknami ceramicznymi, najczęściej SiC lub Al_2O_3 , powoduje ponad dwukrotny wzrost wytrzymałości na rozciąganie w temperaturach zbliżonych do temperatur występujących w podanych w pękanie rejonach tłoka.

Przyszłościowym rozwiązaniem jest również zastosowanie kompozytów węgiel/węgiel posiadających lepsze od konwencjonalnych materiałów właściwości w wysokich temperaturach. Kompozyty węgiel/węgiel są także przyszłościowym materiałem konstrukcyjnym do budowy wahadłowców. Pod-

czas wchodzenia w atmosferę Ziemi powłoka pojazdu nagrzewa co powoduje utlenianie kompozytu. Rozwiązaniem są cienkie powłoki z SiC , a dla temperatur przekraczających 1800K jeszcze zewnętrzną powłokę z Y_2SiO_5 [86].

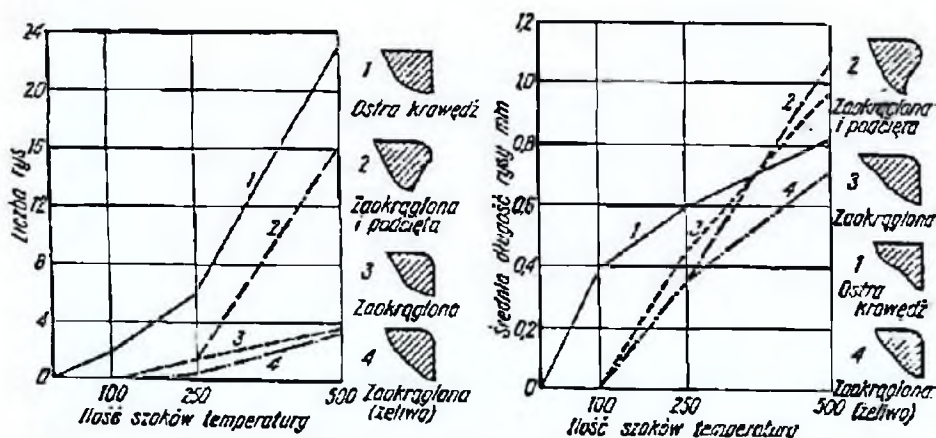
Odporność na zmęczenie cieplne w Firmie Mahle, będącej wiodącym producentem tłoków, bada się nagrzewając wzbudnikiem indukcyjnym próbki przedstawione na Rys. 10.9, kształt cyklu cieplnego jest również podany na Rys. 10.9. Stosowanym kryterium zmęczenia cieplnego jest w tym przypadku liczba pęknięć oraz średnia długość rysy. Badano wpływ kształtu krawędzi komory spalania na występowanie pęknięć. Korzystny jest łagodny promień przejścia (Rys. 10.10). Lepszą odporność na pękanie mają wkładki żeliwne. Niekorzystna jest w siluminach duża ilość wydzieliń pierwotnego krzemu.



Rys. 10.9. Schemat próbki do badania zmęczenia cieplnego i kształt cyklu

Amplituda temperatury chwilowej na krawędzi komory spalania wynosi dla silnika wolnossącego SW-680 około 40K. Badania symulacyjne wykonane metodą elementów skończonych przy użyciu programu Cosmos 99/M wykazały, że najwyższą temperaturę uzyskuje krawędź komory spalania w miejscu gdzie korona tłoka jest najcieńsza. Eksperymentalne badania stanowiskowe na silniku wysokoprężnym 359M wykonane przy pomocy termopary cienkowarstwowej potwierdzają ten wniosek. zmierzona średnia wartość temperatury w tym miejscu wynosi, w zależności od obciążenia i prędkości obrotowej, 190-260°C. [87, 88]. Silnik ten jest używany do napę-

du samochodów Star 200, 1142 i pochodnych. Jest to sześciocyldrowy silnik wysokoprężny z wtryskiem bezpośrednim do komory toroidalnej zagłębionej w tłoku. Moc znamionowa silnika wynosi 110kW.



Rys. 10.10. Wpływ kształtu krawędzi komory spalania na występowanie pęknięć

Badaniom poddano próbki wycięte z tłoków silników przeznaczonych do naprawy głównej po przebiegu drogowym około 300 tys. km oraz próbki wycięte z nowych tłoków. Wykonano badania zmęczeniowe oraz badania zmęczenia cieplnego. W badaniach zmęczenia cieplnego posłużono się metodą wirującego krążka [89]. W metodzie tej krążek obracający się względem poziomej osi jest częściowo zanurzony w wodzie podczas gdy przeciwna powierzchnia jest nagrzewana w sposób ciągły wzbudnikiem indukcyjnym. Zakres temperatur cyklu obejmował 100-350°C. Pęknięcia powstałe wskutek cykli cieplnych rozwijały się po granicach komórek eutektycznych i pierwotnych wydzieleniach krzemu. W próbkach wyciętych z tłoków wycofanych z eksploatacji szybkość rozwoju pęknięć była około dwukrotnie wyższa niż dla próbek wyciętych z nowych tłoków. Na proces pękania mają duży wpływ karby, korzystne jest stosować promienie przejść zbliżone do 3mm. Badania zmęczenia wykazały, że wytrzymałość na zmęczenie materiału eksploatowanego była ponad 10-krotnie niższa niż materiału nowego [90].

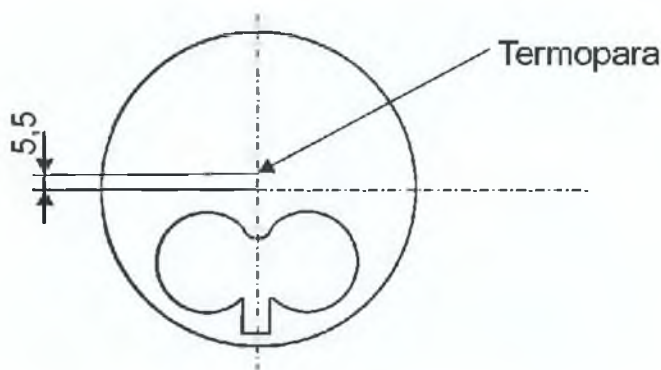
W Katedrze Inżynierii Materiałowej wykonano badania nad własnościami i wytwarzaniem powłok typu bariera cieplna na tłokach [91,92]. Materiałem podłoża był stop AK12 posiadający następujący skład chemiczny: Si=11,5-13%, Cu=0,8-1,5%, Mg=0,8-1,5%, Ni=0,8-1,3%. Próbkę wycięto z nowych tłoków silnika wysokoprężnego 4C90. W celu zachowania

sztywności próbek porównywalnej z materiałem tłoka odcięto jedynie płaszcz tłoka poniżej rowka pierwszego pierścienia. Powłoki zostały natryśnięte metodą plazmową w powietrzu. Wykonano następujące powłoki:

- 1) Warstwa podkładowa NiCrAl o grubości 0.15 mm, powłoka Al_2O_3 -40% TiO_2 o grubości 0,35 mm,
- 2) Warstwa podkładowa NiCrAl o grubości 0.15 mm. powłoka ZrO_2 -8 % ZrO_2 o grubości 0,3 mm.
- 3) Warstwa podkładowa z NiCrMo o grubości 0.15 mm. powłoka Al_2O_3 -40% ZrO_2 o grubości 0,25 mm.

W powłoce ceramicznej typu trzeciego, przemiana fazowa ZrO_2 jest hamowana przez obecność sztywnego szkieletu Al_2O_3 . Jeśli integralność tego szkieletu ulegnie uszkodzeniu, wówczas wystąpi w ZrO_2 przemiana fazowa powodująca wzrost objętości, co z kolei wytworzy znaczne naprężenia ściskające w materiale. Naprężenia ściskające hamują rozwój pęknięć.

W materiałach podkładowych przewidywanych do stosowania w barierach cieplnych zwykle wykorzystuje się dodatek itru. W rozważanym przypadku, jednak, zakres temperatur pracy powłoki umożliwił wykorzystanie tańszych materiałów. Badania zmęczenia cieplnego wykonano na specjalnie skonstruowanym stanowisku. W próbkach wykonano od strony przeciwnej do powłoki dwa ślepe gwintowane otwory do mocowania próbek do uchwytu. Tylna część próbki przylegała do chłodzonego wodą uchwytu i była dodatkowo schładzana nadmuchem sprężonego powietrza w celu utrzymania gradientu temperatur podczas badań laboratoryjnych. Wyznaczone doświadczalnie i w symulacjach komputerowych rozkłady temperatur wskazują na istnienie takiego gradientu. W badaniach jednocześnie



Rys. 10.11. Badana próbka i lokalizacja termopary

określano odporność na zmęczenie cieplne czterech próbek. Uchwyt próbek obracał się względem poziomej osi i posiadał cztery ramiona z uchwytami próbek. Denko próbek pokryte ceramiką było przemiennie podgrzewane palnikiem acetylenowo-tlenowym i chłodzone skierowanym nań strumieniem sprężonego powietrza. W celu kontroli temperatury wykonano ślepe otwory w próbkach w celu umieszczenia w nich termopar. Spoina pomiarowa termopary była w odległości 1 mm od powierzchni podłoża. Lokalizację termopary i kształt próbki pokazuje Rys. 10.11.

Rys. 10.12 przedstawia stanowisko badawcze. W badaniach stosowano stały dla danej serii pomiarów czas nagrzewania i przez to czas chłodzenia próbki. Na tych samych próbkach wykonano cztery serie badań stopniowo zaostrzając wahania temperatur. W ten sposób stworzono warunki do zarodkowania pęknięć w powłoce w warunkach analogicznych do warunków pracy tłoka i później przyspieszono ich rozwój w celu przeprowadzenia cyklu badań w realnym czasie. Tablica 10.6 podaje warunki testu. Temperatury zmierzono termoparą umieszczoną w próbce pokrytej trzecim zesta-

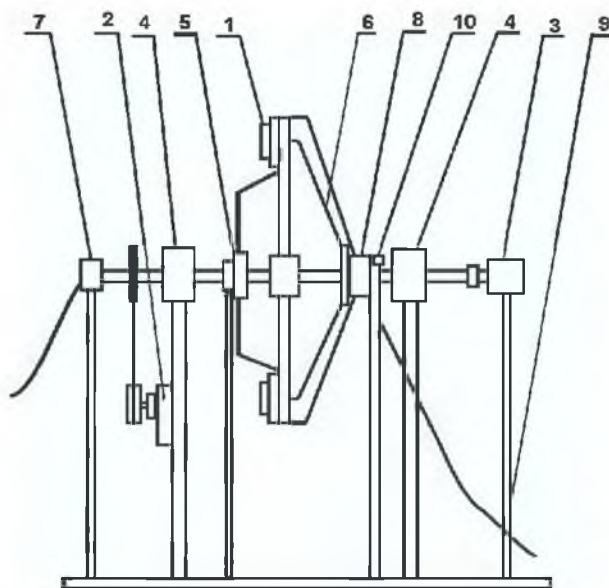


Fig. 10.12 Urządzenie do badania zmęczenia cieplnego. Próbka-1, silnik elektryczny-2, szczotkowy zbieracz prądu-3, oprawy łożysk-4, wylot wody chłodzącej-5, przewody termopar-6, wlot wody chłodzącej-7, wlot powietrza chłodzącego-8, podstawa-9, czujnik fotoelektryczny-10

wem powłokowym. Najlepszym zestawem powłokowym był zestaw trzeci. Nie zaobserwowano wykruszeń powłoki, badania mikrostrukturalne wykazały jedynie nieznaczne zmiany w mikrostrukturze. W pozostałych dwóch zestawach powłokowych zaobserwowano odpryskiwanie powłoki na krawędziach wybrania w tłoku oraz zmiany w mikrostrukturze na granicy materiału podkładowego.

Tab. 10.6. Warunki badań zmęczenia cieplnego

Zakres temperatur cyklu, °C	Liczba cykli
157-180	200
200-240	50
225-300	50
290-390	150



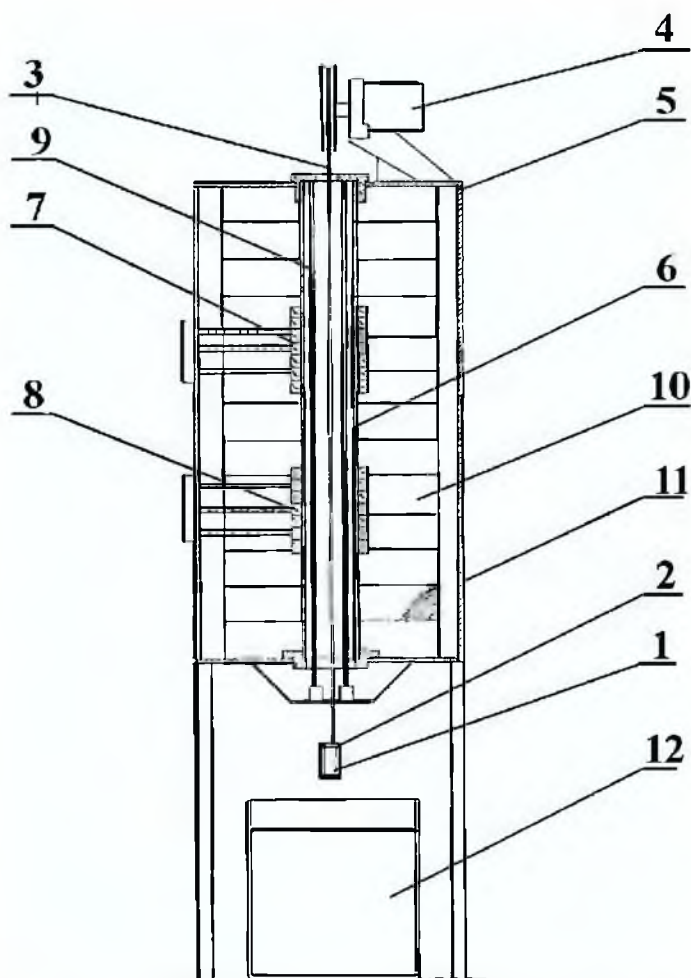
Rys. 10.13. Próbką pokryta trzecim zestawem powłokowym po testach zmęczenia cieplnego



Rys. 10.14. Próbką pokryta pierwszym zestawem powłokowym po badaniach zmęczenia cieplnego

W badaniach wstępnych oszacowano odporności zestawów powłokowych na zużycie erozyjne, ściernie oraz na efekt karbu. Słabym miejscem powłoki jest jej krawędź na której stosunkowo wcześnie powstają pęknięcia. Prócz tego proces natryskiwania był prowadzony pod ciśnieniem atmosferycznym co oznacza, że powłoka miała nierówną grubość w miejscach zmian przekroju. W tym celu wykonano powłoki na podkładkach o wymiarach 30mmx30mm wyciętych z nowych tłoków i natryśnięto na jedną powierzchnię wybrany zestaw powłokowy. Próbkę poddawano cyklicznemu nagrzewaniu w piecu rurowym do temperatury 520°C i chłodzono przez zanurzenie w wodzie. Czas nagrzewania, za wyjątkiem pierwszego trwającego 30 min., wynosił 5 min., czas schładzania – 10 sekund. Do badań zmęczenia cieplnego wykonanych powłok jest wykorzystywane stanowisko przedstawione na rys.10.15. Piec elektryczny z czterema elementami grzejnymi (7,8) nawiniętymi wokół rury ceramicznej (6) i izolowanymi cieplnie płytami z włókna ceramicznego (10) osłonięty jest pancierzem (11). Do pomiaru temperatury służą termopary umieszczone wewnątrz rurek kwarcowych (9). Uchwyt (2) z badanymi próbkami (1) zawieszony jest na drucie (3),

który jest nawinięty na tarczę napędzaną silnikiem prądu stałego (4). Podczas testu uchwyt z próbkami jest przemiennie nagrzewany w piecu i chłodzony w zbiorniku z wodą (12). Najbardziej podatnym na pękanie był pierwszy zestaw powłokowy a najbardziej odpornym zestaw trzeci. Badania zmęczenia cieplnego powłok są wykonywane także na stanowisku, w którym do nagrzewania próbek wykorzystywany jest palnik acetylenowo-tlenowy a do chłodzenia sprężone powietrze. Ze względu na wysokie koszty eksploatacji takiego stanowiska badania są prowadzone na powłokach wybranych na podstawie rezultatów uzyskanych w testach wykonanych na stanowisku przedstawionym na Rys. 10.15.



Rys. 10.15. Schemat stanowiska do badania zmęczenia cieplnego

Badania zużycia ściernego wykonano na testerze typu T07 produkcji Instytutu Eksploatacji w Radomiu. W miejsce styku próbki i przeciwp próbki podawano ścierniwo, którym było SiO_2 o wielkości ziarn poniżej $100\mu\text{m}$. Wyniki badań zużycia ściernego są podane w Tablicy 10.7. Badania zużycia erozyjnego wykonano na testerze, w którym wykorzystuje się dyszę ze sprężonym powietrzem do przyspieszania ziarn ścierniwa. Wyniki badań podaje Tablica 10.7. Powłoka ceramiczna trzeciego zestawu powłokowego była najmniej odporna na erozję i zużycie ściernie. Najbardziej odporny na zużycie erozyjno-ściernie był pierwszy zestaw materiałowy.

Tab. 10.7. Wyniki badań nad zużyciem ściernym i erozyjnym

System powłokowy	Intensywność erozji, g/g	Twardość ceramiki	Ubytek masy w badaniach zużycia ściernego
Warstwa podkładowa NiCrAl o grubości 0,15 mm, powłoka Al_2O_3 -40% TiO_2 o grubości 0,35 mm.	$2,5 \cdot 10^{-3}$	Rc50	$4,1 \cdot 10^{-3}$
Warstwa podkładowa NiCrAl o grubości 0,15 mm, powłoka ZrO_2 -8 % ZrO_2 o grubości 0.3 mm	$8,8 \cdot 10^{-3}$	34-39,8 HRC	$5,62 \cdot 10^{-3}$
Jak wyżej. inne parametry natryskiwania	$9.6 \cdot 10^{-3}$	34-39.8 HRC	$6,33 \cdot 10^{-3}$
Warstwa podkładowa z NiCrMo o grubości 0,15 mm, powłoka Al_2O_3 -40% ZrO_2 o grubości 0,25 mm.	$2,5 \cdot 10^{-3}$	800HV	$3,29 \cdot 10^{-3}$

Wybór optymalnego zestawu powłokowego jest trudnym zadaniem, należy wziąć pod uwagę wyniki badań laboratoryjnych, w których żaden z

zestawów powłokowych nie był zdecydowanie lepszy od pozostałych oraz aspekt ekonomiczny. Trzeci zestaw materiałowy jest zdecydowanie najdroższy.

10.5. Pierścienie tłokowe

Główną rolą zespołu pierścieni tłokowych jest utrzymanie odpowiedniej szczelności i zapobieżenie przeciekowi gazów z komory spalania do skrzyni korbowej. Pierścienie tworzą uszczelnienie labiryntowe zapewniające szczelność przez dobre przyleganie do rowków pierścieniowych oraz gładzi cylindra. Drugą rolą pierścieni jest odprowadzanie ciepła od tłoka do ściany cylindra, a stamtąd do czynnika chłodzącego. Trzecią funkcją jest ograniczenie ilości oleju przenoszonego ze skrzyni korbowej do komory spalania. Obniżenie zużycia oleju powoduje zmniejszenie emisji szkodliwych substancji w produktach spalania. Szacuje się, że straty tarcia w złożeniu tłok-pierścienie-tuleja cylindra stanowią 40-50% całkowitych strat tarcia w silniku [93].

W zakresie normalnych prędkości obrotowych silnika straty tarcia podczas współpracy zespołu pierścieni tłokowych z tłokiem i tuleją przeważają nad stratami tarcia przy współpracy płaszcza tłoka z tuleją.

Najczęściej stosowane są trzy pierścienie do uszczelnienia tłoka. Każdy z pierścieni przylega zewnętrzną powierzchnią cylindryczną do gładzi tulei cylindra. Ciśnienia wywierane przez pierścienie wynoszą, w silnikach z zapłonem samoczynnym 0,2-0,4 MPa oraz 0,1-0,2 MPa w silnikach z zapłonem iskrowym. Wymaganą siłę docisku uzyskuje się dzięki własnościom sprężystym pierścienia. Górną i dolną powierzchnią są osadzone pierścienie suwliwie w rowku tłoka. Wynikający z pasowania luz osiowy zależy od rodzaju silnika i od funkcji pierścienia tłokowego. Materiały stosowane na pierścienia muszą spełnić następujące wymagania: niskiego współczynnika tarcia, dużej odporności na zużycie i odporności na wysoki i zmienne temperatury. Podstawowym materiałem na pierścienie pracujące w normalnie wysiłonych silnikach jest żeliwo szare o strukturze perlitycznej i z niewielką zawartością dodatków stopowych poddane ulepszaniu cieplnemu. W silnikach o dużym wysileniu stosowane są stopy żelaza o lepszych własnościach wytrzymałościowych np. stal X90CrMoV18, żeliwo sferoidalne, inne gatunki żeliw szarych. Głównymi przyczynami zużywania się tulei cylindrowych i pierścieni tłokowych są [94]:

- Występowanie zjawisk tarcia granicznego i mieszanego w okolicach zwrotnych położenia tłoka

- Pojawienie się w strefach tarcia twardych zanieczyszczeń, zwykle cząstek metalicznych produktów zużycia i krzemopochodnych.
- Brak pełnowartościowego filmu olejowego podczas rozruchu i zatrzymania silnika co powoduje zużycie adhezyjne i ściernie.

W celu ograniczenia ilości cząstek stałych zanieczyszczeń stosuje się systemy filtracji obejmujące układy paliwowy, smarowania i dolotowy.

W pracy [93] przeprowadzono badania eksperymentalne na silniku Diesla i symulacje komputerowe. Zestaw pierścieni tłokowych składał się z trzech pierścieni uszczelniających i jednego pierścienia zgarniającego. Tłok był wykonany z żeliwa i miał wkładkę stalową z rowkiem pod pierwszy pierścień. Pierwszy od strony korony tłoka pierścień uszczelniający był żeliwny z powłoką chromową i z powierzchnią ślizgową o zarysie baryłkowym. Badania symulacyjne wykazały, że najbardziej intensywne zużycie pierwszego pierścienia ma miejsce w pobliżu punktów zwrotnych. Stwierdzono istotną zmianę profilu i gładkości pierścienia podczas docierania. W okresie ostatnich 25 lat modele smarowania pierścieni zostały znacznie rozwinięte. W realnych warunkach występuje zmiana profilu pierścienia, a co za tym idzie zmiana warunków smarowania, tarcia i transportu oleju na powierzchni styku pierścienia i gładzi cylindra.

Pierścienie tłokowe pracują w prawdopodobnie najbardziej złożonych warunkach w silniku spalinowym. Są poddane dużym i gwałtownym zmianom obciążeń, prędkości ruchu i dostępności oleju. W trakcie jednego ruchu w cylindrze pierścień tłokowy pracuje w warunkach tarcia granicznego, płynnego i mieszanego. Założono, że zużycie objętościowe pierścienia można zapisać jako iloczyn trzech czynników, z których pierwszy opisuje współpracujące materiały, topografię ich powierzchni, warunki pracy oraz własności warstwy oleju. Wartość współczynnika dla przypadku tarcia granicznego można wyznaczyć doświadczalnie w celu opracowania bardziej precyzyjnego modelu. Grubość warstwy oleju jest wyliczana dla dowolnego kąta obrotu wału korbowego przez model smarowania. Przewidywany przez model profil zużycia pierwszego pierścienia był w dobrej zgodności z danymi eksperymentalnymi.

Powłoki stosowane na roboczych powierzchniach pierścieni tłokowych lub tulei cylindrów mają dwa podstawowe zadania: ułatwić docieranie się pierścienia i wyeliminować ryzyko jego zatarcia oraz polepszyć, w okresie normalnej eksploatacji, współpracę pierścienia z gładzią cylindra.

Powłoki pierwszego typu wytwarza się metodami: cynowania, fosfatyzowania, nasiarczania, żelazowania, oksydowania, grafitowania lub trawiąc.

Powłoki drugiego typu otrzymuje się metodami natryskiwania lub metodą galwaniczną.

Cynowanie można wykonać galwanicznie lub na gorąco. Grubość powłok wynosi 5-15µm. Miedziowanie stosuje się do powierzchni pokrytych twardym chromem w celu ułatwienia docierania się. Wskutek fosfatyzacji powstaje warstwa fosforanów o gruboziarnistej, porowatej strukturze. Wskutek nasiarczania tworzy się warstwa siarczków dobrze utrzymujących olej i chroniących przed zatarciem. Oksydowanie polega na wytworzeniu na powierzchni drobnoziarnistych tlenków, które działając jak pasta ścierna ułatwiają dotarcie. Obecność tlenków na powierzchni ogranicza ponadto ryzyko zatarcia. Żelazowanie polega na galwanicznym naniesieniu powłoki, zwykle na powierzchnie chromowane. Naniesienie zawiesiny grafitu w środkach smarnych powoduje jego osadzenie się w nierównościach materiału. Grafit utrzymuje warstwę oleju i służy jako środek smarny podczas docierania.

Chromowanie stosuje się na powierzchnie pierścieni i tulei. Powłoka chromu może mieć twardość sięgającą 1000HV. Powłoka charakteryzuje się dobrą odpornością korozyjną, odpornością na zużycie oraz dobrą współpracą z powierzchnią żeliwa i stali. Wadą jest słabe utrzymywanie warstwy oleju. Możliwe jest jednak otrzymanie powłok z siatką pęknięć, co eliminuje tę wadę.

Molibden ma wysoką temperaturę topnienia (2620°C) oraz wysoką twardość (ponad 1000 HV). Powłoki molibdenowe można wytwarzać metodą natryskiwania płomieniowego, co ze względu na znaczny udział tlenków molibdenu zapewnia powłoce wysoką twardość oraz natryskiwaniem plazmowym. Pory obecne w powłoce natryśniętej płomieniowo służą za zasobniki samaru. Stosowane jest wytwarzanie powłok dwuwarstwowych chromowo-molibdenowych.

Zgodnie z danymi firmy Goetze, 30% pierwszych pierścieni uszczelniających do samochodów o zapłonie iskrowym jest wykonywanych z żeliw z powłoką chromowo-fosforanową, oraz molibdenowo-fosforanową, 30% z żeliwa sferoidalnego z pokryciami chromowymi, fosforanowymi oraz molibdenowymi. Udział pierścieni z powłokami nakładanymi metodą plazmową szacuje się na 12%. W silnikach o zapłonie samoczynnym 45% pierwszych pierścieni uszczelniających wykonuje się z żeliwa sferoidalnego z powłoką chromowo-fosforanową, 18% stanowią pierścienie z powłoką molibdenowo-fosforanową [95].

Ze względu na wysoką temperaturę topnienia chrom ma dużą odporność na zatarcie przy współpracy z żeliwem. Gładka powierzchnia chromu

źle utrzymuje olej i z tego względu korzystne jest otrzymanie porowatej powierzchni. Nie stosuje się ze względu na dużą podatność na zatarcie jednoczesnego chromowania obu współpracujących elementów.

Ze względu na niebezpieczeństwo występowania zatarć należy spełnić następujące warunki w doborze materiałów i wykonaniu [84].

- Należy stosować odpowiednia skojarzenia materiałów na pierścienie i tuleje,
- Zarys powierzchni roboczej pierścienia tłokowego po obróbce powinien być zbliżony do profilu uzyskanego po eksploatacji,
- Gładkość powierzchni powinna umożliwić utrzymanie oleju,
- Korzystne jest stosować, ze względu na wymóg dobrego smarowania, niskie pierścienie tłokowe,
- Należy stosować powłoki zabezpieczające przed bezpośrednim kontaktem materiały obu współpracujących elementów.

W ogólności metale łatwo odkształcają się plastycznie podczas gdy ceramiki posiadające wysoką wytrzymałość są zwykle kruche i pękają z małymi śladami odkształcenia plastycznego lub przy ich braku. Jednak w przypadku niektórych ceramiek w warunkach względnego ruchu i docisku obserwowano płynięcie plastyczne na powierzchni rozdzielającej oba materiały ceramiczne. Materiałami tego typu są tlenek magnezu, tlenek aluminium, węgiel krzemu, w których obserwowano ten efekt w niezbyt ostrych warunkach. Obecność filmu powierzchniowego utworzonego przez cząstki zaadsorbowane w znacznym stopniu wpływa na adhezję, tarcie i zużycie przez zmianę wielkości odkształcenia plastycznego, które występuje podczas ruchu względnego.

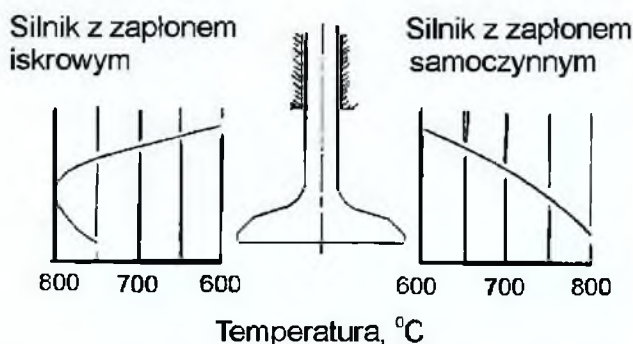
Usunięcie warstw zaadsorbowanych z powierzchni ceramiek i metali powoduje powstanie silnej adhezji na powierzchni rozdzielającej ciała. Wytrzymałość na ścinanie połączenia adhezyjnego czystego metalu z ceramiką koreluje z energią tworzenia tlenku metalu, zgodnie z hipotezą, która mówi iż tworzy się wiązanie chemiczne pomiędzy kationem metalu i anionami tlenu. Aktywność chemiczna metali przejściowych posiadających częściowo wypełnione powłoki d, a więc także Fe, Co, Ni, Ti, V, Cr ma związek z charakterem tworzonych wiązań. W przypadku kontaktu z SiC. wszystkie uszkodzenia miały miejsce w metalu i wiązały się z transportem cząstek metalu na powierzchnię SiC ze względu na wyższą siłę połączeń adhezyjnych niż kohezyjnych. Stwierdzono ponadto występowanie korelacji pomiędzy wytrzymałością metali na ścinanie a współczynnikiem tarcia, im wyższa wytrzymałość tym niższy współczynnik tarcia [96]. Odkształcenie plastyczne (bruzdowanie) w przypadku kontaktu metali z ceramiką ma bardzo

duży wpływ na współczynnik tarcia. Współczynnik tarcia metalu po ceramice zależy od temperatury, powyżej 250°C warstwa zaadsorbowana ulega desorpcji co powoduje wystąpienie wysokiego współczynnika tarcia. W przypadku obecności oleju w strefie tarcia obserwuje się późniejsze powstanie pęknięć niż w przypadku tarcia suchego oraz obniżenie nacisków potrzebnych do wytworzenia pęknięcia w ceramice. Współczynnik tarcia ceramiki jest anizotropowy, niski współczynnik tarcia występuje jeśli kierunek względnego ruchu ciał jest równoległy do płaszczyzny łatwych poślizgów.

10.6. Zawory silników spalinowych

Zawory silników spalinowych należą do najsilniej obciążonych cieplnie elementów silników spalinowych. Uszczelnienie zaworu ma miejsce na wąskiej, dokładnie dopasowanej powierzchni zwanej przylgnią. Pomimo zastosowania wysokostopowych stali trwałość zaworów jest w wielu przypadkach zbyt niska. Szczególnie niską trwałością charakteryzują się powierzchnie przylgni grzybka zaworu i gniazda. W silnikach o znacznych wymiarach głównych napędzanych paliwami ciężkimi stosowane są kosze zaworowe umożliwiające łatwą wymianę i naprawę zaworów bez konieczności demontażu głowicy.

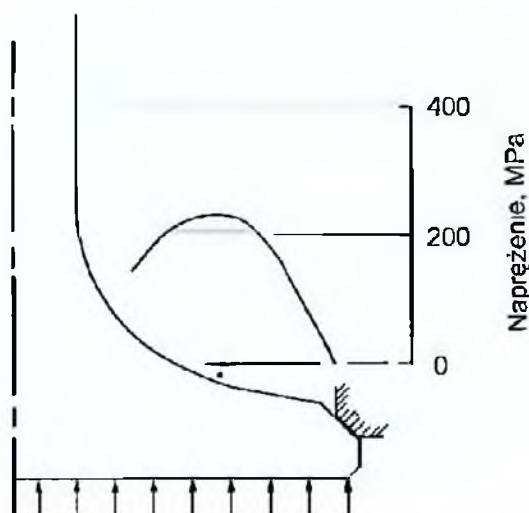
Warunki pracy grzybków zaworów charakteryzuje się podając temperatury pracy, wielkość naprężeń oraz korozyjność produktów spalania. Profil temperatury w zaworze zależy w istotnym stopniu od temperatury gazów wylotowych. Wyższe temperatury gazów są charakterystyczne dla silników z zapłonem iskrowym. Postać rozkładu temperatury wynika z grzania przez gazy wylotowe oraz odprowadzania ciepła wzdłuż trzonka zaworu oraz po-



Rys 10.16. Porównanie rozkładów temperatur wzdłuż osi w grzybkach zaworów wylotowych silników z zapłonem iskrowym i samoczynnym [97]

przez przylgnię zaworu do gniazda. Zakres temperatur pracy zaworów wylotowych zależy od mocy jednostkowej silnika, sprawności cyklu spalania i efektywności systemu chłodzenia. Profile temperatury w zaworach wylotowych silników z zapłonem iskrowym i samoczynnym są przedstawione na Rys.10.16. Każdy zapłon mieszanki w silniku powoduje powstanie dużych sił wywieranych na powierzchnię zaworu.

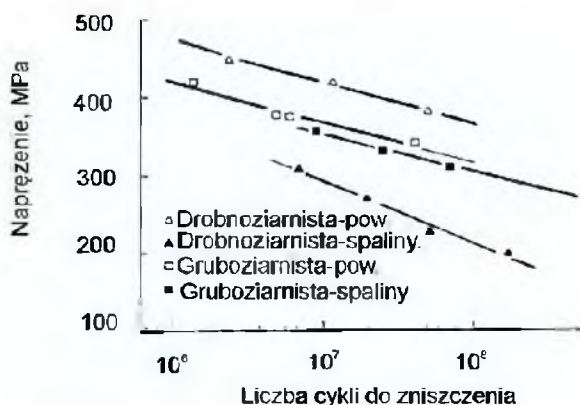
Wielkość naprężeń w grzybku zaworu zależy od ciśnienia wywieranego przez gazy i jest znacznie wyższa dla silników z zapłonem samoczynnym niż dla silników z zapłonem iskrowym (Rys 10.17). Wskutek faktu iż kontakt powierzchni przylgni grzybka z gniazdem jest w chwili początkowej punktowy, na naprężenia rozciągające nakładają się naprężenia gnące.



Rys. 10.17. Naprężenia rozciągające powstałe wskutek działania sił gazowych [97]

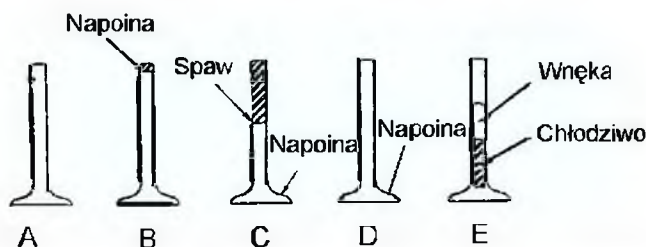
Średnioobrotowe silniki Diesla ze względów ekonomicznych powinny mieć zdolność spalania ciężkich paliw oraz do długotrwałej pracy w warunkach dużych obciążeń. Wymaga to opracowania nowych materiałów na zawory zdolnych sprostać takim wymaganiom. Dopływ ciepła do zaworu ma miejsce podczas spalania mieszanki oraz wypływu gazów spalinowych podczas wydechu. Ciepło jest odprowadzane od grzybka zaworu zasadniczo wskutek kontaktu z wkładką zaworu, część ciepła jest odprowadzana także wzdłuż trzonka zaworu. Zakres temperatur zaworów na powierzchni uszczelniającej w warunkach pełnego obciążenia wynosi dla nowoczesnych silników Diesla zaprojektowanych do spalania ciężkich paliw 370-550°C. Ty-

powo ciśnienia docisku o wielkości 55 MPa zapewniają dobre uszczelnienie i niskie zużycie. Uważa się, że twardość o wysokości 359HV0,1 lub wyższa w temperaturze 500°C zapewni wysoką trwałość.. Szybkość przesuwu podczas zamykania zaworu powinna zawierać się w zakresie 0.15-0.2 m/s. Maksymalne naprężenia stykowe wynoszą 55-80 MPa. Szybkość taka pozwala osiągnąć dobrą odporność na zużycie i dobrą wentylację silnika. Rys. 10.18 przedstawia wpływ dodatku etylku ołowiu na wytrzymałość zmęczeniową stopu nadstopu na bazie niklu Nimonic 80A w temperaturze 815°C [97].



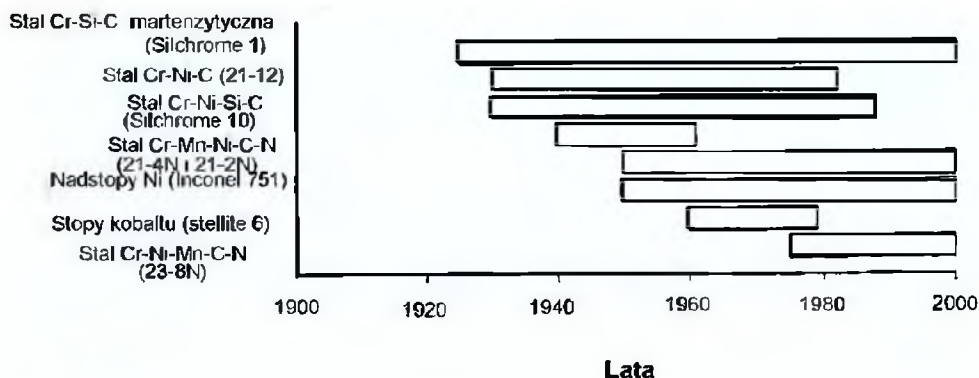
Rys. 10.18. Wpływ środowiska na wytrzymałość zmęczeniową stopu Nimonic 80A w temperaturze 815°C.

Drobnziarnista struktura stopu, korzystna z punktu widzenia odporności na zmęczenie w temperaturze pokojowej jest w wysokiej temperaturze niekorzystna. Typowe aktualnie stosowane konstrukcje grzybków zaworów wylotowych są przedstawione na Rys. 10.19. Stosuje się grzybki z jednego gatunku materiału, napawanie powierzchni uszczelniającej lub współpracującej z popychaczem, grzybki składane z dwóch zgrzanych ze sobą materiałów oraz wewnętrzne chłodzenie zaworów ciekłym sodem.

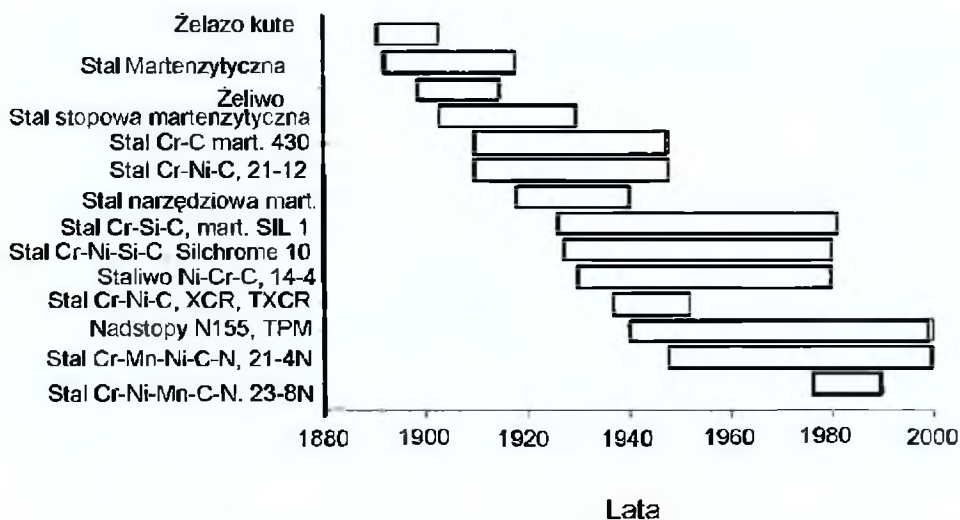


Rys. 10.19. Typowe konstrukcje grzybków zaworów wylotowych

Stosowane grupy materiałów na zawory wylotowe oraz ich typowych przedstawicieli wraz z datą wprowadzenia i okresem użytkowania w amerykańskich silnikach spalinowych z zapłonem iskrowym i zapłonem samoczynnym są przedstawione na Rys. 10.21 i 10.20. Powłoki Ni-20%Cr na przyłgnie zaworów oraz stronę ogniową rozpoczęto stosować w latach trzydziestych. Przed 1940 rokiem wprowadzono również napawanie przyłgni



Rys. 10.20. Stopy austenityczne i martenzytyczne obrabiane plastycznie lub odlewane i typowe materiały stosowane na zawory wylotowe w amerykańskich silnikach z zapłonem samoczynnym [97]



Rys. 10.21. Stopy austenityczne i martenzytyczne obrabiane plastycznie lub odlewane i typowe materiały stosowane na zawory wlotowe w amerykańskich silnikach z zapłonem iskrowym [97]

stellitami. Aktualnie wprowadza się lżejsze konstrukcje grzybków zaworowych, dzięki czemu można stosować słabsze sprężyny zaworowe co obniża straty tarcia w przewodnicy zaworu. Obniżenie tarcia w przewodnicy uzyskuje się także przez stosowanie powłoki chromowej na trzonki zaworów oraz przewodnic kulkowych.

Tablice 10.8 i 10.10 zawierają składy chemiczne stopów używanych na zawory i na gniazda zaworów. Ze względu na trwałość przyłgnię zaworów są napawane materiałami o szczególnie wysokich odpornościach na korozję wysokotemperaturową i zużycie. Takimi właściwościami charakteryzują się stellity posiadające oprócz dużej odporności na korozję wysoką odporność na zużycie ścierne w temperaturach zbliżonych do 800°C. Nakładanie warstw stellitu można wykonać metodami TIG, napawania gazowego oraz elektrodami otulonymi stosując jako materiał dodatkowy odlewaną pałeczkę stellitową. Metody te są pracochłonne i wymagają znacznych kwalifikacji spawacza. Stosowana technologia charakteryzuje się dużą ilością braków. Napawanie plazmowe jest metodą umożliwiającą mechanizację procesu napawania i gwarantuje uzyskiwanie napoin o wysokiej jakości. Materiałem dodatkowym jest proszek stellitowy. Łuk plazmowy stapia dostarczany proszek i nagrzewa napawaną powierzchnię zapewniając w ten sposób dobre połączenie kładzionej warstwy z podłożem. Istotny jest sposób

Tab. 10.8. Skład chemiczny stopów zaworowych

Stop	C,%	Mn,%	Si,%	Cr,%	Ni,%	Mo,%	Fe,%	inne
SAE 1541	0,40	1,50	0,23	-	-	-	Bal.	-
SAE 1547	0,47	1,50	0,23	-	-	-	Bal.	-
SAE 3140	0,40	0,80	0,28	0,65	1,25	-	Bal.	-
SAE 4140	0,40	0,88	0,28	0,95	-	0,20	Bal.	-
SAE 8645	0,45	0,88	0,25	0,50	0,55	0,20	Bal.	-
Silchrome 1	0,45	0,8max	3,25	8,50	0,5max	-	Bal.	-
21-2N	0,55	8,25	0,25max	20,38	2,12	-	Bal.	-
21-4N	0,53	9,00	0,25max	21,0	3,88	-	Bal.	-
Nimonic 80A	0,1max	1,0max	1,0max	19,5	19,5	-	3max	Ti=2,25, Al=1,40
Inconel 751	0,06	0,5max	0,5max	15,5	22,6	-	7,0	Ti=2,30 Al=1,22 Nb+Ta=0,95

wykonania rowka pod napoinę. Brzegi rowka powinny być ukształtowane w taki sposób aby nie zakłócać stabilności wyladowania plazmowego. Korzystne jest stosować podczas napawania podkładki miedziane w celu obniżenia temperatury napawanego elementu. Podczas napawania plazmowego następuje nadmierne przetapianie ostrych krawędzi, zastosowanie podkładek miedzianych ogranicza ten efekt. Przed napawaniem należy element podgrzać.

Napawania plazmowe wykorzystuje się do wytwarzania powłok na przyłgniach zaworów wylotowych okrętowych silników Diesla. Przed napawaniem grzybki zaworów o średnicy 103 mm były podgrzewane palnikiem acetylenowo-tlenowym do temperatury 200-250°C [98] .

Skład chemiczny stopów używanych do napawania przyłgni zaworów przedstawia Tablica 10.9. W przypadku napawania elementów o mniej-

Tab. 10.9. Skład chemiczny stopów do napawania przyłgni zaworów

Stop	C.‰	Mn.‰	Si.‰	Cr.‰	Ni.‰	Co.‰	W.‰	Mo.‰	Fe.‰
Stellite 6	1,20	0,50	1,20	28	3,0	Bal.	4,5	0,5	3,0
Stellite F	1,75	0,30	1,00	25	22,0	Bal.	12,0	-	3,0
Stellite1	2,50	0,50	1,30	30	1,5	Bal.	13,0	0,5	3,0
Eatonite*	2,40	0,50	1,00	29	Bal.	10,0	15,0	-	8,0
Eatonite 3	2,00	0,50	1,20	29	Bal.	-	-	5,5	8,0
Eatonite 6	1,75	0,75	1,30	28	16,5	-	-	4,5	Bal.
VMS 585	2,25	-	1,00	24	11,0	-	-	5,5	Bal.

szych średnicach, podobny efekt można uzyskać stosując opóźnione załączenie podawania proszku. Łuk plazmowy przez czas 3-8 sek nagrzewa powierzchnię w celu podgrzania przed nakładaniem proszku. Uzyskanie dobrej jakościowo napoiny wymaga chwilowego obniżenia prądu luku o około 20% przed zakończeniem napawania. Ponadto napawanie należy prowadzić w takiej pozycji aby napawana powierzchnia była równoległa do poziomemu ze względu na dużą rzadkość stellite. Do napawania wykorzystuje się manipulatory umożliwiające obrót napawanego przedmiotu i korzystne ustawienie napawanej powierzchni.

Problem trwałości zaworów jest istotny także w przemyśle chemicznym. Szacuje się, że 70% uszkodzeń armatury chemicznej jest wywołanych defektami powierzchni uszczelniających. Siedliska armatury nisko- i średnioprężnej są wykonywane ze stali austenitycznych chromowo-niklowych

Tab. 10.10. Skład chemiczny stopów używanych na gniazda zaworów

Stop	C,%	Mn,%	Si,%	Cr,%	Ni,%	Co,%	W,%	Fe,%	inne
EMS 58S	1,4	-	1,0	29,0	Bal.	10,0	10,0	12,0	Mo=10
SiLXB	1,5	0,40	2,15	20,0	1,30	-	-	Bal.	-
PL7	3,14	0,67	1,94	0,61	0,83	-	-	Bal.	Mo=1,2
Stellite3*	2,40	1,0	1,0	31,0	3,0	Co,bal.	12,5	3,0	-
PL33	2,05	0,60	1,95	34,0	0,5	-	-	Bal.	Mo=2,25
Tribaloy400*	0,08	-	2,60	8,5	-	Co,bal	-	3,0	Mo=29
PMF 16	1.0	0.75	-	5.5	-	-	6.0	Bal.	V=2.5
Żeliwo	3,0-3,5	-	-	1	-	-	-	Bal.	-
Żeliwo- niresist	3	-	-	4	14	-	-	Bal.	-
Stal Cr-Ni	0,4-0,55	-	-	12	-	-	-	Bal.	Al=2,5, Cu=0.6-4.5
Stal Cr	2	0,3	0,4	30	-	-	-	Bal.	

oraz stali chromowych. Napawanie tymi stalami wykonuje się metodą MIG lub elektrodami otulonymi. W celu zwiększenia jakości i wyeliminowania uciążliwej pracy spawacza napawanie wykonuje się na zautomatyzowanych stanowiskach składających się z półautomatów spawalniczych do spawania drutem w osłonie argonu i obrotnika [99].

Większość osadów znalezionych na zaworach, w szczególności związków V, Na, S, powstaje z domieszek zawartych w paliwie.

Trwałość zaworów ma silny związek z warunkami pracy. Głębokie uszkodzenie powierzchni zaworu może być związane z korozją wanadową. Można wyróżnić następujące fazy w rozwoju uszkodzenia:

- Najpierw powstają osady na powierzchni przylgni wskutek spalania ciężkiego paliwa,
- Osady ulegają spłaszczeniu podczas zamykania zaworu i mogą wskutek tego pękać,
- Osady zawierają związki o niskiej temperaturze topnienia, które mogą powodować korozję powierzchni przylgni,
- Stałe produkty spalania, cząstki żużla i twarde cząstki pochodzące z paliwa powodują uszkodzenie powierzchni przylgni podczas zamykania zaworu.

Wskutek pęknięcia osadów i uszkodzeń powierzchni zaworów tworzy się kanał, którym mogą wypływać gazy co powoduje lokalny wzrost temperatury co z kolei prowadzi do przyspieszenia korozji wskutek występowania lokalnie stopionych osadów. Korozja wanadowa jest związana z powstawaniem osadów niskotopliwych z produktów spalania. Głównymi zanieczyszczeniami są tlenki siarki, pięciotlenek wanadu, tlenek sodu oraz tlenki wapnia powstałe ze składników oleju. Osady te tworzą dwie warstwy, z których zewnętrzna zawiera głównie siarczki metali alkalicznych, a warstwa wewnętrzna jest bogata w wanad i pierwiastki materiału podłoża. W przypadku przedmuchów powodowanych przez kanały gazowe na powierzchniach uszczelniających można spodziewać się lokalnego wzrostu temperatury o 200-300K, to znaczy do temperatur wyższych od temperatury topnienia osadów. W pracy [100] badaniom poddano 27 powłok oraz 16 napoin. Poddano także badaniom handlowe nadstopy na bazie Ni oraz stale. Jako punkty odniesienia przyjęto stopy Nimonic 80A, stal zaworową En 52 oraz stop stelitowy do napawania Stellite 6. Badania korozyjne wykonano w temperaturach 650°C w sztucznej mieszaninie popiołów o składzie chemicznym zbliżonym do składu osadów. Z badań korozyjnych wynika, że najbardziej istotnym dodatkiem stopowym pierwiastkiem w składzie chemicznym badanych materiałów jest chrom, stopy na bazie Ni oraz Co miały lepszą odporność na korozję od stopów na bazie Co. Najlepszymi powłokami były natryskiwane plazmowo Ni-50%Cr oraz powłoki chromowane dyfuzyjnie. Dobór materiału do napawania jest wyrazem kompromisu pomiędzy wymaganiami wysokiej odporności na zużycie ściernie w podwyższonych temperaturach i odpornością na korozję. Badania silnikowe potwierdziły wnioski z badań laboratoryjnych i uzyskane w nich rankingi.

Tendencje w zakresie obniżenia masy grzybków zaworów wlotowych, powłok na trzonkach i konstrukcji prowadnic są analogiczne do tendencji w budowie zaworów wylotowych. Masa zaworu ceramicznego wynosi około 40% masy zaworu metalowego co powoduje obniżenie sił bezwładności. Powoduje to obniżenie potrzebnej sztywności sprężyny i związane z tym obniżenie tarcia. Z drugiej strony, utrzymując sztywność o tej samej wielkości można zwiększyć prędkość obrotową silnika. Zawory ceramiczne były używane z powodzeniem w samochodach wyścigowych [101]. Problem zużycia powierzchni przylgni zaworów wylotowych jest mniejszy ze względu na obecność w gazach wylotowych niewielkich ilości mgły olejowej i sadzy mających działanie smarne. Uważa się, że po pewnym czasie eksploatacji tworzy się na powierzchni przylgni cienka powłoka zabezpieczająca przed zużyciem. Powierzchnie przylgni zaworów wlotowych, natomiast, mają zwy-

kle metaliczny połysk świadczący o braku smarowania i intensywnym zużyciu. W wysiłonych silnikach Diesla używa się zwykle krzemowo-chromowej stali Sil 1 na grzybki zaworów wlotowych (C=0,45; Mn=0,4%; Si=3,2%; Cr=8,5%; Ni=0,4%; Fe-reszta). Mikrostruktura składa się z węglików w osnowie ferrytu i ma twardość około 39-45HRC.

Można wyróżnić trzy mechanizmy zużycia występujące na przyłgni zaworu: adhezja, zużycie ściernie i odkształcenie plastyczne. Zużycie adhezyjne jest związane z powstaniem mikropołączeń i ich późniejszym rozrywaniem. Zużycie to jest związane z brakiem smarowania współpracujących powierzchni i jest nasilone w przypadku niektórych skojarzeń materiałowych.

Zużycie ściernie ma związek z obecnością twardych cząstek w strefie styku. Jeśli odkształcenie plastyczne nierówności współpracujących powierzchni przekroczy dopuszczalną wartość, wówczas nastąpi ubytek materiału. W tym przypadku korzystnie jest obniżyć współczynnik tarcia oraz stosować materiały o wysokiej granicy plastyczności.

Ważną cechą stopów do napawania jest ich odporność na zużycie adhezyjne zachodzące przy dużych naciskach. W tym przypadku zachodzi intensywne płynięcie plastyczne materiału na powierzchni styku. Chociaż stopy na bazie Co posiadają wysoką odporność na ten rodzaj zużycia, to ze względu na cenę oraz możliwość aktywacji promieniowaniem występującym w siłowniach jądrowych należy ilość tego materiału ograniczyć i szukać zamienników [102].

W napoinie wykonanej stellem 6 występują międzycytryczne węgliki, które stanowią zabezpieczenie przed dużym odkształceniem plastycznym powodującym przyspieszenie zużycia adhezyjnego. Roztwór stały kobaltu tworzący dendryty ma małą wartość błędu ułożenia, wysoki stopień umocnienia przez zgniot obecność wywołanej naprężeniem przemiany fazowej od sieci kubicznej powierzchniowo-centrowanej do heksagonalnej gęsto pakowanej. Własności te powodują bardzo dobrą odporność na adhezję. Stopy na bazie niklu zawdzięczają swoją odporność na adhezję dużemu udziałowi objętościowemu twardych faz umieszczonych między dendrytami roztworu stałego niklu. Stopy na bazie niklu badane w warunkach gdy próbka i przeciwpróbka były zrobione z tego samego materiału, wykazują przy stosunkowo niskich naprężeniach wzmożone zużycie adhezyjne. Odporność na adhezję pogarsza zawartość żelaza w napoinie. Z tego względu należy wytwarzać napoiny grube, najlepiej wielowarstwowe [102]. W Katedrze Inżynierii materiałowej przeprowadzono badania nad możliwością częściowego zastąpienia w stopach do napawania kobaltu niklem [103].

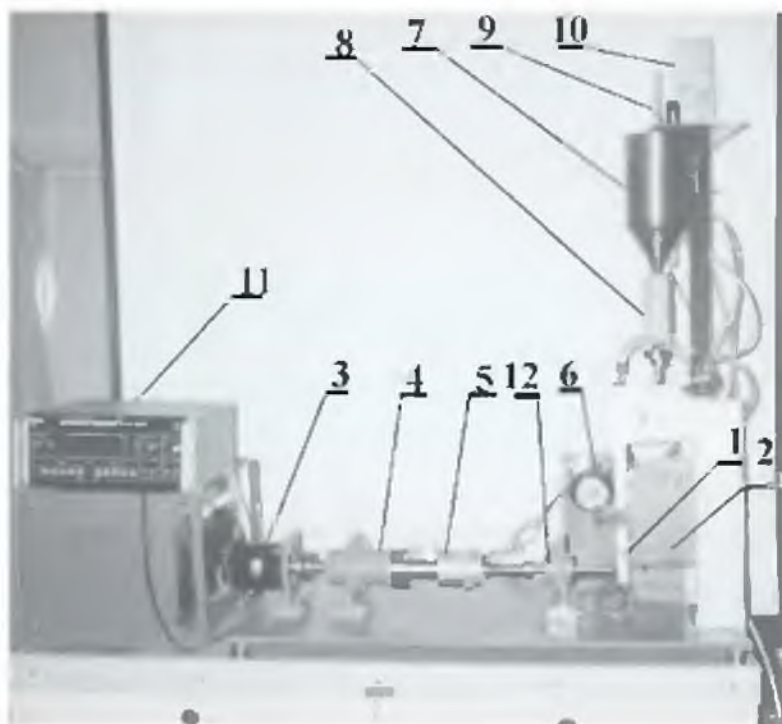
Materiały użyte do wytworzenia powłok były w postaci proszków. Proszki na bazie niklu są około trzy razy tańsze od proszków na bazie kobaltu. Szacuje się, że temperatura przylgni zaworów sięga 815°C co oznacza, że oprócz proszków na bazie kobaltu mogą być rozważone do zastosowania proszki na bazie niklu. Stopiwo NiCrBSi charakteryzuje się dobrą zwilżalnością i stosunkowo niską temperaturą topnienia niższą o ponad 200°C od stopów używanych na zawory lub gniazda. Stopy kobaltu używane do napawania zawierają typowo 28%Cr, 5%W, i 1%C. Mikrostruktura tych stopów składa się z węglików osadzonych w bogatej w wolfram osnowie. Twardość tych stopów zawiera się w zakresie 40-55HRC.

Metoda napawania gazowego względnie natryskiwania z przetopieniem może być stosowana do wytwarzania powłok z tych materiałów. Jednak jakość powłok położonych metodą plazmową jest zdecydowanie lepsza, a proces wytwarzania charakteryzuje się większą kontrolowalnością parametrów i przez to mniejszą ilością braków. Badaniom poddano cztery powłoki położone metodą plazmową, składy chemiczne użytych materiałów podaje Tab. 10.11.

Tab. 10.11. Skład chemiczny proszków

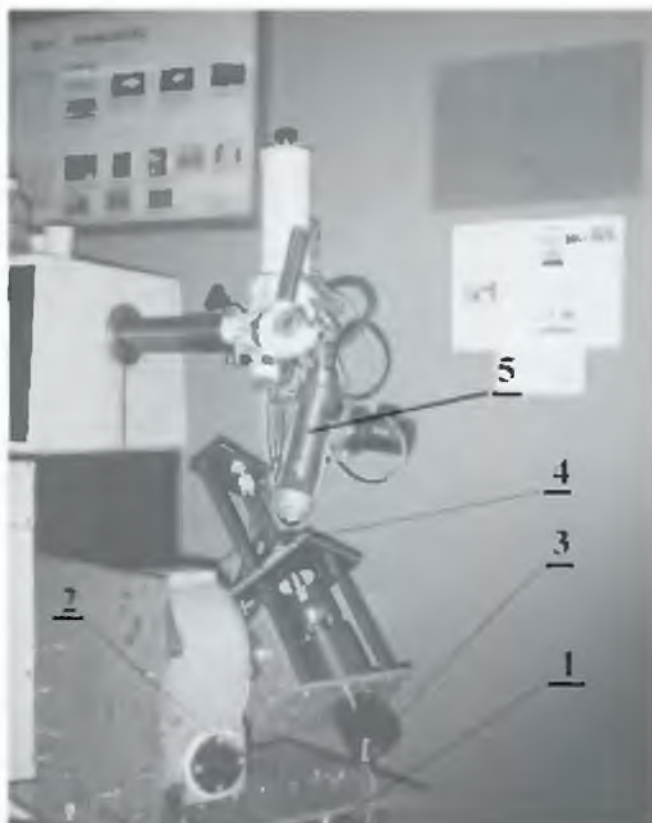
Proszek	Skład chemiczny	Twardość. HV30
PMNi30	C=0.1%; B=1.4%; Si=3.0%; Fe=1.5%	325
PMCo45	C=0.7%; B=0.8%; Si= 1.3%; Cr= 30%; W=4%	481
A1	55.2%PMNi30+44.8%PMCo45	421
A2	63.3%PMNi30+36.7%PMCo45	346

Badana prostopadłościenna próbka jest umieszczona w uchwycie na ułożyskowanym ramieniu (1) i dociskana do rolki przeciwpróbki napędzanej przekładnią pasową (6) opartym w prowadnicy (12) wałkiem. Tensometryczny czujnik siły (5) służy do pomiaru siły docisku. Docisk jest wywierany przez silnik skokowy (3) przez przekładnię śrubową (4) [104]. Próbka i przeciwpróbka są podgrzewane grzejnikiem (2). W miejsce styku próbki z przeciwpróbką jest podawane z zasobnika (7) ścierniwo, które wydatek reguluje się zaworem (9). Ścierniwo można podgrzewać grzejnikiem (8). Do chłodzenia testera służy układ chłodzenia ze zbiornikiem wyrównawczym (10). Powłoki oznaczone A1 i A2 wykonano z mieszaniny proszków z wykorzystaniem skonstruowanego podwójnego zasobnika proszków [105]. Wykonano badania odporności na zużycie ściernie na urządzeniu T07 oraz



Rys. 10.22. Urządzenie do badania zużycia ścierno-adhezyjnego w podwyższonych temperaturach

badania zużycia adhezyjno-ściernego na urządzeniu przedstawionym na Rys. 10.22. Wyniki uzyskane w badaniach zawierają tabele 10.12. i 10.13. Najbardziej odporna na zużycie powłoka została wykonana z proszku na bazie kobaltu. Badania mikroskopowe śladów zużycia wykazały, że próbki stopów A1 i A2 badane w warunkach tarcia metal-metal ulegały zużyciu adhezyjno-ściernemu. Ze względu na niezadowalające własności stopy te nie powinny być traktowane jako zamiennik stopów na bazie kobaltu, który mógłby być zastosowany do umacniania powierzchni zaworów wylotowych. Badania zużycia erozyjnego wykazały, że badane zamienniki powłok na bazie kobaltu nie posiadają korzystnych własności. Próby napawania zaworów wykonano przy użyciu skonstruowanego manipulatora (Rys. 10.23). Podstawa manipulatora spoczywa na kółkach co zapewnia łatwość manewrowania urządzeniem. Na płycie (1) opartej na osi łożyskowej w gnieździe przymocowanym do podstawy, znajduje się przekładnia ślimakowa (2) napędzana silnikiem skokowym. Do wałka przekładni przymocowany jest stolik, na którym znajduje się napędzany przez następny silnik skokowy (3)



Rys. 10.23. Manipulator do napawania grzybków zaworów

uchwyt do napawania przedmiotów (4). Manipulator współpracuje z urządzeniem do napawania plazmowego NP1-250. Palnik plazmowy (5) jest ustawiony prostopadle do napawanej powierzchni. Dzięki zastosowaniu dwóch silników skokowych istnieje możliwość obracania elementu napawa-

Tab. 10.12. Względny ubytek masy w próbie ścierania w temperaturze pokojowej

powłoka	Względny ubytek masy
PMNi30	1.03
PMCo45	0.45
A1	1.02
A2	0.8

Ścierniwo, mielniwo kwarcowe. Rozmiar ziarna <0,1mm.

Tab. 10.13. Ubytek masy w testach zużycia ścierno-adhezyjnego

powłoka	Ubytek masy, g	
	Temperatura otoczenia	600° C
PMNi30	1.23×10^{-3}	1.98×10^{-3}
PMCo45	1.3×10^{-3}	4.5×10^{-4}
A1	3.44×10^{-3}	1.43×10^{-3}
A2	1.24×10^{-3}	-2.72×10^{-3}

nego podczas wytwarzania powłoki względem dwóch osi prostopadłych. Wykonane powłoki charakteryzowały się wysoką jakością. Wyniki badań są przedstawione w Tablicach 10.12 i 10.13. W badaniach zużycia ścierno-adhezyjnego droga tarcia wynosiła 288m. dla temperatury pokojowej, i 144m dla temperatur podwyższonych. Siła docisku wynosiła 170N. Stop na bazie kobaltu jest najlepszym materiałem do rozważanych zastosowań.

11. PROGNOZOWANIE TRWAŁOŚCI POWŁOK

Aktualnie stosowane metody prognozowania trwałości elementów monolitycznych są stosunkowo precyzyjne [46]. Metody prognozowania trwałości elementów turbin pracujących w wysokich temperaturach zostały opracowane w ramach programu HOST koordynowanego przez NASA [106]. Program był realizowany w ośrodkach badawczych i na uniwersytetach. Program obejmował badania nad zarodkowaniem pęknięć w pełzaniu-zmęczeniu, badania nad rozwojem pęknięć w podwyższonych temperaturach i mechanizmami rozwoju pęknięć.

Problematyka szacowania trwałości powłok jest bardzo istotna z ekonomicznego punktu widzenia. Powłoki typu barier ciepłych, które są najdroższe i spełniają funkcje decydujące o pracy silnika lub turbiny, pracują w bardzo złożonych warunkach. Wymiana elementu pokrytego powłoką, ewentualnie jej regeneracja, wiąże się z długim przestojem i związanymi z tym stratami. W związku z tym, trafne szacowanie trwałości powłok pozwoli dokonać właściwego doboru systemu powłokowego do konkretnego zastosowania i zaplanować terminy i zakres przeglądów silników, turbin i innych urządzeń. Planowany postój wiąże się ze stosunkowo niewielkimi kosztami.

Analiza trwałości barier ciepłych wskazuje, że cykliczne obciążenie cieplne i ekspozycja na działanie wysokich temperatur mają synergiczny wpływ na trwałość powłok. Uważa się, że trwałość powłok jest wyznaczona przez dwa mechanizmy uszkodzenia: uszkodzenie spowodowane przez zmęczenie cieplne oraz utlenianie powierzchni rozdziału ceramiki i warstwy podkładowej. Badaniom poddano powłoki składające się z warstwy podkładowej NiCrCoAlY położonej metodą natryskiwania plazmowego pod obniżonym ciśnieniem oraz warstwy częściowo stabilizowanego ZrO_2 z

zawartością 7% Y_2O_3 . Powłoki wykonano na nadstopie na bazie niklu typu B1900+Hf. Model opisujący trwałość bariery cieplnej bazował na równaniu Mansona-Coffina

$$N = A \left(\frac{\Delta \varepsilon_p}{\Delta \varepsilon_t} \right)^{-b} \quad (1)$$

Gdzie: N – jest liczbą cykli niesprężystego odkształcenia powodującą zniszczenie materiału,

A – jest stałą, b wynosi typowo 1,5 dla materiałów metalicznych,

$\Delta \varepsilon_p$ – amplituda odkształcenia plastycznego.

$\Delta \varepsilon_t$ – wielkością odkształcenia powodującego zniszczenie materiału w jednym cyklu.

Odształcenie do zniszczenia jest sumą składnika opisującego stopień utlenienia powłoki oraz odkształcenia do zniszczenia przy braku utleniania:

$$\Delta \varepsilon_t = \Delta \varepsilon_{to} (1 - \delta / \delta_c) + \Delta \varepsilon_p (\delta / \delta_c) \quad (2)$$

gdzie: δ – aktualna grubość warstwy tlenków,

δ_c – krytyczna grubość warstwy tlenków,

Podstawiając (2) do równania (1) otrzymujemy:

$$N = \left(\frac{\Delta \varepsilon_{to}}{\Delta \varepsilon_p} \left(1 - \frac{\delta}{\delta_c} + \left(\frac{\delta}{\delta_c} \right) \right) \right)^b \quad (3)$$

Dla celów analizy przybliżonej wyznaczono odkształcenie z prostych rozważań wytrzymałościowych. Odwrotność wyrażenia (3) jest uszkodzeniem wniesionym przez jeden cykl obciążenia, należy uwzględnić zmianę wartości występującej w równaniu (3) grubości warstwy tlenków. Odształcenie plastyczne można zapisać

$$\Delta \varepsilon_p = \Delta \varepsilon_n + \Delta \varepsilon_c + \Delta (\alpha \Delta T) - 2 \sigma_y / E,$$

gdzie: E – moduł Younga,

T – temperatura,

$\Delta (\alpha \Delta T)$ – odkształcenie spowodowane rozszerzalnością cieplną,

σ_y – granica plastyczności

W badaniach nad statycznym utlenianiem określono metodą wagową zależność pomiędzy grubością warstwy tlenków a czasem ekspozycji oraz temperaturą. Bardziej precyzyjną metodą pomiaru grubości tlenków okazał się bezpośredni pomiar ich grubości. Weryfikacja doświadczalna modelu wykazała jednak, że zastosowany opis odkształcenia warstwy ceramicznej jest zbyt uproszczony. skorygowany model uwzględniający zachowanie wiskoplastyczne przewidywał trwałość powłok z dokładnością do czynnika 3, co należy uważać za sukces [107].

LITERATURA

- [1] Wajand, J.A., Wajand, J.T.: Tłokowe silniki spalinowe średnio- i szybkoobrotowe. WNT, Warszawa, 1993
- [2] French, C.C.J.: Advanced techniques for engine research and design, Proc. Instn Mech. Engrs., vol. 203, s.169-183
- [3] Taylor, C.M.:Automotive engine tribology-design considerations for efficiency and durability, Wear, vol. 221, s. 1-8, 1998
- [4] Burakowski, T.; Wierzchoń, T.: Inżynieria powierzchni metali. WNT, Warszawa, 1995.
- [5] Burakowski, T. : Tribologia i inżynieria powierzchni. Tribologia, 1999, Str. 741-755.
- [6] Dziubiński, J., Klimpel, A.:Napawanie i natryskiwanie cieplne, WNT, Warszawa 1985
- [7] Adamiec, P., Dziubiński, J.: Problemy przy napawaniu i eksploatacji regenerowanych elementów maszyn transportowych, Wydawnictwo Zumacher, Kielce, 1997
- [8] Robakowski, T.:Wpływ napawania regeneracyjnego na wytrzymałość zmęczeniową elementów ze stali 45, Eksploatacja Maszyn, 1986, nr 2-3, s. 12-14
- [9] Dziubiński, J., Adamiec P.:Trwałość zmęczeniowa napawanych elementów maszyn w złożonym stanie obciążenia. Inżynieria Materiałowa, 1994, nr 3-4, s. 87-90
- [10] Hejwowski. T., Weroński. A.:Problematyka doboru materiałów na elementy pracujące w warunkach zużycia erozyjno-ściernego, Zagadnienia Eksploatacji Maszyn, 2000, nr. 2
- [11] Hejwowski, T., Szewczyk, S., Weroński, A.: Badania odporności na zużycie ściernie warstw napawanych, Materiały XI Konferencji Pro-

blemy Rozwoju Maszyn Roboczych, Zakopane, Styczeń 1998, s. 151-158

- [12] Hejwowski, T.: Zwiększanie odporności na zużycie ścierne i erozyjne elementów maszyn. Materiały Posiedzenia Sekcji Podstaw Technologii KBM PAN, Lublin, 11-12 maja 1998,
- [13] Hejwowski. T.: Zastosowanie metody napawania gazowo-proszkowego do regeneracji części maszyn, Materiały I Międzynarodowej Konferencji Naukowo-Technicznej Motrol '97. Lublin. 1997. s.113-118
- [14] Hejwowski, T., Szewczyk, S., Weroński, A.: A study of abrasive and erosive wear of hardfacing alloys. Proceedings of CCME '97. 1997. s. 487-494
- [15] Hejwowski, T., Weroński, A.: Badania odporności na zużycie ścierne powłok nakładanych cieplnie, Przegląd Spawalnictwa, 2000, nr 6
- [16] Hejwowski, T., Weroński, A.: Thermal fatigue resistance of nickel-base coatings, Materiały Tribologie Fachtagung, Getynga 25-27 wrzesień 2000, s. 30/1-30/7
- [17] Dobaj, E.:” Maszyny i urządzenia spawalnicze”, WNT Warszawa, 1994
- [18] Pilarczyk, J., Pilarczyk, J.: Spawanie i napawanie elektryczne metali, Śląsk, Katowice, 1996
- [19] Czwónóg, B., Mrowiec, J., Turyk, E.: Urządzenia i technologie napawania regeneracyjnego, Przegląd Spawalnictwa, 1991, nr 11-12, s. 26-28.
- [20] Eremin, A.A., Mokrousov, I.W., Golobkov, G.A., Korobeinov, W.M.: Kompleksnaja ustanovka gazotermiczeskogo naniesienia pokrytij, Svarocznoje Proizvodstvo, 1987, nr 6, s. 27-28.).
- [21] Brennek, J., Milewski, W.: Natryskiwanie cieplne powłok ochronnych, Instytut Wydawniczy CRZZ, 1978
- [22] D. Bailey, P. Chandler, P. Raymond, A.R. Nicoll: High performance surface engineering from plasma spraying. Materials and Design, vol. 9, No. 6, 1988
- [23] H. D. Steffens, R. Kaczmarek: Thermal barrier coating for heat engines. Welding in the World. vol. 28. No. 11/12, s. 224-239. 1990
- [24] H.M. Hoele: The state of thermal spraying. Welding and Cutting, vol. 2, s. E22- 25
- [25] D. J. Varacalle, Jr, L.B. Lundberg, H. Herman, G. Bancke, W.L. Riggs II: Vacuum sprayed zirconium carbide coatings. Surface and Coatings Technology, vol. 68/69, s. 86- 91, 1994

- [26] J. Vattulainen, J. Knuutila, T. Lehtinen, T. Mantyla, R. Hernberg: In-flight particle concentration and velocity measurements in thermal spraying using a non-intensified ccd camera. Proceedings of the 18th International Thermal Spray Conference. 25-29 May, Nicea, Francia, s. 667
- [27] T.F. Weber. V. Messerschmidt: High velocity flame spraying in practice. Welding and Cutting, vol. 2, s. E22-25
- [28] Finot. M., Suresh. S.: Small and large deformation of thick and thin-film multi-layers: effects of layer geometry, plasticity and compositional gradients. J.Mech. Phys. Solids . 1996, vol. 44, nr 5, s. 683-721
- [29] Dallaire, S., Cliche, G.: The influence of composition and process parameters on the microstructure of TiC-Fe multiphase and multilayer coatings, Surface and Coatings Technology, 1992, vol. 50, s. 233-239 [30] Gong, S.; Xu, H.X; Yu, Q.; Zhou, C.: Oxidation behaviour of TiAl/TiAl-SiC gradient coatings on gamma titanium aluminides, Surface and Coatings Technology 130, 2000, s. 128-132.
- [31] Khor, K.A., Gu, Y.W., Dong, Z.L.: Plasma spraying of functionally graded ZrO₂/NiCoCrAlY coating system using composite powders:, Proceedings of the 15th International Thermal Spray Conference, 25-29 May 1998, Nicea, Francia., s.1635- 1640
- [32] Musil, J., Alaya, M., Oberacker, R.: Plasma-sprayed duplex and graded partially stabilized zirconia thermal barrier coatings: deposition process and properties
- [33] Fu, L.; Khor, K.A.; Ng, H.W.; Teo, T.N.: Non-destructive evaluation of plasma sprayed functionally graded thermal barrier coatings, Surface and Coatings Technology, 2000, vol. 130, s. 233-239
- [34] Park, E., Condrate Sr., R.A.: Graded coating of hydroxyapatite and titanium by atmospheric plasma spraying , Materials Letters, 1999, vol. 40, s. 228-234
- [35] Xinhua, X., Jingchuan, Z., Zhongda, Y., Zhonghong, L.: Fabrication and microstructure of ZrO₂/NiCrCoAlY graded coating by plasma spraying , Surface and Coating Technology, 1996, vol. 88, s. 66-69.
- [36] Walther, M., Heming. M., Spallek. M.: Multilayer barrier system produced by plasma- impulse chemical vapour deposition, Surface nad Coating Technology, 1996. vol. 80. s. 200-202.
- [37] Chandler, P.E., Quigley, M., Fletcher, J.F.: Non-contact coating thickness measurement. Proceedings of the 18th International Thermal Spray Conference, 25-29 May, Nicea, Francia, s. 875-877
- [38] BN-75-1076-03

- [39] Fervel, B. Normand, C. Coddet, M. Delaet: Tribological properties of Mo/NiCrBSi thermal spray deposits. Proceedings of the 18th International Thermal Spray Conference, 25-29 May, Nicea, Francja, s. 237-241
- [40] Cochelin, E. Borit, F. Frot, G. Jeandin, M. Decker, L. Jeulin, D. Al Taweel. B.. Michaud.P.. Noel. P.: Oxidation. thermo-mechanical and novel lattice-gas particle position modelling aspects in plasma spraying of Ti-6Al-4V/SiC fiber composites Proceedings of the 18th International Thermal Spray Conference, 25-29 May, Nicea, Francja, s. 1179-1186
- [41] Mruk, A.: Badania nad zastosowaniem termoizolacyjnych powłok ceramicznych na bazie ZrO₂ w budowie silników spalinowych. Politechnika Krakowska, 1995
- [42] Tuszinskij, L.I., Płochow, A.W.: Isledovanije struktury i fiziko-mechaniceskij svojstv pokritij, Nauka, 1986
- [43] Mogro-Campero, A. ,Johnson,C.A., Bednarczyk,P.J., Diwiddie, R.B., Wang, H. :Effects of gas pressure on thermal conductivity of zirconia thermal barrier coatings, vol. 94-95, s. 102-105, 1997
- [44] Schwingel,D., Taylor, R., Haubold, T., Wigren, J., Gulaco, C.: Mechanical and thermophysical properties of thick PYSZ thermal barrier coatings: correlation with microstructure and spraying parameters, Surface and coatings Technology, 1998, vol. 108-109, s. 99-106
- [45] Steffens, H.D., Fischer,V.: Characterization and thermal shock testing of yttria- stabilized zirconia coating. Surface and Coatings Technology, Vol. 32, s. 327-338, 1987
- [46] Weroński, A., Hejwowski, T.: Thermal Fatigue of Metals. Marcel Dekker Inc. New York, 1991
- [47] Zhu, D. Miller, R.A.: Investigation of thermal fatigue behaviour of thermal barrier coating system . Surface and Coatings Technology, vol. 94-95, S. 94-101, 1997
- [48] Bengtsson, P., Ericsson, T., Wigren, J. :Thermal shock tecting of burner cans coated with a thick thermal barrier coating, Journal of Thermal Spray Technology. 1998. vol. 7. s. 340-348
- [49] Guillemette, R.: The development and implementation of thermal spray coatings for helicopter components. Proceedings of the 18th International Thermal Spray Conference, 25-29 May, Nicea, Francja, s. 1033-1038
- [50] Tomiguchi, A., Sochi, Y. ,Matsubara, Y.: Advantages of induction heat treatment in the application of self-fluxing alloy to boiler tubes.

- Proceedings of the 18th International Thermal Spray Conference, 25-29 May, Nicea, Francja, s. 1061-1065
- [51] Rosso, M., Bennani, A., Rastrelli, R.: Properties of coated tools for improved performances. Proceedings of the 18th International Thermal Spray Conference, 25-29 May., Nicea, Francja, s. 1007-1012.
 - [52] Tani. K.. A. Nakahira. K.: Applications of HVOF sprayed WC cermet coatings for paper mills. Proceedings of the 18th International Thermal Spray Conference. 25-29 May. Nicea. Francja. s. 1097-1102
 - [53] Sliney, H.E.: Some composite bearing and seal materials for gas turbine applications- a review.J. Engrn for Gas Turbines and Power. Vol. 112, s.486-491
 - [54] Barbezat, G.: Neue entwicklungen zum Innenplasma-beschichten. Schweissen und schneiden, No 2, s. 127-131, 1996
 - [55] McCune, R.C.: Thermal spraying of cylinder bore surfaces for aluminum engine blocks. Welding Journal, s. 41-47, 1995
 - [56] Parker, D.A.: Ceramics technology-application to engine components. Pro. Instn Mech. Engrs, vol. 199, No A3, s. 135-150
 - [57] Hartsock, D.L. : Partially stabilized zirconia piston bowl reliability. J. Engrn for Gas Turbines and Power, vol. 109, s. 367-373,1987
 - [58] Kim, G.E. Tsantrizos, P.G. Grenier, S. Cavašin, A. , Brzezinski, T.: Near net-shape forming of thermal barrier coated components for gas turbine engine applications. Proceedings of the 18th International Thermal Spray Conference, 25-29 May, Nicea, Francja, s. 1229-1232
 - [59] Jones, R.L. : Surface and coatings effects in catalytic combustion in internal combustion engines. Surface and Coatings Technology, vol. 94-95, s. 118-122, 1997
 - [60] Rhys-Jones, T.N. : Thermally sprayed coating systems for surface protection and clearance. surface and Coatings Technology, vol. 43/44, s. 402-415, 1990
 - [61] Nicholls, J.R., Deakin, M.J., Rickerby, D.S.: A comparison between the erosion behaviour of thermal spray and electron beam physical vapour deposition thermal barrier coatings, 1999. vol. 233-235. s. 352-361
 - [62] Taylor. R.. Brandon. J.R.. Morrell. P.:Microstructure. composition and property relationships of plasma-sprayed thermal barrier coatings, Surface and Coatings Technology, 1992, vol. 50, s. 141-149.

- [63] McMinn, A., Viswanathan, R., Knauf, C.L.: Field evaluation of gas turbine protective coatings, *Journal of Engineering for Gas Turbines and Power*, 1988, vol. 110, s.142- 149.
- [64] Troczynski. T., Pawłowski. L., Third. N. Covelli. L., Smurov. I.: Physico-chemical treatment of zirconia coatings for thermal barrier. *Proceedings of the 18th International Thermal Spray Conference*. 25-29 May, Nicea, Francja, s. 1337-1342
- [65] Tsai. A.L., Tsai. P.C.: Performance of laser-glazed plasma-sprayed (ZrO_2 -12wt.% Y_2O_3 /Ni-2 wt.%Cr-10 wt.% Al-1 wt.% Y) thermal barrier coatings in cyclic oxidation tests. *Surface and Coatings Technology*, vol. 71, s. 53-59, 199
- [66] Terentieva, V., Bogatchkova, O., Cornu, D.: New powdered silicide materials for thermal spraying process and coatings on the niobium base alloys. *Proceedings of the 18th International Thermal Spray Conference*, 25-29 May, Nicea, Francja, s. 1167-1171
- [67] Shieh, Y., Wang, J., Shieh, H., Wu, S.: Alloying and post-heat treatment of thermal- sprayed coatings of self-fluxing alloys. *Surface and Coatings Technology*, vol. 58, s. 73-77, 1993
- [68] Stephenson, D.J. Nicholls, J.R.: Modelling the influence of surface oxidation and high temperature erosion. *Wear*, vol. 186-187, s. 284-290, 1995
- [69] Stack, M.M., Chacon-Nava, J., Jordan, M.P.: Elevated temperature erosion of range of composite layers of Ni-Cr based functionally graded material. *Materials Science and Technology*, vol. 12, s. 171-177, 1996
- [70] Wortman, D.J., Duderstadt, E.C., Nelson, W.A.: Bond coat development for thermal barrier coatings. *J. of Engn for Gas Turbines and Power*, vol. 112, s. 527- 530, 1990
- [71] Kozerski, S., Białucki, P., Kaczmar, W.: Regeneracja wałów korbowych silników wysokoprężnych, *Eksploatacja Maszyn*, 1986, nr 2, s. 18-19
- [72] Weroński, A., Gardyński, L.: Nakładanie powłok metodą plazmową na części samochodowe. *Przegląd Spawalnictwa*. 1996. nr 1-2. s. 14-15
- [73] Batkowski. R.: Napawanie regeneracyjne stellite części silnika spalinowego lokomotywy, *Przegląd Spawalnictwa*, 1980, nr 12, s. 8-9
- [74] Nowak B.: Regeneracja typowych elementów pojazdów samochodowych, WKŁ, Warszawa, 1985

- [75] Kokowichin, W.A.:Zavarka treszczin na czugunnych blokach dvigateliej bnutriennogo cgoranija, Svarocznoje Proizvodstvo, 1990, nr 9, s. 36-37
- [76] Mendera. K.Z.: Efektywność barier termicznych komory spalania silnika tłokowego, Wyd. Politechniki Częstochowskiej, 1998
- [77] Kowalczyk. M.: Promienne właściwości płomieni silników wysokoprężnych, Wydawnictwo Politechniki Poznańskiej, 1995.
- [78] Ubysz. A.: Współczesne silniki samochodowe. Wydawnictwo Politechniki Śląskiej,Gliwice, 1994)
- [79] Britain. E.W.M.: Symposium on Thermal Loading Diesel Engines. Proc. Instn, Mech. Engrs, 1964, vol. 179, s. 116.
- [80] Shalev, M., Zvirin, Y., Stotter, A.: Int. J. Mech. Sci., 1983, vol. 25, s. 471
- [81] Sławiński, Z.:Badanie miejscowych parametrów wymiany ciepła w cylindrze szybkoobrotowego silnika wysokoprężnego z doładowaniem. Praca Doktorska, 1979, Leningradzki Instytut Politechniczny,
- [82] Engine performance improvements, Automotuve Engineeing, 1995, s. 15-20
- [83] Barbezat, G., Wuest G.: The potential of the inernal plasma spray technology for the coating of cylinder bores on AlSi cast alloy, Tribologia, 1, 1999, s. 7-20
- [84] Kozaczewski, W.: Konstrukcja złożeń tłok-cylinder silników spalinyowych, WKŁ Warszawa, 1987
- [85] Hasanov, Z.H., Salkova, S.S., Dobromyslov, E.W., Svetlov, W.W., Grzez, G.W., Semenenko, I.N. Szivakov, J., A., :Wostanovlenije i uproczenenije aliuminievyh porszniej sudovyh dizieliej plazmiennoj naplavkoj:, Svaorocznoje Proizvodstvo, 1988, nr 10, s. 33-32)
- [86] Kondo, M.,Ogura, Y., Morimoto.: Performance of Y2SiO₅ coating system for carbon/carbon composites, 12th International Conference on Composite Materials, Paryż, 5-9 lipiec 1999.
- [87] Gardyński, L., Weroński, A.:Pomiary chwilowych temperatur tłoka w doładowanym silniku wysokoprężnym, Materiały Konferencyjne Kones '98 Jurata 1998, s. 37-42.;
- [88] Gardyński, L., Weroński, A.: Termopara do pomiaru szybkozmiennej temperatury powierzchni:. Wniosek na udzielenie prawa ochronnego na wzór użytkowy nr W- 106989 z dn. 1997.09.22.
- [89] Weroński, A.: Zmęczenie cieplne metali, WNT, Warszawa, 1982.

- [90] Gardyński, L.: Badania nad podwyższeniem odporności na zmęczenie cieplne tłoków do wysoko doładowanych silników ZS.; Rozprawa Doktorska, 1999, Politechnika Lubelska
- [91] Hejwowski, T.: A study of erosive and abrasive wear of plasma sprayed coatings, Proceedings of ISAPS'99, 20-24 wrzesień 1999, Osaka, s. 211-216.
- [92] Hejwowski, T.; Weroński, A.: Thermal fatigue resistance of plasma sprayed coatings. Proceedings of ISAPS'99. 20-24 wrzesień 1999. Osaka, s. 217-222.
- [93] Priest, M., Dowson, D., Taylor, C.M.: Predictive wear modelling of lubricated piston rings in a diesel engine, Wear, vol. 231, 1999, s. 89-101
- [94] Niewczas, A.: Trwałość zespołu tłok-pierścienie tłokowe-cylinder silnika spalinowego, Wydawnictwa Naukowo-Techniczne, 1998
- [95] Kaźmierczak, A.: "Analiza możliwości wykonania uszczelniającego pierścienia tłokowego z przeciwzużyciową warstwą ceramiczną", Kones'97, s. 130-137
- [96] Buckley, D.H., Miyoshi, K.: Friction and wear of ceramics, Wear, vol. 100, 333-353
- [97] Larson, J.M., Jenkins, L.F., Narasimhan, S.L., Belmore, J.E.: Engine valves-design and material evolution
- [98] Muktepavel, W.O; Chackin, K. E.: Płazmienną napławką powierzchni wпускного kłapaną dizelnego dwigatielia, Svarocznoje proizvodstvo, 1898, nr. 4
- [99] Buczyński, W.; Pypec, A.: Napawanie powierzchni uszczelniających w armaturze metodą MIG, Przegląd Spawalnictwa, vol. 26,nr 5, 1974, s. 118
- [100] Nicholls, J.R.: Coatings and hardfacing alloys for corrosion and wear resistance in diesel engines, Materials Science and Technology, vol. 10, 1994, s.1002-1012
- [101] Kojima, T., Kato, N., Ishida, N., Taniguchi, M.: Ceramic applications and related technology, Proc Instn Mech Engrs, 1990, vol. 204, s.237-244
- [102] Cockeram, B.V., Buck, R.F., Wilson, W.L.: Laboratory galling tests of several commercial cobalt-free weld hardfacing alloys, Surface and coating Technology, vol. 94-95, 1997, s. 495-500.
- [103] Hejwowski, T.: A study of abrasive and erosive wear of plasma and flame deposited layers, Materiały Tribologie Fachtagung, Getynga 25-27 wrzesień 2000, s. 29/1-29/7.

- [104] Hejwowski, T.:Urządzenie do badania zużycia metali i ich stopów w podwyższonych temperaturach, zgłoszenie patentowe P 342721
- [105] Hejwowski, T.: Sposób wytwarzania powłok wielowarstwowych z mieszanin proszków na bazie niklu i kobaltu”. zgłoszenie patentowe P 343207
- [106] Halford. G.R.. Meyer. T.G.. Nelson. R.S., Nissley. D.M.: Swanson. G.A.: Fatigue life prediction modelling for turbine hot section materials, 1988. Journal of Engineering for Gas Turbines and Power. 1989, vol. 111, s. 279-285
- [107] Cruse. T.A.. Stewart. S.E.. Ortiz. M.: Thermal barrier coating life prediction model development, Journal of Engineering for Gas Turbines and Power, 1988, vol. 110, 610- 616.