



Politechnika Wrocławska

DZIEDZINA: Nauki Inżynieryjno-Techniczne

DYSCYPLINA: Inżynieria Mechaniczna

ROZPRAWA DOKTORSKA

Wpływ wybranych parametrów napawania plazmowego proszkowego na mechaniczne i funkcjonalne własności warstw napawanych

mgr inż. Monika Górnik

Promotor: dr hab. inż. Leszek Łatka, prof. uczelni

Promotor pomocniczy: dr inż. Ewa Jonda

Słowa kluczowe: napawanie plazmowe proszkowe, odporność na zużycie, warstwy ochronne, odporność na ścieranie, erozję kawitacyjną i korozję

WROCŁAW 2025

SPIS TREŚCI

Spis rysunków	4
Spis tabel	7
Wykaz oznaczeń i skrótów	8
Streszczenie	9
Abstract	10
1 Wprowadzenie.....	11
2 Charakterystyka warstwy wierzchniej materiałów inżynierskich.....	12
3 Metody ochrony powierzchni.....	14
3.1 Klasyfikacja spawalniczych metod nanoszenia powłok	16
3.2 Napawanie plazmowe	20
3.3 Napawanie plazmowe proszkowe	25
4 Charakterystyka i klasyfikacja zjawiska zużycia powierzchni i jego rodzaje	27
4.1 Zużycie tribologiczne	29
4.2 Zużycie nietribologiczne	35
5 Podsumowanie wstępu pracy i teza badawcza	39
6 Cele i zakres pracy	41
7 Program przeprowadzonych badań	43
8 Przygotowanie i ocena materiałów powłokowych.....	46
9 Stanowisko eksperymentalne i wstępny dobór parametrów napawania	48
10 Metodyka badań ściągów spawalniczych- I etap prac eksperymentalnych	51
10.1 Ocena wizualna i badania metalograficzne	51
10.2 Pomiary mikrotwardości	52
11 Metodyka badań warstw napawanych- II etap prac eksperymentalnych.....	54
11.1 Analiza składu fazowego	55
11.2 Odporność na zużycie ściernie	56
11.3 Odporność na erozję kawitacyjną	58
11.4 Odporność na korozję elektrochemiczną	59
12 Charakterystyka materiałów powłokowych	62
13 Wyniki badań z I etapu prac eksperymentalnych.....	66
13.1 Ocena wizualna	66
13.2 Badania makroskopowe- ocena geometrii	66
13.4 Pomiary mikrotwardości	70
14 Wyniki badań z II etapu prac eksperymentalnych.....	75

14.1	Mikrostruktura warstw napawanych	75
14.2	Wyniki analizy fazowej	78
14.3	Wyniki badania odporności na zużycie ściernie	80
14.4	Wyniki badania odporności na erozję kawitacyjną	86
14.5	Wyniki badania odporności na korozję elektrochemiczną	90
15	Wnioski i podsumowanie	99
16	Kierunki dalszych badań	104
Literatura		105

Spis rysunków

Rys. 3.1 Podstawowe technologie spawalnicze nakładania powłok [34]	16
Rys. 3.2 Schemat metody natryskiwania cieplnego [47]	18
Rys. 3.3 Schemat strefy wpływu ciepła (SWC) wokół napoiny [48].....	19
Rys. 3.4 Schemat procesu napawania plazmowego (PTA) [53]	20
Rys. 3.5 Schemat przekroju napoiny przedstawiający relację obszarów napoina- wtopienie [58]	22
Rys. 3.6 Schemat przedstawiający porównanie napawania proszkowego i napawania drutem [69]	24
Rys. 4.1 Przyczyny, mechanizmy, rodzaje i skutki zużycia [86]	29
Rys. 4.2 Typowy wykres zużycia. (I) Ścieranie wstępne; (II) Ścieranie o stałej prędkości; (III) Ścieranie końcowe o zwiększonej prędkości [89].....	30
Rys. 4.3 Formy zużycia ściernego: a) zużycie ściernie dwóch ciał z występowaniem mechanizmu bruzdowania, b) zużycie ściernie w obecności trzech ciał przy użyciu luźnego ścierniwa [92].....	31
Rys. 4.4 Czynniki wpływające na własności tribologiczne powierzchni [94]	33
Rys. 4.5 Schemat testu zużycia tribologicznego metodą kulka na tarczy [97]	34
Rys. 4.6 Schemat testu odporności na zużycie ścierane wykonanego metodą z gumowym kołem i materiałem ceramicznym [99].....	34
Rys. 4.7 Schemat działania węgelnika na badane podłoże, F- siła [8]	35
Rys. 4.8 Schematyczne przedstawienie podstawowych rodzajów korozji [14].....	37
Rys. 4.9 Schemat działania mechanizmu erozji kawitacyjnej [109].....	38
Rys. 7.1 Metodologia i zakres przeprowadzonych badań	45
Rys. 8.1 Analizator Anton Paar PSA 1190	46
Rys. 8.2 Skaningowy mikroskop elektronowy Tescan Vega3.....	47
Rys. 9.1 Stanowisko do napawania EuTronic Gap 3511 DC, Castolin, Gliwice: a) widok ogólny, b) palnik plazmowy	48
Rys. 9.2 Zdjęcie płyty ze stali S235JR po przeprowadzonym procesie technologicznym zgodnie z danymi zawartymi w Tabeli 5 oraz 6.....	50
Rys. 10.1 Cyfrowy mikroskop optyczny Keyence VHX6000	52
Rys. 10.2 Twardościomierz Vickersa Sinowon HV-1000	52
Rys. 10.3 Schemat wykonanych pomiarów twardości w kierunku równoległym i prostopadłym do lica napoiny	53
Rys. 11.1 Zdjęcia płyt z warstwami napawanymi po zakończeniu procesu: materiał dodatkowy A (a), materiał dodatkowy B (b), materiał dodatkowy C (c), materiał dodatkowy D (d)	55
Rys. 11.2 Dyfraktometr rentgenowski Rigaku Ultima IV: a) aparatura sterowana oprogramowaniem, b) wnętrze kabiny dyfraktometru wraz z zamocowaną próbką	56
Rys. 11.3 Schemat cięcia próbek do testu na odporność na ścieranie oraz do badań na erozję kawitacyjną.....	57
Rys. 11.4 Tribometr Rtec MFT- 5000	58
Rys. 11.5 Stanowisko badawcze dla testu na odporność na erozję kawitacyjną: a) schemat budowy, b) widok aparatury	59

Rys. 11.6 Zdjęcie stanowiska do badań elektrochemicznych: a) sterownik komputerowy z oprogramowaniem oraz potencjostat, b) naczynie pomiarowe	60
Rys. 11.7 Profilometr stykowy MarSurf PS 10.....	61
Rys. 12.1 Zdjęcia SEM proszków: A (a), B (b), C (c), D (d)- powiększenie 500x, kontrast SE	62
Rys. 12.2 Zdjęcia SEM proszków: A (a), B (b), C (c), D (d)- powiększenie 1000x, kontrast SE	63
Rys. 12.3 Krzywe rozkładu granulacji proszku: A (a), B (b), C (c), D (d).....	64
Rys. 12.4 Krzywe rozkładu skumulowanego granulacji proszku: A (a), B (b), C (c), D (d) ...	64
Rys. 13.1 Napoiny o korzystnej geometrii kształtu i niewielkim współczynniku wymieszania	67
Rys. 13.2 Widok napoiny uzyskanych przy nieodpowiednio dobranych parametrach procesu z wyraźnymi defektami spawalniczymi: 1.- przyklejenie, 2.- znaczący stopień wymieszania napoiny z materiałem podstawowym.....	67
Rys. 13.3 Średnie wartości wyników mikrotwardości HV 0,1 materiałów: A (a), B (b), C (c), D (d)	71
Rys. 13.4 Mikrotwardość HV 0,1 wybranych napoin mierzona w kierunku prostopadłym do lica: AP3 (a), BP2 (b), CP6 (c), DP6 (d).....	74
Rys. 14.1 Mikrostruktura warstw napawanych w obszarze linii wtopienia materiałów: A (a), B (b), C (c), D (d).....	76
Rys. 14.2 Warstwa napawana, obszar powyżej linii wtopienia - materiał A, powiększenie 200x	76
Rys. 14.3 Warstwa napawana, obszar powyżej linii wtopienia - materiał B, powiększenie 200x	77
Rys. 14.4 Warstwa napawana, obszar powyżej linii wtopienia - materiał C, powiększenie 200x	77
Rys. 14.5 Warstwa napawana, obszar powyżej linii wtopienia - materiał D, powiększenie 200x	78
Rys. 14.6 Dyfraktogramy warstw napawanych technologią PPTAW	79
Rys. 14.7 Przykładowy wynik pomiaru pola powierzchni (<i>P</i>) śladu wytarcia otrzymany dla materiału D.....	80
Rys. 14.8 Wartość współczynnika intensywności zużycia ściernego	81
Rys. 14.9 Wartość współczynnika <i>K</i> dla materiału A.....	82
Rys. 14.10 Wartość współczynnika <i>K</i> dla materiału B.....	82
Rys. 14.11 Wartość współczynnika <i>K</i> dla materiału C.....	83
Rys. 14.12 Wartość współczynnika <i>K</i> dla materiału D	83
Rys. 14.13 Obrazy śladu wytarcia powstałego podczas testu kulka na tarczy wykonane dla materiału A w powiększeniu: I.- 500x, II.- 1000x.....	84
Rys. 14.14 Obrazy śladu wytarcia powstałego podczas testu kulka na tarczy wykonane dla materiału B w powiększeniu: I.- 500x, II.- 1000x	84
Rys. 14.15 Obrazy śladu wytarcia powstałego podczas testu kulka na tarczy wykonane dla materiału C w powiększeniu: I.- 500x, II.- 1000x	85
Rys. 14.16 Obrazy śladu wytarcia powstałego podczas testu kulka na tarczy wykonane dla materiału D w powiększeniu: I.- 500x, II.- 1000x	85
Rys. 14.17 Ubytek objętościowy materiału zachodzący w czasie	87
Rys. 14.18 Szybkość erozji kawitacyjnej w czasie	87

Rys. 14.19 Obserwacje SEM powierzchni materiału: A (a), B (b), C (c), D (d) przed procesem <i>EK</i> , pow. 500x- I., po procesie <i>EK</i> , pow. 500x- II. oraz pow. 3000x- III.....	89
Rys. 14.20 Obserwacje SEM powierzchni materiału: A (a), B (b), C (c), D (d) przed procesem korozji elektrochemicznej, pow. 500x- I., 2000x- II.	91
Rys. 14.21 Zestawienie potencjodynamicznych krzywych polaryzacyjnych uzyskanych dla warstw napawanych podczas badania w 3,5% - owym roztworze NaCl	92
Rys. 14.22 Obserwacje SEM na przekroju poprzecznym warstw z materiału: A (a), B (b), C (c), D (d) po procesie korozji elektrochemicznej (zaznaczono obszar wierzchni, jako miejsce bez oznak inicjacji wżerów korozyjnych)	95
Rys. 14.23 Analiza pierwiastków chemicznych na przekroju poprzecznym materiałów: A (a), B (b), C (c), SEM/EDS	96
Rys. 14.24 Obserwacje SEM powierzchni materiału: A (a), B (b), C (c), D (d) po procesie korozji elektrochemicznej, pow. 500x- I., 2000x- II.	97
Rys. 14.25 Rozkład powierzchniowy pierwiastków materiału: A (a), B (b), C (c) po zakończonym procesie korozji elektrochemicznej.....	98

Spis tabel

Tabela 1. Skład chemiczny stali S235JR zgodnie z normą, % wag. [125]	43
Tabela 2. Skład chemiczny materiałów powłokowych deklarowany przez producentów, % wag. [130]	43
Tabela 3. Dane handlowe zakupionych proszków oraz nadane im oznaczenie	47
Tabela 4. Skład i natężenie przepływu zastosowanych gazów	49
Tabela 5. Parametry procesu powtarzalne dla wszystkich materiałów dodatkowych.....	49
Tabela 6. Prędkość podawania materiału dodatkowego.....	49
Tabela 7. Wartości parametrów procesu napawania warstw	54
Tabela 8. Wyniki pomiarów granulometrycznych proszków do napawania, μm	63
Tabela 9. Wartość stopnia wymieszania U otrzymanych ściegów, %	69
Tabela 10. Skład chemiczny - analiza powierzchni warstw napawanych.....	75
Tabela 11. Wartości średnie pola powierzchni śladu wytarcia.....	80
Tabela 12. Wartość chropowatości powierzchni badanych warstw po EK	90
Tabela 13. Chropowatość powierzchni badanych warstw przed procesem korozji elektrochemicznej po ich uprzednim wyszlifowaniu i wypolerowaniu	91
Tabela 14. Parametry elektrochemiczne uzyskane w badaniach polaryzacyjnych w 3,5% roztworze NaCl	92
Tabela 15. Chropowatość powierzchni badanych warstw po procesie korozji elektrochemicznej	98

Wykaz oznaczeń i skrótów

Symbole:

d_{10}	- rozmiar cząstki proszku, 10% cząstek o rozmiarze poniżej określonej wartości (objętościowo), [μm]
d_{50}	- mediana wielkości cząstek, [μm]
d_{90}	- rozmiar cząstki proszku, 90% cząstek o rozmiarze poniżej określonej wartości (objętościowo), [μm]
E_0	- potencjał stacjonarny (ang. <i>OCP- Open Circuit Potential</i>) ustalany w warunkach bezprądowych [mV]
$E_{\text{corr vs Ag/AgCl}}$	- potencjał korozyjny, [mV]
E_p	- potencjał pasywacji, [mV]
F	- siła nacisku, [N]
HV	- twardość Vickersa
i_{corr}	- gęstość prądu korozyjnego, [$\mu\text{A}/\text{cm}^2$]
K	- współczynnik intensywności zużycia, [$\text{mm}^3 \cdot \text{N}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$]
P	- wartość pola powierzchni utraty materiału na skutek zużycia tribologicznego, [μm^2]
R_a	- średnie arytmetyczne odchylenie profilu od linii średniej, [μm]
R_p	- oporność polaryzacyjna, [$\text{Ohm} \cdot \text{cm}^2$]
R_z	- wysokość chropowatości wg. punktów profilu, [μm]
U	- wartość współczynnika wymieszania, [%]

Skróty:

EDS	- rentgenowska spektroskopia dyspersyjna energii (ang. <i>energy dispersive spectroscopy</i>)
EK	- erozja kawitacyjna
PTA	- napawanie plazmowe łukiem przenoszonym (ang. <i>plasma transferred arc</i>)
SEM	-skaningowa mikroskopia elektronowa (ang. <i>scanning electron microscopy</i>)
SWC	- strefa wpływu ciepła

Streszczenie

Niniejsza rozprawa doktorska dedykowana jest technologii napawania plazmowego z zastosowaniem materiału dodatkowego w postaci proszku, PPTAW (ang. Powder Plasma Transferred Arc Welding). Praca została ukierunkowana na poszerzenie obszaru zastosowania procesu PPTAW. W tym celu do jej realizacji wybrano cztery gatunki proszków, które są stosowane do uzyskania warstw chroniących podłoże przed zużyciem: NiCrBSi, NiCrBSi + 35% wag. WC, stal 316L oraz proszek NiCrCuMo.

Zrealizowane w ramach pracy badania podzielono na dwa etapy:

- I- wykonanie pojedynczych ściegów spawalniczych, ich ocena oraz dobór parametrów napawania warstw na podstawie tej oceny (weryfikacji geometrii kształtu ściegów oraz ich zgodności spawalniczej),
- II- wykonanie warstw napawanych i przeprowadzenie testów z zakresu odporności na zużycie pod wpływem czynników niszczących takich, jak: zużycie ściernie, korozja elektrochemiczna, erozja kawitacyjna.

Otrzymano dziewięć ściegów dla każdego z przedstawionych materiałów dodatkowych. Wszystkie charakteryzował przypisany zestaw parametrów procesu, a ich liczbę określono przy zastosowaniu planu eksperymentalnego 3^k . W obu etapach pracy korzystano z maszyny jednopodajnikowej typu EuTronic Gap 3511 DC.

Wyniki oceny jakości pojedynczych ściegów spawalniczych stanowiły podstawę przy wyborze ostatecznych parametrów do uzyskania warstw napawanych. Badania wykonane w II etapie zweryfikowały ich własności użytkowe, takie jak: odporność na ścieranie, erozję kawitacyjną oraz korozję elektrochemiczną. Podjęte prace eksperymentalne pozwoliły na zoptymalizowanie procesu PPTAW dla wszystkich czterech materiałów i wskazanie materiału odpornego na więcej niż jeden analizowany czynnik niszczący. Na podstawie uzyskanych wyników stwierdzono, że materiał NiCrCuMo charakteryzuje się najmniejszą wartością współczynnika zużycia K spośród badanych oraz dobrą odpornością na oddziaływanie erozji kawitacyjnej i odpornością na korozję o charakterze elektrochemicznym zbliżoną do stali nierdzewnej.

Rozprawa doktorska została zrealizowana w Katedrze Obróbki Plastycznej, Spawalnictwa i Metrologii Wydziału Mechanicznego Politechniki Wrocławskiej przy współpracy z Katedrą Spawalnictwa Wydziału Mechanicznego Technologicznego Politechniki Śląskiej w Gliwicach oraz Katedrą Inżynierii Materiałowej Politechniki Lubelskiej.

Abstract

The doctoral dissertation is devoted to the technology of Plasma Transferred Arc using additional material in the form of powder (PPTAW - Powder Plasma Transferred Arc Welding). The work was aimed at expanding the area of application of the PPTAW process. For this purpose, four types of powders were selected for this implementation, which are used to obtain protecting overlays of the substrate from the wear: NiCrBSi, NiCrBSi + 35% wt. WC, 316L, and NiCrCuMo powder.

The research carried out as part of the work was divided into two stages:

- I - hardfacing weld single beads and their evaluation, select parameters of the overlays hardfacing process based on the evaluation results (verification of the beads geometry of shape and the welding compliance)
- II – hardfacing overlays and carrying out tests of the selected type of resistance to: abrasive-, electrochemical corrosion-, and cavitation erosion wear.

Nine single beads were obtained for each of the additional materials. Everyone had an assigned set of process parameters, and their number was determined using the 3^k experimental plan. In both stages of work, a single-feeder machine type EuTronic Gap 3511 DC was used.

The results of the quality assessment of individual single beads were the basis for selecting the optimal parameters for obtaining the hardfacing layers. The tests performed in the II-nd stage verified their functional properties, such as abrasion resistance, resistance to cavitation erosion, and electrochemical corrosion. The actions taken allowed for the optimization of the PPTAW process for all four layers and the indication of a material resistant to more than one analyzed destructive factor.

The PhD dissertation was completed at the Department of Metal Forming, Welding, and Metrology of the Faculty of Mechanical Engineering of the Wrocław University of Science and Technology in cooperation with the Department of Welding of the Faculty of Mechanical Engineering of the Silesian University of Technology in Gliwice and Department of Materials Engineering of the Lublin University of Technology.

1 Wprowadzenie

Części oraz elementy maszyn i urządzeń projektowane są w celu realizacji konkretnych zastosowań, dlatego muszą spełniać sprecyzowane wymagania dotyczące wyboru materiału, z którego będą wykonane. Kryteria te obejmują m.in.: własności mechaniczne (rozciąganie, ściskanie, plastyczność, skręcanie, zginanie oraz pełzanie), pożądaną funkcjonalność (własności ścierne, odporność na zużycie), jak również własności termiczne (rozszerzalność cieplna i przewodność przenoszenia strumienia ciepła) [1]. Zdarza się, że materiał stosowany w produkcji, pomimo posiadania własności odpowiadających stawianym mu wymaganiom, również ulega uszkodzeniu i traci swoje własności funkcjonalne oraz estetyczne. Występują też sytuacje, kiedy pomimo, iż materiał podstawowy przeznaczony do wykonania elementu pracującego w warunkach przemysłowych jest bardzo dobrze dopasowany do przypisanego mu przeznaczenia na skutek uszkodzeń zewnętrznych stopniowo traci swoją funkcjonalność. W wielu przypadkach to czynniki zewnętrzne wpływają w istotny sposób na trwałość elementów maszyn, powodując degradację powierzchni materiałów. Z tego względu kluczowe znaczenie stanowi inżynieria powierzchni. Zajmuje się ona m.in.: charakterystyką cech powierzchni i jej wad oraz pozwala na wydłużenie czasu zastosowania w środowisku pracy wielu komponentów poprzez ich ochronę przed zużyciem [2,3]. Jest to szczególnie ważna dziedzina nauki, która zawiera informacje istotne dla ochrony materiału przed szybkim zniszczeniem oraz posiada szczególne znaczenie m.in. dla produkcji elementów narażonych na wzajemne ścieranie [4]. Dodatkowo pozwala sprostać warunkom produkcyjnym podczas wytwarzania elementów, od których oczekuje się bardzo dużej wytrzymałości i odporności na różnego rodzaju uszkodzenia. Sytuacji, kiedy zabezpieczenie powierzchni materiału narażonego na wspomniane uszkodzenia zewnętrzne stanowi wyjątkowo ważny aspekt dla jego zastosowania jest zdecydowanie więcej. Ochrona powierzchniowa ma bardzo duże znaczenie, choćby wtedy, gdy środowisko pracy sprzyja wystąpieniu zjawiska korozji, albo pojawia się ryzyko odkształceń zewnętrznych wywołanych częstymi uderzeniami, czy, gdy występuje regularny ubytek masy wywołany erozją kawitacyjną [5–7].

Cechy charakteryzujące dany materiał inżynierski wpływają na jego własności użytkowe, a te z kolei są ważnym wyznacznikiem jego zastosowania w produkcji (budowie maszyn, urządzeń itp.) [8]. Pragnąc zgłębić opisaną we Wprowadzeniu problematykę w kolejnym rozdziale skupiono się na zagadnieniu warstwy wierzchniej elementów wykorzystywanych w spawalnictwie.

2 Charakterystyka warstwy wierzchniej materiałów inżynierskich

Własności warstwy wierzchniej ukształtowane w procesie technologicznym odgrywają kluczową rolę podczas eksploatacji i decydują o trwałości obiektów technicznych oraz tworzonych przez nie całych systemów [9]. Wysoka odporność na zużycie powierzchni pozwala na długotrwałe uniknięcie skutków destrukcyjnego oddziaływania czynników zewnętrznych. Niestety, nie każdy materiał inżynierski o pożądanych własnościach mechanicznych jest odporny na uszkodzenia powstałe na skutek interakcji z substancjami chemicznymi o bardzo kwaśnym, bądź zasadowym charakterze.

Mając na względzie możliwość jak najdłuższego wykorzystywania metali i tworzyw sztucznych w przemyśle, inżynierowie często stosują technologie poprawiające ich jakość. Metody poprawy trwałości materiału można ogólnie podzielić na następujące grupy: obróbkę cieplną, nanoszenie warstw wierzchnich, procesy kucia narzędziowego i modyfikację warstwy wierzchniej [10,11]. Z powyższych metod technologie nanoszenia powłok ochronnych stanowią powszechnie znany sposób zabezpieczenia powierzchni przed różnego rodzaju uszkodzeniami zewnętrznymi.

Zużycie części maszyn i urządzeń ma istotne znaczenie odnośnie ich trwałości eksploatacyjnej i stanowi szeroko omawiany temat w dostępnej literaturze naukowej [12,13]. Tak samo dzieje się w przypadku konstrukcji metalowych, albo narzędzi wykorzystywanych do przeróbki plastycznej [10,14]. Należy, jednak pamiętać o tym, że metody poprawy własności warstw wierzchnich powinny zostać dobrane adekwatnie do warunków, w jakich dany element będzie pracował. Ponadto rodzaj metody wytwarzania powłok ochronnych i regeneracyjnych musi korelować z wymaganiami technicznymi wynikającymi z własności charakteryzujących materiał podłoża. Nawet, jeżeli dana technologia poprawy własności mechanicznych i wytrzymałości na działanie czynników zewnętrznych dobrze sprawdza się dla danych elementów, nie zawsze będzie ona odpowiednia dla innych materiałów. Należy również pamiętać podczas wyboru danej techniki, że nie każda metoda pozwala na naniesienie trwałej warstwy ochronnej na podłoże, dla którego wymagana jest poprawa jakości oraz o tym, że już same parametry charakteryzujące daną metodę wpływają na własności uzyskanych powłok [15–17]. Przykładem źle dobranej technologii wykonania warstwy ochronnej może być próba napawania na podłożu z łatwo ulegającego zapłonowi magnezu, w trakcie którego temperatura procesu będzie przekraczać temperaturę zapłonu tego materiału [18–20].

Reasumując, poprawność sposobu wytworzenia warstw ochronnych, jej efektywność zależy jednocześnie od zastosowanej metody ich nanoszenia, wybranych parametrów

oraz materiału powłokowego [21]. Elementy konstrukcyjne zależnie od ich zastosowania powinny wyróżniać się odpowiednimi własnościami ich warstw powierzchniowych, takimi jak np.: odporność na zużycie ścierne, erozyjne, czy zjawisko korozji [22]. Wraz z rozwojem technologicznym powłokom nadaje się nowe funkcje, zwiększając ich znaczenie i powiększając zakres zastosowań o nowe zadania, zarówno pod względem wzmocnienia powierzchni, jak i estetyki [23]. Jednocześnie rosną też stawiane im wymagania w każdym z tych obszarów. Za duże osiągnięcie przyjmuje się, gdy wybrana technika wytwarzania powłok przy odpowiednio dobranym materiale powłokowym jest w stanie zapewnić jednocześnie wysoką odporność na zużycie na drodze mechanicznej, odporność na korozję oraz zachować te cechy w podwyższonej temperaturze. Pomimo coraz to większych oczekiwań w zakresie ochrony powierzchni materiałów należy wciąż mieć na względzie fakt, że w produkcji zwraca się przede wszystkim uwagę na aspekt ekonomiczny. Najważniejsze jest zapewnienie wysokiego poziomu odporności na uszkodzenie i zużycie materiału w wybranych warunkach pracy, które występują najczęściej. Należy przede wszystkim zagwarantować ochronę w miejscu, gdzie istnieje prawdopodobieństwo znaczącej degradacji, tak by powłoka stanowiła swojego rodzaju barierę zabezpieczającą dla materiału, na który została naniesiona [24].

3 Metody ochrony powierzchni

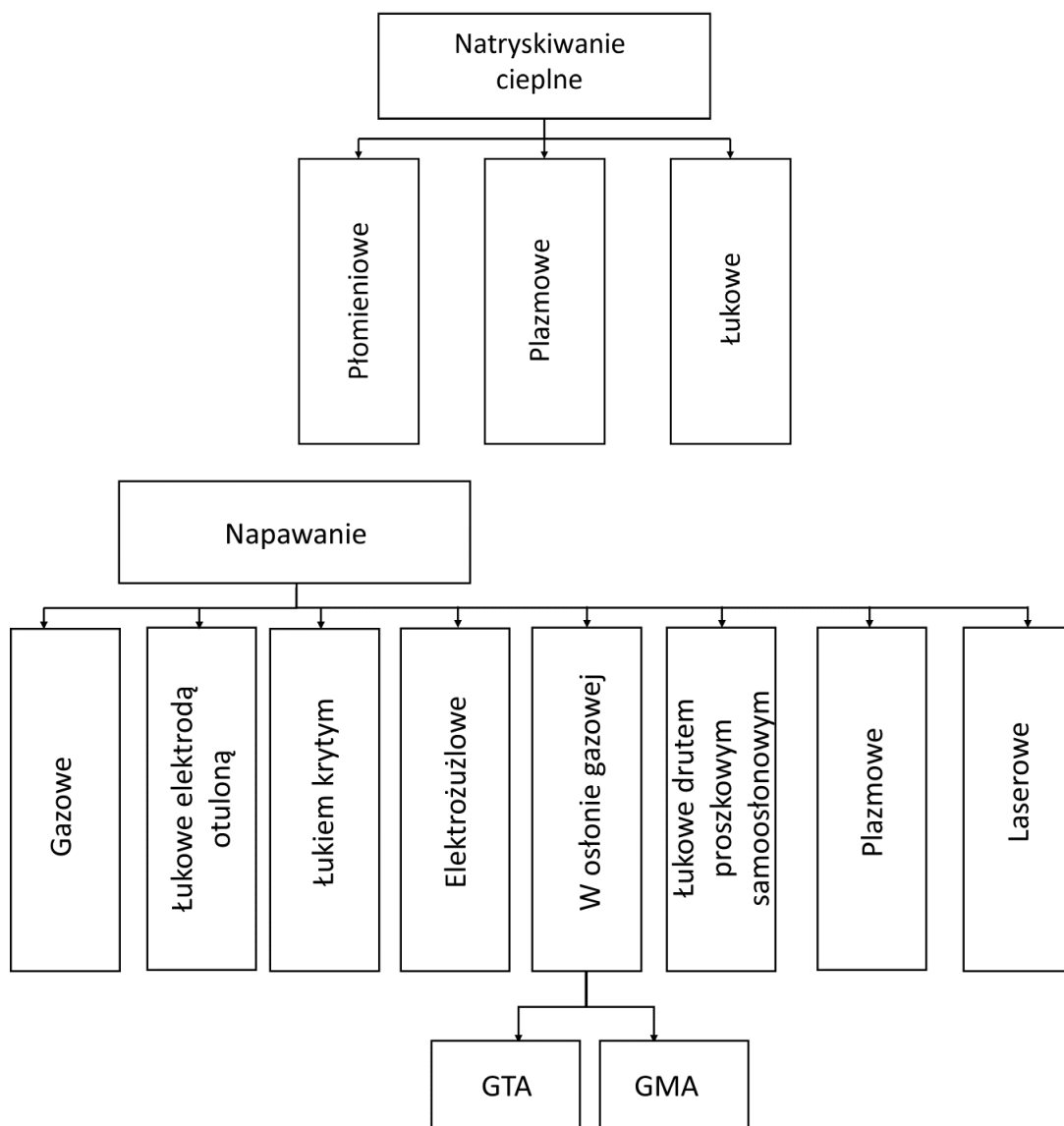
Powłoki ochronne bądź regeneracyjne często są stosowane w rozwiązaniach inżynierskich, gdy pożądane jest uzyskanie własności warstwy wierzchniej istotnie różniących się od podłoża [25]. Obecnie występuje wiele materiałów powłokowych oraz technologii nanoszenia warstw ochronnych. Uszkodzenia powierzchni elementów roboczych wpływają na konieczność zastosowania działań naprawczych, w postaci m.in. powłok ochronnych, lub regeneracyjnych, pozwalających na przywrócenie własności użytkowych uszkodzonej części. W energetyce jądrowej powłoki stosowane są zwykle w celu ochrony powierzchni mających bezpośrednią styczność z przechowywanym paliwem i stanowią ochronę przed korozją chemiczną. Stop cyrkonu używa się jako ochronę izolacyjną między metalową powierzchnią zbiornika, a paliwem, minimalizując możliwość zajścia reakcji chemicznej, której produkty zmieniłyby jego skład, oraz aby zapobiec rozpraszaniu się paliwa radioaktywnego do chłodziwa. Powłoki miedziane są natomiast wykonywane, jako bariery antykorozyjne dla pojemników na zużyte paliwo jądrowe. Chcąc jednak ocenić zalety różnych warstw ochronnych, konieczne jest zbadanie ich własności w rzeczywistych warunkach pracy [2].

Powłoki ochronne stosowane są w wielu gałęziach przemysłu od dziesiątek lat w celu ochrony podłoża przed substancjami żrącymi oraz w naprawie uszkodzeń wywołanych mechanicznie lub w efekcie negatywnego oddziaływania zjawiska korozji. Zdaniem Burakowskiego początek inżynierii powierzchni nastąpił, gdy zaczęto stosować materiały konstrukcyjne [26]. Nanoszenie warstw wierzchnich o wysokiej jakości stało się istotnym celem w przemyśle, ponieważ zniszczenie powłoki ochronnej jest jedną z najczęstszych przyczyn uszkodzenia pojedynczych elementów, a także całych systemów [27]. Warstwy poprawiające jakość podłoża poza przemysłem znalazły także zastosowanie w konserwacji zabytków wykonanych z rozmaitych stopów metali [16], oraz w medycynie [28], aczkolwiek pewne założenia dotyczące ich zastosowania różnią się od tych, jakie obowiązują w produkcji masowej.

Rodzaje powłok można sklasyfikować w zależności od przyjętego kryterium podziału. Najbardziej uzasadniony wydaje się być podział ze względu na materiał, przeznaczenie i sposób wytwarzania powłoki. Materiały powłokowe są często dzielone na metaliczne i niemetaliczne. Pod względem przeznaczenia powłoki dzieli się na cztery kategorie: ochronne, dekoracyjne, dekoracyjno-ochronne, techniczne [26]. Wybierając metodę nanoszenia materiału ochronnego i jego rodzaj należy mieć na względzie własności pokrywanego materiału podłoża. Wśród powszechnie znanych technik nakładania powłok wyróżnia się m.in.: elektrolityczna,

chemiczna (bezprądowa), ogniowa (zanurzeniowa), natryskiwanie cieplne, metody dyfuzyjne, platerowanie i naparowanie próżniowe metodą bezprądową oraz napawanie [29,30]. Same techniki nakładania powłok można podzielić na dwie podstawowe grupy: procesy natryskiwania cieplnego i procesy napawania [31], (wymieniono poniżej).

Do najczęściej stosowanych procesów natryskiwania cieplnego należą: natryskiwanie płomieniowe poddźwiękowe, FS (ang. *flame spraying*), natryskiwanie łukowe AS, (ang. *arc spraying*), płomieniowe naddźwiękowe, HVOF (ang. *high-velocity oxygen fuel*), natryskiwanie detonacyjne, DS (ang. *detonation spraying*), natryskiwanie plazmowe, PS (ang. *plasma spraying*) i natryskiwanie zimnym gazem, CS (ang. *cold spraying*). Przechodząc do metod napawania, występują procesy technologiczne, takie jak napawanie elektrodą nietopliwą w osłonie gazów obojętnych GTAW (ang. *gas tungsten arc welding*) i napawanie łukowe drutem rdzeniowym FCAW (ang. *flux-cored arc welding*), laserowe napawanie metalu LMDW (ang. *laser metal deposition welding*), napawanie łukiem plazmowym PTA (ang. *plasma transferred arc*) [32,33]. Trochę inaczej niż Maslarevic et al. i Franz et al. ([32,33]) podział metod spawalniczych przedstawił Klimpel- Rys. 3.1, [34]. Podział ten w prosty sposób przedstawia różnice pomiędzy spawalniczymi metodami nanoszenia warstw ochronnych, które z biegiem lat i rozwojem technologii rosną poszerzając obecny schemat o coraz nowocześniejsze metody.



Rys. 3.1 Podstawowe technologie spawalnicze nakładania powłok [34]

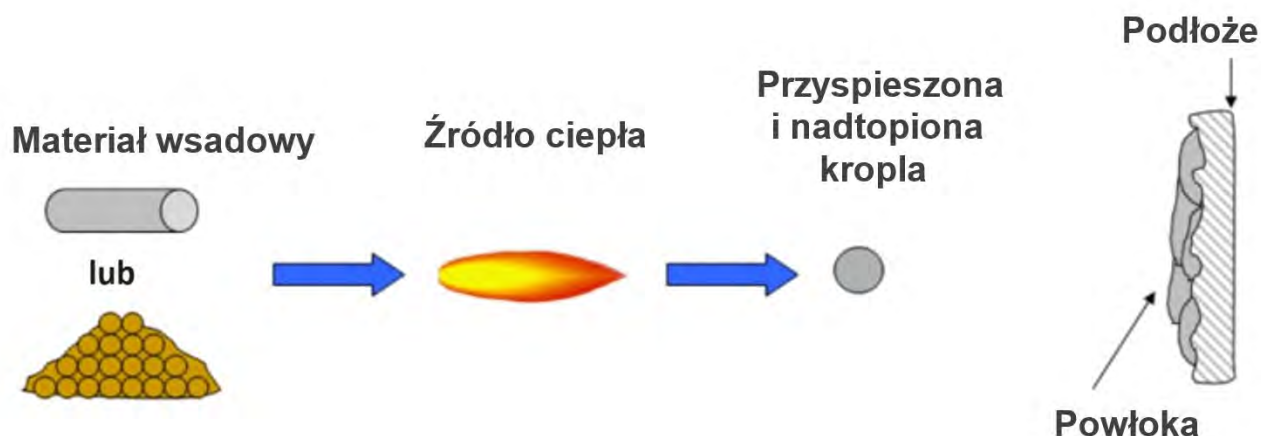
3.1 Klasyfikacja spawalniczych metod nanoszenia powłok

Powłoki nakładane cieplnie jak już wspomniano we wcześniejszym podrozdziale mogą być natryskiwane bądź napawane. Dodatkowo można wyróżnić technologię przetapiania i stapiania [35], a także nadtapiania. Sam termin **powłoka** oznacza warstwę, która zwiększa wymiary elementu [30]. W obowiązującej od 1958 roku Polskiej Normie PN-73/M-04250, nie użyto pojęcia powłoki i określano ją mianem **warstwy wierzchniej**. Norma PN-M-04250 (pt. „Warstwa wierzchnia- Terminologia”), ostatnia wprowadzona przez Polski Komitet Normalizacji, Miar i Jakości w 1987 roku w zastępstwie dla przedstawionej nie zmieniła

stosowanego nazewnictwa (zmiany wprowadzono również w 1973 roku). Chcąc, jednak zachować zgodność również z innymi obowiązującymi aktami normalizacyjnymi z zakresu inżynierii powierzchni (zarówno polskimi, jak i międzynarodowymi, gdzie stosuje się określenie powłoka [36–39]) zwraca się w pracy uwagę na fakt, że z powodu tworzenia coraz nowszych dokumentów o charakterze standaryzacyjnym i literatury zagranicznej zacierają się różnice (pod względem własności, budowy, sposobu wytwarzania) między typowymi warstwami wierzchnimi i typowymi powłokami [26,40]. Z tego powodu w niniejszej pracy zachowano oba te terminy, co wynika z faktu, iż informacje zamieszczone w opracowaniu pochodzą również z literatury obcojęzycznej [1,16,41,42]. Norma PN EN ISO 14917:2017 (pt. „*Natryskiwanie cieplne- Terminologia, klasyfikacja*”) również definiuje warstwę wierzchnią, jako „*powłokę na wierzchu warstwy wiążącej lub na powierzchni części, która ma zapewnić wymagane właściwości powierzchni*” [43].

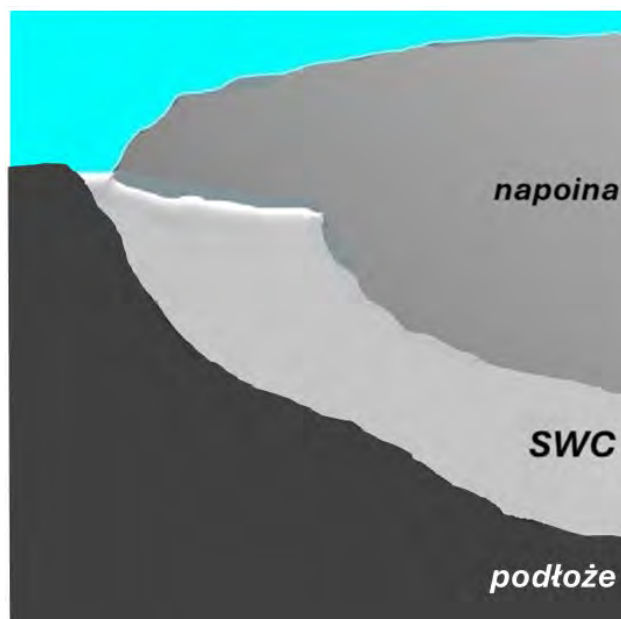
Chcąc zrozumieć różnice między podstawowymi procesami spawalniczymi warto zacząć od ogólnie przyjętej definicji **natryskiwania cieplnego** i porównać ją z obowiązującym objaśnieniem terminu **napawanie**. Zgodnie z nią **natryskiwanie cieplne** charakteryzuje się tym, że stopione, nadtopione, lub znajdujące się w stanie uplastycznionym cząstki proszku nanoszone są na uprzednio przygotowanym podłożu, które polega na uprzednim oczyszczeniu powierzchni i nadaniu jej odpowiedniej chropowatości w celu wzmocnienia sił adhezji między podłożem, a nanoszoną warstwą. Dążąc do uzyskania, jak największej przyczepności nanoszonej warstwy przeprowadza się na samym początku procesu zabieg obróbki strumieniowo ścierniej, bardzo często z użyciem piasku korundowego. W następnym etapie procesu generowany jest „strumień” cząstek, gdzie są one nagrzewane, tak by doszło do ich uplastycznienia, a następnie uderzają w podłoże. Dzieje się tak w wyniku, rozpędzania ich z dużą prędkością w kierunku wstępnie poddanej obróbce powierzchni materiału, w wyniku czego cząstki uderzają w nią ze znaczną siłą. Powłoki powstają, gdy cząstki staną się na tyle plastyczne by odkształcić się przy zderzeniu z podłożem i utworzyć tzw. *splat* [44,45]. Materiał nanoszony jest warstwa po warstwie w wyżej opisany sposób do momentu uzyskania zamierzonej grubości powłoki [46]. Podczas natryskiwania cieplnego nie następuje nadtopienie podłoża. Ze względu na powszechną warstwową budowę powłok otrzymywanych w tym procesie w literaturze dotyczącej tematu stosuje się określenie warstwa lamellarna. Budowa warstw może być również kolumnowa, bądź komórkowa.

Na Rys. 3.2 przedstawiono schemat procesu natryskiwania cieplnego.



Rys. 3.2 Schemat metody natryskiwania cieplnego [47]

W przypadku **technologii napawania** następuje natomiast nadtopienie podłoża, co jest podstawową różnicą w porównaniu z opisaną powyżej grupą procesów spawalniczych. Nawiązując do słów Hejwowskiego, charakterystycznym efektem napawania jest częściowe stopienie powierzchni elementu obrabianego i powstanie strefy przejściowej w materiale, której skład chemiczny i powierzchni jest pośredni między składem chemicznym materiału podłoża i składem materiału użytego do wytworzenia powłoki [30]. Uzupełniając ten opis, wokół napoiny występuje obszar zwany **strefą wpływu ciepła (SWC)** posiadający własności odmienne od podłoża i napoiny (Rys. 3.3). Warto również w tym miejscu zauważyć, że strefa wpływu ciepła nie występuje w efekcie zastosowania jakiegokolwiek z technologii natryskiwania cieplnego.

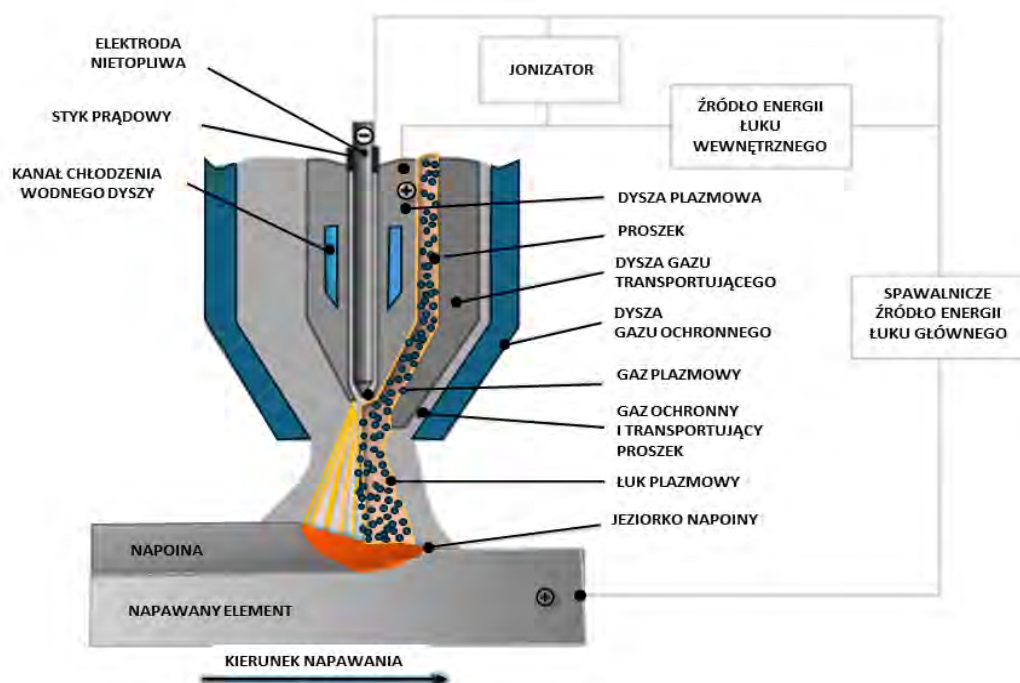


Rys. 3.3 Schemat strefy wpływu ciepła (SWC) wokół napoiny [48]

Z pośród dostępnych technologii napawania podawanie łukiem plazmowym wyróżnia się możliwością uzyskania jednorodnej mikrostruktury, niskiego odkształcenia i rozcieńczenia, co skutkuje lepszymi właściwościami powierzchni w porównaniu do napawanych warstw przetwarzanych innymi technikami spawania [49]. Samo napawanie łukiem plazmowym można zdefiniować jako technikę osadzania powłok wykorzystującą plazmę do stopienia nanoszonego materiału i powierzchni, na którą jest nanoszony [50]. Wysoka wydajność energetyczna technologii **PTA** (*ang. Plasma Transferred Arc*) w połączeniu z pożądanym niskim stopniem wymieszania materiału powłokowego z materiałem podłoża pozwala uzyskać najczęściej jednowarstwowe grube powłoki o równomiernej strukturze, które wykazują własności charakterystyczne dla zastosowanego materiału powłokowego, niezależnie od własności podłoża [51]. Napoiny zazwyczaj osiągają grubość rzędu od 2 do 3 mm (a możliwy do uzyskania zakres ich grubości mieści się w granicach od 0,5 do 10 mm [52]). Mikrostruktura napoin i wynikające z niej własności mechaniczne są zależne m.in. od sposobu rozkładu ciepła i procesu stygnięcia (czyli zależą od wartości dostarczonej energii liniowej oraz grubości naniesionej powłoki i składu chemicznego nanoszonego materiału). Istotny wpływ na własności warstw napawanych mają również grubość podłoża, jego pojemność cieplna i podgrzewanie wstępne wykonane przed naniesieniem napoiny. Technologie natryskiwania cieplnego zaś stosowane są często do produkcji znacznie cieńszych powłok, których grubość wyraża się w jednostce mikrometrów, i których cechy charakterystyczne dodatkowo są uwarunkowane ułożeniem kolejnych warstw materiału nanoszonego na siebie.

Podsumowując przedstawione charakterystyki obu procesów spawalniczych, wybór jednego z nich zależy najczęściej od wielkości i kształtu chronionego elementu, oraz zastosowania i składu chemicznego powierzchni. Procesy natryskiwania ciepłego preferowane są, tam, gdzie wymagana jest cienka, twarda powłoka charakteryzująca się minimalnym odkształceniem termicznym. Warstwy napawane wykorzystuje się najczęściej w tych obszarach przemysłu, dla których priorytet stanowią doskonałe własności tribologiczne [20].

Na Rys. 3.4 przedstawiono mechanizm nanoszenia napoiny technologią plazmową PTA.

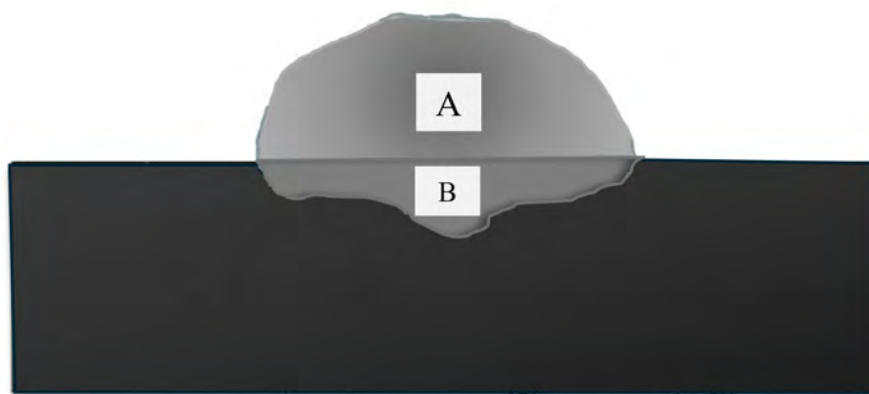


Rys. 3.4 Schemat procesu napawania plazmowego (PTA) [53]

3.2 Napawanie plazmowe

Metoda napawania łukiem plazmowym jest stosowana w inżynierii powierzchni i służy do nanoszenia powłok na powierzchnię elementów wykorzystywanych w przemyśle [54]. Napawanie plazmowe PTA (norma obowiązująca: **PN-EN ISO 4063:2023-10, nr 153**) bazuje na metodzie spawania elektrodą nietopliwą **GTA** (*ang. Gas Tungsten Arc*) i stanowi jej rozwinięcie. Łuk plazmowy w napawaniu PTA został zwężony, a nietopliwa elektroda

wolframowa umieszczona wewnątrz palnika. Technika ta posiada wiele zalet w porównaniu z innymi procesami napawania, jak m.in. szybki przebieg stapiania zastosowanych materiałów, czy stabilność strumienia energii. Wyróżnia ją również fakt, że jest odpowiednia dla prawie wszystkich stopów metali (m.in. stali, stopów aluminium, stopów niklu i miedzi). Dodatkowo jej koszty są mniejsze niż w przypadku metod z zastosowaniem wiązki lasera, bądź wiązki elektronów [55]. Jest też powszechnie znana z tego, że zapewnia naniesienie powłoki na podłoże o bardzo silnym wiązaniu pomiędzy nimi. Głębokość obszaru wtopienia materiału napawanego w powierzchnię metalową i ich połączenia ze sobą (*współczynnik wymieszania*) zazwyczaj osiąga niewielką wartość, a napoiny są pozbawione wyraźnych porowatości. Sam ***współczynnik wymieszania*** jest definiowany jako udział materiału podłoża w warstwie napawanej [30,56]. Jego wartość określa miarę głębokości wnikania napoiny w podłoże i stanowi jedno z częstych kryteriów oceny poprawności dobranych parametrów procesu. W tym miejscu warstwa jest wymieszana z materiałem rodzimym. Informacja, jaka jest głębokość wtopienia odgrywa szczególnie istotną rolę przy charakterystyce warstw napawanych. Wymieszanie pierwiastków z obszaru napawanego w podłoże i odwrotnie powoduje zmianę mikrostruktury, twardości oraz odporności na zużycie stopu [57]. Obliczanie jak duży jest udział materiału napoiny wtopionego w podłoże w odniesieniu do jej całkowitej powierzchni odbywa się przy zastosowaniu prostego wzoru– (1). Schemat przedstawiający relację napoina- wtopienie został przedstawiony na Rys. 3.5.



$$U = \frac{B}{A + B} \cdot 100\% \quad (1)$$

gdzie:

- U - wartość współczynnika wymieszania, %,
- A - pole powierzchni napoiny, mm^2 ,
- B - pole powierzchni strefy wtopienia, mm^2 .

Rys. 3.5 Schemat przekroju napoiny przedstawiający relację obszarów napoina- wtopienie [58]

Kolejną zaletą tego procesu jest fakt, że napawanie plazmowe może być prowadzone zarówno w sposób ręczny, półautomatyczny, automatyczny lub zrobotyzowany i charakteryzuje się przy tym bardzo wysoką koncentracją energii oraz dużą wydajnością i oszczędnym zużyciem materiału dodatkowego. Koncentracja energii na niewielkim obszarze zmniejsza także skutki cieplnego oddziaływania procesu na właściwości materiału rodzimego. Napawanie tą metodą umożliwia otrzymywanie stosunkowo gładkich powłok co z kolei wpływa na redukcję kosztów związanych z koniecznością zastosowania obróbki skrawaniem [59].

W trakcie procesu ciepło generowane w łuku plazmowym służy do nadtopienia podłoża i stopienia materiału dodatkowego będącego w postaci drutu, pręta, bądź proszku. W ten sposób powstaje jezioro spawalnicze, które jest chronione przed atmosferą zewnętrzną za pomocą gazu osłonowego [60]. Temperatura łuku plazmowego osiąga bardzo wysoką wartość rzędu 15 000- 20 000°C, a prędkość przesuwu dyszy mieści się w zakresie 2- 16 mm/s. Jako gaz plazmowy stosuje się argon, hel lub ich mieszanki. Gazem osłonowym jest zazwyczaj argon

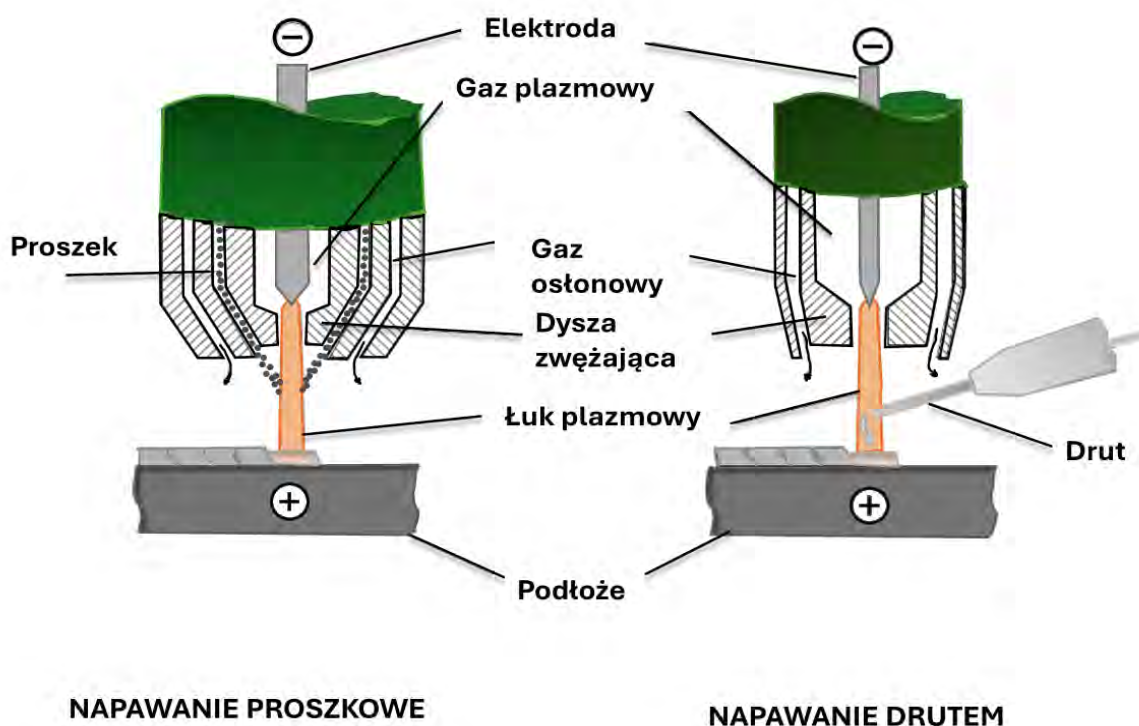
lub mieszanka argonu z wodorem, a jako gaz podający wykorzystuje się argon i jego mieszanki z wodorem, oraz mieszanki helu z wodorem [34,61,62].

Warstwy napawane metodą PTA są powszechnie stosowane w celu poprawy jakości powierzchni części mechanicznych [62]. Uzyskana napoina powinna charakteryzować się własnościami zapewniającymi trwałość w przewidywanych warunkach pracy, o czym decyduje m.in. jej skład chemiczny oraz grubość, na którą wpływają parametry procesu oraz zastosowana technika napawania [59]. Grubość warstwy zależy od ilości materiału dodatkowego, a tym samym od natężenia prądu oraz prędkości procesu. Najczęściej metodę napawania wykorzystuje się do ochrony różnego gatunku powierzchni stalowych, co wynika w dużej mierze z faktu, że stal stanowi prawie 85% całej produkcji metalurgicznej.

Napoiny mogą stanowić zarówno zabezpieczenie przed uszkodzeniami dla nowo wytworzonego elementu, jak i posłużyć do regeneracji zużytej na skutek czynników niszczących powierzchni metalowej. Opisywaną technologię uznaje się za bardzo skuteczną w celu zmniejszenia prac z zakresu obróbki powierzchni, potrzebnych w wyniku np. słabej przyczepność powłok nanoszonych odmiennymi technikami, o czym wspomina się dość często w wielu pracach (m.in. [52,60,63]), czy problemu z nadaniem powłoce zamierzonego kształtu i wymiarów.

Ponadto technika napawania łukiem plazmowym stanowi obiecującą alternatywę dla innych procesów technologicznych takich jak spawanie konwencjonalne lub napawanie laserowe, co można dostrzec już na etapie samej analizy literaturowej [64]. Technologia ta stanowi korzystne rozwiązanie szczególnie dla obróbki komponentów przemysłowych pracujących w wysokiej temperaturze i w warunkach sprzyjających ciągłemu zużyciu [58]. Warstwy napawane są powszechnie stosowane w takich obszarach jak przemysł górniczy, transport hydrauliczny, czy wydobywczy ropy, bądź produkcja elementów maszyn. Wykorzystuje się je także przy produkcji statków, narzędzi rolniczych, przy tworzeniu konstrukcji budowlanych oraz w przemyśle petrochemicznym [20,55,65–68]. Metoda PTA jest często stosowaną techniką do wytwarzania odpornych na zużycie kompozytowych warstw na osnowie metalicznej- MMC (*ang. Metal Matrix Composite*). Materiały MMC pozwalają na zapewnienie unikalnych własności nanoszonych powłok. Wielokrotnie w technice PTA jako materiał dodatkowy stosuje się materiały cermetaliczne o osnowie metalicznej z dodatkiem ceramiki [60]. Zarówno warstwy napawane metaliczne oraz cermetaliczne charakteryzują się szerokim zastosowaniem i spełniają dobrze swoje zadanie nawet w agresywnym środowisku pracy, gdzie efektywnie wydłużają czas użyteczności chronionych elementów [65]. Samo napawanie proszkowe jest bardziej znane niż napawanie z zastosowaniem drutu (w literaturze

można znaleźć zamiennie nazwy: **PAW/ PTAW- ang. Plasma Arc Welding/ Plasma Transferred Wire Arc**). Mimo to ta druga metoda również znajduje zainteresowanie w wielu branżach przemysłowych. Liczne podobieństwa pomiędzy obydwojema procesami można zaobserwować na Rys. 3.6. Różnica pomiędzy nimi wynika z zastosowanego materiału dodatkowego, który może mieć postać proszku, lub drutu. W obu przypadkach też wymagania ze strony sprzętu stosowanego do napawania są podobne. Podczas napawania drutem urządzenie musi zapewnić prowadzenie drutu o różnej grubości przy prędkościach stałych lub pulsacyjnych. W procesie z zastosowaniem proszku, jako materiału dodatkowego, również wymagany jest jego sprawny transport, tyle, że z uwzględnieniem zróżnicowanej wielkości ziaren materiału oraz jego własności fizyko-chemicznych [69].



Rys. 3.6 Schemat przedstawiający porównanie napawania proszkowego i napawania drutem [69]

Druty będące materiałem dodatkowym dzielone są na lite i proszkowe, zwane też inaczej rdzeniowymi [34]. Jako podstawową zaletę tego sposobu napawania często uznaje się stabilność osadzania nanoszonego materiału [70] oraz możliwość sterowania kątem jego podawania, co stanowi pewną przewagę nad napawaniem z użyciem proszku. Jednak użycie

drutu jako materiału dodatkowego wiąże się z pewnymi rodzajami ograniczeniami w kształtowaniu składu chemicznego tworzonej warstwy. W porównaniu z napawaniem proszkowym występuje niestety mniejsza dowolność tworzenia nowych mieszanek materiałowych o zróżnicowanym składzie chemicznym, ze względu na brak możliwości łatwego wymieszania zastosowanych składników, jak w przypadku wspomnianych proszków.

3.3 Napawanie plazmowe proszkowe

Napawanie plazmowe proszkowe **PPTAW** (*ang. Powder Plasma Transferred Arc Welding*), polega na stopieniu materiału dodatkowego w postaci proszku, który wraz z nieznacznie nadtopionym materiałem podłoża tworzy napoinę [53]. Metoda ta pozwala na łatwą obsługę sprzętu i kontrolowanie mechanizmu podawania proszku, dzięki czemu podobnie, jak w przypadku innych stosowanych materiałów dodatkowych możliwe jest dobre wiązanie metalurgiczne z podłożem oraz wytworzenie warstw o zróżnicowanej grubości. Dzięki temu proces ten jest łatwy w zautomatyzowaniu. Opisywana technologia pozwala na szerokie wykorzystanie zastosowanego materiału powłokowego, otrzymanie niewielkiej głębokości wymieszanego materiału napoiny z podłożem, oraz na uzyskanie warstw o jednorodnej strukturze [71]. Dodatkowo technika PTA z zastosowaniem proszku dobrze sprawdza się w technologiach przyrostowych (**AM- ang. Additive Manufacturing**), gdzie ułatwia dostosowanie składu nakładanego materiału poprzez przemieszanie wybranych gatunków materiału proszkowego i dowolność przy ustalaniu ich proporcji [72]. Ta zaleta jest również istotna przy osadzaniu pojedynczych warstw o znacznej grubości (z reguły większej od 1 mm), które są często preferowane w przemyśle ciężkim, gdzie odporność na zużycie ma szczególne znaczenie.

Tworzenie coraz to nowszych mieszanek proszków przeznaczonych do nanoszenia powłok, które sprawdzają się w produkcji warstw napawanych wzbudza zainteresowanie i motywuje do wykonywania dalszych badań w dziedzinie inżynierii powierzchni [73]. Wybór stosowanych materiałów proszkowych jest bardzo szeroki, a właściwa decyzja minimalizuje koszty zniszczenia oraz naprawy chronionych elementów. Ich własności zależą m.in. od składu chemicznego, wielkości i kształtu ziaren, oraz objętościowego udziału składników. Jednym ze składników najpowszechniej stosowanych w wytwarzaniu kompozytów mających za zadanie ochronę powierzchni jest nikiel, co wynika z jego doskonałych własności mechanicznych i antykorozyjnych [74,75]. Proszki na bazie stopów niklowych z dodatkiem

węglika wolframu oraz stopy na bazie żelaza stanowią najczęściej stosowane typy powłok w górnictwie i przemyśle piasków roponośnych [76]. Jednak, nie tylko informacje o samym niklu, który często stanowi podstawę nanoszonej warstwy można wielokrotnie znaleźć w rozmaitych raportach i artykułach z zakresu ochrony wyrobów metalurgicznych. Dokonując analizy literaturowej dotyczącej tego zagadnienia łatwo też odnaleźć informacje, o tym, że przy zastosowaniu metody napawania łukiem plazmowym sprawdzają się, jako materiał wsadowy m.in. takie gatunki proszków, jak: NiCrBSi, NiCrBSi z dodatkiem różnych rodzajów węglików (WC, SiC, Cr₂C₃, B₄C, TiC [77,78]), Ti6Al4V, wysokostopowe stale szybko tnące (np. HSS PM 23, HSS PM 30), czy FeCrC [79–82]. Wymienione materiały to tylko część dostępnych produktów do wytwarzania powłok o różnorodnym składzie. Dokonując zakupu proszków do napawania plazmowego, można zauważyć, że wiele firm posiada rozbudowaną ofertę produktów tego gatunku.

Proszki stosowane do napawania plazmowego można sklasyfikować m.in. pod względem składu chemicznego. W przypadku proszków metalicznych najczęściej głównym składnikiem stopowym jest nikiel, kobalt bądź żelazo-chrom. zwraca się uwagę na wielkość ziarna oraz jego kształt. Przed przystąpieniem do procesu nanoszenia warstw ochronnych proszki powinny zostać poddane ogólnej analizie uwzględniającej przynajmniej sprawdzenie wyglądu zewnętrznego, składu chemicznego, sypkości, gęstości nasypowej i udziału frakcji pylistej, tak, by uniknąć zablokowania przewodów urządzenia do napawania oraz zminimalizować prawdopodobieństwo wystąpienia wad w nanoszonych warstwach [83].

4 Charakterystyka i klasyfikacja zjawiska zużycia powierzchni i jego rodzaje

Zużycie powierzchni roboczej przedmiotu jest jednoznaczne z pogorszeniem jego własności użytkowych i dlatego stanowi ważny czynnik określający czas pracy każdego elementu. Okoliczności powodujących proces zużycia jest wiele. Z reguły powierzchnie materiałów pracujących ulegają niszczeniu na skutek działania kilku czynników jednocześnie [20,34]. Podatność powierzchni elementów na zniszczenie zależy m.in. od warunków o charakterze mechanicznym, takich jak choćby: wielkość obciążenia, prędkość tarcia, jej chropowatość [84]. Wszystkie z wymienionych czynników przekładają się na to, jak szybko dojdzie do zniszczenia elementu pracującego. Złożoność opisywanego problemu wymusza ciągle udoskonalanie już istniejących materiałów i projektowanie nowych oraz nieustanne dążenie do aplikacji coraz nowocześniejszych procesów z zakresu nanoszenia powłok ochronnych. Produkcja części i komponentów przemysłowych musi sprostać ciągle rosnącym wymaganiom.

Powierzchnia jest wyjątkowo ważną częścią każdego przedmiotu stosowanego w dziedzinie inżynierii, a do jej zniszczenia dochodzi na skutek oddziaływania wielu negatywnych czynników [85]. Degradacja powierzchni elementu w wyniku długotrwałego użytkowania prowadzi do przestojów w zakładach przemysłowych i zwiększenia kosztów pracy oraz wydłużenia czasu produkcji.

Zachodzące procesy zużycia można podzielić na zużycie tribologiczne i nietribologiczne. **Zużycie tribologiczne** polega na usuwaniu materiału z powierzchni współpracujących ze sobą elementów, przy czym powoduje zmianę ich wymiarów i kształtów. Procesowi często towarzyszy tarcie, powodujące mechaniczne uszkodzenia. Istnieje wiele rodzajów tego typu zużycia, a niektóre z nich to [20,22]:

- ściernie (abrazyjne),
- adhezyjne,
- zmęczeniowe,
- ułamania na skutek uderzeń.

Odporność warstwy wierzchniej na zużycie wywołane przez tarcie określają następujące własności (cechy):

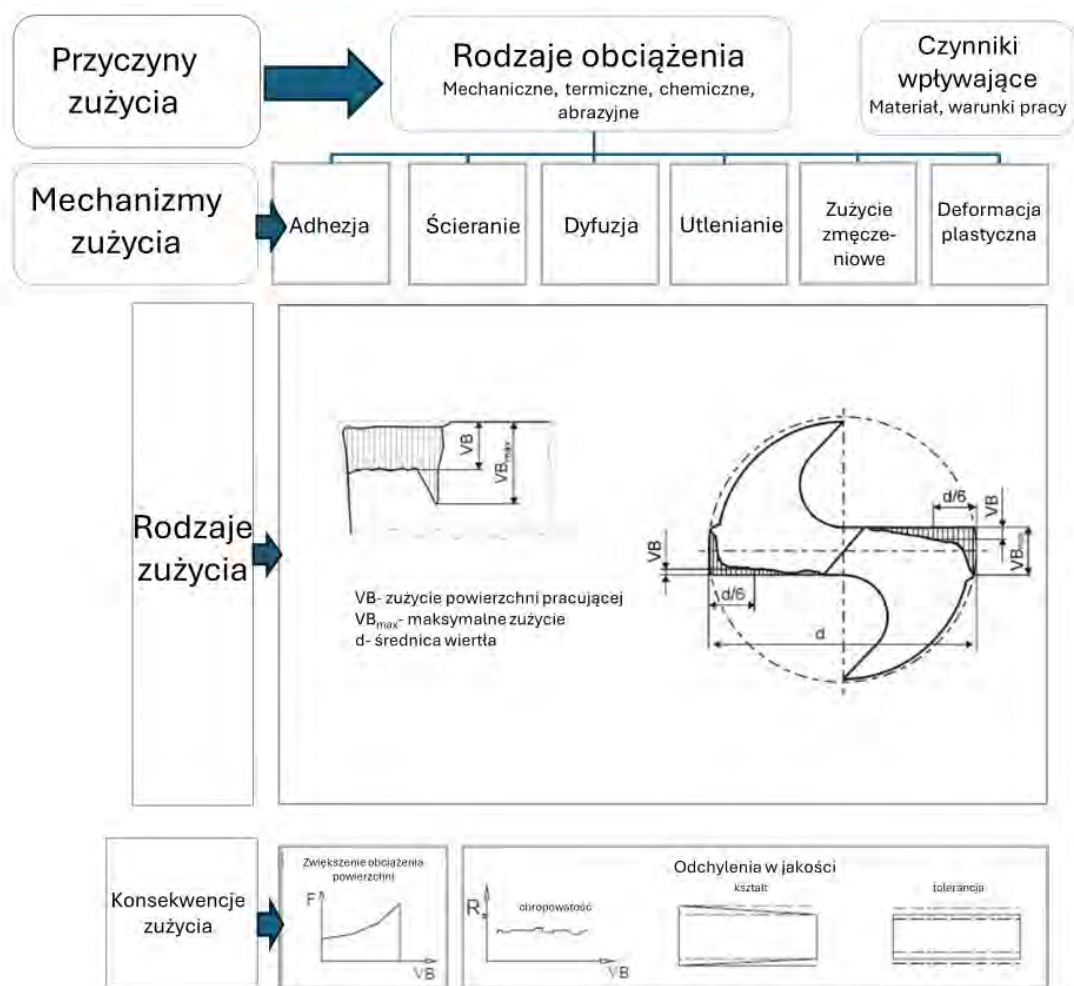
- współczynnik tarcia (μ),
- zużycie tribologiczne,
- odporność na zatarcie [26].

W przypadku *zużycia nietribologicznego* nie następuje natomiast zjawisko tarcia, powodujące uszkodzenia. Mogą one pojawiać się na skutek oddziaływania podwyższonej temperatury bądź korozji [20]. Przyczyną tego zjawiska bywa również: utlenianie, delaminacja, oraz dyfuzja [86]. Rodzaj zużycia, które wielokrotnie występuje w przypadku danego materiału jest związany z jego własnościami [87]. (Przykład mogą stanowić elementy kruche narażone bardziej pęknięcia od plastycznych.) Bardzo często w literaturze jako miarę zużycia podaje się ilość utraconej objętości, lub masy materiału. Zużycie jest też mierzone powierzchniowo oraz liniowo.

W celu zminimalizowania ponoszonych strat inżynieria powierzchni dogłębnie analizuje korelację m.in. między odpornością na zużycie a własnościami, którymi charakteryzuje się podłoże. Chcąc dokonać takiej oceny uwzględnia się twardość, wytrzymałość, plastyczność, zwracając również uwagę na takie mechanizmy, jak zniekształcenie sieci materiału, siły wiązania, wielkość ziarna itp.. Zazwyczaj proces zużycia można sklasyfikować jako stan niskiego, łagodnego i poważnego zużycia [88], lub podzielić inaczej na ścieranie wstępne, ścieranie o stałej prędkości oraz ścieranie końcowe o zwiększonej intensywności [89]. Typowy przebieg tego procesu jest obrazowany w formie krzywej zbudowanej z trzech etapów. Jego dokładna ocena, nie jest taka łatwa, gdyż poza oczywistym wpływem czasu i dystansu tarcia, znaczenie dla przebiegu zużycia ma również temperatura otoczenia, oraz to, czy podłoże jest suche, bądź smarowane, a także struktura trącego materiału, typ węzła tarcia itp. [90].

Chociaż nie można całkowicie wyeliminować czynników niszczących materiał, często stosuje się środki służące do odbudowy i chroniące powierzchnię narażoną na zużycie. W zależności od zastosowania danego materiału i prawdopodobnych przyczyn jego stopniowej degradacji eksperci wybierają odpowiednią barierę ochronną oraz metodę jej wytwarzania, tak by były one razem jak najbardziej skuteczne.

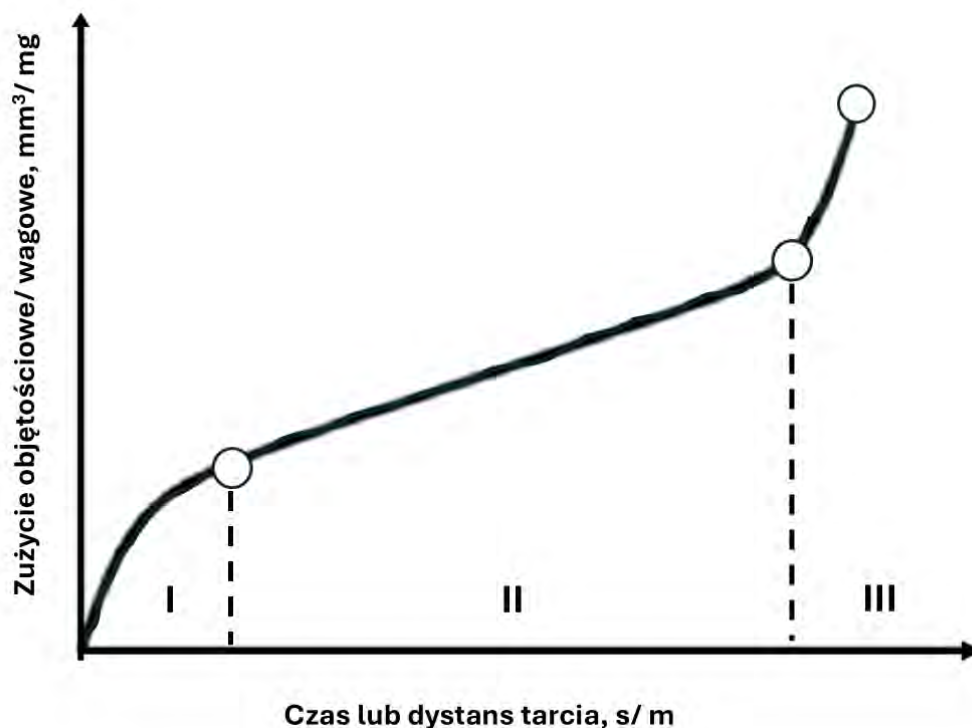
Na Rys. 4.1 przedstawiono schemat podstawowych przyczyn i mechanizmów zużycia na przykładzie narzędzia skrawającego.



Rys. 4.1 Przyczyny, mechanizmy, rodzaje i skutki zużycia [86]

4.1 Zużycie tribologiczne

Ścieranie i zużycie ślizgowe powodują awarie różnych elementów pracujących m.in. w przemyśle naftowym i gazowym, lub przemyśle wydobywczym. Samo zużycie ślizgowe jest efektem ruchu dwóch poruszających się ciał o różnej prędkości względnej i/lub kierunkach. W większości zastosowań inżynierskich materiałów dominującym rodzajem zużycia jest ścieranie [91]. Do opisu tego zjawiska i usystematyzowania związanych z nim zagadnień stosuje się odpowiednie wzory, oraz zależności, które często nawiązują do twardości materiału. Na Rys. 4.2 przedstawiono i scharakteryzowano etapy zużycia zachodzącego na skutek ścierania oraz zobrazowano typową krzywą tego procesu wraz z jej opisem.

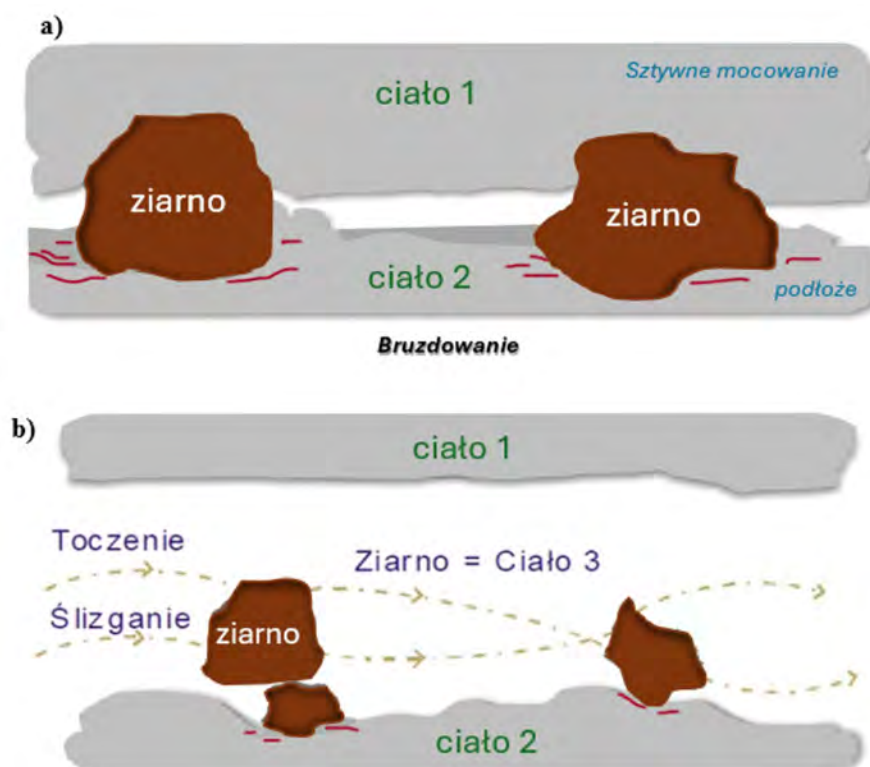


Rys. 4.2 Typowy wykres zużycia. (I) Ścieranie wstępne; (II) Ścieranie o stałej prędkości; (III) Ścieranie końcowe o zwiększonej prędkości [89]

Ścieranie występuje często tam, gdzie luźne ścierniwo przesuwa się względem ciała stałego. Podstawowymi mechanizmami wywołującymi zużycie ścierne są [92]:

- a) mikroskrawanie,
- b) bruzdowanie,
- c) rysowanie,
- d) wyciąganie ziaren.

Ponadto rozróżnia się: zużycie ścierne dwóch ciał (ang. *two-body abrasive wear* 'grooving wear regime') z charakterystycznym mechanizmem bruzdowania, oraz w obecności trzech ciał (ang. *three-body abrasive wear* 'rolling wear regime') odpowiadające ruchowi postępowemu- obrotowemu przy użyciu luźnego ścierniwa. Zużycie ścierne w obecności dwóch ciał występuje, gdy materiał osnowy wchodzi w bezpośredni kontakt z materiałem obrabianym, a zużycie ścierne w obecności trzech ciał, pojawia się na skutek tarcia materiału osnowy przez nieumocowane cząstki materiału obrabianego [92]. Różnicę pomiędzy opisywanymi typami zużycia przedstawiono na Rys. 4.3.



Rys. 4.3 Formy zużycia ściernego: a) zużycie ściernie dwóch ciał z występowaniem mechanizmu bruzdowania, b) zużycie ściernie w obecności trzech ciał przy użyciu luźnego ścierniwa [92]

Zużycie powierzchni ocierających się o siebie w warunkach suchych lub smarownych jest często określane przy użyciu **równania Archad’a**. W praktyce inżynierskiej zależność ta służy do przewidywania zużycia o długotrwałym przebiegu [89]. Zgodnie ze wzorem całkowity ubytek materiału jest równy:

$$V_w = K \cdot \frac{SN}{H}; \quad (2)$$

gdzie [89,93]:

- V_w - całkowita objętość materiału usuniętego na skutek zużycia, mm^3 ;
- S - całkowita droga tarcia, m ;
- N - obciążenie, N ;
- H - twardość materiału trącego (bardziej plastycznego), HV ;
- K - współczynnik zużycia (wartość zależna od obciążenia i drogi tarcia).

W celu uproszczenia wyboru materiałów do zastosowań inżynierskich i łatwiejszego porównywania ich ze sobą stosuje się **współczynnik zużycia wymiarowego**, definiowany następująco:

$$k = \frac{K}{H} = \frac{V_w}{SN}; \quad (3)$$

gdzie oznaczenia są identyczne, jak w przypadku wzoru (2), a współczynnik **k** wyrażony jest w jednostce Pa^{-1} , lub w przypadku odniesienia do zużycia objętościowego $mm^3N^{-1}m^{-1}$ [93].

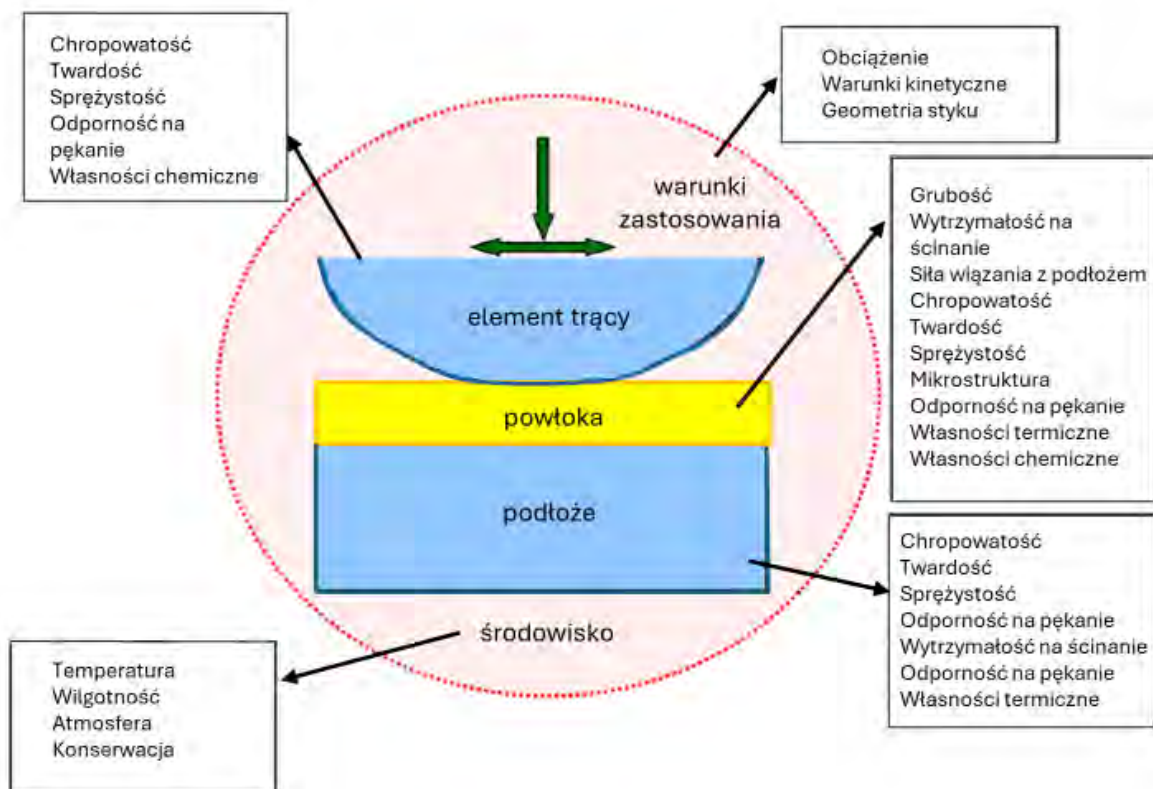
Sam **współczynnik odporności na zużycie (Pa)** natomiast stanowi odwrotność współczynnika zużycia wymiarowego i opisuje go zależność:

$$Rw = \frac{1}{k} = \frac{SN}{V_w}; \quad (4)$$

Na podstawie powyższych wyliczeń wyprowadzono wzór definiujący prędkość zużycia ($\frac{mm^3}{m}$):

$$Q = \frac{V_w}{S} = \frac{N}{Rw}; \quad (5)$$

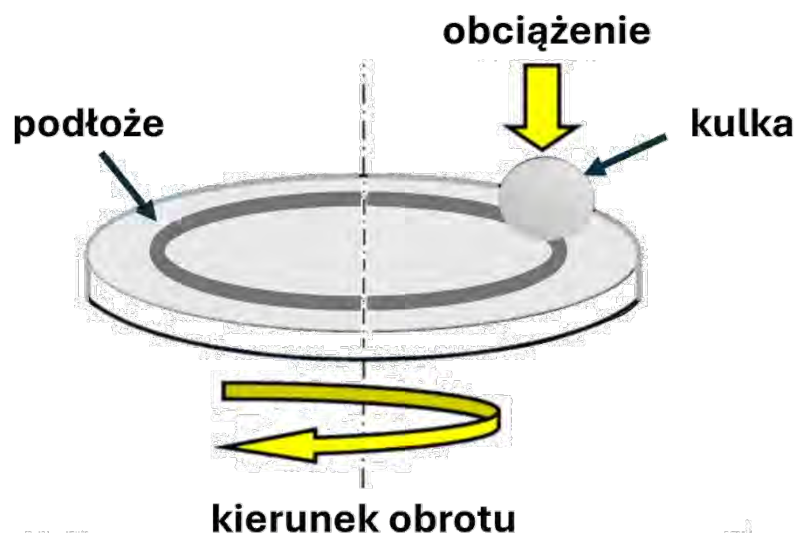
Przystępując do oceny odporności materiału na zużycie należy odpowiednio dobrać metodykę prowadzonych badań, co wiąże się również z wyborem odpowiednich urządzeń badawczych. Warto też wcześniej przemyśleć, które czynniki oddziałujące na materiał, bądź naniesioną powłokę mogą stać się ich najbardziej prawdopodobną przyczyną zniszczenia [94]. Na Rys. 4.4 przedstawiono najczęstsze czynniki i najistotniejsze własności materiałów wpływające na stan podłoża w środowisku pracy.



Rys. 4.4 Czynniki wpływające na własności tribologiczne powierzchni [94]

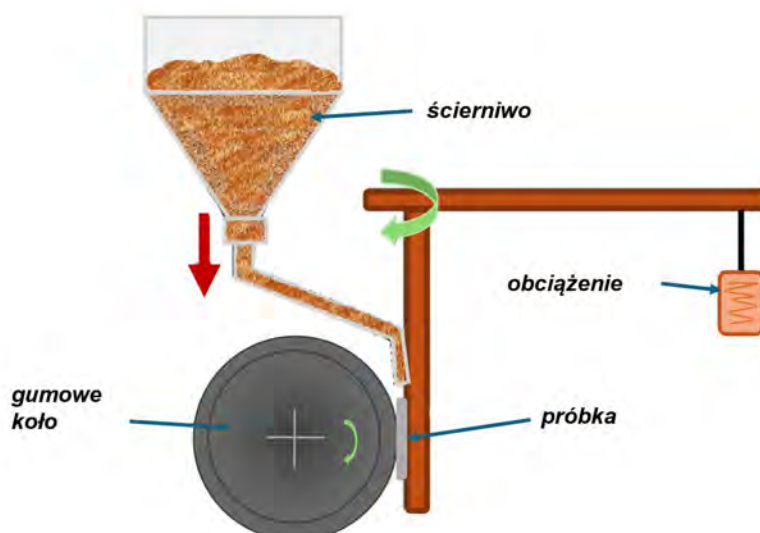
Na podstawie analizy dostępnej literatury dotyczącej tematyki zużycia powierzchni wyróżnić można m.in. następujące techniki oceny zużycia tribologicznego:

- pomiary profilu obszaru usuniętego w wyniku zużycia powierzchni metodą kulka na tarczy oraz trzpień na tarczy [95,96], w których otrzymany wynik zależny jest od zastosowanej siły nacisku, długości drogi tarcia i twardości badanego materiału oraz materiału, z którego wykonana jest kulka - Rys. 4.5 [96]



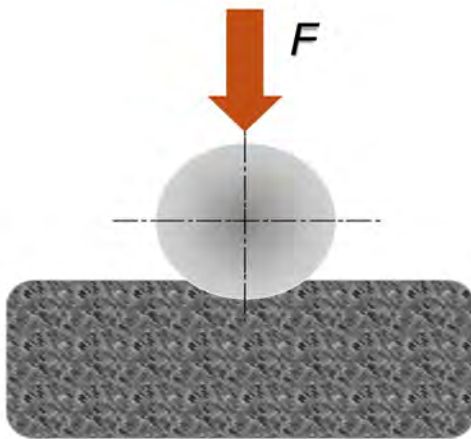
Rys. 4.5 Schemat testu zużycia tribologicznego metodą kulka na tarczy [97]

- test tarcia techniką DSRW (ang. *Dry Sand Rubber-Wheel*) podczas, którego badana próbka zostaje zamontowana na krawędzi uchwyty mocującego, tak, by nie stykała się bezpośrednio z obrotowym, gumowym kołem. Przepływający cement portlandzki jest skierowany do szczeliny pomiędzy próbką, a znajdującym się w ruchu kołem, ścierając próbkę przy określonej prędkości ślizgowej. Odporność materiału na ścieranie ocenia się przez pomiar utraty jego objętości lub utraty masy [98]. Schemat działania opisaney metody przedstawia Rys. 4.6.



Rys. 4.6 Schemat testu odporności na zużycie ścierane wykonanego metodą z gumowym kołem i materiałem ceramicznym [99]

- pomiary twardości wykonywane pod odpowiednio dobranym obciążeniem odpowiadającym gatunkowi testowanego materiału. Wśród powszechnie stosowanych znajdują się: metoda Brinella, Rockwella, Vickersa oraz Knoop- Rys. 4.7, inne [8],



Rys. 4.7 Schemat działania węgelnika na badane podłoże, F - siła [8]

Przedstawione powyżej metody stanowią przykłady powszechnie stosowanych testów tribologicznych. Technik badawczych z zakresu tego rodzaju zużycia jest zdecydowanie więcej, a wspomniane należą do jednych z częściej wykorzystywanych. Podczas prowadzenia testów o charakterze tribologicznym wielokrotnie wykonywane są badania warstwy wierzchniej przed i po zrealizowaniu wyżej wymienionych z wykorzystaniem skaningowej mikroskopii elektronowej (*SEM*) sprzężonej z mikroanalizatorem rentgenowskim (*X-ray spectroscopy EDS*), bądź mikroskopii optycznej [9].

4.2 Zużycie nietribologiczne

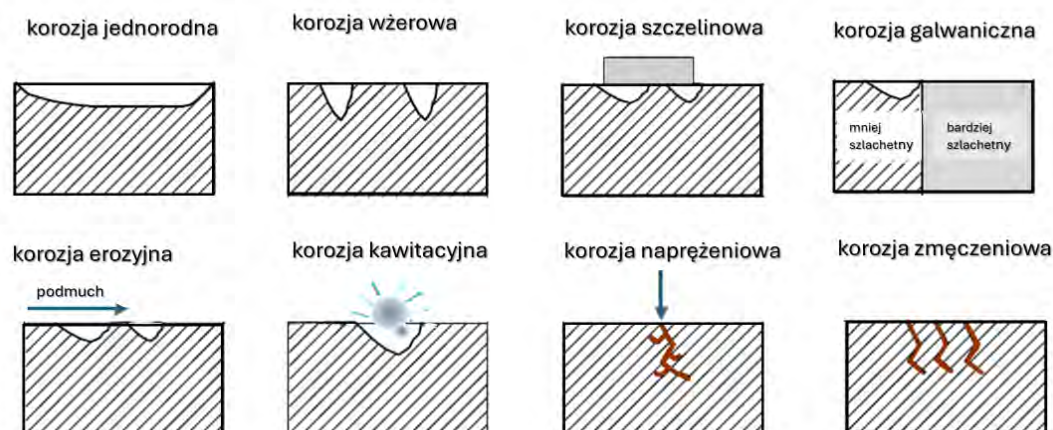
Warstwa wierzchnia narażona jest na oddziaływanie czynników zewnętrznych zarówno fizycznych, jak i chemicznych [26]. Uszkodzenia nie zawsze powstają na skutek tarcia bądź obciążeń mechanicznych. Co więcej, nawet woda może spowodować degradację materiału na skutek erozji uderzeniowej cieczy, erozji kawitacyjnej lub korozji. Materiały metaliczne stosowane w środowisku morskim, energetycznym i spożywczym są szczególnie podatne na przebieg przedstawionych rodzajów zużycia. Samo pojawienie się cząstek stałych w cieczy lub gazie prowadzi do skomplikowanych procesów, znacznie ograniczając żywotność

elementów [91]. Zużycie o charakterze nietribologicznym, rzadziej występuje w środowisku pracy, niż zużycie wywołane procesem tarcia i stanowi około 20% czynników przyczyniających się do niszczenia materiałów [92]. Uszkodzenia powstające tą drogą są również kosztowne i nie należy ich lekceważyć, gdyż mogą tak samo jak uszkodzenia tribologiczne stać się przyczyną niebezpiecznych wypadków (np. znaczne ubytki materiałów konstrukcyjno-budowlanych wywołane korozją, które osłabiają stabilność budynku). Ponadto przeprowadzenie jednocześnie badań danego materiału o charakterze tribologicznym, oraz nietribologicznym pozwala często dużo lepiej zrozumieć przyczyny powstałego zniszczenia, niż prowadzenie każdego z tych rodzajów testu samodzielnie.

W literaturze dotyczącej tematyki zużycia nietribologicznego wspomina się najczęściej o takich zagadnieniach, jak: korozja, erozja, erozja kawitacyjna, kawitacja i ablacja [14,100–102]. Każde z wymienionych zjawisk łączy ze sobą fakt, że wywołują je czynniki odmienne niż bezpośrednie tarcie o siebie materiałów stałych stykających się ze sobą choćby przez krótki czas, bądź inne obciążenie mechaniczne. Uwzględniając zróżnicowany charakter wymienionych procesów, w pracy przedstawiono opisy objaśniające ich specyfikę i mechanizm przebiegu.

Korozja zachodzi na skutek stopniowej degradacji materiałów wywołanej reakcjami fizykochemicznymi w środowisku eksploatacji elementu. Zużyciu korozyjnemu ulegają wszystkie metale i ich stopy zastosowane do budowy maszyn i urządzeń, jednak z różną intensywnością zależącą od ich gatunku i stopnia agresywności środowiska korozyjnego [103]. Samo zjawisko wywołują nie tylko czynniki typowo technologiczne wynikające z uwalniania do atmosfery w wyniku działalności człowieka różnych substancji chemicznych, lecz również opady atmosferyczne i wilgoć.

Korozja ze względu na reakcje zachodzące na powierzchni metalu może być określana jako chemiczna, bądź elektrochemiczna, (przy czym ta druga opiera się na przynajmniej jednej reakcji katodowo-anodowej). Zjawisko korozji klasyfikuje się też ze względu na jej charakter i wygląd, uwzględniając w ten sposób jednorodne zmiany powierzchni, bądź zmiany zlokalizowane jedynie w danym obszarze. Zgodnie z tym założeniem wyróżnia się takie rodzaje korozji, jak: ogólna, jednorodna, wżerowa, szczelinowa, erozyjna, kawitacyjna, galwaniczna, zmęczeniowa i naprężeniowa [14]. Na Rys. 4.8 przedstawiono podstawowe formy tego procesu niszczącego.



Rys. 4.8 Schematyczne przedstawienie podstawowych rodzajów korozji [14]

Kawitacja jest definiowana przez niektóre źródła naukowe krótko jako zarodkowanie pęcherzyków pary wodnej. Doniesienia dotyczące ich powstawania dotyczą kawitacji akustycznej, kawitacji hydrodynamicznej lub ich obu [104].

Kawitacja występuje w układzie przepływowym, gdy ciśnienie statyczne w dowolnym miejscu przepływu spada poniżej ciśnienia pary cieczy w temperaturze roboczej. Powstałe w ten sposób pęcherzyki pary transportowane są przez strumień, a następnie zapadają się, gdy ciśnienie powróci do wartości powyżej ciśnienia pary. Jeśli pęcherzyki zapadają się w sąsiedztwie stałej granicy, może to spowodować wżery lub erozję powierzchni i awarie elementów powodując tym samym długotrwałe problemy z ich uruchomieniem [105].

Erozja spowodowana uderzeniem twardych cząstek stanowi jedną z form degradacji materiału powodującą zużycie. Problem ten dotyczy szczególnie elementów takich, jak m.in. turbiny gazowe, wymienniki ciepła, pompy, zawory i systemy rurociągów. Oddziaływanie na wspomniane elementy w środowisku erozyjnym jest wynikiem negatywnego wpływu wysokiej temperatury, która przyspiesza powstawanie uszkodzeń wywołane jakimkolwiek uderzeniem, zwiększając przestoje i koszty wymiany nimi spowodowane [106].

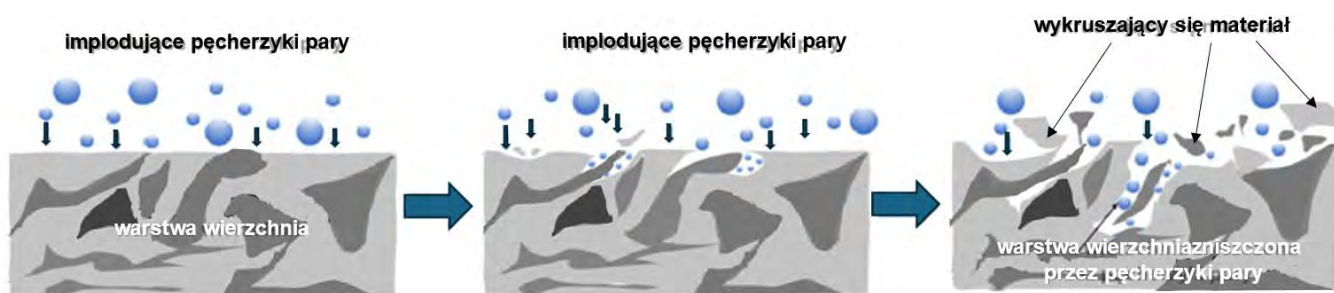
Sama erozja jest zjawiskiem złożonym. Obejmuje dwa rodzaje zużycia - pierwszy spowodowany powtarzającymi się odkształceniami podczas zderzeń, które ostatecznie skutkują oderwaniem fragmentu materiału. Drugi natomiast, polega na tnącym działaniu poruszających się cząstek. W praktyce oba te mechanizmy występują jednocześnie [107].

Czynniki wpływające na erozję można zasadniczo podzielić na trzy typy: zmienne uderzenia opisujące przepływ cząstek, zmienne cząstkowe i zmienne materiałowe. Zmiennymi uderzenia są prędkość cząstek i kąt ich uderzenia (często nazywany kątem natarcia, będącym

kątem pomiędzy prędkością cząstki, a materiałem powierzchni) i stężenie cząstek. Zmienne cechy charakterystyczne dla cząstek obejmują ich kształt, gęstość oraz wielkość. Zmienne materiałowe odnoszą się do wszystkich własności mechanicznych materiału ulegającego erozji (moduł Younga, współczynnik Poissona), zmian zachodzących w strukturze podczas hartowania, samej mikrostruktury, twardości, a także udarności materiału [106].

Erozja kawitacyjna również jest złożonym zjawiskiem prowadzącym do degradacji materiału. W jej przypadku niszczenie następuje na skutek zmiany ciśnienia płynu, w jakim znajduje się element. W wyniku spadku ciśnienia cieczy, narasta para, a wraz z nią pojawiające się pęcherzyki wodne zaczynają implodować. W rezultacie powstaje emisja strumienia cieczy i fal uderzeniowych, które wywołują uszkodzenie materiału stałego. Podstawową przyczyną niszczenia pod wpływem erozji kawitacyjnej jest proces zmiany ciśnienia cieczy, a degradację może przyspieszyć korozyjne środowisko oraz podwyższona temperatura [108].

Niska odporność na erozję kawitacyjną zazwyczaj wiąże się z twardością powierzchni posiadaną przez dany materiał. Im jest ona niższa, tym szybciej powierzchnia ulega niszcącemu działaniu pęcherzyków, które narastając z dużą częstotliwością powodują wytwarzanie fal uderzeniowych i mikrostrumieni. Wielokrotnie uderzają one w powierzchnię elementów znajdujących się w pobliżu powodując powstawanie wżerów i odkształceń plastycznych elementu oraz jego stopniowe kruszenie się. Nasilenie tego zjawiska powoduje w pierwszej kolejności wzrost chropowatości powierzchni, a następnie jej degradację [5].



Rys. 4.9 Schemat działania mechanizmu erozji kawitacyjnej [109]

Ablacja to proces niszczenia powierzchni na skutek oddziaływania wysokiej temperatury powodujący powstawanie jej ubytków w wyniku częściowego odparowywania powierzchni [110]. Proces odparowywania materiału w stanie gazowym odbywa się z pominięciem stanu ciekłego, a wartość temperatury powodującej jego inicjację jest charakterystyczna dla danego materiału i nazywa się ją progową temperaturą ablacji (T_D) [111].

5 Podsumowanie wstępu pracy i teza badawcza

W literaturze z zakresu inżynierii powierzchni wielokrotnie jest podkreślana potrzeba skutecznej ochrony wierzchniej materiałów pracujących w trudnych warunkach przemysłowych. Problem przedwczesnego niszczenia powierzchni elementów metalowych na skutek oddziaływania wielorakich czynników zewnętrznych stanowi jedną z bardziej istotnych kwestii w procesie produkcyjnym/wytwórczym, a jego lekceważenie skutkuje znacznymi stratami finansowymi [112].

Przedstawione we wstępie niniejszej pracy definicje i opisy stanowią wprowadzenie do dalszej części dysertacji. W ramach realizacji badań założonych w planie badawczym rozprawy, zastosowano metodę napawania plazmowego przy użyciu materiału dodatkowego w formie proszku. Zarówno wybrana technologia spawalnicza, jak i zasadność tworzenia warstw ochronnych na powierzchni łatwo ulegającej zniszczeniu zostały wcześniej objaśnione. Dokonano również szczegółowego opisu zużycia powierzchniowego oraz przedstawiono istotę potrzeby ciągłego doskonalenia materiałów już istniejących i regeneracji uszkodzeń.

Znajomość przedstawionej problematyki pozwala na dostrzeżenie luki badawczej w literaturze naukowej z omawianego tematu. Stwierdzono, że artykuły oraz książki z ostatnich lat nie zawierają doniesień o napawaniu warstw stanowiących skuteczną ochronę przed kilkoma czynnikami niszczącymi z zewnątrz jednocześnie. Brak tychże doniesień stanowił motywację do ukierunkowania badań na wytypowanie materiału, który zarówno w warunkach wzmożonego tarcia oraz w obecności czynników wywołujących korozję chroni powierzchnię przed szybką degradacją. W związku z powyższym podjęto działania umożliwiające wskazanie materiału powłokowego i techniki napawania odpowiednich do utworzenia warstw odpornych na wspomniane uwarunkowania jednocześnie.

Przedstawione spostrzeżenie dotyczy głównie warunków pracy panujących w przemyśle wydobywczym i przetwórczym, jest którym zagrożenie stanowi nie tylko zużycie tribologiczne, ale i możliwość wystąpienia uszkodzenia o charakterze chemicznym, bądź w wyniku długo utrzymującej się wilgoci w środowisku pracy [113]. W celu uzupełnienia braku informacji dotyczących przedstawionego zagadnienia przeanalizowano i skompletowano dostępne dane o własnościach charakteryzujących dostępne na rynku materiały powłokowe. Skupiono się przede wszystkim na tych, które potencjalnie mogą wykazywać zadawalającą odporność na więcej niż jeden czynnik niszczący.

Powłoki na bazie stali austenitycznych są często stosowanym rozwiązaniem tam, gdzie zjawisko korozji nieustannie się pojawia. [114,115]. Podobnie, jest w przypadku powłok

o osnowie niklowej charakteryzujących się również strukturą austenityczną. Często stanowią one ochronę przed zużyciem mechanicznym i są jednocześnie wykorzystywane, jako bariera antykorozyjna dla mało odpornej na negatywne oddziaływanie tego środowiska powierzchni [116]. Materiał NiCrBSi oraz inne, o zbliżonych mu składzie chemicznym (np. powłoki Ni-Si-Cr) [117] są cenione, jako skuteczne zabezpieczenie przed degradacją o charakterze tribologicznym [118]. Liczne opracowania naukowe zawierają opisy metod mających dodatkowo poprawić własności mechaniczne tego materiału. Jednym ze sposobów jest wprowadzanie dodatków stopowych, takich jak np. WC [119], bądź innych węglików powodujących wzrost twardości powierzchni, m.in. SiC, TiC i innych [77,120,121].

W celu połączenia wspomnianych zalet technologicznych opisanych materiałów powłokowych zaczęto poszukiwać takiego, którego skład chemiczny opóźni negatywny wpływ oddziaływania agresywnego środowiska korozyjnego oraz będzie charakteryzował się wysoką odpornością na zużycie ścierne i uderzenia mechaniczne. Na podstawie analizy opracowań literaturowych szczególną uwagę zwrócono na materiał NiCrCuMo, o którego własnościach funkcjonalnych wiadomo stosunkowo niewiele. Na podstawie informacji pozyskanych z nielicznych artykułów naukowych (m.in. [122,123]) oraz znajomości antykorozyjnego wpływu molibdenu i miedzi, stosowanych, jako dodatek stopowy wpływający na poprawę własności mechanicznych [124] sformułowano następującą tezę pracy:

Zastosowanie napoin na bazie materiału NiCrCuMo pozwala zapewnić długotrwałą ochronę podłoża w środowisku sprzyjającym wystąpieniu korozji o charakterze elektrochemicznym, gwarantując równoczesne spowolnienie powstawania uszkodzeń wywołanych ścieraniem oraz erozją kawitacyjną. Materiał ten dzięki zawartości miedzi i molibdenu zachowuje charakter pasywny, bliski stali nierdzewnej. Sam dodatek stopowy miedzi znacząco wpływa również na lepszą wytrzymałość materiału w porównaniu z osnową niklową bez jego domieszki.

6 Cele i zakres pracy

Wszystkie badania oraz pomiary zostały wykonane w celu zweryfikowania postawionej tezy badawczej. Dla sprawdzenia jej słuszności założono następujące cele dysertacji:

1. Cele poznawcze:

- *Określenie wpływu parametrów napawania technologią PTA na własności naniesionych warstw.*
- *Określenie wybranych mechanizmów zużycia wytworzonych warstw napawanych.*

2. Cel użyteczny:

Wytworzenie warstw napawanych na podłożu ze stali węglowej konstrukcyjnej S235JR charakteryzujących się dobrymi własnościami oraz wydłużenie ich trwałości eksploatacyjnej dzięki zastosowaniu właściwych parametrów procesu. Wskazanie optymalnych parametrów napawania dla wybranych materiałów powłokowych na osnowie niklowej z dodatkiem pierwiastków stopowych wzmacniających odporność na zużycie. Kryteria ich wyboru stanowił brak niezgodności spawalniczych, możliwie najniższa wartość współczynnika wymieszania oraz możliwie najwyższa twardość otrzymanych napoin.

Praca składa się z dwóch części, w pierwszej, po wyborze parametrów procesu napawania, dokonanym na podstawie analizy literatury oraz wstępnych badań, przystąpiono do nanoszenia pojedynczych ściegów. Ich liczba została określona w oparciu o dobrany wcześniej model eksperymentalny. Ze środka każdego ściegu spawalniczego wycięto próbkę do badań. Wszystkie otrzymane próbki poddano szlifowaniu i polerowaniu, po czym je wytrawiono. Następnie wykonano zdjęcia metalograficzne. Na ich podstawie:

- sprawdzono, czy wystąpiły niezgodności spawalnicze,
- określono wielkość współczynnika wymieszania.

Wykonano także serię pomiarów mikrotwardości pod stałym obciążeniem wynoszącym 0,98 N. Wszystkie przeprowadzone podczas I etapu obserwacje i otrzymane w jego trakcie wyniki pozwoliły wskazać optymalny zestaw parametrów napawania warstw dla każdego z czterech zastosowanych materiałów powłokowych.

W II etapie pracy, po wykonaniu wcześniejszej analizy badań i pomiarów określających jakość oraz własności naniesionych pojedynczych ściegów otrzymano warstwy napawane.

Dla warstw napawanych wskazano odrębny zakres zadań eksperymentalnych opartych o: analizę ich składu fazowego, badanie odporności na zużycie tribologiczne i erozję kawitacyjną oraz korozję elektrochemiczną. Na podstawie otrzymanych w drugiej części pracy rezultatów dokonano oceny własności użytkowych uzyskanych warstw.

7 Program przeprowadzonych badań

Badania własne przeprowadzono dwuetapowo, zaczynając od naniesienia pojedynczych ściągów (I etap), a następnie warstw napawanych (II etap). Dobór parametrów procesu został poparty modelem eksperymentalnym, co opisano dokładnie w dalszej części tego rozdziału.

Jako podłoże dla naniesionych napoin wybrano stal konstrukcyjną niskowęglową S235JR, która jest powszechnie stosowana w przemyśle ciężkim. Grubość płyt wynosiła 10 mm, a jej skład chemiczny był zgodny z wytycznymi normy (zamieszczono go w Tabeli 1, [125]). Decyzja dotycząca wyboru tego konkretnego materiału podłoża wynikała zarówno z jego szerokiego zastosowania, bardzo dobrej spawalności oraz niskiej ceny.

Tabela 1. Skład chemiczny stali S235JR zgodnie z normą, % wag. [125]

C	Mn	P	S	Cu	N	Fe
0,17	1,4	0,035	0,035	0,55	0,012	Reszta

Wszystkie napoiny zostały otrzymane na bazie materiałów o osnowie metalicznej. Po wyborze materiałów powłokowych: **NiCrBSi**, **NiCrBSi + 35% wag. WC**, **NiCrCuMo** oraz **316L** sprawdzono ich skład chemiczny zadeklarowany przez producentów (Tabela 2). Na materiał referencyjny wybrano **NiCrBSi**, który jest często wykorzystany jako materiał dodatkowy na napoiny. Znaczącą odporność na zużycie powłok naniesionych z zastosowaniem tego materiału potwierdzają wyniki badań opublikowane w licznych publikacjach ([65,126–128]). Jakość powłok wytworzonych na bazie tego materiału dodatkowo wyróżnia zachowanie ich dobrych właściwości użytkowych nawet w bardzo wysokiej temperaturze [129].

Tabela 2. Skład chemiczny materiałów powłokowych deklarowany przez producentów, % wag. [130]

	C	Si	Cr	B	Ni	Mo	Cu	Fe	W
NiCrBSi	0,8-1	3,8	16-17	3,3	Reszta	-	-	-	-
NiCrBSi + 35% wag. WC	2,2-2,4	3,8	16-17	3,3	Reszta	-	-	-	~25
NiCrCuMo	0,5	4	16	4	Reszta	3	3	-	-
316L	0,03	-	17,5	-	13	2,7	-	Reszta	-

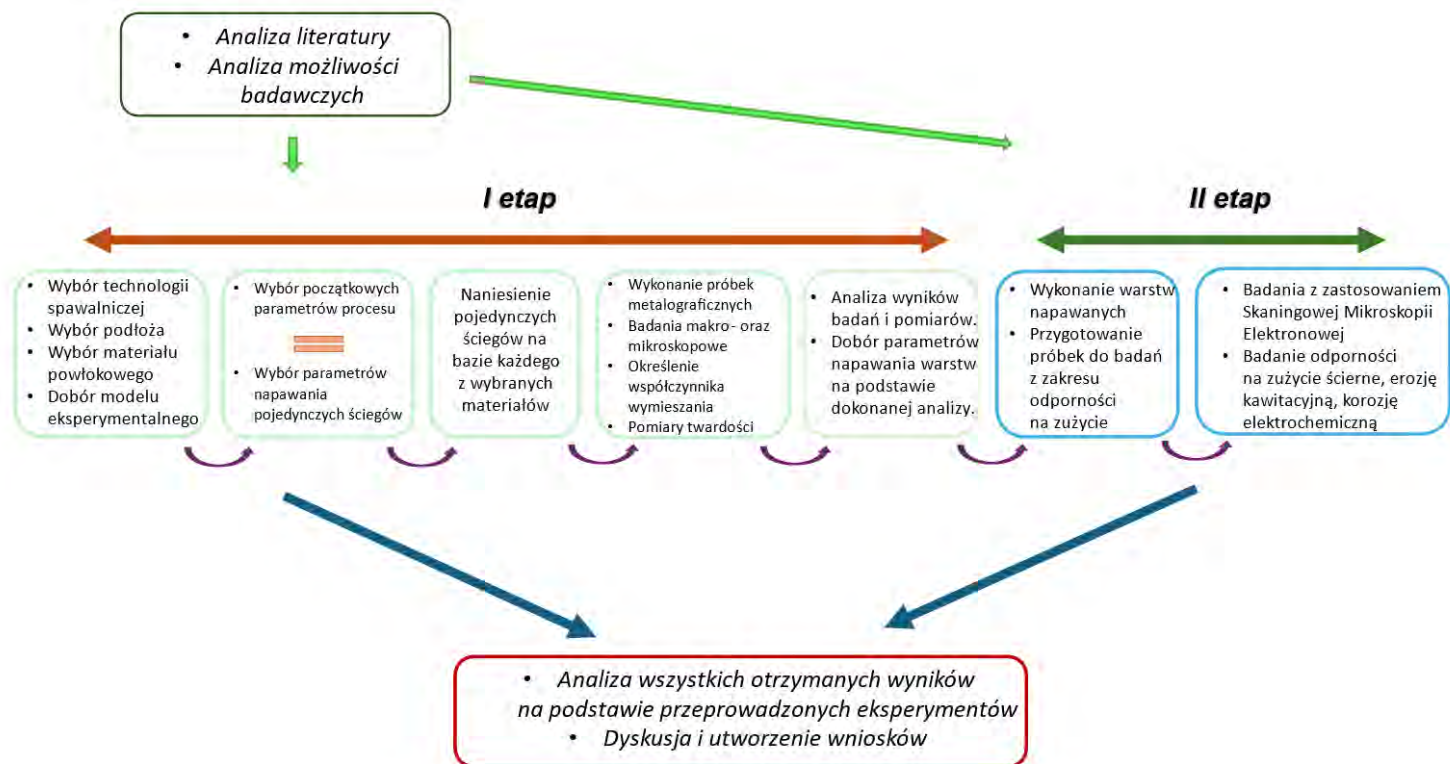
Po zakończonej ocenie materiałów dodatkowych (obserwacja morfologii proszku oraz pomiary granulometryczne) dla każdego z nich wybrano indywidualny zestaw parametrów procesu napawania pojedynczych ściągów. Jednocześnie dla wszystkich zastosowano odmienną wartość natężenia podawania proszku. Wyboru poszczególnych wartości dokonano na podstawie literatury, własnych doświadczeń oraz wstępnych badań. Mając na uwadze

potrzebę usystematyzowania wartości zastosowanych parametrów procesu oraz otrzymanych wyników badawczych wskazano plan eksperymentalny. Dzięki niemu możliwe było ich uporządkowanie. Pomógł on również w powiązaniu ze sobą i wyjaśnieniu dostrzeżonych zależności między wartością poszczególnych parametrów, a własnościami otrzymanych napoin. Wybrany eksperyment czynników ułamkowych 3^k jest odpowiedni w sytuacjach, gdy przewiduje się wystąpienie interakcji między każdym z czynników występujących w trakcie procesu technologicznego [46]. Korzystając dokładnie z *eksperymentu* 3^2 naniesiono pojedyncze ściegi dla każdego z materiałów powłokowych. Dla wszystkich napoin przeprowadzono odpowiednie pomiary i obserwacje, których wyniki były podstawą do wyboru właściwego dla danego materiału dodatkowego zestawu parametrów procesu napawania warstw metalicznych i cermetalicznej.

Etap II pracy polegał na ich wykonaniu, przy czym dla warstw napawanych wskazano odmienny zakres badań laboratoryjnych niż ten przyjęty dla pojedynczych ściegów. Obejmował on:

- analizę składu fazowego naniesionych warstw metodą dyfrakcji rentgenowskiej (XRD),
- analizę ich powierzchni z wykorzystaniem skaningowej mikroskopii elektronowej (SEM),
- wykonanie testu odporności na zużycie tribologiczne z zastosowaniem metody kulka na tarczy,
- badania erozji kawitacyjnej,
- pomiary korozji elektrochemicznej,
- pomiary chropowatości powierzchni przed i po badaniu odporności na korozję elektrochemiczną,
- obserwacje powierzchni powłok po wykonanym teście odporności korozyjnej z wykorzystaniem optycznej mikroskopii cyfrowej oraz skaningowej mikroskopii elektronowej (SEM) .

Podsumowując opis przebiegu realizacji niniejszej rozprawy doktorskiej oraz chcąc w prosty sposób podsumować procedurę przedstawionych działań utworzono schemat-
Rys. 7.1.



Rys. 7.1 Metodologia i zakres przeprowadzonych badań

8 Przygotowanie i ocena materiałów powłokowych

Charakterystyka proszków zawierała analizę morfologii oraz określenie rozkładu granulometrycznego. Ocena materiałów dodatkowych była niezbędna, gdyż sama znajomość własności materiałów napawanych wynikająca z ich gatunku, nie jest wystarczająca przy planowaniu przebiegu procesu nanoszenia powłok. Materiały dodatkowe o tym samym składzie chemicznym, lecz o odmiennym kształcie cząstek i rozkładzie ich wielkości charakteryzują się innymi własnościami w trakcie procesu technologicznego, takimi jak np. sypkość.

Wszystkie materiały powłokowe (Tabela 3) poddano analizie granulometrycznej za pomocą urządzenia Anton Paar PSA 1190 (Rys. 8.1). Obserwacje morfologii wykonano natomiast przy użyciu skaningowego mikroskopu elektronowego Tescan Vega3 (Rys. 8.2). Obrazy struktury proszków wykonano w kontraście elektronów wtórnych (SE). Wyniki przeprowadzonych pomiarów granulometrycznych przedstawione zostały jako wielkość średnicy ziarna d_{10} , d_{50} i d_{90} . Otrzymano również krzywe ich rozkładu. Wszystkie opisane dane zamieszczono w rozdziale 12.



Rys. 8.1 Analizator Anton Paar PSA 1190



Rys. 8.2 Skaningowy mikroskop elektronowy Tescan Vega3

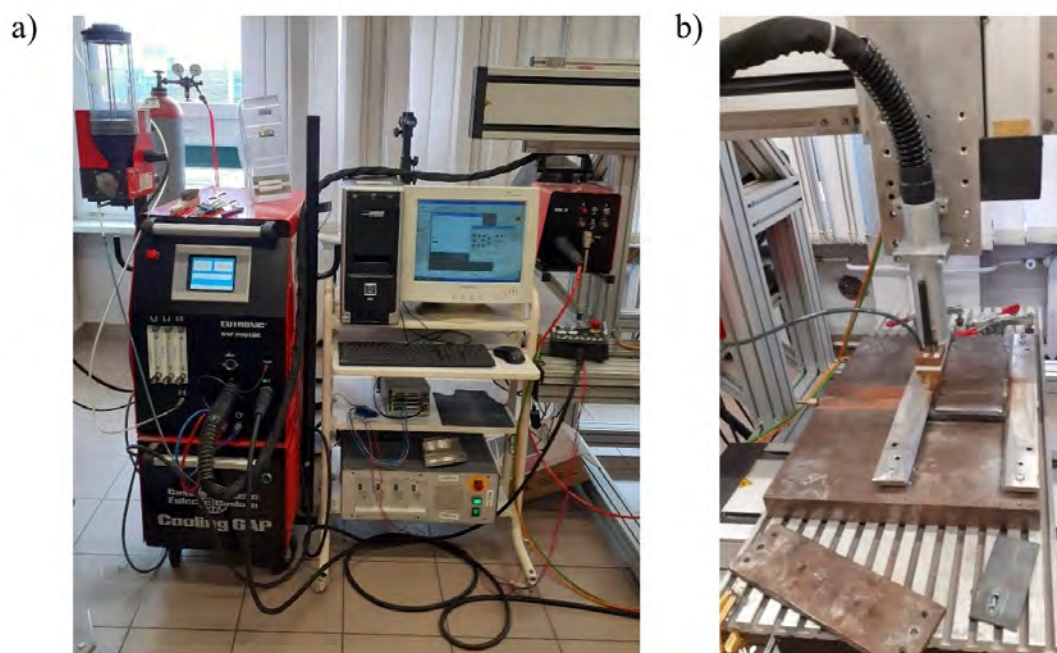
W trzech przypadkach jako materiał powłokowy użyto proszku aglomerowanego, jedynie proszek NiCrBSi z dodatkiem węgla wolframu stanowił kompozycję aglomerowanych cząstek materiału podstawowego z nieaglomerowanymi cząstkami proszku dodatkowego.

Tabela 3. Dane handlowe zakupionych proszków oraz nadane im oznaczenie

Rodzaj proszku	Oznaczenie proszku	Nazwa handlowa	Producent
NiCrBSi	A	Durmat 456	Durum Wear Protection
NiCrBSi + 35% wag. WC	B	Durmat 349	Durum Wear Protection
NiCrCuMo	C	Durmat 444	Durum Wear Protection
316L	D	EuTroLoy 16316	Castolin Eutectic

9 Stanowisko eksperymentalne i wstępny dobór parametrów napawania

Proces napawania pojedynczych ściegów oraz warstw przeprowadzono metodą plazmową proszkową, PPTA (ang. *Powder Plasma Transferred Arc*). W celu jego realizacji użyto maszyny typu EuTronic Gap 3511 DC, Castolin (Rys. 9.1). Urządzenie było wyposażone w jeden podajnik proszku i zsynchronizowane z oprogramowaniem sterującym (ProNC), które pozwalało na precyzyjne i powtarzalne kierowanie ruchem palnika i wartością poszczególnych parametrów całego procesu.



Rys. 9.1 Stanowisko do napawania EuTronic Gap 3511 DC, Castolin, Gliwice: a) widok ogólny, b) palnik plazmowy

Na podstawie wyników prac eksperymentalnych wykonanych w poprzednim etapie określono wartość natężenia prądu, prędkość przesuwu dyszy spawalniczej, wydatek materiału dodatkowego, napięcie łuku plazmowego oraz natężenie przepływu gazu plazmowego, gazu osłonowego i gazu podającego. Dane dotyczące zastosowanych gazów technicznych zamieszczono w Tabeli 4.

Tabela 4. Skład i natężenie przepływu zastosowanych gazów

	<i>gaz plazmowy</i>	<i>gaz osłonowy</i>	<i>gaz podający</i>
<i>skład</i>	Ar 5.0*	Ar+ 5% H ₂ **	Ar 5.0*
<i>natężenie przepływu, l/min</i>	2	10	3

*Argon o czystości 99,999% zgodnie z wytycznymi zawartymi w normie [131],

** Mieszanina gazów (R1-ArH-5) zgodnie z wytycznymi zawartymi w normie [131]

Zachowując zgodność z planem czynnikowym ułamkowym 3² utworzono dziewięć zestawów parametrów napawania. Każdy z zestawów zastosowano dla wszystkich czterech materiałów powłokowych.

Tabela 5. Parametry procesu powtarzalne dla wszystkich materiałów dodatkowych

Numer zestawu parametrów	Oznaczenie próbki	Natężenie prądu <i>I</i> , A	Prędkość napawania <i>v</i> , mm/s	Energia liniowa <i>E</i> , kJ/mm
1	P1	80	1,6	2,25
2	P2	80	1,2	3,00
3	P3	80	0,8	4,50
4	P4	100	1,6	2,81
5	P5	100	1,2	3,75
6	P6	100	0,8	5,63
7	P7	120	1,6	3,38
8	P8	120	1,2	4,50
9	P9	120	0,8	6,75

Wartość napięcia ustalono na poziomie 45V i pozostała ona niezmienna podczas wszystkich prowadzonych prób. Temperaturę międzysciegową utrzymywano w zakresie 60–70°C. Indywidualnie dla każdego proszku dobrano jedynie wydatek materiału dodatkowego (Tabela 6).

Tabela 6. Prędkość podawania materiału dodatkowego

	A	B	C	D
Wydatek proszku, g/min	8,98	11,15	9,04	9,68

Schemat ułożenia ściegów na płytach ze stali S235JR wraz ze zdjęciem wykonanej próby przedstawiono na Rys. 9.2.



Rys. 9.2 Zdjęcie płyty ze stali S235JR po przeprowadzonym procesie technologicznym zgodnie z danymi zawartymi w Tabeli 5 oraz 6

10 Metodyka badań ściegów spawalniczych- I etap prac eksperymentalnych

Do dalszej identyfikacji próbek i parametrów technologicznych zastosowano oznaczenia zamieszczone w Tabeli 3 i 5.

10.1 Ocena wizualna i badania metalograficzne

Badania ściegów spawalniczych naniesionych w I etapie pracy wykonano poprzez ich obserwacje jedynie okiem nieuzbrojonym. Podczas oględzin zewnętrznych oraz badań wizualnych zwrócono uwagę m.in. na kształt, ciągłość struktury, obecność przypaleń zachowując zgodność z zaleceniami normy PN-EN ISO 17637:2017-02 [132]. Następnie przygotowano próbki do badań metalograficznych oraz pomiarów twardości. Na ich podstawie oceniono jakość uzyskanych napoin oraz sprawdzono, które z zastosowanych parametrów procesu były najbardziej właściwe dla każdego z czterech zastosowanych proszków spawalniczych. Próbki do obserwacji pod optycznym mikroskopem cyfrowym i pomiarów twardości na przekroju poprzecznym wycięto ze środka każdego ściegu przy użyciu przecinarki tarczowej.

Po wycięciu próbek wyszlifowano je na szlifierce metalograficznej METCON wykorzystując do tego celu wodoodporne papiery ściernie o gradacji ziarna 600, 800, 1200, 2000 oraz 2500. Następnie wypolerowano ich powierzchnię używając sukna polerskiego oraz zawieszin diamentowych o wielkości ziarna 3µm i 1µm. Tak przeprowadzona preparatyka stanowiła przygotowanie do analizy metalograficznej, która umożliwiła ostateczną weryfikację ewentualnej obecności niezgodności spawalniczych i ich charakteru, w przypadku wystąpienia. Badania metalograficzne pozwoliły również na wyznaczenie wartości stopnia wymieszania każdego z pojedynczych ściegów. Podczas weryfikacji wyników, przyjęto że wysoka wartość współczynnika udziału materiału podłoża może być przyczyną pogorszenia odporności na zużycie i innych własności mechanicznych [133].

Obserwacje makro - i mikroskopowe przeprowadzono w stanie wytrawionym, przy użyciu optycznego mikroskopu cyfrowego Keyence VHX6000 (Rys. 10.1). Jako odczynnik trawiący zastosowano wodę królewską (łac. *aqua regia*).



Rys. 10.1 Cyfrowy mikroskop optyczny Keyence VHX6000

10.2 Pomiary mikrotwardości

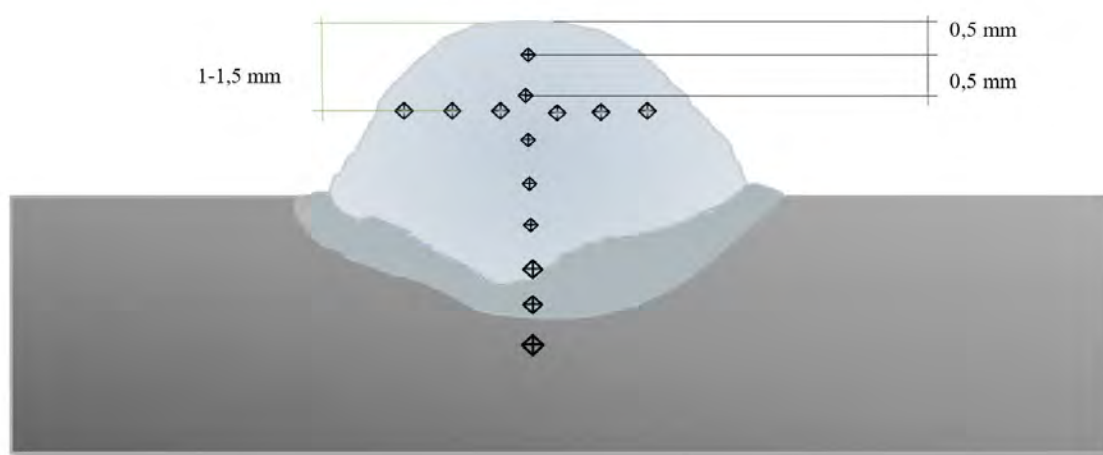
Pomiary mikrotwardości wykonano metodą konwencjonalną za pomocą węgelnika Vickersa przy stałym obciążeniu, którego wartość wynosiła 0,98 N (HV 0,1). Cała procedura została przeprowadzona przy użyciu twardościomierza Sinowon HV-1000 (Sinowon Innovation Metrology, DongGuan, Chiny- Rys. 10.2) i była zgodna z normą PN-EN ISO 6507-1 [134].

Pomiary metodą Vickersa stanowią powszechną technikę oceny twardości materiałów ceramicznych i samych powłok [135–137] ze wzg. na łatwość wykonania testu na powierzchniach.



Rys. 10.2 Twardościomierz Vickersa Sinowon HV-1000

Pomiary przeprowadzono w kierunku prostopadłym i równoległym do lica napoiny zachowując odstęp między odciskami równy 0,5 mm. Pomiary wykonane w kierunku prostopadłym do lica rozpoczęto w odległości wynoszącej 0,5 mm od niego i obejmowały one napoinę, strefę wpływu ciepła oraz materiał podłoża. W ten sposób zarejestrowano zmiany wyników twardości między tymi strefami. Pomiary wykonane w kierunku równoległym do lica przeprowadzono w odległości od niego mieszczącej się w zakresie od 1 do 1,5 mm. Schemat rozmieszczenia wykonanych odcisków przedstawiono na Rys. 10.3.



Rys. 10.3 Schemat wykonanych pomiarów twardości w kierunku równoległym i prostopadłym do lica napoiny

11 Metodyka badań warstw napawanych- II etap prac eksperymentalnych

Na podstawie wyników badań i pomiarów zamieszczonych w rozdziale 13 wskazano jeden zestaw parametrów napawania warstw dla każdego materiału powłokowego (Tabela 7). Kryterium wyboru, jak opisano wcześniej stanowiła korzystna geometria napoin: równe lico, niewielki współczynnik wymieszania, brak bądź minimalizacja obecności niezgodności spawalniczych. Przy wyborze uwzględniono również wyniki pomiarów mikrotwardości wybierając te możliwie najwyższe.

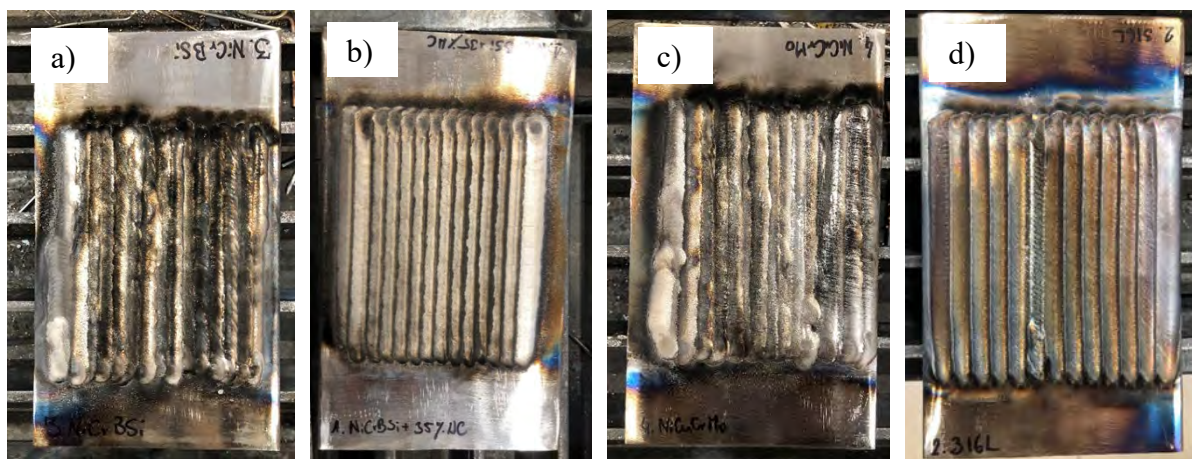
Każdy z materiałów dodatkowych najmniejszą wartość współczynnika U uzyskał przy zastosowaniu zestawu parametrów nr 3. Jednakże tylko materiały A i C poza tą cechą charakteryzowały się również korzystną geometrią kształtu napoin (równym licem i brakiem wyraźnych niezgodności spawalniczych) dla ściegów wykonanych z jego wykorzystaniem. Napoiny z materiału B otrzymane przy natężeniu prądu równym 80 A posiadały nierówną geometrię kształtu w związku z czym, za bardziej odpowiednie uznano te wykonane przy zastosowaniu zestawu P4. Do wykonania warstwy z materiału D wskazano zestaw parametrów nr 6. Napoiny naniesione przy odpowiadających mu wartościach parametrów wykazywały stosunkowo niski stopień wymieszania (26,8%) oraz równą geometrię kształtu i były pozbawione niezgodności spawalniczych.

Tabela 7. Wartości parametrów procesu napawania warstw

Materiał dodatkowy	Parametry procesu		
	Natężenie prądu I , A	Prędkość napawania v , mm/s	Wydatek proszku, g/min
A	80	0,8	8,98
B	100	1,6	11,15
C	80	0,8	9,04
D	100	0,8	9,68

Szerokość warstw napawanych (Rys. 11.1) była równa 80 mm, natomiast długość 100 mm. Wielkość zakładki zachodzących na siebie ściegów mieściła się w zakresie 30-40% i była indywidualnie dobierana dla każdego z materiałów dodatkowych na bazie wcześniejszych badań wykonanych w I etapie pracy. W trakcie procesu starano się utrzymać stałą temperaturę międzyściegową o wartości 100 °C. Dane dotyczące podłoża (gatunek

materiału, grubość płyt) są identyczne, jak dla I etapu pracy, jednak wymiary zastosowanych płyt uległy zmianie i wynosiły odpowiednio: 150 mm × 100 mm × 10 mm.



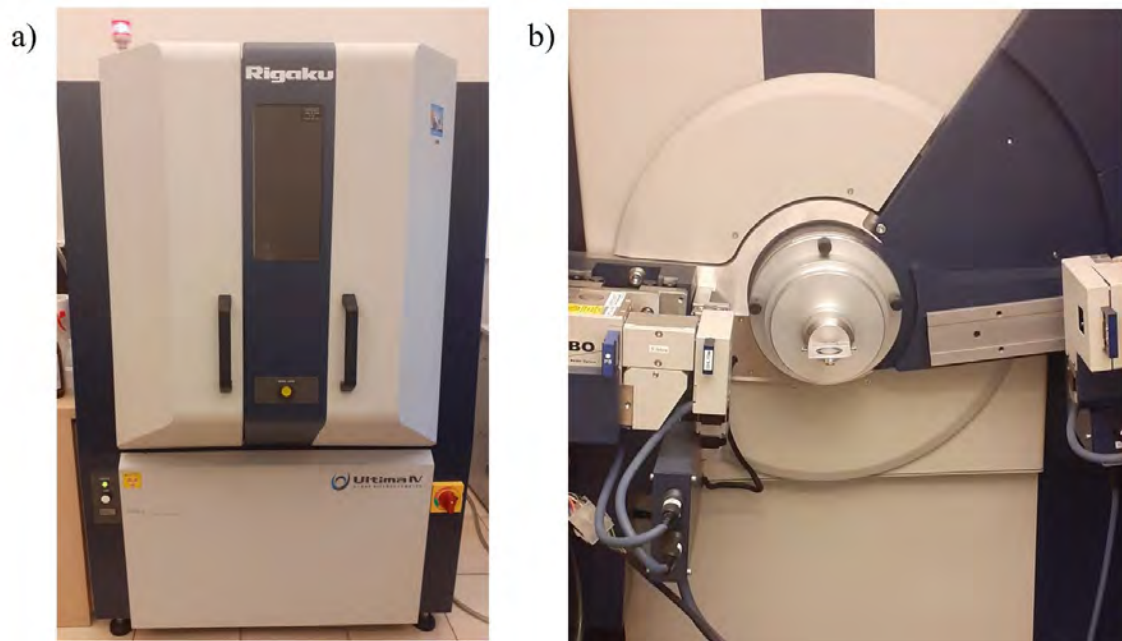
Rys. 11.1 Zdjęcia płyt z warstwami napawanymi po zakończeniu procesu: materiał dodatkowy A (a), materiał dodatkowy B (b), materiał dodatkowy C (c), materiał dodatkowy D (d)

Powierzchnia otrzymanych warstw została obrobiona mechanicznie na szlifierce magnetycznej. Dzięki wykonaniu tej operacji płyty były gotowe do preparatyki próbek odpowiadających wymiarami zaplanowanym badaniom z zakresu odporności na zużycie oraz charakteryzowały się mniejszą chropowatością powierzchni (Rys. 11.3). Dokładne dane podano w podrozdziałach zawierających opis tych badań.

11.1 Analiza składu fazowego

Przed przystąpieniem do badań własności użytkowych wykonano jakościową analizę składu fazowego metodą dyfrakcji rentgenowskiej XRD. Skład fazowy określono przy zastosowaniu dyfraktometru Rigakau Ultima IV z wykorzystaniem promieniowania CuK α . Zakres kąta pomiaru wynosił od 25 do 100°, przy wielkości kroku pomiaru 0,05° i czasie ekspozycji 2s na zadany kąt.

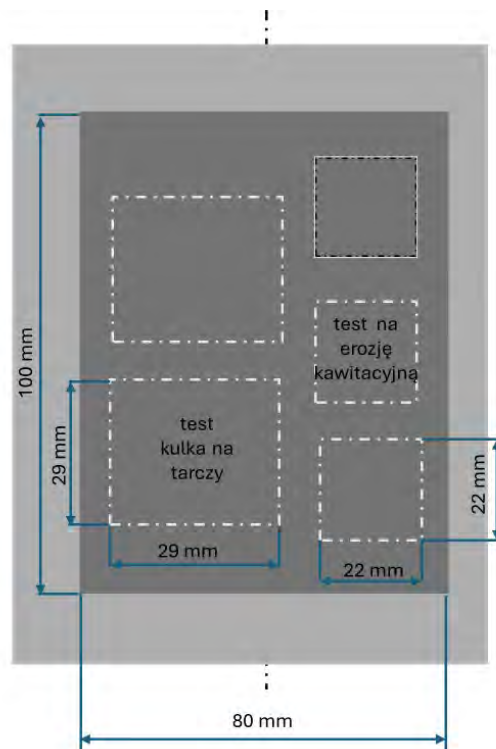
Oczyszczone próbki (poddane wcześniej procesowi szlifowania i polerowania oraz odtłuszczeniu acetonem) zamontowano w uchwycie dyfraktogramu (Rys. 11.2 b)).



Rys. 11.2 Dyfraktometr rentgenowski Rigakau Ultima IV: a) aparatura sterowana oprogramowaniem, b) wnętrze kabiny dyfraktometru wraz z zamocowaną próbką

11.2 Odporność na zużycie ścierne

Do oceny odporności na ścieranie wszystkich warstw napawanych wybrano metodę typu kulka na tarczy (ang. *ball-on-disc*). Próbki o wymiarach 29x29 mm zostały wycięte z użyciem elektrodrążarki drutowej CNC PROFI 300S (Rys. 11.3).



Rys. 11.3 Schemat cięcia próbek do testu na odporność na ścieranie oraz do badań na erozję kawitacyjną

Proces ścierania przeprowadzono z użyciem sprzętu Rtec instruments (Rys. 11.4) przy ślizgu niesmarownym kulki wolframowej o średnicy 6 mm. Siła nacisku przeciwciała na próbkę wynosiła 20 N. Promień tarcia był równy 3 mm, a długość jego drogi 100 m. Sposób w jaki wykonano test był zgodny z wymaganiami zawartymi w normie ASTM G99-23 [138]. Dane dotyczące wartości współczynnika tarcia dla każdego materiału zostały zarejestrowane przez opisaną wcześniej aparaturę.

Wartość pola powierzchni utraty materiału (P) również stanowiła ważną informację o przebiegu procesu zużycia ściernego. Pomiary zostały wykonane za pomocą optycznego mikroskopu cyfrowego Keyence VHX6000, a następnie na podstawie otrzymanych danych określono wartość mierzonego obszaru. Wyniki te pozwoliły na określenie współczynnika zużycia K .



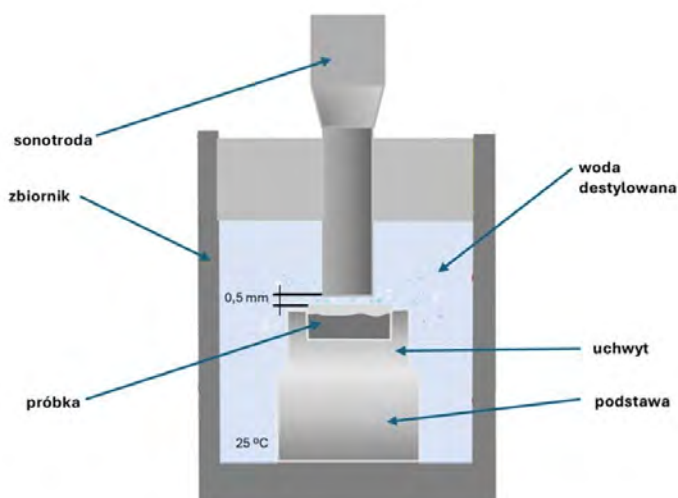
Rys. 11.4 Tribometr Rtec MFT- 5000

11.3 Odporność na erozję kawitacyjną

Test na erozję kawitacyjną został przeprowadzony zgodnie z wymogami normy ASTM G32-16 [139] przy zastosowaniu aparatu generującego impulsy ultradźwiękowe - sonotrody. Wykonano go metodą próby stacjonarnej. Średnica sonotrody była równa 15,9 mm, a częstotliwość i amplituda jej drgań wynosiły odpowiednio: 20 kHz oraz 50 μm . Próbki o wymiarach 22 mm x 22 mm przygotowane zostały w sposób adekwatny, jak próbki do badania odporności na zużycie ścierne (Rys. 11.3). Każdą z nich umieszczono w odległości 0,5 mm od głowicy aparatury. Jako ciecz roboczą zastosowano wodę destylowaną o temperaturze 25 °C (Rys. 11.5).

Czas całego badania wynosił 6 h. Utratę masy warstw napawanych wywołaną destrukcyjnym działaniem mikrostrumieni określono przy użyciu wagi analitycznej z dokładnością 0,01 mg.

a)



b)



Rys. 11.5 Stanowisko badawcze dla testu na odporność na erozję kawitacyjną: a) schemat budowy, b) widok aparatury

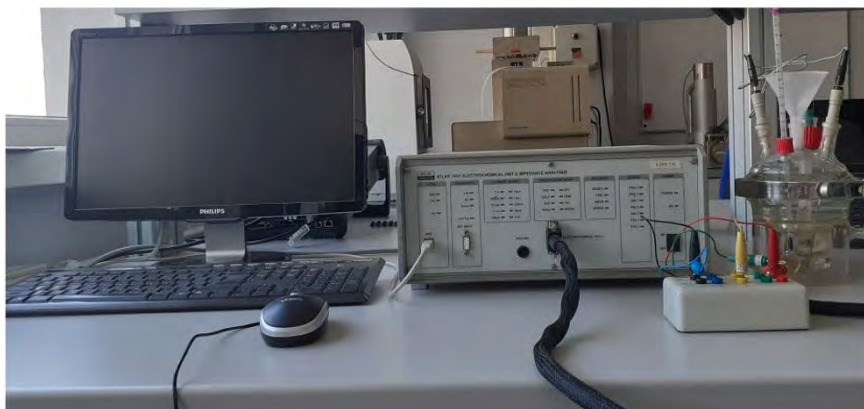
11.4 Odporność na korozję elektrochemiczną

Odporność korozyjna dla wszystkich czterech materiałów powłokowych została oceniona za pomocą badań elektrochemicznych metodą pomiaru potencjału obwodu otwartego (E_0) oraz poprzez wyznaczenie krzywej polaryzacyjnej. Z każdego rodzaju powłoki (dla każdej serii) wykonano preparatykę dwóch próbek. Obydwie miały średnicę równą 14,8 mm, a ich wysokość obniżono do 5 mm. Badania polaryzacyjne przeprowadzono w trójelektrodowym zautomatyzowanym układzie pomiarowym składającym się z naczynia pomiarowego, potencjostatu ATLAS 0531 ELECHEMICAL UNIT & IMPEDANCE ANALYSER oraz sterownika komputerowego, wyposażonego w program AtlasCorr05 (Atlas-Sollich, Gdańsk, Polska) (Rys. 11.6). Elektroda pomocnicza wykonana ze stali austenitycznej znajdowała się w naczyniu pomiarowym. Jako elektrodę odniesienia zastosowano nasyconą elektrodę chlorosrebrową (Ag/AgCl). Wartość jej potencjału względem standardowej elektrody wodorowej zgodnie z wytycznymi zawartymi w normie EN ISO 17475:2010 [140] była równa +0,196 V. Powierzchnia każdej elektrody pracującej (każdej próbki) poddanej badaniom wynosiła 0,785 cm². Przed rozpoczęciem pomiaru próbki z warstwą napawaną zostały poddane

szlifowaniu na papierze ściernym o gradacji od 180 do 2000 na szlifierce rotacyjnej. Proces został zakończony, gdy chropowatość powierzchni (R_a) była nie większa niż $0,5\ \mu\text{m}$. Próbkę oczyszczono następnie w acetonie. Preparatykę przygotowującą do badań elektrochemicznych zakończono ponad dwadzieścia cztery godziny wcześniej przed ich rozpoczęciem.

Przed rozpoczęciem pomiaru, w celu stabilizacji potencjału stacjonarnego próbki zanurzono na 30 min w 3,5% roztworze NaCl w temperaturze pokojowej. Następnie zmierzono potencjał obwodu otwartego (E_0). Każdy z materiałów poddano polaryzacji w tym samym roztworze w kierunku anodowym z szybkością skanowania wynoszącą $1\ \text{mV/s}$. Wartość potencjału początkowego wyznaczono w oparciu o wynik wartości potencjału stacjonarnego, przyjmując wartość o około $200\ \text{mV}$ mniejszą. Uzyskane rezultaty przedstawiono w postaci krzywych polaryzacji.

a)



b)



Rys. 11.6 Zdjęcie stanowiska do badań elektrochemicznych: a) sterownik komputerowy z oprogramowaniem oraz potencjostat, b) naczynie pomiarowe

Chcąc jednoznacznie ocenić stan powierzchni po zakończonych badaniach korozyjnych oraz charakter korozji (np. szczelinowa, wżerowa, bądź równomierna) wykonano zdjęcia powierzchni próbek przed procesem elektrochemicznym i po zakończeniu badań, przy różnym powiększeniu. Przeprowadzono również pomiary chropowatości powierzchni R_a z użyciem profilometru stykowego MarSurf PS 10 (Rys. 11.7) przed i po procesie (przy zachowaniu zgodności z wytycznymi zawartymi w normie PN-EN ISO 21920-3:2022-06 [141]).

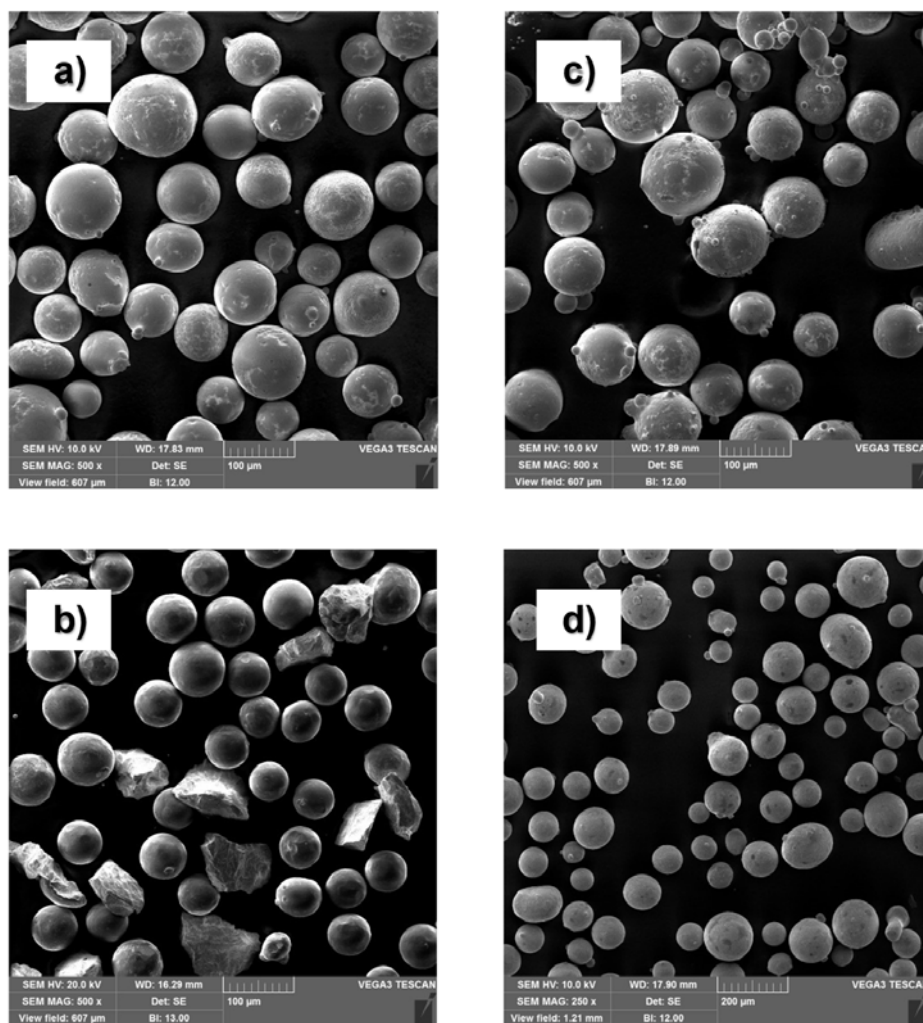


Rys. 11.7 Profilometr stykowy MarSurf PS 10

W celu identyfikacji lub wykluczenia występowania wżerów korozyjnych wykonano zdjęcia na przekroju poprzecznym przy użyciu optycznego mikroskopu cyfrowego oraz skaningowego mikroskopu elektronowego (SEM). Obrazy wykonane na linii interfejsu warstw napawanych z podłożem umożliwiły sprawdzenie, czy nie występuje delaminacja oraz porowatość. Uzyskane zdjęcia na przekrojach poprzecznych próbek pozwoliły na przeprowadzenie mikroanalizy składu chemicznego warstw po teście odporności na korozję elektrochemiczną, której celem była identyfikacja rozmieszczania pierwiastków chemicznych oraz udokumentowanie obecności tworzących się produktów korozji.

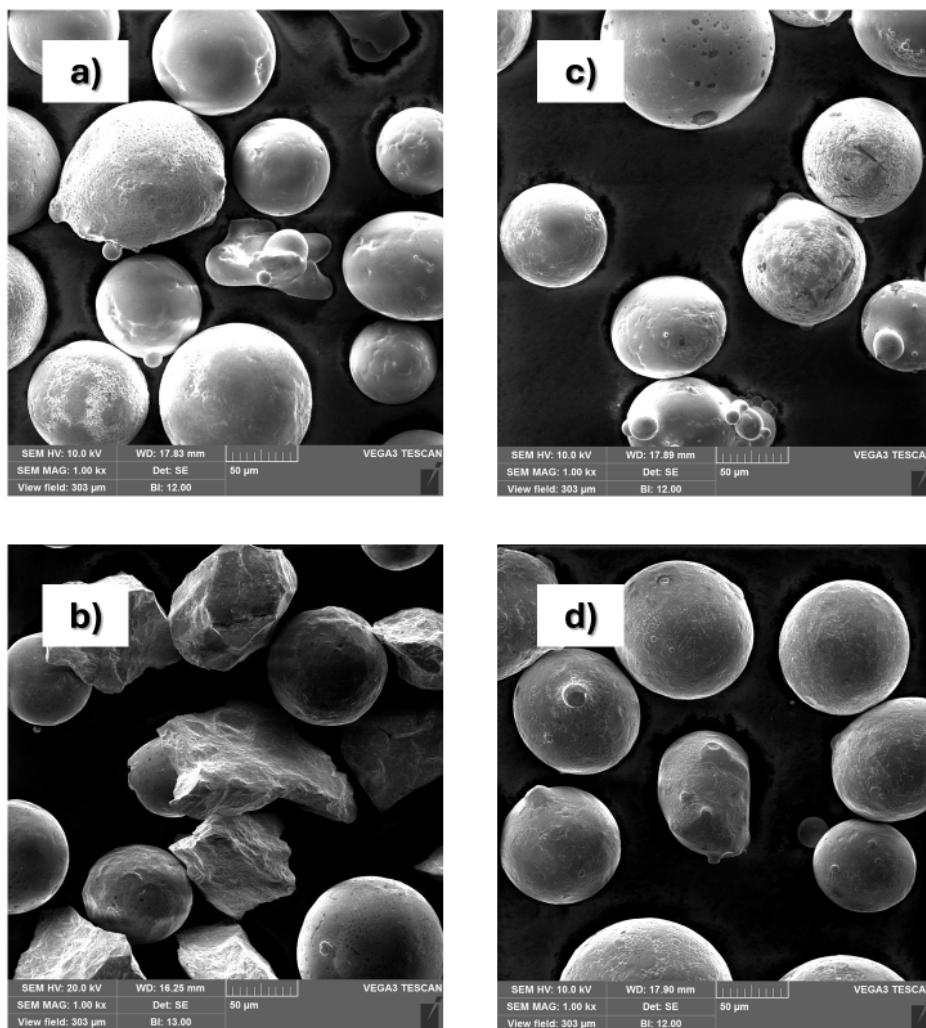
12 Charakterystyka materiałów powłokowych

Metodyka badawcza zastosowana do wykonania podstawowej charakterystyki proszków do napawania została opisana w podrozdziale 8. Na Rys. 12.1 oraz Rys. 12.2 zamieszczono ich obrazy, natomiast wyniki pomiarów wielkości ziaren przedstawiono w Tabeli 8.



Rys. 12.1 Zdjęcia SEM proszków: A (a), B (b), C (c), D (d)- powiększenie 500x, kontrast SE

Materiały dodatkowe A, C i D miały postać proszku sferycznego o zbliżonym do siebie zakresie wielkości ziaren, natomiast materiał B stanowił mieszaninę proszku sferycznego z dodatkiem ostrokrawędziowych cząstek węgla wolframu (Rys. 12.1 b)). W jego przypadku wyniki pomiaru wielkości ziaren zostały zaniżone w porównaniu do pozostałych z powodu obecności wspomnianych cząstek WC (Tabela 8).

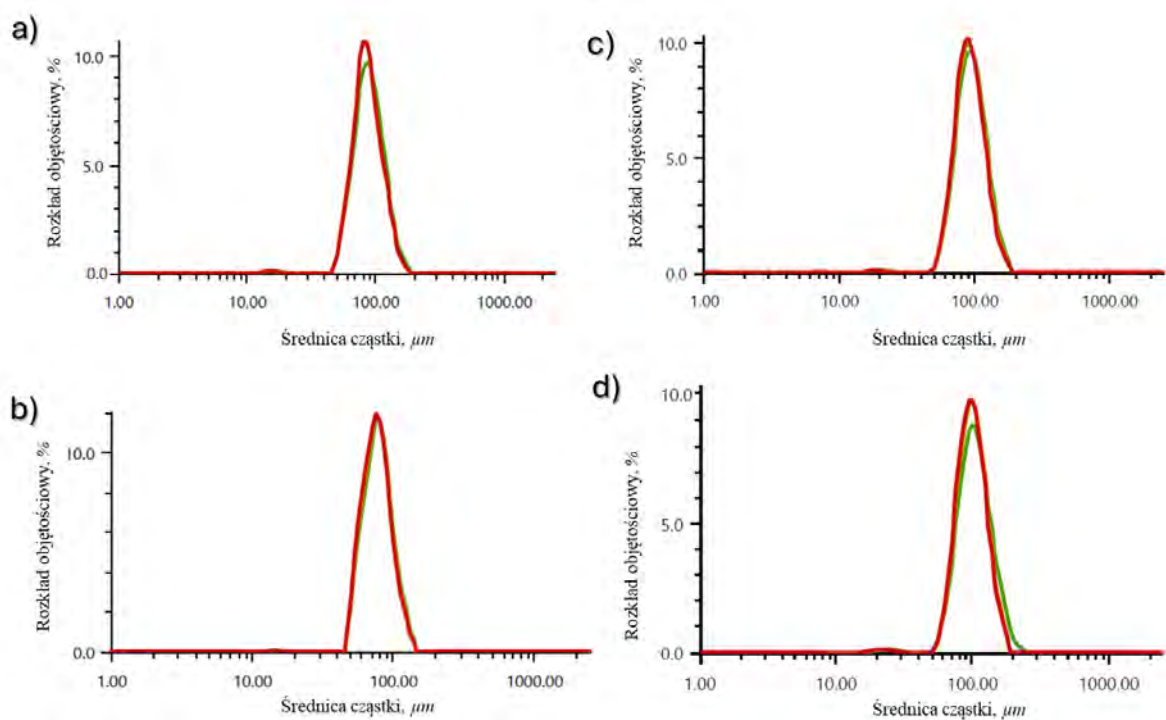


Rys. 12.2 Zdjęcia SEM proszków: A (a), B (b), C (c), D (d)- powiększenie 1000x, kontrast SE

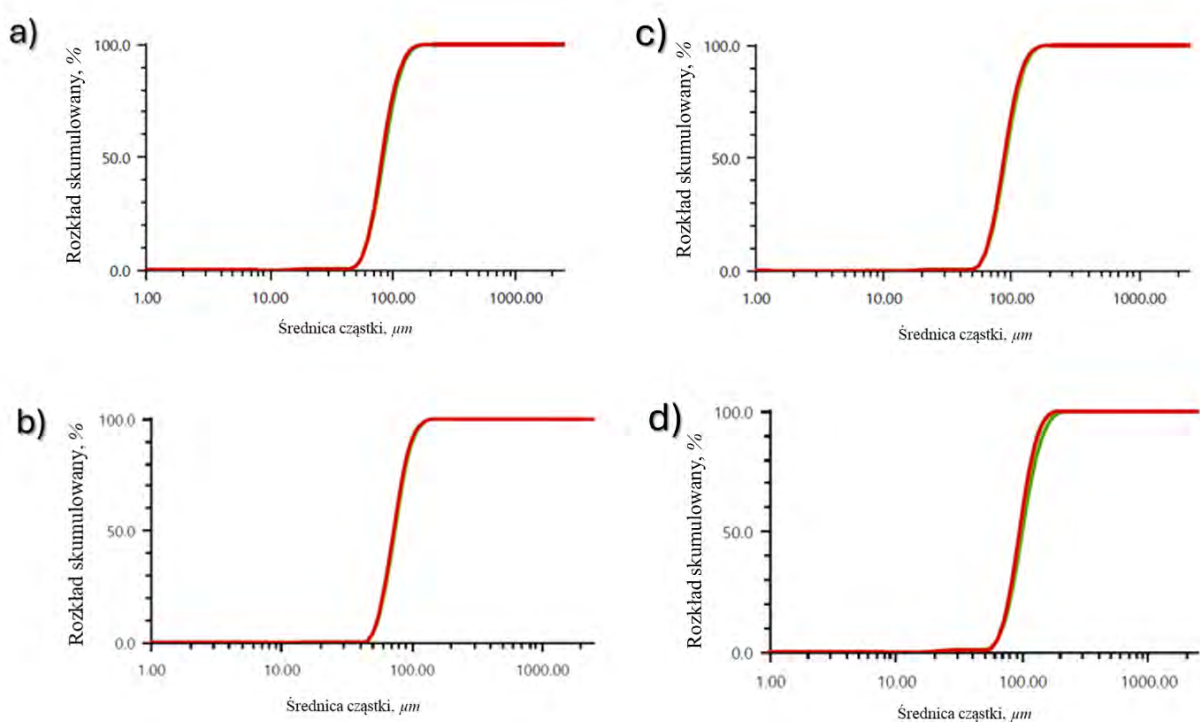
Obserwacje mikroskopowe wszystkich czterech materiałów dodatkowych przeprowadzone przy powiększeniu 1000x potwierdzają wcześniejsze informacje dotyczące analizy wizualnej wykonanej przy powiększeniu 500x (Rys. 12.2).

Tabela 8. Wyniki pomiarów granulometrycznych proszków do napawania, μm

	d_{10}	d_{50}	d_{90}
A	59,61±0,28	82,59±1,55	117,98±2,13
B	54,32±0,44	73,07±0,93	99,57±1,38
C	64,31±0,48	88,63±1,52	124,32±2,33
D	68,31±0,67	96,13±2,61	136,03±7,38



Rys. 12.3 Krzywe rozkładu granulacji proszku: A (a), B (b), C (c), D (d)



Rys. 12.4 Krzywe rozkładu skumulowanego granulacji proszku: A (a), B (b), C (c), D (d)

Zgodnie z wcześniej podanymi informacjami, wszystkie materiały powłokowe wytworzono tą samą technologią, czyli w procesie aglomerowania. Jak już również

wspomniano, wyjątek stanowił dodatek węgla wolframu, który wprowadzono do materiału podstawowego NiCrBSi. Przeprowadzone pomiary potwierdziły natomiast zgodność z deklarowanym przez producentów zakresem wielkości ziaren proszków. Porównując wyniki uzyskane z informacjami zawartymi w publikacjach naukowych o stosowanym komercyjnie materiale NiCrBSi stwierdzono, że rezultaty pomiarów były zbliżone do zakresu wielkości ziaren podanych przez innych badaczy (np. [142,143]).

Wykonana analiza granulometryczna wykluczyła występowanie drobnych frakcji pylistych mogących stanowić zagrożenie wywołania awarii urządzenia plazmowego podczas procesu napawania.

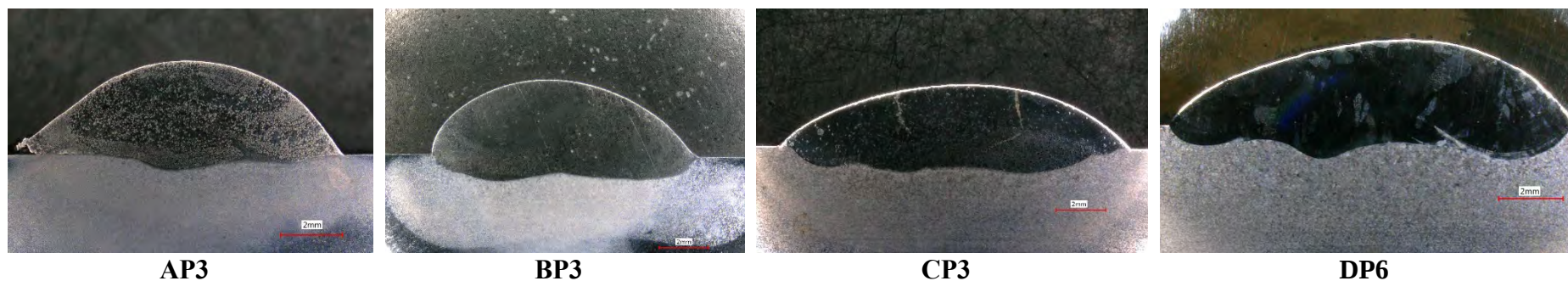
13 Wyniki badań z I etapu prac eksperymentalnych

13.1 Ocena wizualna

Obserwacje powierzchni wykonane okiem nieuzbrojonym nie ujawniły obecności miejscowych przypaleń pojedynczych ściegów. Nie wykazały również wyraźnych odchyłń geometrii napoin bądź innego rodzaju niezgodności spawalniczych. Ocenę niezgodności spawalniczych przeprowadzono w oparciu o normę EN ISO 6520-1 [144].

13.2 Badania makroskopowe- ocena geometrii

Kolejny etap prac eksperymentalnych stanowiły badania metalograficzne wykonane zgodnie z wytycznymi zawartymi w normie PN-EN ISO 17639:2022-07. Ich celem była ostateczna weryfikacja pod kątem występowania niezgodności spawalniczych oraz określenie stopnia wymieszania. Na podstawie tych kryteriów (braku niezgodności i możliwie najniższej wartości U) wskazano, które pojedyncze ściegi otrzymano przy poprawnie dobranych parametrach technologicznych procesu. Na Rys. 13.1 zamieszczono ich makrofotografie (przekrój poprzeczny, powiększenie 20x). Dla porównania na Rys. 13.2 (zdjęcia również wykonane przy powiększeniu 20x), przedstawiono napoiny, których parametry uznano za nieodpowiednie dla naniesionych materiałów dodatkowych ze względu na wystąpienie defektów spawalniczych, takich jak wysoka wartość stopnia wymieszania oraz niepożądana geometria kształtu. Na tym etapie oceny napoin zaobserwowano przyklejenia, których nie zauważono bez zastosowania powiększenia. W trakcie selekcji zestawów parametrów do wykonania warstw napawanych uwzględniono również otrzymane później wyniki pomiarów mikrotwardości HV 0,1, które zamieszczono w podrozdziale 13.4. W oparciu o przeprowadzoną w opisany sposób weryfikację wskazano po jednym zestawie parametrów technologicznych dla procesu napawania warstw, który wykonano w drugim etapie pracy doktorskiej.



Rys. 13.1 Napoiny o korzystnej geometrii kształtu i niewielkim współczynniku wymieszania

Pojedyncze ściegi na osnowie niklowej (AP3, CP3 i BP3) przedstawione na Rys. 13.1 i 13.3 charakteryzują się występowaniem mikroprzyklejeń, jednak ze względu na obecność zakładki pomiędzy następującymi po sobie ściegami podczas wytwarzania warstw ta niezgodność nie stanowi czynnika negatywnie wpływającego na ich jakość. Poza przedstawionym spostrzeżeniem napoiny AP3, BP3, CP3 i DP6 oceniono pozytywnie. Odmienne wnioski postawiono wobec napoin przedstawionych na Rys. 13.2. Zaobserwowane niezgodności spawalnicze są w tym przypadku bardzo wyraźne.



Rys. 13.2 Widok napoiny uzyskanych przy nieodpowiednio dobranych parametrach procesu z wyraźnymi defektami spawalniczymi:
1.- przyklejenie, 2.- znaczący stopień wymieszania napoiny z materiałem podstawowym

Obserwacje przeprowadzone przy użyciu świetlnej mikroskopii cyfrowej pozwoliły na wykrycie niezidentyfikowanych wcześniej niezgodności spawalniczych. Zauważono m.in., że geometria niektórych napoin odznacza się nierównym licem. Zastosowane dla nich parametry technologiczne odrzucono przy wyborze tych mających posłużyć w procesie nanoszenia warstw w drugim etapie badawczym. Dokonując dokładnej analizy wykonanych zglądów metalograficznych, w odniesieniu do zdjęć próbek zamieszczonych na Rys. 13.2 przy uwzględnieniu literatury z zakresu niezgodności spawalniczych [145] wyróżniono następujące defekty:

- próbka AP1 charakteryzowała się występowaniem wyraźnych przyklejeń występujących po obu stronach ściegu. Ich przyczyną mogło być zastosowanie zbyt niskiego natężenia prądu (80 A) przy największej prędkości napawania (1,6 mm/s), co skutkowało nierównomiernym rozkładem temperatury podczas procesu. Jej wartość była niewystarczająca do stopienia materiału dodatkowego o osnowie niklowej na całej szerokości ściegu. Dodatkowo zaobserwowano znaczący stopień wymieszania napoiny z materiałem podstawowym (33,3%), który również mógł być skutkiem nieodpowiednio dobranego natężenia prądu i prędkości procesu. Ciepło uzyskane podczas napawania zostało skoncentrowane w środkowej partii napoiny.
- próbka BP7 odznaczała się wyraźnym jednostronnym przyklejeniem i dużym stopniem wymieszania (44,9 %). Wzrost natężenia prądu do 120 A mógł stanowić w przypadku materiału B przyczynę głębokiego przenikania materiału napawanego w materiał podłoża oraz spowodować nierównomierność wtopienia.
- próbka CP7 charakteryzowała się obustronnym przyklejeniem i nierównomiernym kształtem wtopienia. Wytworzone w trakcie procesu ciepło wpłynęło na podłużny kształt napoiny, ale nie pozwoliło na równomierne stopnienie materiału dodatkowego i jego połączenie z podłożem na brzegach ściegu. W tej sytuacji problem mogła stanowić wysoka prędkość napawania o wartości 1,6 mm/s.
- próbka DP7 posiadała głębokie wtopienie przesunięte w prawą stronę i wyraźne przyklejenie również po tej stronie. W tym przypadku uwzględnia się również prawdopodobieństwo zbyt wysokiej prędkości napawania i nierównomiernego przebiegu procesu stapiania materiału dodatkowego.

W Tabeli 9 zamieszczono wartości stopnia wymieszania dla wszystkich ściegów spawalniczych.

Tabela 9. Wartość stopnia wymieszania U otrzymanych ściegów, %

Numer zestawu parametrów	A	B	C	D
1	33,3	28,2	33,5	20,0
2	10,5	29,5	34,4	13,0
3	8,7	27,3	27,1	10,7
4	23,1	43,8	34,6	40,0
5	25,0	39,3	33,9	33,8
6	23,3	43,7	33,3	26,8
7	29,4	44,9	36,8	43,0
8	32,0	33,0	29,2	33,0
9	24,4	38,3	34,2	27,6

Na podstawie analizy wyników wartości stopnia wymieszania stwierdzono, że zestaw parametrów nr 4 oraz nr 7 charakteryzuje się stosunkowo wysoką wartością współczynnika U w porównaniu do pozostałych. W obu przypadkach istotny wpływ na otrzymane wartości miała prawdopodobnie najwyższa zastosowana prędkość napawania - 1,6 mm/s, a podniesienie natężenia prądu o 20A skutkowało wzrostem obszaru wymieszania materiału napoiny z materiałem podłoża.

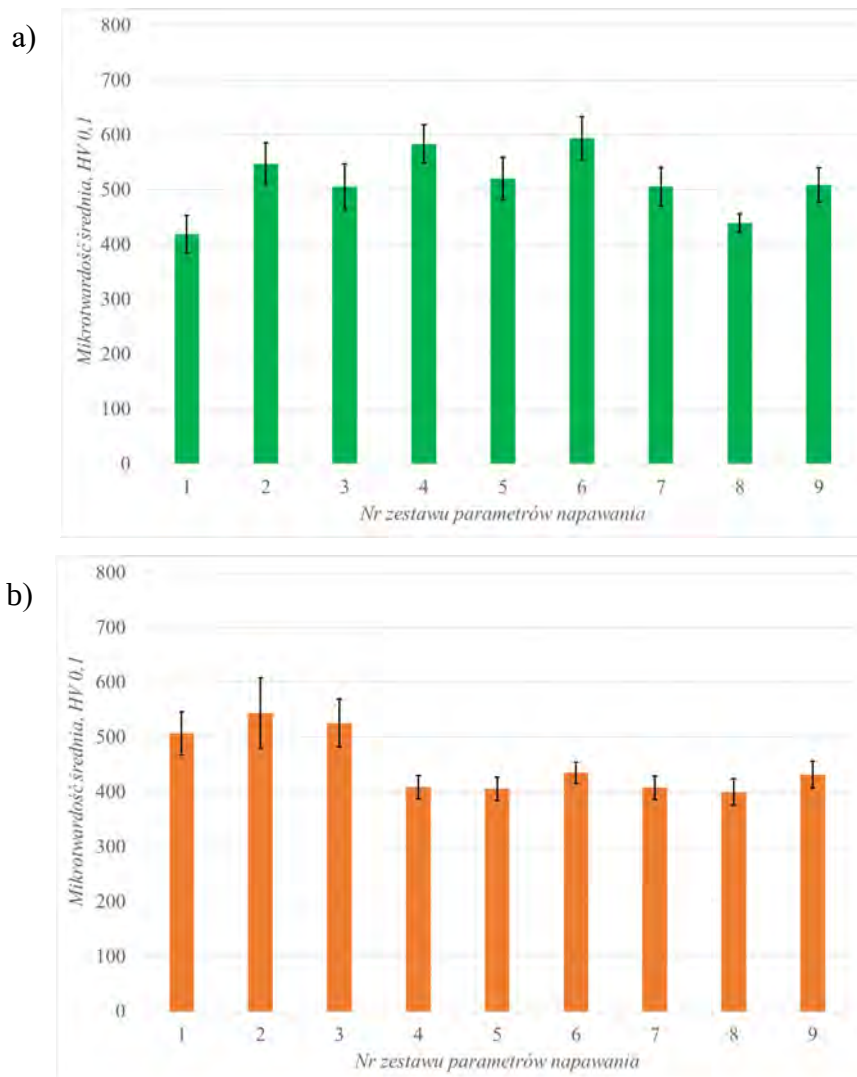
Przyjęto w pracy, że wartość współczynnika wymieszania przekraczająca 30%, będzie stanowić podstawę do negatywnej oceny jakości ściegu spawalniczego. Stawiane ograniczenia dotyczące tej wartości wynikają z powstających zmian w mikrostrukturze materiału rodzimego wraz z penetracją materiału napawanego. Ich wzajemne wymieszanie i dyfuzja pierwiastków z utwardzonej warstwy napawanej w głąb podłoża oraz z podłoża w kierunku napoiny przyczyniają się do zmian twardości, a także uzyskanej odporności na zużycie. Nie jest łatwo sprawdzić jak duży wpływ ma zjawisko wymieszania napoiny z podłożem na jej materiał, ponieważ skład i mikrostruktura mogą zmieniać się w odmienny sposób ze względu na różną szybkość dyfuzji pierwiastków oraz przejść fazowych [57].

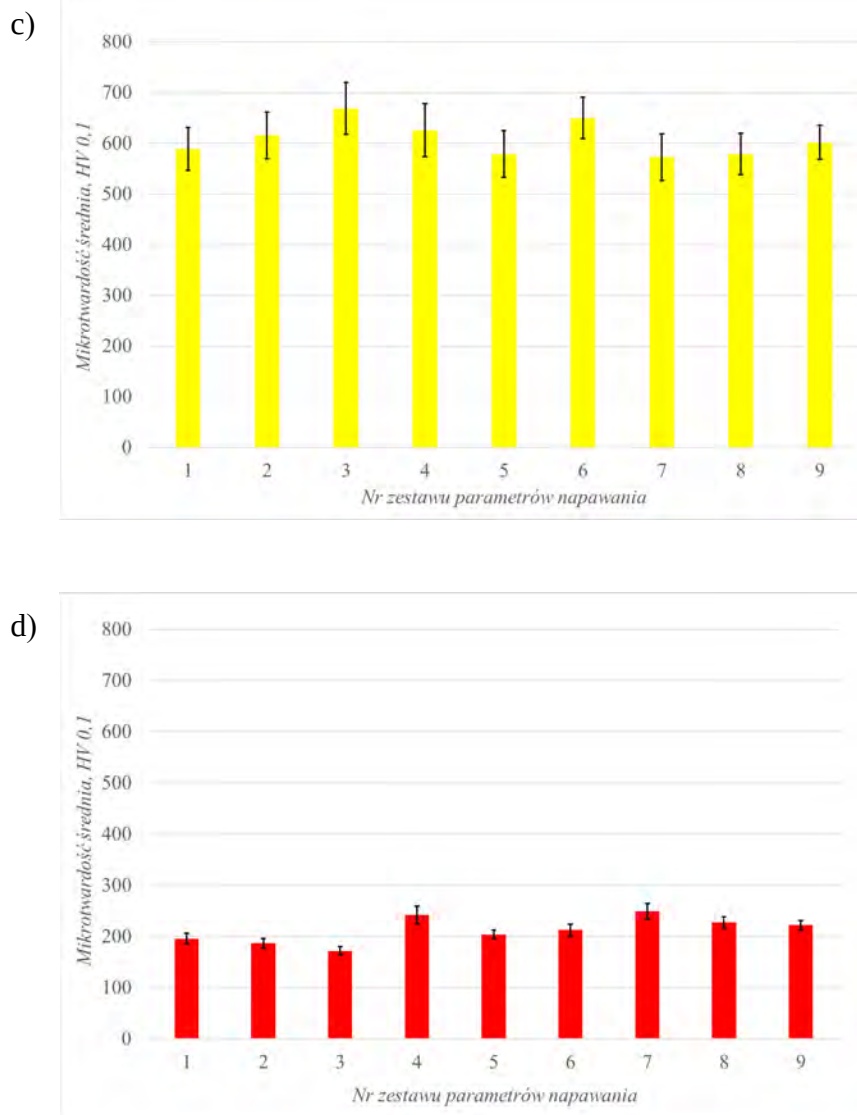
Najkorzystniej oceniono wartości współczynnika U charakteryzujące zestaw nr 3, gdyż dla wszystkich materiałów powłokowych są one mniejsze niż przyjęte 30%. Na kształt i większą głębokość wtopienia materiału napoiny w podłoże, niż ta charakterystyczna dla procesu napawania mógł wpłynąć zastosowany 5%-owy dodatek wodoru do argonu stanowiącego gaz osłonowy. Dodatkowo można przypuszczać, że materiały powłokowe o osnowie niklowej oraz materiał ze stali austenitycznej wraz ze wzrostem wydzielanego ciepła

regulowanego zwiększeniem natężenia powyżej 80A spowodowały wystąpienie większej wielkości wtopienia. Prawdopodobnie na otrzymane wyniki miało także duży wpływ podawanie proszku w trakcie procesu w kierunku równoległym do łuku.

13.4 Pomiary mikrotwardości

Wyniki pomiarów mikrotwardości w kierunku równoległym do lica napawanego ściegu przedstawiono na Rys. 13.3. Ilość wykonanych odcisków była zależna od wymiarów poszczególnej napoiny. W każdym przypadku wykonano co najmniej dziesięć pomiarów. Wszystkie uzyskane wyniki uśredniono i obliczono ich odchylenie standardowe.



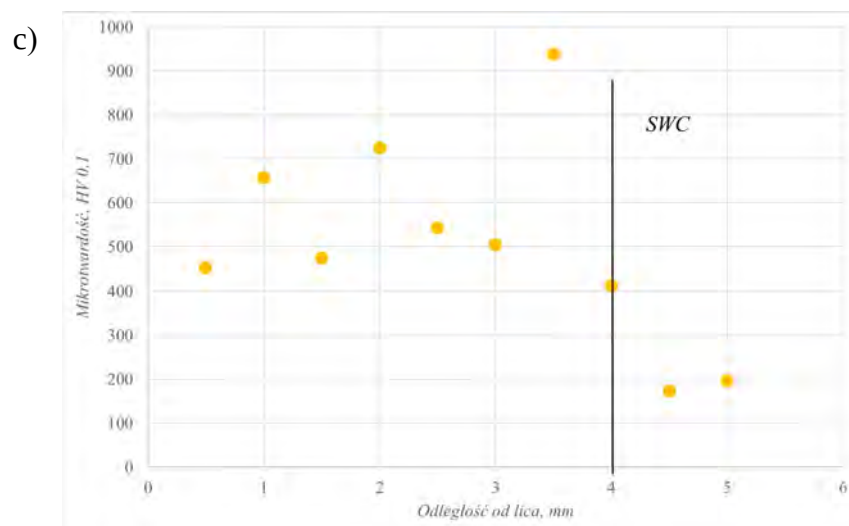
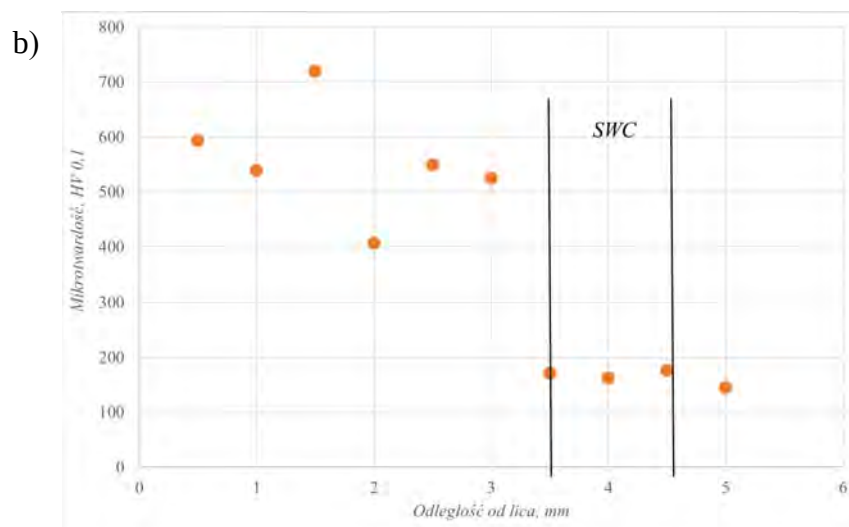
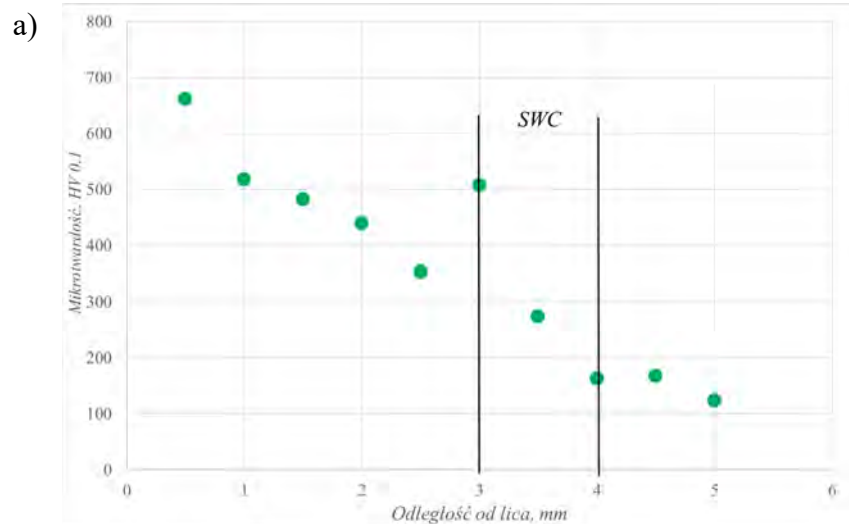


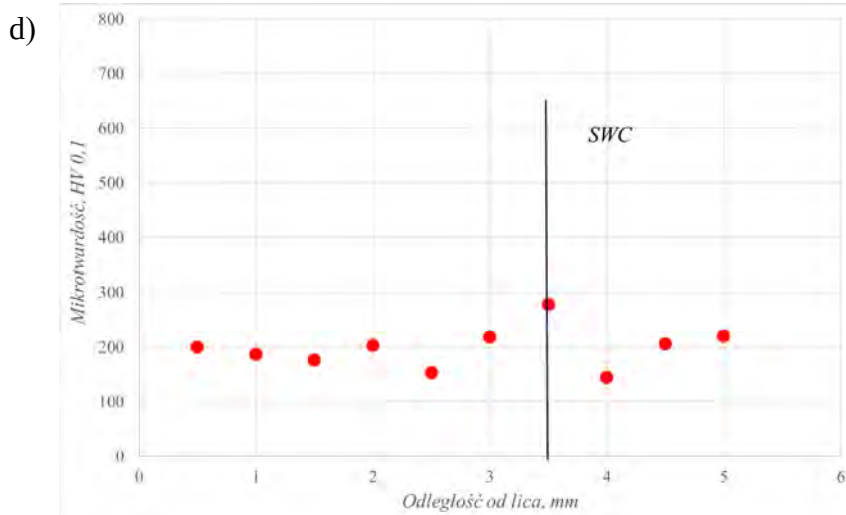
Rys. 13.3 Średnie wartości wyników mikrotwardości HV 0,1 materiałów: A (a), B (b), C (c), D (d)

Zgodnie z oczekiwaniami oraz dostępną wiedzą z literatury przedmiotu o właściwościach badanych materiałów dodatkowych, najniższą twardością charakteryzują się ściegi spawalnicze wykonane ze stali autentycznej. Podobnie, jak w przypadku testów przeprowadzonych przez V. Muthukumaran et al. dla stali 316L w stanie surowym, wynik średni wykonanych pomiarów był również bliski wartości 200 HV [146]. Sh. Yusuf et al. średnią twardość przekraczającą wartość 235 HV tego materiału otrzymanego technologią SML (ang. *Selective Laser Melting*) uzasadnił znaczną szybkością krzepnięcia charakterystyczną dla procesu i powstawaniem drobnych mikrostruktur w wyniku lokalnego topnienia [147].

Pomiary wykonane w kierunku równoległym do lica na próbkach z materiałów A i B (Rys. 13.3 a) i Rys. 13.3 b)) nie wykazały znacznego wzrostu twardości wynikającego z wprowadzenia dodatku węgla wolframu. Fakt ten może wynikać z jego większego ciężaru (ok. 15,5 g/cm³, [148]) od reszty wydzieleni fazowych i osadzania się w niższych partiach napoiny, co sprawdzono podczas pomiarów wykonanych w kierunku prostopadłym do lica. Dodatkowo obecność węglików wpłynęła na większy rozrzut wartości odchylenia standardowego, niż ma to miejsce w przypadku pomiarów wykonanych na materiale referencyjnym. Uzyskane wyniki pomiarów twardości dla obu tych materiałów są mniejsze od deklarowanych przez Rachidi et al. dla powłok uzyskanych metodą natryskiwania płomieniowego (NiCrBSi- 823 HV 0,3, NiCrBSi + 60% wg. WC- 1187 HV 0,3) [129]. Autorzy zwracają, jednak uwagę na fakt, iż uzyskana przez nich wartość dla materiału NiCrBSi przewyższa wartości podawane w literaturze (w zakresie od 700 do 750 HV), a zastosowany przez nich dodatek węgla wolframu jest większy niż w niniejszej pracy o blisko 25% wag. Porównując przedstawione na Rys. 13.3 wykresy łatwo zauważyć, że najwyższe średnie wyniki uzyskane z przeprowadzonego testu otrzymano dla materiału C, o którego właściwościach mechanicznych powszechnie wiadomo niewiele. Wiadomo natomiast, że stopy Ni - Cu wyróżniają się jednocześnie wysoką wytrzymałością i twardością, jednak zawartość miedzi jest w nich zdecydowanie wyższa, niż w przypadku testowanego materiału [149].

Liczba pomiarów mikrotwardości wykonanych w kierunku prostopadłym do lica napoiny (zgodnie ze schematem: Rys. 10.3) również wynosiła przynajmniej dziesięć odcisków dla każdej próbki. Na Rys. 13.4 przedstawiono ich uzyskane wartości dla wybranych napoin. Na zamieszczonych wykresach wyróżniono wyniki mikrotwardości uzyskane w obszarze strefy wpływu ciepła (SWC), w celu zobrazowania spadku wartości twardości wraz ze stopniowym wymieszaniem materiału napoiny z materiałem podłoża.





Rys. 13.4 Mikrotwardość HV 0,1 wybranych napoin mierzona w kierunku prostopadłym do lica: AP3 (a), BP2 (b), CP6 (c), DP6 (d)

Analizując Rys. 13.4 łatwo zaobserwować, że materiał referencyjny (A) charakteryzuje się niższą mikrotwardością, niż materiał z dodatkiem węgla wolframu. Ta dostrzegalna różnica wynika ze zmiany kierunku pomiarów z równoległego na prostopadły do lica. Przedstawiony wykres dla napoiny BP2 (Rys. 13.4, b) wykazuje też wyraźną rozbieżnością wyników, co potwierdza wcześniejsze stwierdzenie o znacznym odchyleniu standardowym dla próbek wykonanych z tego materiału.

Materiał C charakteryzuje się wysoką mikrotwardością w porównaniu z pozostałymi materiałami dodatkowymi, podobnie jak miało to miejsce przy pomiarach wykonanych w kierunku równoległym do lica. Najniższa zarejestrowana wartość uzyskana w obszarze napoiny próbki CP6 wyniosła 452 HV 0,1, jednak w przypadku tego materiału, podobnie jak dla materiału B można zauważyć znaczny rozrzut twardości Vickersa, która dla ściegu z NiCrBSi+ 35% wg. WC jest uzasadniona obecnością węgla. Zaobserwowany wyraźny wzrost wyników pomiarów twardości dla materiałów na osnowie niklowej łączono z przypuszczalną obecnością faz M_2C , M_6C , M_3C_2 , a dokładnie faz Mo_2C , Cr_6C , Cr_3C_2 oraz $Cu-Cr_3C_2$ [65,150]. Wydzielenia Cr_3C_2 oraz Mo_2C odznaczają się twardością odpowiednio ok. 1300 HV 0,05 i 2000 HV0,1. [151,152]. Wykonane pomiary mikrotwardości zaobserwowanych wydzielen potwierdziły zakresy wartości literaturowych.

14 Wyniki badań z II etapu prac eksperymentalnych

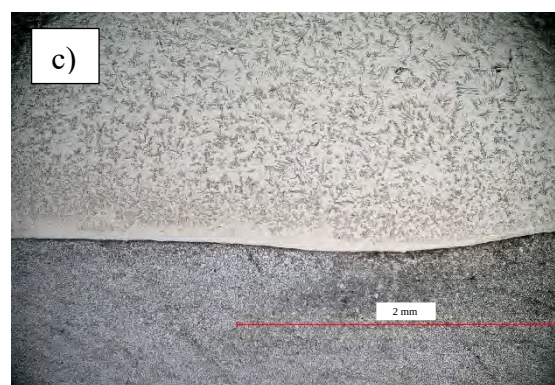
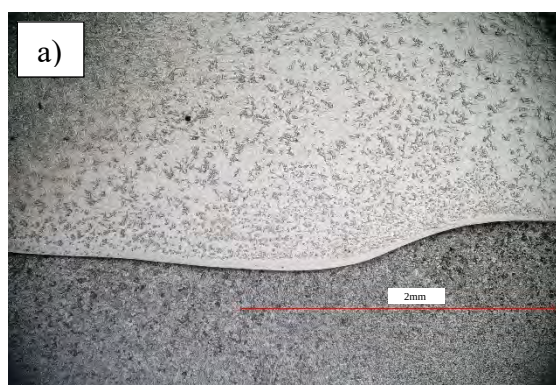
14.1 Mikrostruktura warstw napawanych

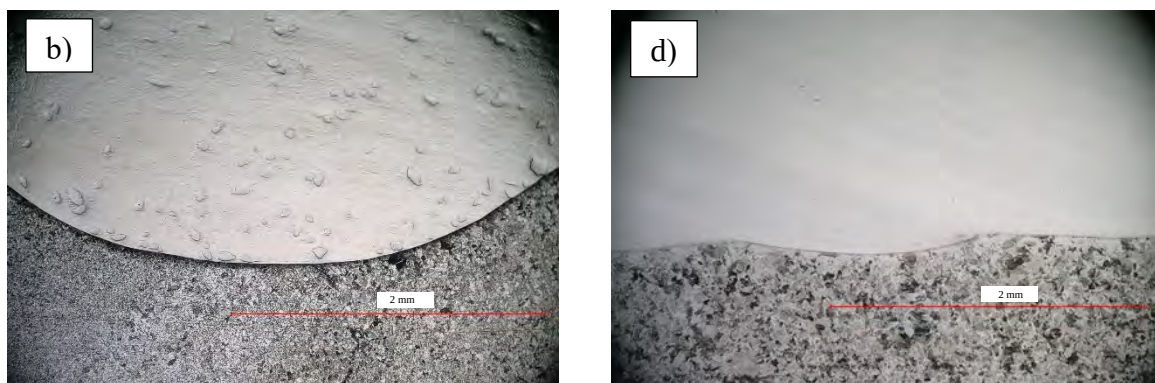
Przed przystąpieniem do badań własności użytkowych dokonano analizy składu chemicznego otrzymanych warstw napawanych (Tabela 10). Zawartość poszczególnych pierwiastków oznaczono z wykorzystaniem metody optycznej spektrometrii z wyładowaniem jarzeniowym. Zbadano również mikrostrukturę napoin. Zweryfikowano jej jednorodność oraz zwrócono uwagę na brak niezgodności spawalniczych. Szczegółowej ocenie podlegała linia wtopienia (Rys. 14.1).

Tabela 10. Skład chemiczny - analiza powierzchni warstw napawanych

	<i>C</i>	<i>Si</i>	<i>Cr</i>	<i>Ni</i>	<i>Mo</i>	<i>Cu</i>	<i>Fe</i>
A	0,35	2,35	23,0	Reszta	0,91	0,09	-
C	0,41	3,90	19,90	Reszta	3,04	3,38	-
D	0,04	0,25	17,30	10,20	2,23	0,24	Reszta

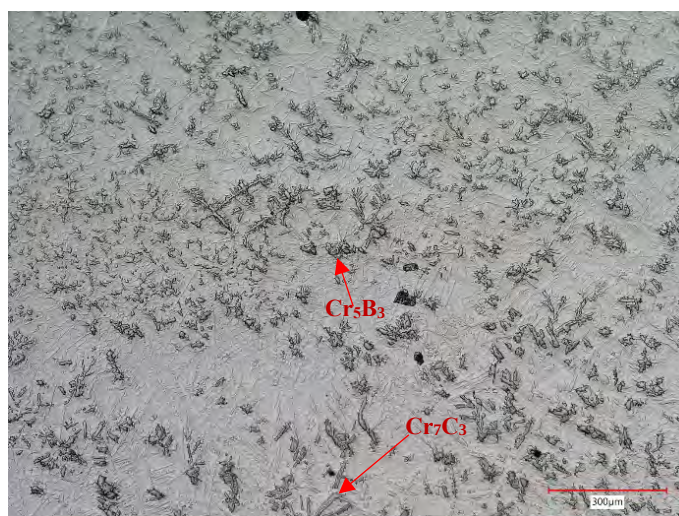
Podczas badania nie było możliwe oznaczenie składu chemicznego materiału B ze względu na obecność w jego mikrostrukturze wydzielen węgla wolframu. Uznano jednak, że zawartość pierwiastków tworzących ośnowę tego materiału będzie zbieżna ze składem napoiny A. Podobnie wykrycie obecności boru okazało się niewykonalne ze względu na zastosowaną technikę badania.





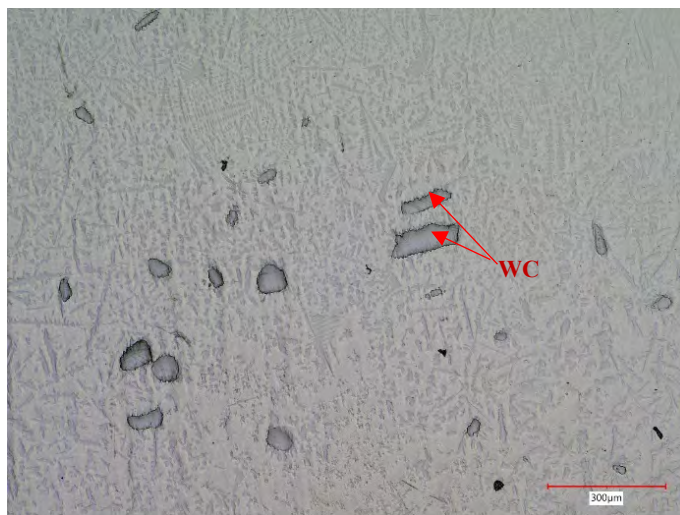
Rys. 14.1 Mikrostruktura warstw napawanych w obszarze linii wtopienia materiałów: A (a), B (b), C (c), D (d)

Przeprowadzone obserwacje struktur z użyciem mikroskopu optycznego potwierdziły brak występowania niezgodności spawalniczych w warstwach napawanych, w tym oznak delaminacji na linii interfejsu pomiędzy materiałem napoiiny, a materiałem podłoża. Stwierdzono również, że uzyskane mikrostruktury są zgodne z opisami struktur powłok o zbliżonym składzie chemicznym (Rys. 14.2, Rys. 14.3, Rys. 14.4 i Rys. 14.5).



Rys. 14.2 Warstwa napawana, obszar powyżej linii wtopienia - materiał A, powiększenie 200x

Na podstawie dokonanych obserwacji materiału A (Rys. 14.2) potwierdzono, że drobne wydzielania stanowią mieszaninę Ni oraz fazy Cr_5B_3 , a wydzielania o podłużnym kształcie to Cr_7C_3 . Przedstawione informacje są porównywalne z wynikami uzyskanymi w [153]. Dodatkowo stwierdzono występowanie czystego γ -Ni oraz wydzielania typu Ni-Si, co jest zgodne z obserwacjami zamieszczonymi w [154].



Rys. 14.3 Warstwa napawana, obszar powyżej linii wtopienia - materiał B, powiększenie 200x

Mikrostruktura materiału B charakteryzuje się obecnością licznych węglików wolframu, których wyraźny udział zauważono w dolnej części warstwy (przy linii wtopienia). Jak podaje Appiah et al. [10] na ich rozmieszczenie w osnowie nikłowej duży wpływ wywiera wartość zastosowanych parametrów procesu napawania [63], jednak nie należy zapominać o znaczeniu dużej gęstości tych wydzielen [148].



Rys. 14.4 Warstwa napawana, obszar powyżej linii wtopienia - materiał C, powiększenie 200x

Pomimo nielicznych informacji o materiale C (w tym o jego mikrostrukturze) przypuszcza się, że widoczne, rozgałęzione fazy są zbudowane ze związków typu Ni-Cu, Cr-Ni [122] oraz Cr-Mo.



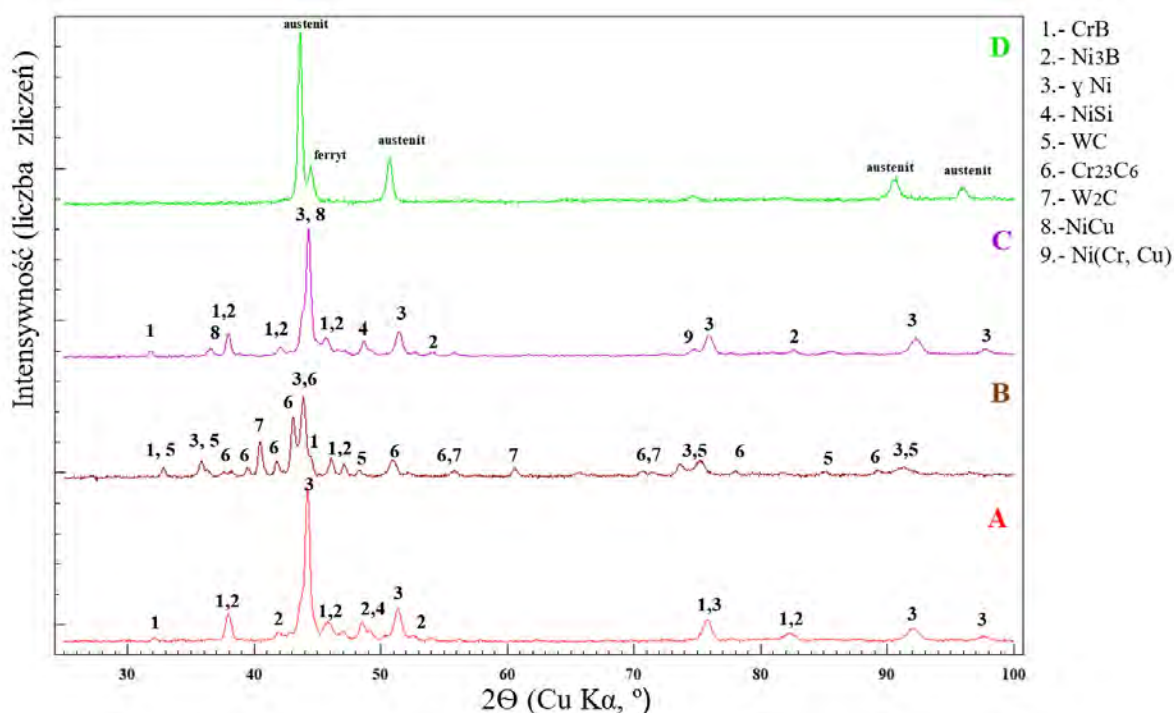
Rys. 14.5 Warstwa napawana, obszar powyżej linii wtopienia - materiał D, powiększenie 200x

Materiał D jest stopem Fe-Cr-Ni, w którym związki typu Fe-Cr stabilizują wydzielenia ferrytu, a nikiel jest podstawowym pierwiastkiem stabilizującym wydzielenia austenitu. Jego mikrostruktura nie różni się od klasycznej budowy struktury chromowo-niklowej stali austenitycznej, a wszystkie poszczególne fazy mogą przyjmować formy typu MC, M_6C oraz $M_{23}C_6$ [155].

Wykonana analiza warstw napawanych zamieszczona na początku rozdziału 14 została zweryfikowana również podczas wykonania analizy fazowej metodą dyfrakcji rentgenowskiej XRD oraz badań, których celem była ocena odporności na korozję elektrochemiczną każdego z materiałów (wykonano rozkład powierzchniowy poszczególnych pierwiastków oraz obserwacje SEM).

14.2 Wyniki analizy fazowej

Wykonane za pomocą dyfraktometru rentgenowskiego pomiary stanowią weryfikację słuszności informacji zawartych w podrozdziale 14.1 dotyczących wydzieleni fazowych powstających w trakcie procesu napawania oraz są ich uzupełnieniem. Uzyskane dyfraktogramy zamieszczono na Rys. 14.6.



Rys. 14.6 Dyfraktogramy warstw napawanych technologią PPTAW

Materiał A zgodnie z przypuszczeniami charakteryzują wyraźne refleksy czystego niklu gamma, który w trakcie procesu napawania warstw nie utworzył wydzielen z innymi składnikami fazowymi struktury. Podobnie, jak w przypadku wyników dyfrakcji rentgenowskiej uzyskanych przez Sudha et al. dla warstw napawanych typu Ni-Cr-B-Si nikiel ten stanowił fazę główną [156]. Jako fazy współtworzące opisywaną strukturę wykryto związki typu Cr-B, Ni-B i Ni-Si. Związki chromu z borem są efektem jego znacznego powinowactwa z tym pierwiastkiem, tak samo jak z węglem [65]. Pomimo, iż w opisie warstwy napawanej uzyskanej z materiału A wspomniano o obecności związków chromu z węglem nie udało się ich wykryć w trakcie analizy dyfrakcji rentgenowskiej. Fakt ten tłumaczy się niewielką zawartością węgla w materiale napawanym i słabą intensywnością refleksów jego związków, co uniemożliwiło ich identyfikację.

W przypadku materiału B zaobserwowano, że zwiększona zawartość węgla wynikająca z dodatku 35% wag. WC wpłynęła nie tylko na utworzenie fazy WC oraz W₂C, ale też wyraźnie zintensyfikowała obecność wydzielenia typu Cr-C niewykrytego w materiale A. Zaobserwowany na podstawie wykonanej analizy związek Cr₂₃C₆ wpłynął na strukturę i wzrost własności mechanicznych warstwy napawanej, przy czym podobne wyniki uzyskano w [157].

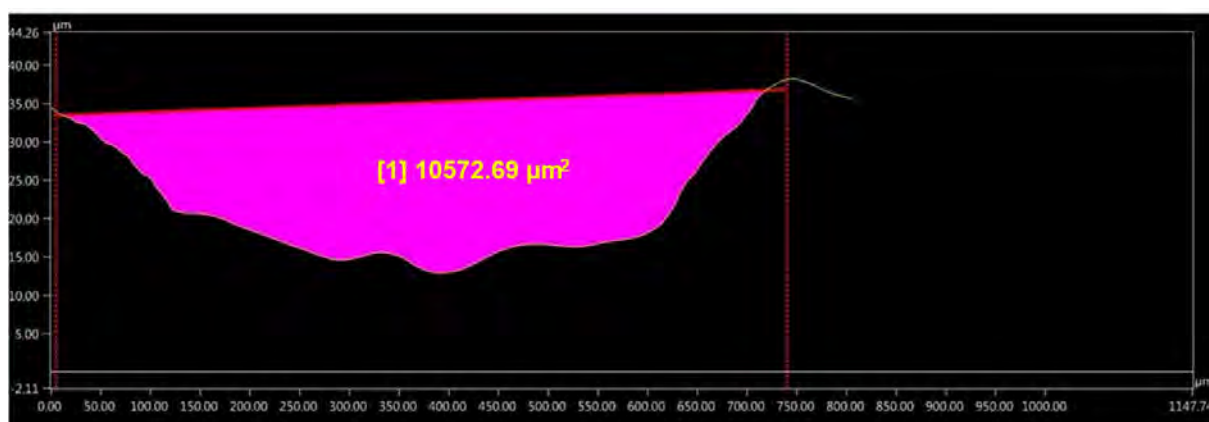
W wyniku wykonanej analizy dyfrakcji rentgenowskiej potwierdzono obecność faz typu Ni-Cu oraz Ni(Cr,Cu) w materiale C. Pomimo, że stanowią one tylko pewną część uzyskanych

wydzieleni fazy te działają korzystnie na wytrzymałość, odporność na zużycie i uszkodzenia zewnętrzne [149] stopu. Wysoka odporność na zużycie materiału C została potwierdzona wynikami badań zamieszczonymi w dalszej części rozprawy (podrozdziały 14.3- 14.5).

Budowa fazowa materiału D stanowi klasyczną strukturę regularną ściennie centrowaną fazy austenitu γ , typową dla stali nierdzewnej 316L [158]. W trakcie procesu napawania warstw technologią PPTA nie otrzymano nowych wydzieleni wpływających na zmianę jej własności mechanicznych i użytkowych.

14.3 Wyniki badania odporności na zużycie ścierne

Wartość pola powierzchni utraty materiału (P) została zmierzona pięciokrotnie dla każdej warstwy w odrębnym obszarze powstałego wytarcia. Wyniki były kolejno rejestrowane przez mikroskop w przedstawiony sposób - Rys. 14.7. Dla każdego materiału obliczono ich średnią wartość. Wszystkie otrzymane dane przedstawiono w Tabeli 11.



Rys. 14.7 Przykładowy wynik pomiaru pola powierzchni (P) śladu wytarcia otrzymany dla materiału D

Tabela 11. Wartości średnie pola powierzchni śladu wytarcia

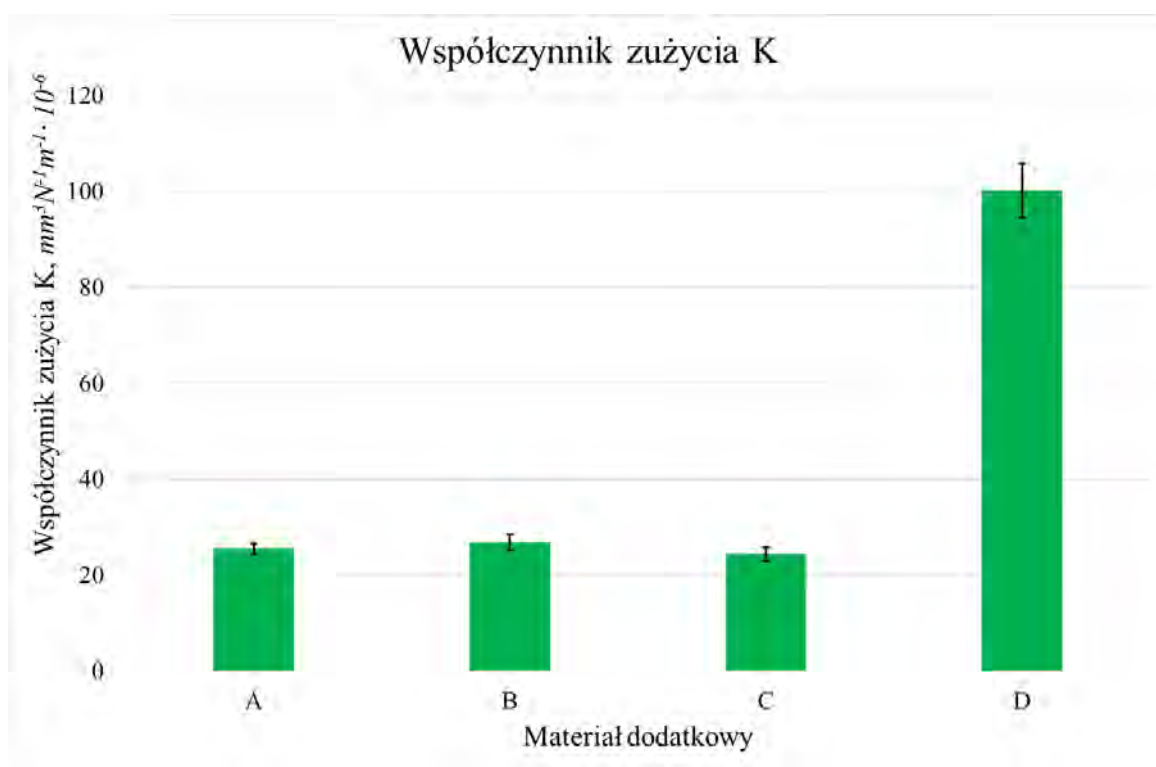
Material	A	B	C	D
Wartość średnia $P, \mu\text{m}^2$	2702 ± 248	2840 ± 350	2585 ± 312	10636 ± 1196

Następnie na podstawie przedstawionych wartości obliczono współczynnik intensywności zużycia pod wpływem tarcia za pomocą wzoru - (6), [159,160]:

$$K = \frac{V}{F \cdot S}, \text{ mm}^3 \cdot \text{N}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}, \quad (6)$$

gdzie:

- V - całkowita objętość usuniętego materiału wyznaczona na podstawie P i wartości promienia śladu wytarcia, mm^3
- F - siła nacisku zastosowana w trakcie testu, N
- S - całkowita droga tarcia, m

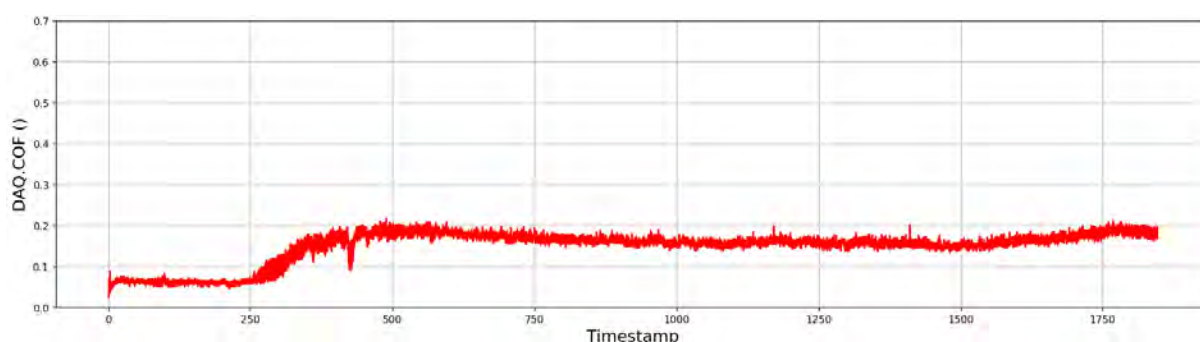


Rys. 14.8 Wartość współczynnika intensywności zużycia ściernego

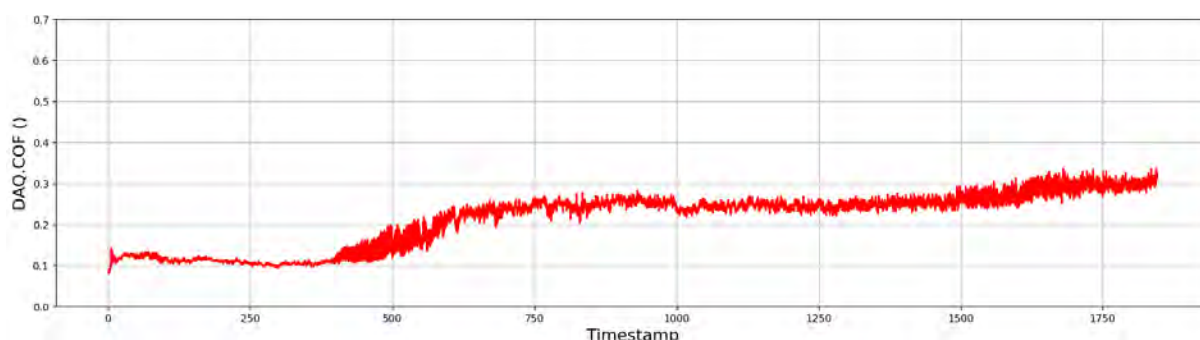
Współczynnik zużycia K dla materiału A był równy $25,45 \text{ mm}^3\text{N}^{-1}\text{m}^{-1} \cdot 10^{-6}$, a dla materiału B wyniósł $26,75 \text{ mm}^3\text{N}^{-1}\text{m}^{-1} \cdot 10^{-6}$. Otrzymane wyniki są odmienne od spotykanej często w literaturze zależności, że wraz z wprowadzeniem dodatku WC do materiałów o osnowie niklowej ich własności mechaniczne ulegają poprawie [161]. Jednak niewiele większa wartość współczynnika K w przypadku materiału z dodatkiem węgla wolframu mogła być skutkiem zastosowania wysokiej siły nacisku wynoszącej 20 N, pod wpływem której część węglików została wyrwana z otaczającą osnową metaliczną tworząc znaczne

uszkodzenia. Wyniki badań z zakresu odporności na zużycie ściernie przeprowadzone przez Birada et. al. potwierdzają istotne znaczenie wzrostu zastosowanej siły nacisku powyżej 10 N na utratę objętości warstw na bazie NiCrBSi z dodatkiem 30% wg. i 45% wg. WC [162]. Przypuszcza się, że wyrwane twarde cząstki materiału dodatkowo uszkodziły warstwę napawaną prowadząc do zużycia ściernego w obecności trzech ciał [92].

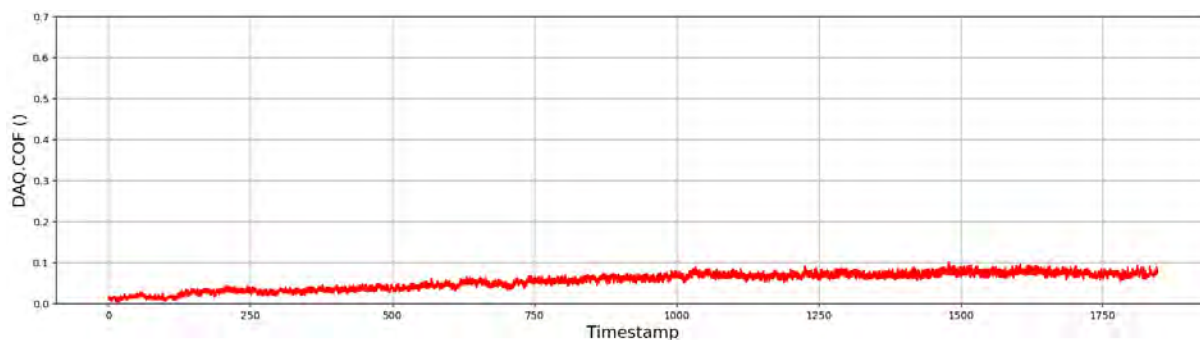
Porównując wszystkie otrzymane wartości materiał C uzyskał najkorzystniejszy wynik. W jego przypadku współczynnik ten był najniższy i osiągnął wartość $24,35 \text{ mm}^3\text{N}^{-1}\text{m}^{-1}\cdot 10^{-6}$. Najgorzej na tym etapie przeprowadzonych badań oceniono materiał D o współczynniku K równym $100,2 \text{ mm}^3\text{N}^{-1}\text{m}^{-1}\cdot 10^{-6}$, który nie jest, stosowany jako warstwa zabezpieczająca przed tym rodzajem zużycia. Został on poddany badaniom w celu udokumentowania wartości współczynnika intensywności zużycia ściernego wszystkich otrzymanych w pracy warstw napawanych, a wynik uzyskany dla materiału A stanowił wartość odniesienia.



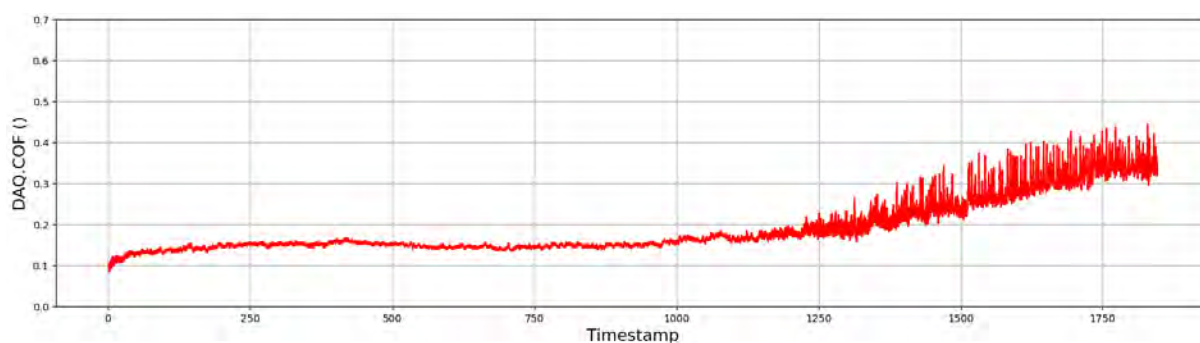
Rys. 14.9 Wartość współczynnika K dla materiału A



Rys. 14.10 Wartość współczynnika K dla materiału B



Rys. 14.11 Wartość współczynnika K dla materiału C



Rys. 14.12 Wartość współczynnika K dla materiału D

Zarejestrowane za pomocą sprzętu Rtec MFT- 5000 średnie wartości współczynnika tarcia dla każdego z badanych materiałów (Rys. 14.9- Rys. 14.12) są następujące: A- 0,15, B- 0,23, C- 0,06, D- 0,24. Potwierdzają one przedstawione wcześniej wnioski o największej odporności na ścieranie materiału C w porównaniu z pozostałymi warstwami napawanymi o osnowie niklowej. Zapisane wyniki są również dowodem na najmniejszą odporność na ścieranie materiału D spośród wszystkich badanych. Podejrzewa się, że dość istotny wzrost wartości jego współczynnika tarcia mógł być spowodowany przerwaniem ciągłości napoiny.

Powstałe ślady wytarcia poddano obserwacjom przy użyciu skaningowego mikroskopu elektronowego przy powiększeniu 500x i 1000x, Rys. 14.13- Rys. 14.16 w celu określenia mechanizmu zużycia.



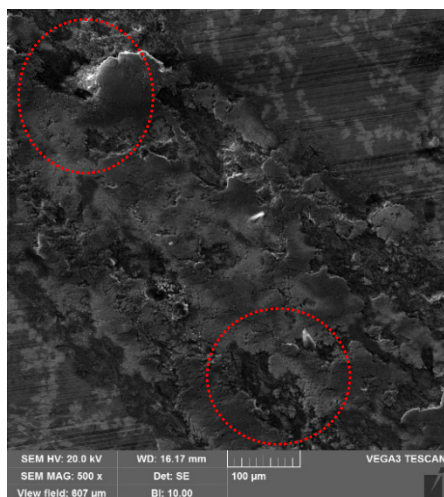
I.



II.

Rys. 14.13 Obrazy śladu wytarcia powstałego podczas testu kulka na tarczy wykonane dla materiału A w powiększeniu: I.- 500x, II.- 1000x.

W miejscu powstałego wytarcia i blisko jego krawędzi w warstwie z materiału A zaobserwowano widoczne drobne wgłębienia (pod postacią czarnych punktów, które zostały oznaczone strzałką i numerem 1). Przypuszcza się, że podczas procesu ścierania doszło do wyrwania twardych cząstek tego materiału z dużą zawartością węglików i borków chromu.



I.



II.

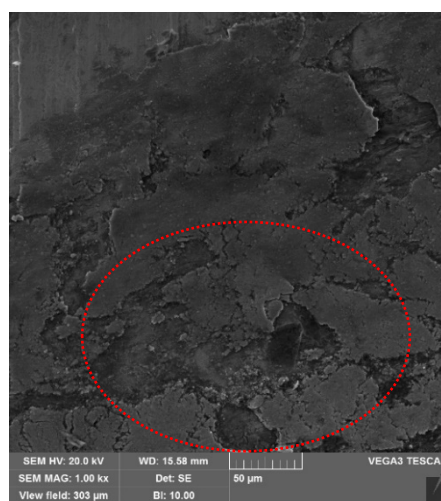
Rys. 14.14 Obrazy śladu wytarcia powstałego podczas testu kulka na tarczy wykonane dla materiału B w powiększeniu: I.- 500x, II.- 1000x

Materiał B wyróżniają od pozostałych badanych warstw wyraźne ślady wyrwania całych jego fragmentów (obszary zaznaczone okręgiem) oraz starcia głębokiego pasma materiału wydłuż brzegu śladu ścierania (zaznaczono strzałką). Powstałe głębokie bruzdy

mogły wystąpić na skutek „przesuwania” przez kulkę zdartego już materiału oraz wyrwanych cząstek węgla wolframu.



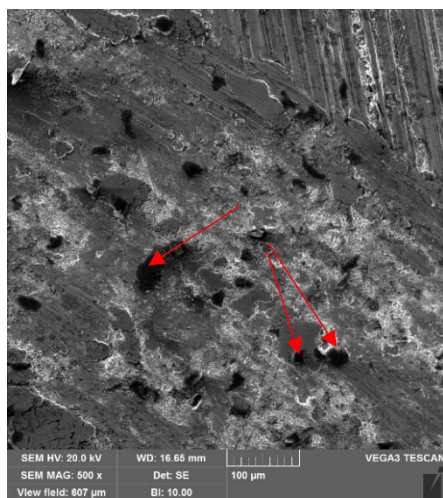
I.



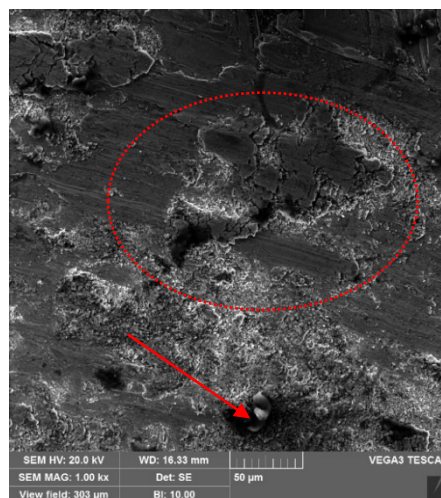
II.

Rys. 14.15 Obrazy śladu wytarcia powstałego podczas testu kulka na tarczy wykonane dla materiału C w powiększeniu: I.- 500x, II.- 1000x

W przypadku materiału C ślad zużycia ściernego, który powstał w trakcie testu charakteryzuje równomierny charakter, pozbawiony miejscowych, wyraźnych wgłębień. Zaobserwowano wprawdzie obszary, w których występują głębsze uszkodzenia, jednak jest to nieznaczna różnica w porównaniu z całym śladem powstałym po wykonanym teście odporności na ścieranie. Istnieje przypuszczenie, że dzięki, dobrej plastyczności materiału C kulka pod naciskiem zadanej siły nie tylko powodowała uszkodzenia, ale również je „wyrównywała”.



I.



II.

Rys. 14.16 Obrazy śladu wytarcia powstałego podczas testu kulka na tarczy wykonane dla materiału D w powiększeniu: I.- 500x, II.- 1000x

Uszkodzenia zaobserwowane dla warstwy z materiału D mają charakter wyrwania całych jego fragmentów oraz dodatkowych, głębszych uszkodzeń pod postacią wyrwania poszczególnych cząstek. Te ostatnie widoczne są na zdjęciach jako punktowe wgłębienia.

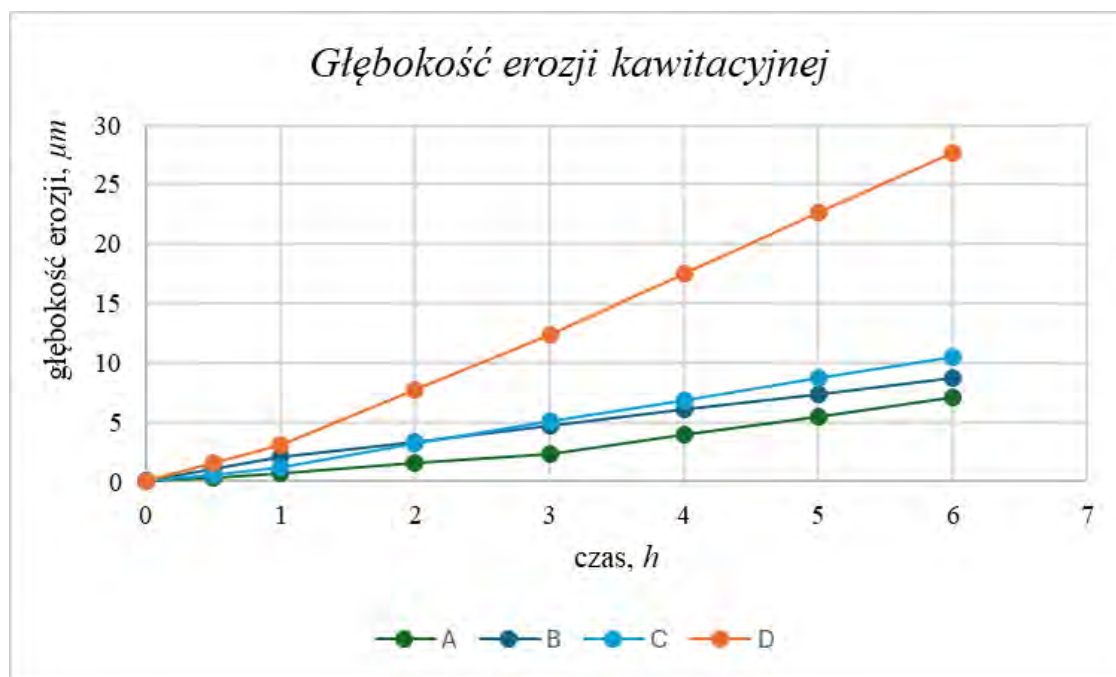
Kontynuując analizę powstałych uszkodzeń w trakcie badania odporności na ścieranie zauważono, że materiał A i materiał C odznaczają się łagodnym przebiegiem procesu zużycia. Stwierdzono również, że ślad na powierzchni warstwy referencyjnej charakteryzuje się występowaniem bardziej widocznych wgłębień, niż warstwa z dodatkiem miedzi i molibdenu. Na zdjęciach przedstawiających wytarcie powierzchni materiału B i D można dostrzec zdecydowanie większe ubytki od tych wcześniej wspomnianych. Prawdopodobnie są one pozostałościami wyrwania fragmentów struktury obydwu tych materiałów. Stal austenityczna cechuje się wprawdzie największą plastycznością spośród wszystkich badanych materiałów, jednak jej odporność na działanie znaczących sił zewnętrznych jest niewielka [163]. Z tego powodu uszkodzenia powstałe na jej powierzchni mają charakter wyrwania nie fragmentów, lecz płatów tego materiału. Badania odporności na ścieranie stali 316L przeprowadzone przez Resendiz-Calderon et al. potwierdziły, że zastosowanie nawet niewielkiego obciążenia, rzędu 3 N jest wystarczające by utworzyły się na tym materiale wyraźne ślady zużycia w postaci wgłębień i odcisków [164]. Radhamani et al. udowodnił, że również technologia wykonania próbek ma wpływ na odporność na zużycie ściernie tego gatunku stali [165].

Ślad uzyskany na powierzchni C jest zdecydowanie bardziej równomierny od pozostałych i pozbawiony wyraźnych oznak wyrwania fragmentów materiału, co wynika m.in. z jego niskiej wartości współczynnika K . Na łagodny charakter wytarcia i dobrą odporność na ścieranie mogła wpłynąć blisko 3%- owa zawartość dodatku Cu. Niewielka zawartość miedzi poprawia własności wytrzymałościowe stopów metalurgicznych, dzięki mechanizmom wzmacniającym spowodowanym jej słabą rozpuszczalnością [166].

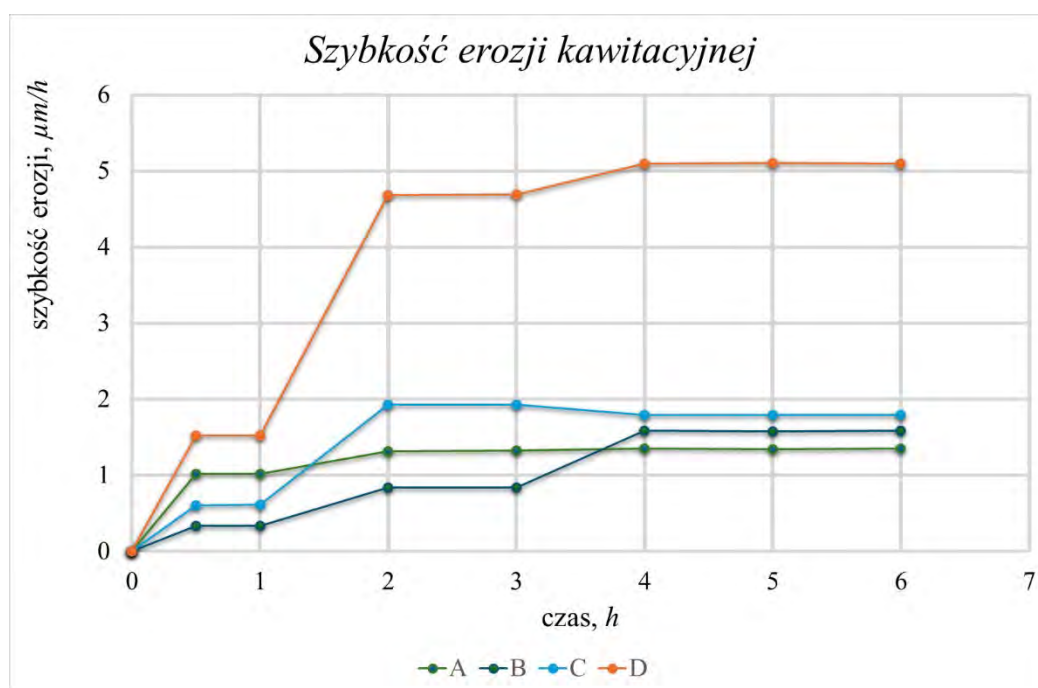
14.4 Wyniki badania odporności na erozję kawitacyjną

Wyniki testu rejestrowane były jako ubytek masy próbki. Pierwszy pomiar wykonano po upływie 30 min, a następnie powtarzano co 1h. Na podstawie otrzymanych w ten sposób wartości wyznaczono głębokość zachodzących zmian w funkcji czasu - Rys. 14.17 oraz ich szybkość - Rys. 14.18.

Po zakończeniu sześciogodzinnego badania próbki użyte do jego przeprowadzenia charakteryzowały się wyraźnymi śladami powstałych uszkodzeń. Powierzchnia warstw napawanych poddana procesowi erozji kawitacyjnej została przeanalizowana i sprawdzona pod kątem powstałych pęknięć oraz wżerów kawitacyjnych- Rys. 14.19.



Rys. 14.17 Ubytek objętościowy materiału zachodzący w czasie



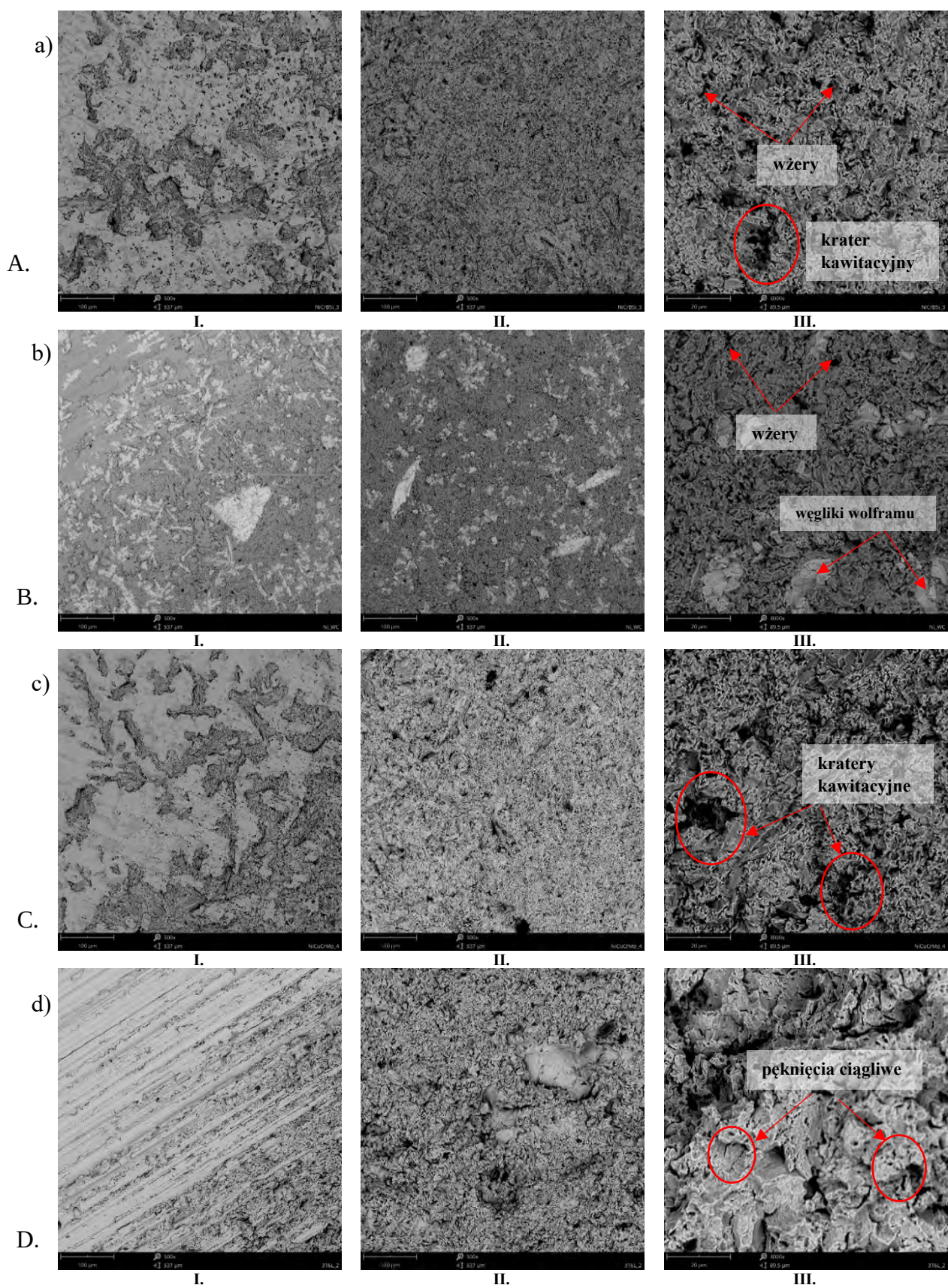
Rys. 14.18 Szybkość erozji kawitacyjnej w czasie

Zgodnie z przewidywaniami popartymi danymi pozyskanymi z dostępnej literatury [158], materiał D ponownie charakteryzował się najmniejszą odpornością na szkodliwe działanie czynników zewnętrznych. Potwierdzono w ten sposób również zgodność wyników testu na erozję kawitacyjną z wynikami pomiarów twardości i wynikami badania typu kulka na tarczy, gdzie odnotowano dla tego materiału najslabsze rezultaty spośród badanych. W jego przypadku zarejestrowano najgłębsze uszkodzenia wywołane erozją kawitacyjną w porównaniu z pozostałymi warstwami napawanymi. Ostateczna wartość głębokości uszkodzenia po zakończonym teście dla tego materiału była równa 27,71 μm . Natomiast materiał C uzyskał niewiele wyższy wynik (10,45 μm), niż materiał z dodatkiem WC (8,74 μm). Najmniejszą (najkorzystniejszą) głębokość odnotowano dla materiału A i była ona równa 7,11 μm .

Podobną zależność zaobserwowano pomiędzy wartościami szybkości przebiegu erozji kawitacyjnej charakteryzującą poszczególne warstwy. Różnica pomiędzy wynikami uzyskanymi z końcowego etapu testu dla materiałów na osnowie niklowej w tym przypadku również była niewielka i nie zauważono wpływu dodatku WC na poszczególne wartości. Materiał A po 6h testu charakteryzował się uzyskaną prędkością rzędu 1,35 $\mu\text{m/h}$, odpowiednio materiał B - 1,59 $\mu\text{m/h}$, a materiał C - 1,79 $\mu\text{m/h}$. Najmniejszą odporność na uszkodzenie (największa prędkość przebiegu degradacji powierzchni) zaobserwowano w przypadku materiału D. Jego szybkość erozji kawitacyjnej pod koniec testu była bliska 5,09 $\mu\text{m/h}$. Potwierdzenie niewielkiej odporności na EK stali 316L oraz tego, że warstwy napawane o osnowie niklowej stanowią skuteczną ochronę przed nią można znaleźć w publikacji Zhang S. [5]. W artykule opisano, że wspomniana stal pomimo bardzo dobrej odporności na korozję ulega szybkiemu zniszczeniu w środowisku wodnym. Autorzy jako skuteczną ochronę wskazują warstwy napawane o osnowie niklowej, co potwierdzają wynikami badań wykonanych na stopie NiCrBSiW.

Wyniki uzyskane z przeprowadzonego testu nie stanowią potwierdzenia opinii, zgodnie, z którą wysoka twardość i wytrzymałość materiałów przyczyniają się do poprawy odporności na erozję kawitacyjną [167] (tymi cechami najbardziej wyróżnił się materiał C). Jednak, jak wcześniej zauważono rozbieżność pomiędzy wartością wyników uzyskanych dla materiałów na osnowie niklowej jest niewielka. Dodatkowo stal austenityczna charakteryzowała się najmniejszą odpornością na badane zjawisko.

Interpretacja danych zaprezentowanych na Rys. 14.18 odnosi się do tych uzyskanych w końcowym etapie badania. Wszystkie zamieszczone na tym wykresie wartości stanowią informację o przebiegu procesu niszczenia materiałów powłokowych w trakcie trwania testu.



Rys. 14.19 Obserwacje SEM powierzchni materiału: A (a), B (b), C (c), D (d) przed procesem EK, pow. 500x- I., po procesie EK, pow. 500x- II. oraz pow. 3000x- III.

Rys. 14.19 przedstawia powierzchnię badanych materiałów przed i po teście na erozję kawitacyjną (EK). Erozja powłok o osnowie niklowej spowodowała powstanie wyraźnych pęknięć na granicy faz materiałów A, B i C. Ponadto na materiale B obecne są uszkodzenia twardych wydzielen węglików wolframu i niewiele większa głębokość uszkodzeń tego materiału w porównaniu z materiałem A. Pęknięcia występujące na powierzchni materiału C są największe spośród zaobserwowanych dla wszystkich badanych próbek. Jednak różnica w wielkości tych uszkodzeń dla materiałów A, B i C jest niewielka. Materiał D odznacza się natomiast licznymi, rozległymi pęknięciami kawitacyjnymi.

Wyniki przeprowadzonych pomiarów chropowatości warstw napawanych po sześciogodzinnym teście zamieszczono w Tabeli 12. Uzyskane wartości wykazały podobną zależność pomiędzy wielkością uszkodzenia materiałów dodatkowych, jak rezultaty zamieszczone wcześniej w niniejszym podrozdziale (wyniki pomiaru są zbliżone do siebie dla materiałów na osnowie Ni-Cr, a największą wartość chropowatości odnotowano dla materiału D).

Tabela 12. Wartość chropowatości powierzchni badanych warstw po EK

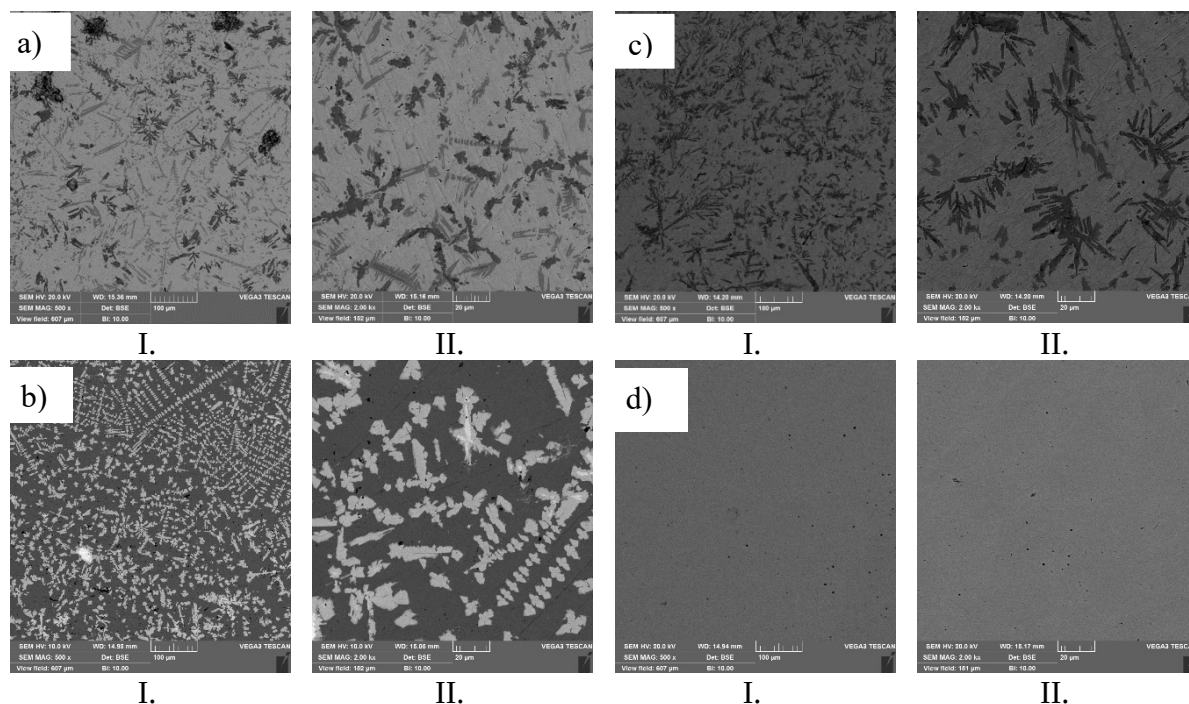
Materiał	Ra, μm	Rz, μm	Rp, μm	Rv, μm
A	$2,7 \pm 0,11$	$17,3 \pm 0,61$	$8,3 \pm 0,65$	$8,8 \pm 0,23$
B	$2,8 \pm 0,13$	$23,5 \pm 0,85$	$8,3 \pm 0,48$	$15,2 \pm 0,42$
C	$3,1 \pm 0,18$	$18,2 \pm 1,28$	$9,1 \pm 0,64$	$9,1 \pm 0,56$
D	$7,6 \pm 0,76$	$41,5 \pm 3,28$	$20,2 \pm 1,15$	$21,3 \pm 2,08$

Porównując uzyskane wyniki (Rys. 14.17- Rys. 14.19) z informacjami zamieszczonymi w dostępnej literaturze dotyczącej erozji kawitacyjnej uznano, że uzyskane warstwy o osnowie niklowej charakteryzuje zadowalająca odporność na oddziaływanie tego czynnika niszczącego [5,168]. Zarówno materiał A, B, jak i C uległy mniejszemu uszkodzeniu po 3h testu niż każdy z badanych materiałów (uzyskanych technologią natryskiwania płomieniowego naddźwiękowego) przez M. Szalę [168]. Można jednak spotkać się z doniesieniami o materiałach zdecydowanie bardziej odpornych na zachodzące w środowisku wodnym procesy destrukcyjne [5].

14.5 Wyniki badania odporności na korozję elektrochemiczną

W celu oceny jakości warstw napawanych przed rozpoczęciem badań weryfikujących ich odporność na czynniki inicjujące korozję elektrochemiczną wykonano analizę składu chemicznego, której wyniki zamieszczono w podrozdziale 14.1, w Tabeli 10.

Przed przystąpieniem do pomiarów z wykorzystaniem metody polaryzacji elektrochemicznej wykonano również zdjęcia powierzchni warstw napawanych nie poddanych jeszcze oddziaływaniu czynnika niszczącego (3,5% roztworu NaCl) przy użyciu skaningowego mikroskopu elektronowego - Rys. 14.20 oraz zmierzono ich chropowatość profilometrem stykowym - Tabela 13.



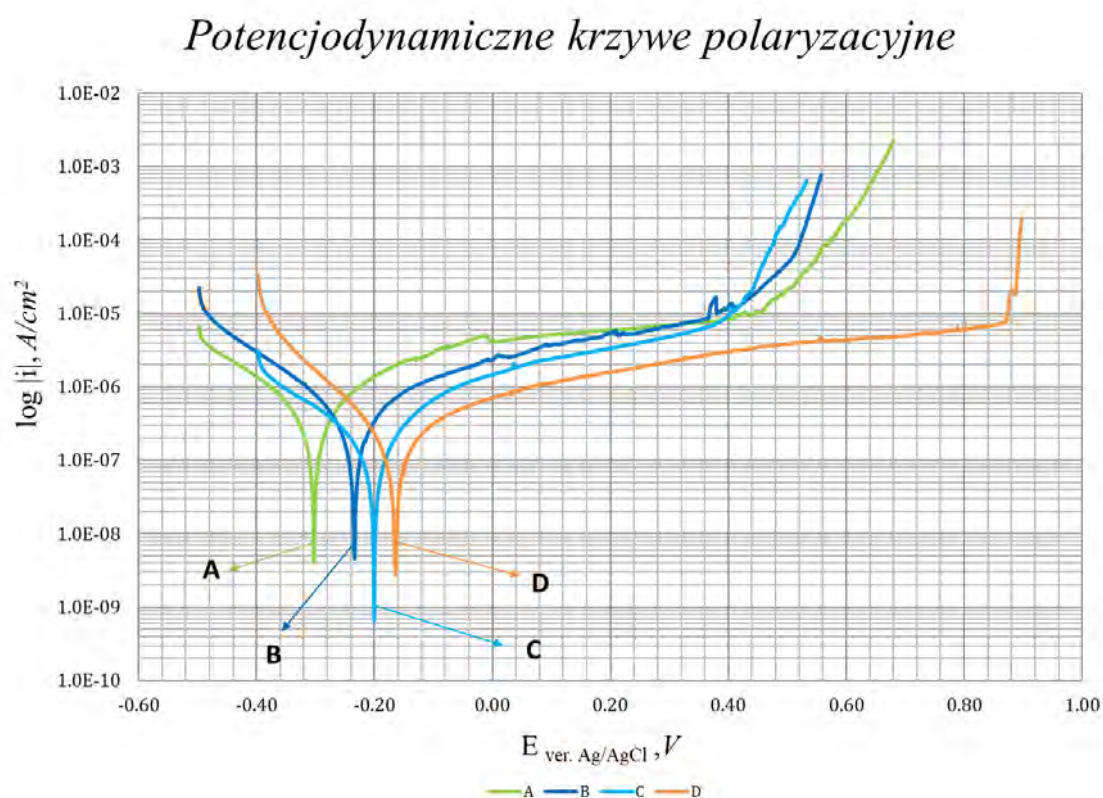
Rys. 14.20 Obserwacje SEM powierzchni materiału: A (a), B (b), C (c), D (d) przed procesem korozji elektrochemicznej, pow. 500x- I., 2000x- II.

Tabela 13. Chropowatość powierzchni badanych warstw przed procesem korozji elektrochemicznej po ich uprzednim wyszlifowaniu i wypolerowaniu

Material	Ra, μm	Rz, μm
A	$0,50 \pm 0,09$	$3,95 \pm 0,67$
B	$0,38 \pm 0,08$	$2,88 \pm 0,54$
C	$0,42 \pm 0,17$	$3,43 \pm 1,16$
D	$0,40 \pm 0,07$	$2,62 \pm 0,34$

Wszystkie powierzchnie poddane obserwacjom były pozbawione znaczących nierówności i porowatości. Po uzyskaniu przedstawionych rezultatów będących źródłem informacji o stanie powierzchni warstw przed procesem korozji elektrochemicznej przystąpiono do pomiarów. Zastosowane stanowisko badawcze oraz procedura badania zostały opisane w podrozdziale 11.4.

Krzywe polaryzacyjne zarejestrowano dla dwóch próbek wykonanych z tego samego materiału powłokowego. Na koniec pomiarów wybrano krzywą reprezentacyjną dla każdej z warstw. Uzyskane wyniki zestawiono razem w postaci graficznej - Rys. 14.21, a wartości średnie parametrów elektrochemicznych otrzymanych w trakcie badania przedstawiono w Tabeli 14.



Rys. 14.21 Zestawienie potencjodynamicznych krzywych polaryzacyjnych uzyskanych dla warstw napawanych podczas badania w 3,5% - owym roztworze NaCl

Tabela 14. Parametry elektrochemiczne uzyskane w badaniach polaryzacyjnych w 3,5% roztworze NaCl

Material	E_{OC} , mV	E_{corr} vs Ag/AgCl, mV	i_{corr} , $\mu A/cm^2$	R_p , $k\Omega \cdot cm^2$	E_p , mV
A	$-262,0 \pm 29,8$	$-290,9 \pm 17,0$	$0,3 \pm 0,0$	$108,8 \pm 7,6$	$535 \pm 96,0$
B	$-234,9 \pm 20,1$	$-237,1 \pm 0,9$	$0,2 \pm 0,0$	$146,8 \pm 12,3$	$483 \pm 49,0$
C	$-194,4 \pm 12,9$	$-200,3 \pm 1,0$	$0,1 \pm 0,1$	$210,0 \pm 83,8$	$438 \pm 26,0$
D	$-87,8 \pm 7,8$	$-159,7 \pm 0,7$	$0,1 \pm 0,0$	$213,7 \pm 41,9$	$845 \pm 43,0$

Na podstawie uzyskanych danych potwierdzono, że wszystkie warstwy napawane mają charakter pasywny względem podłoża, gdyż wykazują niższą wartość potencjału w odniesieniu do niego. Dzięki temu, w przypadku pojawienia się na ich powierzchni pęknięć nie nastąpi zainicjowanie procesu korozyjnego w otwartych szczelinach [169], które odsłaniają podłoże. Dodatkowo naniesione warstwy posiadają fazy międzymetaliczne, które wpływają w znaczący sposób na ich podatność na zjawisko korozji, ze względu na pojawiające się liczne mikroogniwa korozyjne. W przypadku wszystkich badanych materiałów mogą to być fazy zawierające w swoim składzie takie pierwiastki chemiczne, jak: nikiel, chrom, węgiel, molibden czy miedź [170].

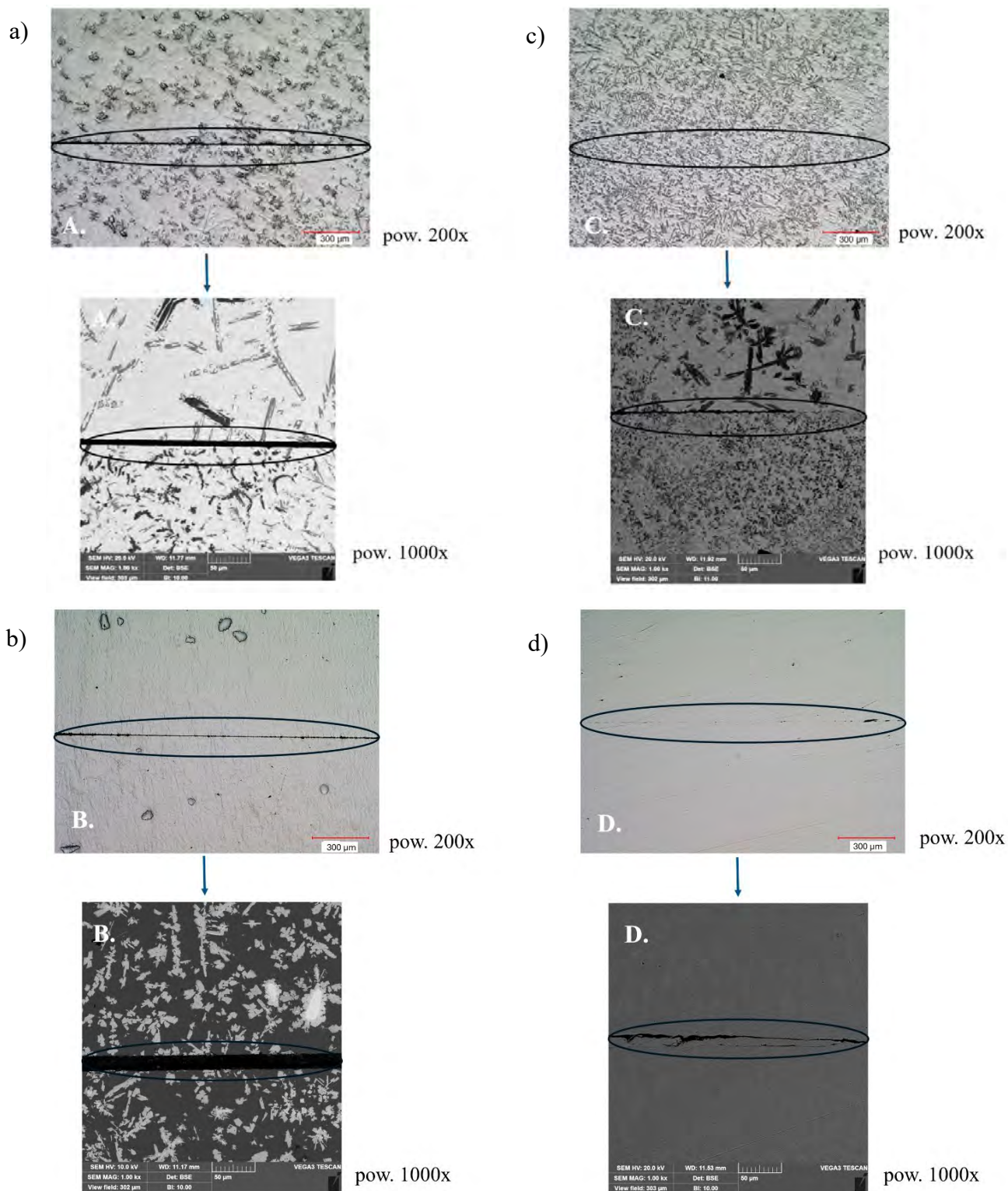
Analiza przedstawionych wyników (Rys. 14.21 i Tabela 14) wykazała również, że korozja miała łagodny, równomierny charakter. Świadczy o tym kształt poszczególnych krzywych, które są nachylone pod niewielkim kątem do osi poziomej, co wynika z wolno rosnącej gęstości prądu i stabilnego przebiegu reakcji anodowej. W przypadku powłoki z materiału D potencjał korozyjny (E_{corr} vs $Ag/AgCl$) był wyższy niż dla pozostałych trzech badanych materiałów. (Stanowił on podczas badania odporności na korozję elektrochemiczną materiał odniesienia ze względu na powszechnie znaną rezystywność na korozję stali 316L [171].) Największa różnica potencjałów dotycząca materiału podłoża wystąpiła dla materiału A. Najmniejsza bezpośrednio po stali austenitycznej (i najbardziej do niej zbliżona) dla materiału C. Pomimo, iż wyniki pomiarów przeprowadzonych dla materiału C są porównywalne z wynikami otrzymanymi dla pozostałych materiałów o osnowie niklowej odporność korozyjna tej powłoki jest większa. Wykonana z materiału C warstwa miała zbliżoną wartość prądu korozji do materiału D, co wynika z obecności miedzi i molibdenu w jego składzie chemicznym [172–174].

Zawartość węgla wolframu w materiale B sprzyjała przesunięciu potencjału korozyjnego w kierunku wartości bardziej dodatnich, a co jest z tym związane - poprawie jego odporności na korozję. Pozytywny wpływ rosnącej zawartości tego wydzielenia w materiale na jego lepszą odporność na korozję został również udokumentowany przez Feng et al., którzy prowadzili badania elektrochemiczne warstw napawanych 70%NiCrBSi+30%WC oraz 40%NiCrBSi+60%WC [175].

Obie powłoki wytworzone na bazie materiału NiCrBSi testowane i poddane analizie w ramach niniejszej pracy (z zawartością węgla wolframu i bez niego - materiały A i B) wykazywały wyższe wartości gęstości prądów w porównaniu z napoiną ze stali 316L i z materiału C, co przekłada się na większą wartość prądu korozyjnego. Wyższe natężenie prądu jest jednoznaczne z szybszym przebiegiem korozji w środowisku jej sprzyjającym. Warto

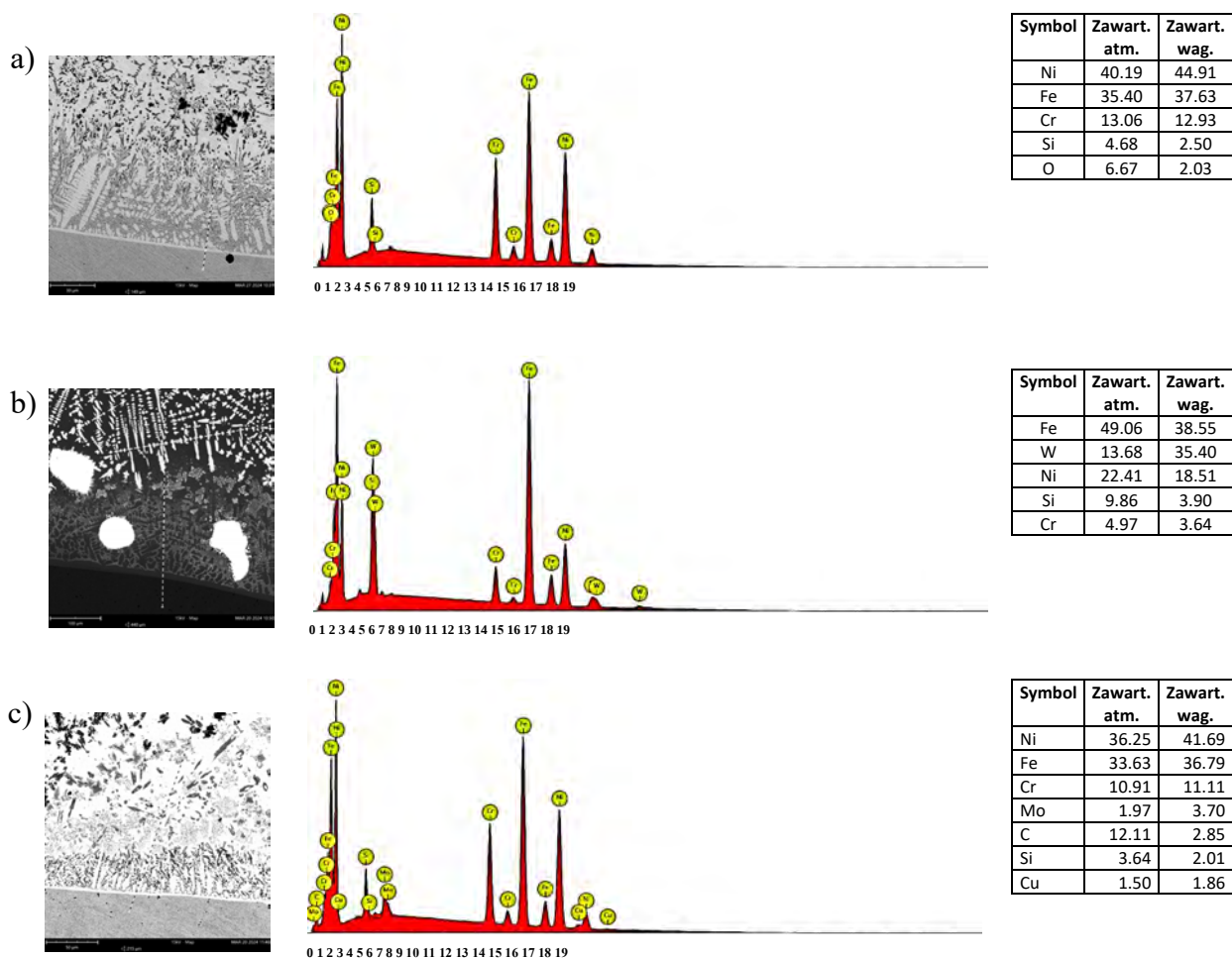
tu nadmienić, że wysoka odporność na korozję materiału C została zauważona przez Yang et. al. Zespół ten zbadał zmianę zachowania korozyjnego materiału porowatego NiCrCuMo przy zawartości chromu od 10 do 30% wag. w roztworze kwasu H_3PO_4 o stężeniu 30% wag. W artykule, w którym został opisany wspomniany eksperyment wskazano na potrzebę kontynuacji badań w zakresie odporności na ten czynnik niszczący przy wykorzystaniu innych substancji chemicznych [176]. Ponadto porównując uzyskane wartości gęstości prądu oraz potencjału korozyjnego zamieszczone w Tabeli 14 z wynikami otrzymanymi przez Zhou Z. dla próbek wykonanych z superstopu Stellite 20 metodą natryskiwania płomieniowo naddźwiękową (HVOF) i metodą naddźwiękową powietrze - paliwo (HVOF) stwierdza się, że materiały A, B, C, D charakteryzują się lepszą odpornością na korozję [177].

Dodatkowo otrzymane niskie wartości potencjału przebicia (E_p) dla każdej z warstw wskazują na brak wżerów korozyjnych, co potwierdzono dokonując ich obserwacji na przekroju poprzecznym zarówno z użyciem mikroskopu optycznego, jak i skaningowej mikroskopii elektronowej- Rys. 14.22. Ponadto wykonano analizę składu chemicznego w tym obszarze, tak by dokładnie zweryfikować, przedstawione przypuszczenie- Rys. 14.23. (Nie przeprowadzono jej jedynie dla materiału D ze względu na jego najbardziej korzystne wyniki poprzednich badań z zakresu korozji elektrochemicznej w porównaniu z pozostałymi oraz dobrze znaną odporność na ten czynnik niszczący stali 316L [158].)



***Rys. 14.22** Obserwacje SEM na przekroju poprzecznym warstw z materiału: A (a), B (b), C (c), D (d) po procesie korozji elektrochemicznej (zaznaczono obszar wierzchni, jako miejsce bez oznak inicjacji wżerów korozyjnych)

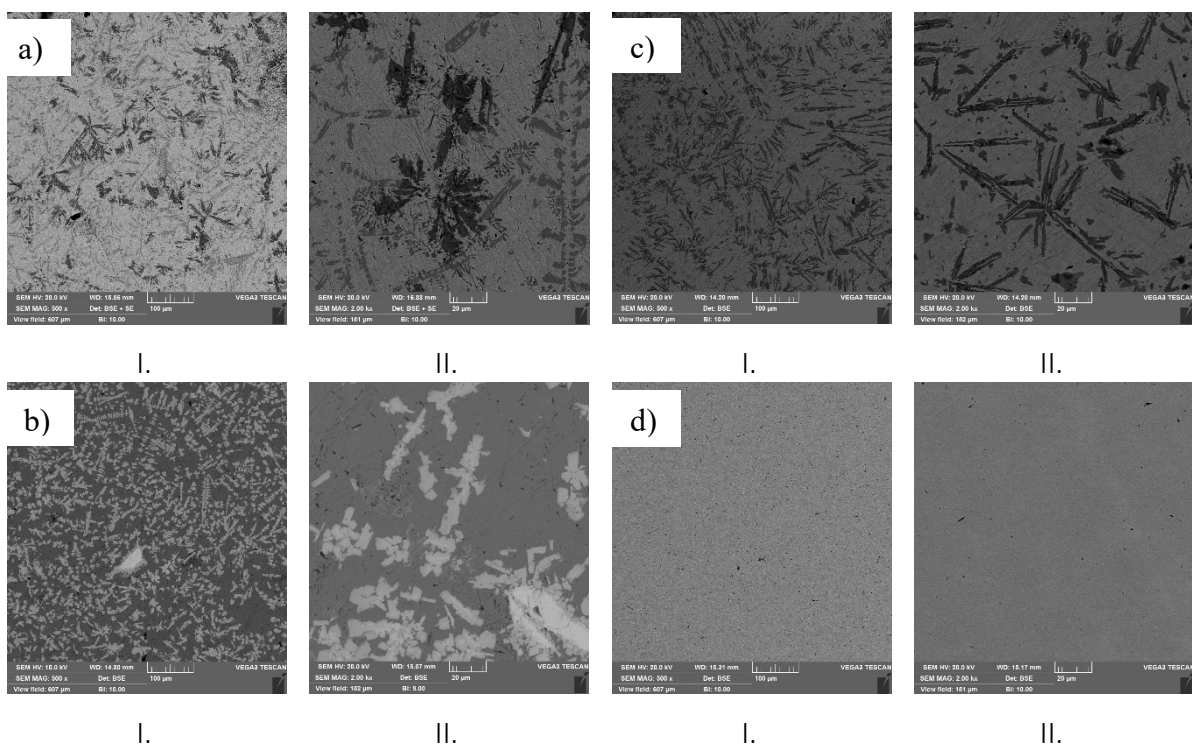
**Każde zdjęcie przedstawia dwie warstwy napawane z tego samego materiału ze skierowaną ku sobie ich powierzchnią. Zaznaczona granatowym kolorem na wszystkich zdjęciach linia stanowi rozdział między tymi dwiema powierzchniami.*



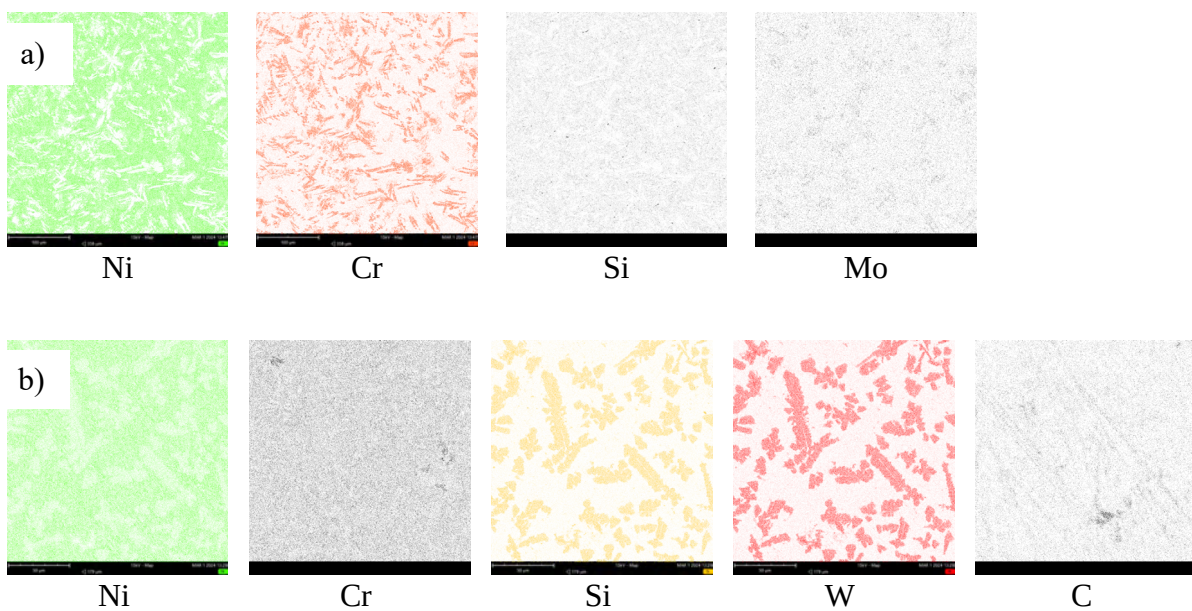
Rys. 14.23 Analiza pierwiastków chemicznych na przekroju poprzecznym materiałów: A (a), B (b), C (c), SEM/EDS

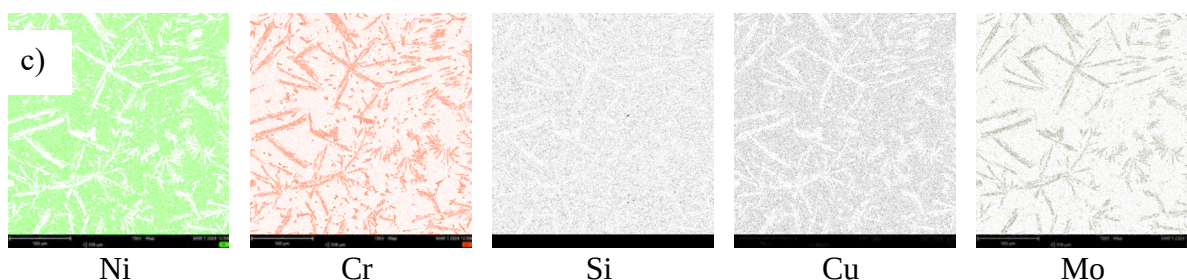
Obserwacje powierzchni warstw wykonane na przekroju poprzecznym (Rys. 14.22), potwierdziły brak uszkodzeń ukierunkowanych w głąb ich materiału. Nie wykryto pęknięć o charakterze wżerów zainicjowanych na stykających się ze sobą powierzchniach powłok. Podobnie analiza SEM/EDS (Rys. 14.23) wykluczyła powstanie znacznej ilości tlenków wewnątrz napoin.

W celu kompletnej oceny stanu wszystkich warstw po zakończonej korozji dokładnie sprawdzono wygląd ich powierzchni przy użyciu skaningowego mikroskopu elektronowego - Rys. 14.24. Dodatkowo wykonano mikroanalizę rozkładu powierzchniowego pierwiastków: Ni, Cr, Si, Mo, W, Cu i C warstw o osnowie niklowej techniką EDS - Rys. 14.25 (bez materiału D).



Rys. 14.24 Obserwacje SEM powierzchni materiału: A (a), B (b), C (c), D (d) po procesie korozji elektrochemicznej, pow. 500x- I., 2000x- II.





Rys. 14.25 Rozkład powierzchniowy pierwiastków materiału: A (a), B (b), C (c) po zakończonym procesie korozji elektrochemicznej

Przeprowadzona przy powiększeniu 500x obserwacja powierzchni warstw napawanych po procesie korozji elektrochemicznej nie wykazała widocznych zmian i uszkodzeń żadnego z materiałów. Korozja nie wywołała również zmian zauważalnych przy powiększeniu 2000x. W związku z tym oceniono stan badanych powierzchni jako dobry. Podobnie, nie wykryto oznak modyfikacji w składzie fazowym żadnej z uzyskanych warstw napawanych, co potwierdziło przedstawioną tezę.

Ostatnim etapem badań przedstawionych w podrozdziale 14.5 było wykonanie pomiarów chropowatości w sposób adekwatny, jak przed przeprowadzeniem procesu polaryzacji elektrochemicznej. Uzyskane wyniki zestawiono w Tabeli 15.

Tabela 15. Chropowatość powierzchni badanych warstw po procesie korozji elektrochemicznej

Material	Ra, μm	Rz, μm
A	$0,62 \pm 0,11$	$5,01 \pm 1,23$
B	$0,38 \pm 0,09$	$3,57 \pm 1,00$
C	$0,41 \pm 0,12$	$3,71 \pm 0,95$
D	$0,32 \pm 0,09$	$3,22 \pm 0,60$

Otrzymane zarówno przed, jak i po procesie korozji elektrochemicznej wartości chropowatości Ra i Rz (Tabela 13 i 15) uznano za niewielkie. W obu przypadkach wyniki te nie przekroczyły: Ra - 1 μm , Rz - 6 μm .

Przedstawione w podrozdziale 14.5 wyniki badań potwierdziły dobrą odporność na korozję elektrochemiczną wszystkich warstw napawanych. Stwierdzono jednocześnie, że miała ona łagodny i równomierny charakter pozbawiony obecności wżerów oraz szczelin korozyjnych. Rezultaty te są zgodne z oczekiwaniami oraz danymi z literatury dotyczącej własności napoin o osnowie niklowej i ze stali austenitycznej (np. [178,179]) i stanowiły podstawę do wydania publikacji naukowej [180] .

15 Wnioski i podsumowanie

Spawalnicze metody inżynierii powierzchni, m.in. napawanie, umożliwiają przedłużenie czasu eksploatacji elementów maszyn pracujących w przemyśle ciężkim. Większość materiałów spawalniczych stosowanych do wykonywania powłok ochronnych, posiada wysoką odporność na zużycie ścieranie, co zostało wielokrotnie potwierdzone. Trzeba jednak pamiętać, że przy niewłaściwie dobranych parametrach procesu technologicznego własności użytkowe uzyskanych warstw napawanych mogą ulec pogorszeniu, prowadząc do szybkiej degradacji elementów maszyn.

Zrealizowane i przedstawione w niniejszej rozprawie badania były ukierunkowane na wskazanie optymalnych parametrów procesu napawania wpływających korzystnie na mechaniczne i funkcjonalne własności warstw. W celu wskazania materiału o zadowalającej odporności na kilka rodzajów zużycia w warunkach eksploatacyjnych zaprojektowano zakres działań poznawczych uwzględniając odporność na korozję, jak i na zużycie tribologiczne.

Skupiając się na adekwatnej ocenie własności mechanicznych i funkcjonalnych, a także na wpływie zastosowanych parametrów przeprowadzonego procesu na jakość powłok wytypowano materiały powszechnie stosowane w przemyśle (NiCrBSi, NiCrBSi+ 35% wag. WC, stal 316L) i materiał rzadziej wykorzystywany w tym obszarze (NiCrCuMo). Ten ostatni dzięki zawartości dodatku miedzi i molibdenu w swoim składzie chemicznym został uznany za obiecujący pod względem odporności na korozję. Uwzględniając własności mechaniczne przypisywane jego osnowie postanowiono zbadać także odporność na ścieranie i erozję kawitacyjną tego materiału.

Na podstawie wyników uzyskanych w trakcie realizacji badań sformułowano wnioski o charakterze poznawczym i utylitarnym.

WNIOSKI POZNAWCZE:

1. Napoiny wykonane z proszków na osnowie niklowo-chromowej (A, B, C) wykazały najbardziej korzystną geometrię kształtu przy najniższym natężeniu prądu (80 A) i najmniejszej prędkości napawania (0,8 mm/s). Wraz z wprowadzeniem dodatku węgla wolframu do osnowy Ni-Cr ilość potrzebnej energii elektrycznej do uzyskania napoin pozbawionych niezgodności spawalniczych (np. przyklejenia) wzrosła.

2. Jednoczesny wzrost natężenia prądu do 120 A i prędkości napawania do 1,6 mm/s znacząco wpłynął na podwyższenie wartości współczynnika wymieszania materiałów B, C i D. Uzyskana energia liniowa osiągnęła wartość 3,38 kJ/mm, przy czym nie był to ani największy, ani najmniejszy otrzymany dla niej wynik. Materiał zawierający dodatek WC oraz stal austenityczna uzyskały wyniki pomiaru wartości współczynnika wymieszania wynoszące powyżej 40%, a materiał z dodatkiem Cu i Mo wynik o wartości 36,8%. Dla materiału A współczynnik wymieszania był równy blisko 30%. W związku z przedstawionymi wartościami wnioskuje się, że nie należy bezpośrednio wiązać energii liniowej z ich wzrostem.
3. Wbrew początkowym oczekiwaniom wprowadzenie dodatku 35% wag. WC nie spowodowało znaczącego wzrostu twardości materiału na osnowie Ni-Cr. Natomiast zdecydowanie większe znaczenie na jej wzrost miała obecność w składzie chemicznym zawartości dodatku ok. 3% Cu i 3% Mo. Uśrednione wyniki pomiarów twardości dla materiału A mieściły się w zakresie od 419 do 594 HV 0,1, dla materiału B: 400-544 HV 0,1, natomiast C: 573-699 HV 0,1.
Twardość materiału D była niewielka i nie przekroczyła 250 HV 0,1 dla pomiarów wykonanych w kierunku równoległym do lica.
4. Wszystkie warstwy napawane uzyskane przy zastosowaniu wybranych parametrów procesu charakteryzowały linie wtopienia pozbawione oznak nieciągłości materiału i wtrąceń niemetalicznych.
5. Wykonany test na zużycie tribologiczne metodą kulka na tarczy pozwolił udokumentować, że materiał D nie stanowi dobrej ochrony przed tym czynnikiem niszczącym. Jego współczynnik K osiągnął najwyższą wartość ze wszystkich wyników uzyskanych podczas badania- $100,2 \cdot 10^{-6} \text{ mm}^3 \text{N}^{-1} \text{m}^{-1}$. Na zdjęciach tego materiału wykonanych po procesie ścierania widoczne są wyraźne i rozległe uszkodzenia powierzchni.
6. Przeprowadzone badania z zakresu korozji elektrochemicznej potwierdziły dobrą odporność na ten czynnik niszczący wszystkich badanych materiałów. W każdym przypadku korozja miała łagodny powierzchniowy charakter. Dodatkowo nie zaobserwowano wżerów ani szczelin korozyjnych.

WNIOSKI UTYLITARNE:

1. Najlepszą odpornością na zużycie ścierne spośród wszystkich badanych charakteryzował się materiał C. Średnia wartość współczynnika zużycia w przypadku wykonanej z niego warstwy była najniższa i wynosiła $24,35 \cdot 10^{-6} \text{ mm}^3 \text{N}^{-1} \text{m}^{-1}$. Podczas analizy powierzchni wykonanej skaningowym mikroskopem elektronowym, nie zaobserwowano też wyraźnych uszkodzeń i oznak głębokiego wyrwania fragmentów tego materiału.
2. Wyniki odporności na erozję kawitacyjną: jej głębokość oraz szybkość są porównywalne dla wszystkich materiałów na bazie osnowy niklowej. Ich uszkodzenie zarejestrowana po 6h testu mieściło się w zakresie od 7,11 do 10,45 μm , natomiast prędkość zachodzących zmian w zakresie od 1,35 do 1,79 $\mu\text{m/h}$. Najlepszą odporność na to zjawisko niszczące odnotowano w przypadku materiału A (głębokość jego uszkodzenia wyniosła 7,11 μm , a prędkość erozji 1,35 $\mu\text{m/h}$), zaznaczając, że są to rezultaty otrzymane po 6h testu.

Zdecydowanie wyższe wartości otrzymano w przypadku materiału D (jego końcowa głębokość uszkodzenia była równa 27,71 μm , a szybkość erozji 5,09 $\mu\text{m/h}$).
3. Charakter powstałych uszkodzeń na skutek *EK* był odmienny dla poszczególnych materiałów. Pomimo najmniejszych wartości wyników pomiarów odnotowanych dla materiału A na jego powierzchni po zakończonym teście zaobserwowano obecność zarówno wżerów, jak i kraterów kawitacyjnych. Materiał B cechowały uszkodzenia głównie o charakterze wżerów kawitacyjnych, natomiast C odznaczał się obecnością kraterów kawitacyjnych. Uszkodzenia powstałe na powierzchni materiału D sklasyfikowano jako pęknięcia ciągłe.
4. Wszystkie badane materiały wykazują dobrą odporność na korozję elektrochemiczną o równomiernym charakterze, co można stwierdzić na podstawie odczytanych wartości potencjałów korozyjnych, gdzie najniższa wartość wynosiła - 290,9 mV. Materiał D charakteryzuje się najlepszą, choć porównywalną z materiałem C odpornością na ten typ korozji. Materiał C natomiast stanowi najskuteczniejszą ochronę przed powstaniem wżerów korozyjnych.
5. W przypadku materiału D potencjały korozyjne (średnia wyniosła - 159,7 mV) były wyższe, niż dla pozostałych trzech badanych materiałów. Największa różnica potencjałów w odniesieniu do materiału podłoża wystąpiła dla materiału referencyjnego (jej średnia wyniosła - 290,9 mV), a najmniejsza bezpośrednio po powłoce ze stali

austenitycznej dla materiału C (średnia wyniosła -200,3 mV). Warstwę napawaną z materiału C cechowała również zbliżona wartość prądu korozji do warstwy wykonanej ze stali austenitycznej, co wynika z obecności miedzi i molibdenu w składzie. W obu przypadkach ich średnie wartości wyniosły 0,1 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$. Dla pozostałych materiałów prąd korozji był również niewielki - materiałów przypadku A wyniósł średnio 0,3 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$, natomiast B - 0,2 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$. Odczytana wielkość potencjału przebicia mieściła się w zakresie 438 - 845 mV, gdzie najbardziej korzystny wynik uzyskano dla materiału C. Największa wartość potencjału przebicia została odnotowana dla stali austenitycznej.

Wszystkie uzyskane w ramach rozprawy doktorskiej wyniki i postawione na ich podstawie wnioski potwierdzają tezę niniejszej pracy, co uzasadniono w następujących punktach:

1. Materiał C charakteryzował się najwyższą twardością powierzchni w porównaniu z pozostałymi badanymi. Wyższe wyniki twardości przekładają się na poprawę odporności na uszkodzenia o charakterze udarnościowym.
2. Wykonane badanie typu kulka na tarczy otrzymanych warstw napawanych potwierdziło znaczącą odporność tego materiału na czynniki niszczące o charakterze tribologicznym.
3. Zdjęcia powierzchni napoin wykonane po procesie ścierania, dla których zastosowano powiększenie 500x i 1000x świadczą o jego dobrej plastyczności. Na ich podstawie można stwierdzić, że powstałe uszkodzenie ma równomierny charakter bez śladów głębokiego wyrwania fragmentów analizowanej powierzchni.
4. Odporność na erozję kawitacyjną materiału C była porównywalna z pozostałymi materiałami na osnowie niklowej.
5. Wyniki badania odporności na korozję elektrochemiczną wykazały, że warstwa napawana zawierająca w swoim składzie Cu i Mo odznacza się znaczną pasywnością, dzięki czemu wykazuje oporność wobec korozji o równomiernym przebiegu zbliżoną do nierdzewnej stali austenitycznej i zdecydowanie rzadziej w porównaniu z nią ulega korozji wżerowej.

PODSUMOWANIE:

W środowisku pracy, w którym występuje wiele czynników powodujących degradację elementów przemysłowych rekomenduje się stosowanie warstw napawanych z materiału **NiCrCuMo**. Materiał ten zapewnia ochronę zarówno przed uszkodzeniami o charakterze mechanicznym, jak i jest skutecznym zabezpieczeniem przed korozją elektrochemiczną.

16 Kierunki dalszych badań

Warstwy napawane znajdują liczne zastosowania w przemyśle ciężkim, zarówno w kontekście stosowanego materiału dodatkowego, jak i obszaru ich eksploatacji. Technologia PPTA wciąż jest doskonała, a niniejsza praca stanowi wsparcie dla działań podjętych w tym kierunku.

Przedstawione w niniejszej rozprawie doktorskie wyniki zrealizowanych badań nie wyczerpują w pełni możliwości dalszego rozwoju procesu napawania z zastosowaniem materiału NiCrCuMo. Dodatkowe prace w tym zakresie pomogłyby wdrożyć do przemysłu niestosowany wcześniej jako ochrona powierzchni przed zniszczeniem materiał. Wykonane z niego warstwy byłyby adekwatne w trudno przewidywalnych warunkach pracy, w których dominujący czynnik degradacyjny jest nieznany lub trudny do wskazania. Uwzględniając opisane we wnioskach zalety materiału napawanego z dodatkiem Cu i Mo (dobre własności tribologiczne oraz wysoką odporność na korozję elektrochemiczną) kolejne działania badawcze rekomenduje się podjąć przy współpracy z przemysłem. Współdziałanie pracowników naukowych z pracownikami działów firm o charakterze badawczo rozwojowym lub związanymi z projektowaniem oraz innych, z zakresu wdrażania nowych technologii, mogłoby przynieść zamierzone efekty. Po szczegółowej analizie funkcjonalności warstw napawanych z materiału NiCrCuMo w warunkach rzeczywistych i wprowadzeniu ewentualnych zmian do zalecanych parametrów procesu istnieje możliwość implementacji opisywanego rozwiązania w przemyśle kúźniczym, górnictwym, wydobywczym i innych.

Literatura

- [1] Fotovvati B, Namdari N, Dehghanghadikolaei A. On coating techniques for surface protection: A review. *Journal of Manufacturing and Materials Processing* 2019;3. <https://doi.org/10.3390/jmmp3010028>.
- [2] Kaddoura M. M-BG, AB, MCh, MM. Investigating the role of surface engineering in mitigating greenhouse gas emissions of energy technologies: An outlook towards 2100. *Sustainable Materials and Technologies* 2022;32.
- [3] Abdel-Karim R. GJR et al. *Modern Surface Engineering Treatments*. 2013.
- [4] Bauri R, Yadav D. *Surface Composites by FSP. Metal Matrix Composites by Friction Stir Processing*, Elsevier; 2018, p. 93–115. <https://doi.org/10.1016/b978-0-12-813729-1.00005-x>.
- [5] Zhang S, Wang S, Wu CL, Zhang CH, Guan M, Tan JZ. Cavitation erosion and erosion-corrosion resistance of austenitic stainless steel by plasma transferred arc welding. *Eng Fail Anal* 2017;76:115–24. <https://doi.org/10.1016/j.engfailanal.2017.02.007>.
- [6] Suraj R. Hardfacing and its effect on wear and corrosion performance of various ferrous welded mild steels. *Mater Today Proc*, vol. 42, Elsevier Ltd; 2020, p. 842–50. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2020.11.592>.
- [7] Ranjan R. KDasA. Enhancement of mechanical and corrosion protection properties of different substrates after friction surfacing: A concise review. *Mater Today Proc* 2022;57:2111–5.
- [8] Mirski Z. *Technologia i badanie materiałów inżynierskich*. Wrocław: Oficyna Wydawnicza Politechniki Wrocławskiej; 2010.
- [9] Niemczewska-Wójcik M. Dualny system charakteryzowania powierzchni technologicznej i eksploatacyjnej warstwy wierzchniej elementów trących. Kraków: Wydawnictwo Naukowe Instytutu Technologii Eksploatacji; 2018.
- [10] Gronostajski Z, Kaszuba M, Widomski P, Smolik J, Ziemba J, Hawryluk M. Analysis of wear mechanisms of hot forging tools protected with hybrid layers performed by nitriding and PVD coatings deposition. *Wear* 2019;420–421:269–80. <https://doi.org/10.1016/j.wear.2019.01.003>.
- [11] Tyurin YN, Kolisnichenko O V, Paton EO. *Plasma-Detonation Technology for Modification of the Surface Layer of Metal Parts*. vol. 1. 2009.
- [12] Pradeep GRC, Ramesh A, Durga Prasad B. A REVIEW PAPER ON HARDFACING PROCESSES AND MATERIALS. vol. 2. 2010.
- [13] Krella AK, Zakrzewska DE, Marchewicz A. The resistance of S235JR steel to cavitation erosion. *Wear* 2020;452–453. <https://doi.org/10.1016/j.wear.2020.203295>.
- [14] Landolfo R, Cascini L, Portioli F. Modeling of metal structure corrosion damage: A state of the art report. *Sustainability* 2010;2:2163–75. <https://doi.org/10.3390/su2072163>.

- [15] van Kampen A, Kohlus R. Statistical modelling of coating layer thickness distributions: Influence of overspray on coating quality. *Powder Technol* 2018;325:557–67. <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2017.11.031>.
- [16] Molina MT, Cano E, Ramírez-Barat B. Protective coatings for metallic heritage conservation: A review. *J Cult Herit* 2023;62:99–113. <https://doi.org/10.1016/j.culher.2023.05.019>.
- [17] Tahaei A, Bagheri Vanani B, Abbasi M, Arizmendi-Morquecho A. A different attempt to investigate the influence of PTA parameters on microstructure evolution and mechanical characteristics of nickel base powder (Ni-WC) deposited tool steel. *Journal of Materials Research and Technology* 2023;27:7970–85. <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2023.11.230>.
- [18] Wypartowicz J. ŁA, DP, SR. *Metalurgia Metali Nieżelaznych, Wykład 12*. Kraków: n.d.
- [19] Dziadoń A. *Magnez i jego stopy*. Wydawnictwo Politechniki Świętokrzyskiej. Politechnika, Kielce: Wydawnictwo Politechniki Świętokrzyskiej; 2012, p. 1–189.
- [20] Garbade RR, Dhokey NB. Overview on Hardfacing Processes, Materials and Applications. *IOP Conf Ser Mater Sci Eng*, vol. 1017, IOP Publishing Ltd; 2021. <https://doi.org/10.1088/1757-899X/1017/1/012033>.
- [21] Alberti EA, Bueno BMP, D'Oliveira ASCM. Additive manufacturing using plasma transferred arc. *International Journal of Advanced Manufacturing Technology* 2016;83:1861–71. <https://doi.org/10.1007/s00170-015-7697-7>.
- [22] Opiekun Z.A. *Spawalnicze metody napraw warstw powierzchniowych elementów maszyn*. Krosno: KaBe; 2020.
- [23] Bąk Ł, Śliwiński T. ZESZYTY NAUKOWE POLITECHNIKI ŚLĄSKIEJ 2013 Seria: TRANSPORT z. 78 Nr kol. 1882 POWŁOKI OCHRONNE-ICH ZADANIA I ZASTOSOWANIE W PRZEMYSŁE MOTORYZACYJNYM. n.d.
- [24] Goldschmidt A. SH-J. *Basics of Coating Technology*. Hannover: Vincentz Network; 2003.
- [25] Pellegrino A, Jesus PMM, Dragnevski K, Zumpano G, Petrinic N. Temperature and strain rate dependent mechanical response of METCO 601 aluminium-polyester abradable seal coating. *EPJ Web Conf*, vol. 183, EDP Sciences; 2018. <https://doi.org/10.1051/epjconf/201818304012>.
- [26] Burakowski T. WT. *Inżynieria powierzchni metali*. Warszawa: Wydawnictwo Naukowo-Techniczne; 1995.
- [27] Galedari SA, Mahdavi A, Azarmi F, Huang Y, McDonald A. A Comprehensive Review of Corrosion Resistance of Thermally-Sprayed and Thermally-Diffused Protective Coatings on Steel Structures. *Journal of Thermal Spray Technology* 2019. <https://doi.org/10.1007/s11666-019-00855-3>.
- [28] Texido Robert CPKRG-BCPDZSBSPFA. Bacteriophobic Zwitterionic/Dopamine Coatings for Medical Elastomers. *Adv Mater Interfaces* 2022.
- [29] *POWŁOKI OCHRONNE W KOROZJI WYSOKOTEMPERATUROWEJ*. n.d.

- [30] Hejwowski T. Nowoczesne powłoki nakładane cieplnie odporne na zużycie ściernie i erozyjne. Lublin: 2013.
- [31] Maslarevic A, Bakic GM, Djukic MB, Rajicic B, Maksimovic V, Pavkov V. Microstructure and Wear Behavior of MMC Coatings Deposited by Plasma Transferred Arc Welding and Thermal Flame Spraying Processes. Transactions of the Indian Institute of Metals 2020;73:259–71. <https://doi.org/10.1007/s12666-019-01831-9>.
- [32] Maslarevic A, Bakic GM, Djukic MB, Rajicic B, Maksimovic V, Pavkov V. Microstructure and Wear Behavior of MMC Coatings Deposited by Plasma Transferred Arc Welding and Thermal Flame Spraying Processes. Transactions of the Indian Institute of Metals 2020;73:259–71. <https://doi.org/10.1007/s12666-019-01831-9>.
- [33] Franz M, Bliedtner J, Haupt C. Laser metal deposition welding in the field of tool and mould making. Procedia Eng, vol. 69, Elsevier Ltd; 2014, p. 237–40. <https://doi.org/10.1016/j.proeng.2014.02.227>.
- [34] Klimpel A. Napawanie i Natryskiwanie Ciepłne. Wydawnictwo Naukowo Techniczne 2000.
- [35] Łatka L. SYMPOZJUM KATEDR I ZAKŁADÓW SPAWALNICTWA pt. Nowoczesne zastosowania technologii spawalniczych WPLYW WYBRANYCH PARAMETRÓW NAPAWANIA PLAZMOWEGO NA MIKROSTRUKTURĘ I WŁASNOŚCI MECHANICZNE NAPOIN Opracowali: inż. Kacper Poraszka mgr inż. Monika Górnik dr hab. inż. Leszek Łatka, prof. PWr Katedra Obróbki Plastycznej, Spawalnictwa i Metrologii, Wydział Mechaniczny, Politechnika Wrocławska. n.d.
- [36] EN ISO 9717: Metallic and other inorganic coatings- Phosphate conversion coatings of metals. 2017.
- [37] PN-EN ISO 9717: Powłoki metalowe i inne nieorganiczne- Konwersyjne powłoki fosforanowe na metalach. 2017.
- [38] EN ISO 1460: Metallic coatings- hot dip galvanized coatings on ferrous materials- Gravimetric determination on the mass per unit area . 2020.
- [39] PN-EN ISO 1460: Powłoki metalowe- Powłoki cynkowe zanurzeniowe na stopach żelaza- Oznaczanie masy jednostkowej metodą wagową. 2021.
- [40] <https://sowa.akademia.kalisz.pl/index.php?KatID=0&typ=record&001=KAL%20PWS Z12011136> 2024.
- [41] van Kampen A, Kohlus R. Statistical modelling of coating layer thickness distributions: Influence of overspray on coating quality. Powder Technol 2018;325:557–67. <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2017.11.031>.
- [42] Alberti EA, Bueno BMP, D'Oliveira ASCM. Additive manufacturing using plasma transferred arc. International Journal of Advanced Manufacturing Technology 2016;83:1861–71. <https://doi.org/10.1007/s00170-015-7697-7>.
- [43] PN-EN ISO 14917:2017: Natryskiwanie cieplne- Terminologia, klasyfikacja. Poland: 2017. Poland: 2017.

- [44] Pawłowski Lech. The science and engineering of thermal spray coatings. Wiley; 2008.
- [45] Liu T, Tao Y, Wang Y, Wu M, Zhang J, Yu Y, et al. Thermal Sprayed Protective Coatings for Bipolar Plates of Hydrogen Fuel Cells and Water Electrolysis Cells. *Coatings* 2024;14. <https://doi.org/10.3390/coatings14030307>.
- [46] Pierlot C, Pawlowski L, Bigan M, Chagnon P. Design of experiments in thermal spraying: A review. *Surf Coat Technol* 2008;202:4483–90. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2008.04.031>.
- [47] <http://www.bexxonglobal.com/thermal-spray-process-diagram.html> 2022.
- [48] Adonyi Y, Väst H. Heat-affected zone characterization by physical simulations. 2006.
- [49] D'Oliveira ASCM, Paredes RSC, Santos RLC. Pulsed current plasma transferred arc hardfacing. *J Mater Process Technol* 2006;171:167–74. <https://doi.org/10.1016/j.jmatprotec.2005.02.269>.
- [50] Matějíček J, Antoš J, Rohan P. W + Cu and W + Ni composites and fgms prepared by plasma transferred arc cladding. *Materials* 2021;14:1–11. <https://doi.org/10.3390/ma14040789>.
- [51] Gatto A, Bassoli E, Fornari M. Plasma Transferred Arc deposition of powdered high performances alloys: Process parameters optimisation as a function of alloy and geometrical configuration. *Surf Coat Technol* 2004;187:265–71. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2004.02.013>.
- [52] Matějíček J, Antoš J, Rohan P. W + Cu and W + Ni composites and fgms prepared by plasma transferred arc cladding. *Materials* 2021;14:1–11. <https://doi.org/10.3390/ma14040789>.
- [53] Górka J, Czupryński A, Kik T, Melcer M. Przemysłowe aplikacje napawania plazmowego proszkowego. *Przegląd Spawalnictwa - Welding Technology Review* 2011;83. <https://doi.org/10.26628/ps.v83i9.514>.
- [54] Rohan P, Boxanová M. Pulsed-PTA deposition of titanium. *METAL 2019 - 28th International Conference on Metallurgy and Materials, Conference Proceedings, TANGER Ltd.; 2019, p. 880–5*. <https://doi.org/10.37904/metal.2019.734>.
- [55] Łatka L, Biskup P. Development in PTA Surface Modifications – A Review. *Advances in Materials Science* 2020;20:39–53. <https://doi.org/10.2478/adms-2020-0009>.
- [56] Szulc T. Początki napawania utwardzającego. *Przegląd Spawalnictwa* 2011:5–9.
- [57] Lemke JN, Rovatti L, Colombo M, Vedani M. Interrelation between macroscopic, microscopic and chemical dilution in hardfacing alloys. *Mater Des* 2016;91:368–77. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2015.11.117>.
- [58] Yaedu AE, D'Oliveira ASCM. Cobalt based alloy PTA hardfacing on different substrate steels. *Materials Science and Technology* 2005;21:459–66. <https://doi.org/10.1179/174328413x13789824293380>.
- [59] Wróbel T, Wróbel P, Gawroński J. № 10 *Archiwum Odlewnictwa* 2003;3.

- [60] Zikin A, Ilo S, Kulu P, Hussainova I, Katsich C, Badisch E. Plasma transferred arc (PTA) hardfacing of recycled hardmetal reinforced nickel-matrix surface composites. *Medziagotyra* 2012;18:12–7. <https://doi.org/10.5755/j01.ms.18.1.1334>.
- [61] Appiah ANS, Bialas O, Czupryński A, Adamiak M. Powder Plasma Transferred Arc Welding of Ni-Si-B+60 wt%WC and Ni-Cr-Si-B+45 wt%WC for Surface Cladding of Structural Steel. *Materials* 2022;15. <https://doi.org/10.3390/ma15144956>.
- [62] Wilden J, Bergmann JP, Frank H. Plasma transferred arc welding - Modeling and experimental optimization. *Proceedings of the International Thermal Spray Conference*, 2006, p. 779–84. <https://doi.org/10.1361/105996306X146767>.
- [63] Appiah ANS, Bialas O, Żuk M, Czupryński A, Sasu DK, Adamiak M. Hardfacing of mild steel with wear-resistant Ni-based powders containing tungsten carbide particles using powder plasma transferred arc welding technology. *Materials Science- Poland* 2022;40:42–63. <https://doi.org/10.2478/msp-2022-0033>.
- [64] D'oliveira ASCM, Vilar R, Feder CG. High temperature behaviour of plasma transferred arc and laser Co-based alloy coatings. 2002.
- [65] Kalyankar VD, Wanare SP. Comparative Investigations on Microstructure and Slurry Abrasive Wear Resistance of NiCrBSi and NiCrBSi-WC Composite Hardfacings Deposited on 304 Stainless Steel. *Tribology in Industry* 2022;44:199–211. <https://doi.org/10.24874/ti.1075.03.21.05>.
- [66] Flores JF, Neville A, Kapur N, Gnanavelu A. An experimental study of the erosion-corrosion behavior of plasma transferred arc MMCs. *Wear* 2009;267:213–22. <https://doi.org/10.1016/j.wear.2008.11.015>.
- [67] Yuan Y, Li Z. Microstructure and tribology behaviors of in-situ WC/Fe carbide coating fabricated by plasma transferred arc metallurgic reaction. *Appl Surf Sci* 2017;423:13–24. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2017.06.080>.
- [68] Kik T, Górka J, Czupryński A, Martyniszyn A. Napawanie krawędzi przedmiotów metodami TIG i PTA. *Przegląd Spawalnictwa - Welding Technology Review* 2011;83. <https://doi.org/10.26628/ps.v83i9.513>.
- [69] Vergara Díaz V, Dutra JC, Climaco AS, Oliveira D'. Hardfacing by Plasma Transferred Arc Process. n.d.
- [70] Ríos S, Colegrove PA, Williams SW. Metal transfer modes in plasma Wire + Arc additive manufacture. *J Mater Process Technol* 2019;264:45–54. <https://doi.org/10.1016/j.jmatprotec.2018.08.043>.
- [71] Wu M. LX, WCh, ZL, PL, HY, ZY. Effect of pool temperature on microstructure and corrosion resistance of PTAW Ni layer 2024:2945–54.
- [72] Treutler K. Plasma powder transferred arc additive manufacturing of ((Fe, Ni)-Al) intermetallic alloy and resulting properties. *Welding in the World* 2024;68:567–77. <https://doi.org/10.1007/s40194-023-01631-2>.

- [73] Xibao W, Chunguo L, Xiaomin P, Libo S, Hong Z. The powder's thermal behavior on the surface of the melting pool during PTA powder surfacing. *Surf Coat Technol* 2006;201:2648–54. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2006.05.009>.
- [74] Baiocco G, Menna E, Mingione E, Rubino G, Ucciardello N. Effect of process parameters and film stratification on morphology and performance of auto-lubricating Ni-GnP electroplated coated steel. *Eng Fail Anal* 2024;161. <https://doi.org/10.1016/j.engfailanal.2024.108223>.
- [75] Karmakar R, Maji P, Ghosh SK. A Review on the Nickel Based Metal Matrix Composite Coating. *Metals and Materials International* 2021;27:2134–45. <https://doi.org/10.1007/s12540-020-00872-w>.
- [76] Zahiri R, Sundaramoorthy R, Lysz P, Subramanian C. Hardfacing using ferro-alloy powder mixtures by submerged arc welding. *Surf Coat Technol* 2014;260:220–9. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2014.08.076>.
- [77] Fals HC, Aguiar D, Fanton L, Xavier Belém MJ, Camello Lima CR. A new approach of abrasive wear performance of flame sprayed NiCrSiBFeC/SiC composite coating. *Wear* 2021;477. <https://doi.org/10.1016/j.wear.2021.203887>.
- [78] Makarov A V., Soboleva NN, Malygina IY. Role of the strengthening phases in abrasive wear resistance of laser-clad NiCrBSi coatings. *Journal of Friction and Wear* 2017;38:272–8. <https://doi.org/10.3103/S1068366617040080>.
- [79] Brezinová J, Viňáš J, Guzanová A, Živčák J, Brezina J, Sailer H, et al. Selected properties of hardfacing layers created by pta technology. *Metals (Basel)* 2021;11:1–20. <https://doi.org/10.3390/met11010134>.
- [80] Appiah ANS, Wyględacz B, Matus K, Reimanna Ł, Bialas O, Batalha GF, et al. Microstructure and performance of NiCrBSi coatings prepared by modulated arc currents using powder plasma transferred arc welding technology. *Appl Surf Sci* 2024;648. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2023.159065>.
- [81] Rohan P, Lukáč F, Kolaříková M, Krum S, Horník J, Lukeš J, et al. Pulsed Plasma Surfacing of Titanium Matrix Cermet Based on B4C. *Journal of Thermal Spray Technology* 2022;31:1975–84. <https://doi.org/10.1007/s11666-022-01421-0>.
- [82] Buytoz S, Orhan A, Gur AK, Caligulu U. Microstructural Development of Fe-Cr-C and B4C Powder Alloy Coating on Stainless Steel by Plasma-Transferred Arc Weld Surfacing. *Arab J Sci Eng* 2013;38:2197–204. <https://doi.org/10.1007/s13369-013-0599-9>.
- [83] Ziemiński J. PJ, OJ. BN-81 4134-01: Proszki metalowe do napawania. 1982.
- [84] Kusumoto K, Shimizu K, Efremenko VG, Hara H, Shirai M, ito J, et al. Three body type abrasive wear characteristics of multi-component white cast irons. *Wear* 2019;426–427:122–7. <https://doi.org/10.1016/j.wear.2019.01.108>.
- [85] Prem Ananth M, Ramesh R. Tribological improvement of titanium alloy surfaces through texturing and TiAlN coating. *Surface Engineering* 2014;30:758–62. <https://doi.org/10.1179/1743294414Y.0000000293>.

- [86] Dolinšek S, Kopač J. Mechanism and types of tool wear; particularities in advanced cutting materials Manufacturing and processing. 2006.
- [87] Ren XH, Zhu JH. Wear mechanisms and hardness thresholds under repeated impact contact loading. *Sci China Technol Sci* 2018;61:124–8. <https://doi.org/10.1007/s11431-016-9145-1>.
- [88] Zhai W, Bai L, Zhou R, Fan X, Kang G, Liu Y, et al. Recent Progress on Wear-Resistant Materials: Designs, Properties, and Applications. *Advanced Science* 2021;8. <https://doi.org/10.1002/advs.202003739>.
- [89] Varenberg M. Adjusting for Running-in: Extension of the Archard Wear Equation. *Tribol Lett* 2022;70. <https://doi.org/10.1007/s11249-022-01602-6>.
- [90] Hutchings IM. Tribological properties of metal matrix composites. 1994.
- [91] Szala M, Łatka L, Walczak M, Winnicki M. Comparative study on the cavitation erosion and sliding wear of cold-sprayed al/al₂o₃ and cu/al₂o₃ coatings, and stainless steel, aluminium alloy, copper and brass. *Metals (Basel)* 2020;10:1–25. <https://doi.org/10.3390/met10070856>.
- [92] Osuch-Słomka E. MECHANIZMY ZUŻYWANIA ŚCIERNEGO CIENKICH POWŁOK PVD METODĄ BALL--CRATERING ABRASIVE WEAR MECHANISMS OF THIN PVD COATINGS AFTER BALL-CRATERING TESTS. 2015.
- [93] Greer AL, Rutherford KL, Hutchings IM. Wear resistance of amorphous alloys and related materials. *International Materials Reviews* 2002;47:87–112. <https://doi.org/10.1179/095066001225001067>.
- [94] Luo DB, Fridrici V, Kapsa P. A systematic approach for the selection of tribological coatings. *Wear* 2011;271:2132–43. <https://doi.org/10.1016/j.wear.2010.11.049>.
- [95] Robles Hernández FC, Demas NG, Gonzales K, Polycarpou AA. Correlation between laboratory ball-on-disk and full-scale rail performance tests. *Wear* 2011;270:479–91. <https://doi.org/10.1016/j.wear.2011.01.001>.
- [96] Yang LJ. Pin-on-disc wear testing of tungsten carbide with a new moving pin technique. 1999.
- [97] Edalati K, Ashida M, Horita Z, Matsui T, Kato H. Wear resistance and tribological features of pure aluminum and Al-Al₂O₃ composites consolidated by high-pressure torsion. *Wear* 2014;310:83–9. <https://doi.org/10.1016/j.wear.2013.12.022>.
- [98] Elalem K, Li DY. Variations in wear loss with respect to load and sliding speed under dry sand/rubber-wheel abrasion condition: a modeling study. vol. 250. 2001.
- [99] Laino S, Sikora JA, Dommarco RC. Development of wear resistant carbidic austempered ductile iron (CADI). *Wear* 2008;265:1–7. <https://doi.org/10.1016/j.wear.2007.08.013>.
- [100] Krella A. SJ. Badania doświadczalne erozji wybranych materiałów w zależności od obciążenia kawitacyjnego. vol. 1. Gdańsk: 2006.
- [101] Steller J. KA. Ocena odporności kawitacyjnej materiałów metodą frakcyjną. Gdańsk: 2006.

- [102] Kućma M, Ćwiek B A, Ślaska P. Metody badań odporności materiałów na zużycie ścierne i erozyjne. Gliwice: 2017.
- [103] Lachowicz M.M. Elektrochemiczne i mikrostrukturalne aspekty rozwoju niszczenia korozyjnego części maszyn i urządzeń. Wrocław: Wydawnictwo Naukowe Łukasiewicz-Institut Technologii Eksploatacji; 2020.
- [104] Caupin F, Herbert E. Cavitation in water: a review. *C R Phys* 2006;7:1000–17. <https://doi.org/10.1016/j.crhy.2006.10.015>.
- [105] Sreedhar BK, Albert SK, Pandit AB. Cavitation damage: Theory and measurements – A review. *Wear* 2017;372–373:177–96. <https://doi.org/10.1016/j.wear.2016.12.009>.
- [106] Aquaro D, Fontani E. Erosion of Ductile and Brittle Materials (Development of a FEM-based Model and its Assessment Against Theoretical Models and Experimental Data). vol. 36. 2001.
- [107] Bitter JGA. A study of erosion phenomena. *Wear* 1963:5–21.
- [108] Szala M. Cavitation erosion damage of self-fluxing NiCrSiB hardfacings deposited by oxy-acetylene powder welding. *J Phys Conf Ser*, vol. 2130, IOP Publishing Ltd; 2021. <https://doi.org/10.1088/1742-6596/2130/1/012033>.
- [109] Arora HS, Rani M, Perumal G, Singh H, Grewal HS. Enhanced Cavitation Erosion–Corrosion Resistance of High-Velocity Oxy-Fuel-Sprayed Ni-Cr-Al₂O₃ Coatings Through Stationary Friction Processing. *Journal of Thermal Spray Technology* 2020;29:1183–94. <https://doi.org/10.1007/s11666-020-01050-5>.
- [110] Ahmed N, Darwish S, Alahmari AM. Laser Ablation and Laser-Hybrid Ablation Processes: A Review. *Materials and Manufacturing Processes* 2016;31:1121–42. <https://doi.org/10.1080/10426914.2015.1048359>.
- [111] Rytlewski P. ŻM. CZ. III. Ablacja laserowa i zmiany struktury geometrycznej powierzchni. *Polimery* 2007.
- [112] Sare ' IR, Constantine AG. Development of methodologies for the evaluation of wear-resistant materials for the mineral industry. *Wear* 1997:671–8.
- [113] Sare IR, Mardel JI, Hill AJ. Wear-resistant metallic and elastomeric materials in the mining and mineral processing industries-an overview. vol. 250. 2001.
- [114] Zeng Z, Sakoda N, Tajiri T, Kuroda S. Structure and corrosion behavior of 316L stainless steel coatings formed by HVOF spraying with and without sealing. *Surf Coat Technol* 2008;203:284–90. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2008.09.011>.
- [115] Matos M, Castanho JM, Vieira MT. Composite copper/stainless steel coated powders. *J Alloys Compd* 2009;483:460–3. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2008.08.091>.
- [116] Fernandes F, Lopes B, Cavaleiro A, Ramalho A, Loureiro A. Effect of arc current on microstructure and wear characteristics of a Ni-based coating deposited by PTA on gray cast iron. *Surf Coat Technol* 2011;205:4094–106. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2011.03.008>.

- [117] Qinling Bi WLJYJMQX. Tribological properties of Ni-17.5Si-29.3Cr alloy at room and elevated temperatures. *Tribol Int* 2010;136–43.
- [118] Balaguru S, Abid M, Gupta M. Investigations on different hardfacing processes for High temperature applications of Ni-Cr-B-Si alloy hardfaced on austenitic stainless steel components. *Journal of Materials Research and Technology* 2020;9:10062–72. <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2020.07.010>.
- [119] Adamiak M, Appiah ANS, Żelazny R, Batalha GF, Czupryński A. Experimental Comparison of Laser Cladding and Powder Plasma Transferred Arc Welding Methods for Depositing Wear-Resistant NiSiB + 60% WC Composite on a Structural-Steel Substrate. *Materials* 2023;16. <https://doi.org/10.3390/ma16113912>.
- [120] Islak S, Ulutan M, Buytoz S. Microstructure and Wear Properties of Hot-Pressed NiCrBSi/TiC Composite Materials. *Russian Journal of Non-Ferrous Metals* 2020;61:571–82. <https://doi.org/10.3103/S1067821220050053>.
- [121] Suwarno S, Nugroho DN, Yudanto F, Prawara B. The Effect of SiC in NiCrBSi-SiC Composite Coating on the Microstructure, Hardness, and Oxidation Resistance. *Jurnal Rekayasa Mesin* 2021;12:581–9. <https://doi.org/10.21776/ub.jrm.2021.012.03.8>.
- [122] Yang J, Li X, Lv L, Liu X, Zou H, Zhang C, et al. Porous Ni-Cr-Mo-Cu alloys fabricated by elemental powder reactive synthesis. *Mater Res Express* 2021;8. <https://doi.org/10.1088/2053-1591/ac1f49>.
- [123] Li X, Yang J, Feng X, Hu Y, Zou H, Zhang C, et al. Electrochemical performance of porous Ni-Cr-Mo-Cu alloys for hydrogen evolution reactions in alkali solution. *Mater Res Express* 2020;7. <https://doi.org/10.1088/2053-1591/abb562>.
- [124] Li M, Zinkle SJ. Physical and Mechanical Properties of Copper and Copper Alloys. *Comprehensive Nuclear Materials: Volume 1-5*, vol. 1–5, Elsevier; 2012, p. 667–90. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-056033-5.00122-1>.
- [125] EN 10025- european standards for structural steel. 2019.
- [126] Bergant Z, Batič BŠ, Felde I, Šturm R, Sedlaček M. Tribological Properties of Solid Solution Strengthened Laser Cladded NiCrBSi/WC-12Co Metal Matrix Composite Coatings. *Materials* 2022;15. <https://doi.org/10.3390/ma15010342>.
- [127] Pribytkov GA, Firsina IA, Korzhova V V., Krinitcyn MG, Baranovskiy A V. SHS of “tiC - NiCrBSi binder” composite powders. *J Phys Conf Ser*, vol. 1115, Institute of Physics Publishing; 2018. <https://doi.org/10.1088/1742-6596/1115/4/042056>.
- [128] Mishra RK, Kumar H, Harmain GA, Albert SK. Comparative wear behaviour of Ni-Cr-B-Si hardface coatings made by cold metal transfer and plasma transfer Arc welding processes. *Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Part L: Journal of Materials: Design and Applications* 2023;237:92–106. <https://doi.org/10.1177/14644207221103517>.
- [129] Rachidi R, El Kihel B, Delaunois F. Microstructure and mechanical characterization of NiCrBSi alloy and NiCrBSi-WC composite coatings produced by flame spraying.

- Materials Science and Engineering: B 2019;241:13–21.
<https://doi.org/10.1016/j.mseb.2019.02.002>.
- [130] <https://www.swedishmestel.com/files/mr/Durmat%20PTA%20Laser%20Thermal%20Spray.pdf>. Durum Wear Protection GMBH 2024.
- [131] PN-EN ISO 14175-II:2009- Materiały dodatkowe do spawania- Gazy i mieszaniny gazów do spawania i procesów pokrewnych. Polski Komitet Normalizacyjny; 2009.
- [132] PN-EN ISO 17637:2017-02: Badania nieniszczące złączy spawanych- Badania wizualne złączy spawanych. Polski Komitet Normalizacyjny; 2017.
- [133] Tandon D, Li H, Pan Z, Yu D, Pang W. A Review on Hardfacing, Process Variables, Challenges, and Future Works. Metals (Basel) 2023;13.
<https://doi.org/10.3390/met13091512>.
- [134] PN-EN ISO 6507-1:2024-04- Metale -- Pomiar twardości sposobem Vickersa -- Część 1: Metoda badania. 2024.
- [135] Ben Ghorbal G, Tricoteaux A, Thuault A, Louis G, Chicot D. Comparison of conventional Knoop and Vickers hardness of ceramic materials. J Eur Ceram Soc 2017;37:2531–5. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2017.02.014>.
- [136] Górnik M, Jonda E, Nowakowska M, Łatka L. The Effect of Spray Distance on Porosity, Surface Roughness and Microhardness of WC-10Co-4Cr Coatings Deposited by HVOF. Advances in Materials Science 2021;21:99–111. <https://doi.org/10.2478/adms-2021-0028>.
- [137] Libório MS, Da Silva Dias AM, Souza RM. Determination of film thickness through simulation of vickers hardness testing. Materials Research 2017;20:755–60.
<https://doi.org/10.1590/1980-5373-MR-2015-0783>.
- [138] ASTM G99-23 Standard Test Method for Wear and Friction Testing with a Pin-on-Disk or Ball-on-Disk Apparatus 1 2023. <https://doi.org/10.1520/G0099-23>.
- [139] ASTM G32- 16 Standard Test Method for Cavitation Erosion Using Vibratory Apparatus 1 2021. <https://doi.org/10.1520/G0032-16R21E01>.
- [140] KT 106 K i O przed KMM. PN-EN ISO 17475:2010: Korozja metali i stopów- Elektrochemiczne metody badań- Wytyczne wykonywania potencjostycznych i potencjodynamicznych pomiarów polaryzacyjnych. Poland: 2010.
- [141] PN-EN ISO 21920-3:2022-06 PN-EN ISO 21920-3:2022-06 - wersja angielska Specyfikacje geometrii wyrobów (GPS) -- Struktura geometryczna powierzchni. 2022.
- [142] Xuan H-N, Li N, Zhang J, Xu T-X, Zhang L, Cheng J, et al. Different Primary Gas Flow Rates in Determing the Flattening 2 Behavior of In-Flight Particles and the Microstructure and Hardness of Plasma-Sprayed NiCrBSi Coatings. Metals (Basel) 2023;13. <https://doi.org/10.3390/xxxxx>.

- [143] Sousa JMS de, de Souza Pinto Pereira A, Silva RGN, Pereira M, de Medeiros Castro R, Curi EIM, et al. Tribological performance of Ni-Cr-B-Si coatings deposited via laser cladding process. *Surf Topogr* 2022;10. <https://doi.org/10.1088/2051-672X/ac97af>.
- [144] PN-EN ISO 6520-1:2009- Spawanie i procesy pokrewne- Klasyfikacja geometrycznych niezgodności spawalniczych w metalach - Część 1: Spawanie. 2009.
- [145] Riabcew I. A. RR, SIK, TE. Niezgodności spawalnicze warstw napawanych. *Biuletyn Instytutu Spawalnictwa* 2017.
- [146] Muthukumaran V, Selladurai V, Nandhakumar S, Senthilkumar M. Experimental investigation on corrosion and hardness of ion implanted AISI 316L stainless steel. *Mater Des* 2010;31:2813–7. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2010.01.007>.
- [147] Yusuf SM, Chen Y, Boardman R, Yang S, Gao N. Investigation on porosity and microhardness of 316L stainless steel fabricated by selective laser melting. *Metals (Basel)* 2017;7. <https://doi.org/10.3390/met7020064>.
- [148] Humphry-Baker SA, Lee WE. Tungsten carbide is more oxidation resistant than tungsten when processed to full density. *Scr Mater* 2016;116:67–70. <https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2016.01.007>.
- [149] Marenych O, Kostryzhev A. Strengthening mechanisms in nickel-copper alloys: A review. *Metals (Basel)* 2020;10:1–18. <https://doi.org/10.3390/met10101358>.
- [150] Jiang X, Xie X, Xu Z, Liu W. Investigation on multi-element Ni-Cr-Mo-Cu alloying layer by double glow plasma alloying technique. *Mater Chem Phys* 2005;92:340–7. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2004.10.050>.
- [151] Rubino F, Merino D, Silvestri AT, Munez C, Poza P. Mechanical properties optimization of Cr₃C₂-NiCr coatings produced by compact plasma spray process. *Surf Coat Technol* 2023;465. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2023.129570>.
- [152] Shaburova N, Pashkeev I, Samoilova O, Myasoedov V, Ostovari Moghaddam A. Study of the Influence of V, Mo and Co Additives on the Carbide Formation and Microhardness during Thermal Diffusion Chrome Planting of X35CrNi2-3 Steel. *Coatings* 2023;13. <https://doi.org/10.3390/coatings13010070>.
- [153] Hemmati I, Ocelik V, Csach K, De Hosson JTM. Microstructure and Phase Formation in a Rapidly Solidified Laser-Deposited Ni-Cr-B-Si-C Hardfacing Alloy. *Metall Mater Trans A Phys Metall Mater Sci* 2014;45:878–92. <https://doi.org/10.1007/s11661-013-2004-4>.
- [154] Xuan HF, Wang QY, Bai SL, Liu Z De, Sun HG, Yan PC. A study on microstructure and flame erosion mechanism of a graded Ni-Cr-B-Si coating prepared by laser cladding. *Surf Coat Technol* 2014;244:203–9. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2014.02.021>.
- [155] Sourmail T. Precipitation in creep resistant austenitic stainless steels. *Materials Science and Technology* 2001;17:1–14. <https://doi.org/10.1179/026708301101508972>.
- [156] Sudha C, Shankar P, Rao RVS, Thirumurugesan R, Vijayalakshmi M, Raj B. Microchemical and microstructural studies in a PTA weld overlay of Ni-Cr-Si-B alloy

- on AISI 304L stainless steel. *Surf Coat Technol* 2008;202:2103–12. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2007.08.063>.
- [157] Medvedeva NI, Van Aken DC, Medvedeva JE. Stability of binary and ternary M₂₃C₆ carbides from first principles. *Comput Mater Sci* 2015;96:159–64. <https://doi.org/10.1016/j.commatsci.2014.09.016>.
- [158] Luo K, Xu S, Xu L, Xing Y, Zhang H, Wang C, et al. Wear behaviors of AISI 316L stainless steel with a gradient structured surface layer induced by laser shock peening. *Surf Coat Technol* 2024;481. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2024.130608>.
- [159] Lancaster J.K. The influence of substrate hardness on the formation and endurance of molybdenum disulphide films. *Wear* 1967:103–17.
- [160] Walczak M, Caban J, Plizga P. Charakterystyka tribologiczna stopów magnezu stosowanych w środkach transportu. *TTS Technika Transportu Szynowego* 2015;22.
- [161] Serres N, Hlawka F, Costil S, Langlade C, MacHi F. Microstructures and mechanical properties of metallic NiCrBSi and composite NiCrBSi-WC layers manufactured via hybrid plasma/laser process. *Appl Surf Sci*, vol. 257, Elsevier B.V.; 2011, p. 5132–7. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2010.11.062>.
- [162] Birada LM, Pullela V, Thella BR. Triboinformatic Machine Learning Model for Frictional Behavior and Wear Volume Loss Prediction of SS316L Alloy Clad with WC/NiCrBSi. *J Bio Tribocorros* 2024;10. <https://doi.org/10.1007/s40735-024-00874-w>.
- [163] Szkodo M, Bień A, Antoszkiewicz M. Effect of plasma sprayed and laser re-melted Al₂O₃ coatings on hardness and wear properties of stainless steel. *Ceram Int* 2016;42:11275–84. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2016.04.044>.
- [164] Resendiz-Calderon CD, Farfan-Cabrera LI, Oseguera-Peña JE, Cázares-Ramírez I, Gallardo-Hernandez EA. Friction and Wear of Metals under Micro-abrasion, Wet and Dry Sliding Conditions. *J Mater Eng Perform* 2020;29:6228–38. <https://doi.org/10.1007/s11665-020-05102-3>.
- [165] Radhamani A. V. HCLKAVKM, RS. AISI 316L Stainless Steel Tribological Behavior under Sliding and Erosive Conditions: A Comparison between Spark Plasma Sintering, Laser Metal Deposition, and Cold Spraying. *Journal of Materials Engineering and Performance* 2023.
- [166] Karabacak A.H. CA, OS, TSA, GO, CM. Effect of AlCrCuFeNi high entropy alloy reinforcements with and without B₄C on powder characteristic, mechanical and wear properties of AA5083 metal-metal composites. *J Alloys Compd* 2024;1008.
- [167] Ren QN, Hu HX, Zheng YG. Effect of surface microstructure spacing on the cavitation erosion process of stainless steel. *Wear* 2024;558–559. <https://doi.org/10.1016/j.wear.2024.205542>.
- [168] Szala M. Cavitation erosion phenomenological model MCrAlY and NiCrMoNbTa metallic coatings deposited via the HVOF METHOD. *Tribologia* 2022;298:47–55. <https://doi.org/10.5604/01.3001.0015.8368>.

- [169] Betts AJ, Boulton LH. Crevice corrosion: review of mechanisms, modelling, and mitigation. *British Corrosion Journal* 1993.
- [170] Narimani N, Zarei B, Pouraliakbar H, Khalaj G. Predictions of corrosion current density and potential by using chemical composition and corrosion cell characteristics in microalloyed pipeline steels. *Measurement (Lond)* 2015;62:97–107. <https://doi.org/10.1016/j.measurement.2014.11.011>.
- [171] D'Andrea D. Additive Manufacturing of AISI 316L Stainless Steel: A Review. *Metals (Basel)* 2023;13. <https://doi.org/10.3390/met13081370>.
- [172] Szewczyk-Nykiel A. The influence of molibdenum on corrosion resistance of austenitic stainless steels. *Technical Transaction* 2015:136–42.
- [173] Mikolajčik M, Kuchariková L, Tillová E, Sanchez JM, Šurdová Z, Chalupová M. Influence of Copper Addition on the Mechanical Properties and Corrosion Resistance of Self-Hardening Secondary Aluminium Alloy AlZn10Si8Mg. *Metals (Basel)* 2024;14. <https://doi.org/10.3390/met14070776>.
- [174] Xi T, Shahzad MB, Xu D, Sun Z, Zhao J, Yang C, et al. Effect of copper addition on mechanical properties, corrosion resistance and antibacterial property of 316L stainless steel. *Materials Science and Engineering C* 2017;71:1079–85. <https://doi.org/10.1016/j.msec.2016.11.022>.
- [175] Feng L, Li C, Han X, Luo F, Sun H. Experimental Study on Preparation of Tungsten-Carbide-Particle-Reinforced Nickel-Based Alloy Plasma Surfacing Layer on Descaling Roller Surface. *Coatings* 2024;14. <https://doi.org/10.3390/coatings14060729>.
- [176] Yang J, Zou H, Li X, Chen J, Lv L, Wen Y, et al. Effects of Cr content on the corrosion behavior of porous Ni-Cr-Mo-Cu alloys in H₃PO₄ solution. *Mater Res Express* 2021;8. <https://doi.org/10.1088/2053-1591/ac1d1a>.
- [177] Zhou Z, Yong J, Hao J, Sun D, Cheng Q, Jing H, et al. Tribological Properties and Corrosion Resistance of Stellite 20 Alloy Coating Prepared by HVOF and HVOF. *Coatings* 2023;13. <https://doi.org/10.3390/coatings13040806>.
- [178] Kaladhar M, Subbaiah KV, Rao CHS. Machining of austenitic stainless steels-a review. *Machining of austenitic stainless steels*. vol. 12. 2012.
- [179] Klapper HS, Zadorozne NS, Rebak RB. Localized corrosion characteristics of nickel alloys: A review. *Acta Metallurgica Sinica (English Letters)* 2017;30:296–305. <https://doi.org/10.1007/s40195-017-0553-z>.
- [180] Górnik M, Lachowicz M, Łatka L. Corrosion resistance of PPTA Ni-based hardfacing layers. *Materials Science-Poland* 2024;42:66–78. <https://doi.org/10.2478/msp-2024-0040>.