

Robert Starosta

Akademia Morska w Gdyni, Wydział Mechaniczny, Katedra Materiałów Okrętowych i Technologii Remontów, ul. Morska 83, 81-225 Gdynia, Poland
Corresponding author. E-mail: starosta@am.gdynia.pl

Otrzymano (Received) 11.02.2009

ROLA FAZY ROZPROSZONEJ W KSZTAŁTOWANIU WŁAŚCIWOŚCI NATRYSKIWANYCH PLAZMOWO POWŁOK MMC Z OSNOWĄ STOPOWĄ Ni-Al

Użytkowanie maszyn i urządzeń związane jest ze zużyciem części maszyn w wyniku procesów korozyjnych, tribologicznych oraz zmęczeniowych. Wymusza to przeglądy i weryfikację wymiarową, czasem wymianę lub regenerację zużytych elementów. Wiele konsekwencji procesów zużycia można ograniczyć, kształtując odpowiednią warstwę wierzchnią lub nakładając powłoki. W budowie maszyn najczęściej stosuje się elektrolityczne powłoki chromowe, rzadziej napawane warstwy stellite oraz ze stopów typu nimonic lub chemiczne powłoki Ni-P. Powłoki o zróżnicowanych właściwościach, które są w stanie spełnić wymagania eksploatacyjne i przedłużyć trwałość części maszyn, można otrzymywać metodą plazmowego natryskiwania cieplnego. W pracy przedstawiono wyniki badań powłok stopowych Ni-5%Al i kompozytowych MMC (Metal Matrix Composite) - Ni-5%Al-Al₂O₃, które zostały nałożone na podłoże stalowe (stal C45) metodą natryskiwania plazmowego. Objętościowe stężenie tlenku glinu w powłoce kompozytowej wynosiło 15, 30 i 45%.

Badano grubość, chropowatość, mikrotwardość oraz właściwości korozyjne powłok. Badania korozyjne w środowisku 0,01 M H₂SO₄ o temperaturze otoczenia wykonano metodą potencjodynamiczną. Układ pomiarowy składał się z odtłuszczonej acetonem próbki o powierzchni 1 cm², elektrody pomocniczej wykonanej tytanu pokrytego powłoką platynową oraz z nasyczonej elektrody kalomelowej. Krzywe polaryzacji otrzymano w wyniku zmiany potencjału w zakresie ±150 mV od potencjału korozyjnego. Szybkość zmiany potencjału wynosiła 10 mV/min. Jako pierwszą rejestrowano krzywą katodową, a następnie krzywą anodową. Z wyników pomiarów wyznaczono gęstości prądu korozyjnego. Przed pomiarem próbki poddano półgodzinnej ekspozycji w środowisku korozyjnym. Roztwór kwasu siarkowego był mieszany. Stwierdzono wzrost gęstości prądu i korozyjnego potencjału korozyjnego powłok wraz z rosnącym udziałem cząstek tlenku glinu w osnowie.

Słowa kluczowe: powłoki kompozytowe, korozja, natryskiwanie plazmowe

THE INFLUENCE OF DISPERSED PHASE ON PLASMA SPRAYING COATINGS MMC WITH ALLOY MATRIX Ni-Al PROPERTIES

The operating of machines and devices caused wear of their pieces. This wear is the result of corrosive, tribology and fatigue processes. The wear of units forces the periodic inspections and the dimension verification, sometimes the replace or the regeneration of injured elements. A lot of consequences of wear processes can be restrict by surface layer modifying or coating obtaining. The electrolytic chromium coutings or rarely surfacing by welding stellite and nimonics layer or chemical Ni-P coatings are often applied in building of machine. Coatings with diversified properties, which will be able to fulfil the operation requirements and to prolong the safe life of machine element, we can obtain by plasma spraying thermal process.

The metallic alloy Ni-5%Al and composite Ni-5%Al-Al₂O₃ coatings were investigated. These coatings were obtained by plasma thermal spraying. The coatings were prepared on the carbon steel C45. The volumetric contents of aluminium oxide in composite coatings numbered 15, 30 and 45%.

The thickness, roughness, microhardness and the corrosive proprieties of coatings were tested. The corrosion tests were performed by potentiodynamic method. The specimen of 1 cm² surface was rinsed with acetone, and then put into the cell, in which the anode made of platinised titanium and reference saturated calomel electrode were also immersed in 0.01 M H₂SO₄ at ambient temperature. The solution was constantly stirred. The polarization curves were obtained at a 10 mV/min rate of potential shift, within the region from stationary potential after 0.5 hour of pre-exposure in the electrolyte. As the first the cathodic curve, and then anodic curve were recorded. The corrosion current was determined. Negative effects of presence of alumina particles on corrosion behaviour of such coatings have been observed.

Keywords: composite coatings, corrosion, plasma spraying

WSTĘP

Eksploatacja maszyn i urządzeń nieodzownie związana jest ze zużyciem części maszyn w wyniku procesów korozyjnych, tribologicznych oraz zmęczeniowych. Wiele z procesów eksploatacyjnych powoduje zmiany

wymiarów, kształtu lub budowy geometrycznej warstwy powierzchniowej poszczególnych elementów konstrukcyjnych. Wymusza to przeglądy i weryfikację wymiarową, czasem wymianę lub regenerację zużytych elementów.

Wiele konsekwencji procesów zużycia można ograniczyć, kształtując odpowiednią warstwę wierzchnią materiału poprzez uzyskanie odpowiedniej chropowatości, faliści powierzchni i dopuszczalnych odchyłek kształtu, stosując obróbkę mechaniczną (skrawaniem, powierzchniową obróbkę plastyczną) oraz modyfikując jej mikrostrukturę metodami obróbki cieplnej (głównie hartowanie powierzchniowe) lub stosując obróbkę cieplno-chemiczną. Inną możliwością zwiększenia trwałości eksploatacyjnej maszyn jest nałożenie odpowiednich powłok technicznych. Dotychczas najczęściej w tym celu używa się elektrolitycznych powłok chromowych, rzadziej napawanych powłok stelliteowych oraz ze stopów typu nimonic lub chemicznych powłok Ni-P umacnianych dyspersyjnie cząstkami niemetalicznymi (ceramicznymi lub polimerowymi) [1-6].

Jedną z technologii, pozwalającą na uzyskanie powłok o zróżnicowanych właściwościach, które są w stanie spełnić wymagania eksploatacyjne i przedłużyć trwałość części maszyn, jest natryskiwanie cieplne. Technologie natryskiwania cieplnego nie powodują zmian fazowych w materiale podłoża ani jego nawodorowania [7-9].

W pracy zaproponowano wykorzystanie natryskiwanych plazmowo powłok kompozytowych z osnową stopową Ni-Al umacnianą rozproszonymi cząstkami tlenku glinu.

Główne czynniki decydujące o jakości natryskiwanych powłok to temperatura i prędkość cząstek materiału powłokowego w momencie uderzenia w obrabiane podłoże. Dlatego też zastosowanie natryskiwania plazmowego powinno wpłynąć na lepszą jakość powłok Ni-5%Al-Al₂O₃ w porównaniu do technologii natryskiwania płomieniowego [10, 11].

PRZYGOTOWANIE PRÓBEK

Podłoże stanowiły płaskowniki o wymiarach 35x100x5 mm ze stali C45. Przed procesem nakładania próbki zostały odfluszczone i przygotowane za pomocą obróbki strumieniowo ścierniej do klasy czystości Sa3 i chropowatości $R_a = 3,5 \mu\text{m}$.

Jako materiał powłokowy do otrzymania warstw stopowych wykorzystano proszek ProXon 21021 firmy Castolin o składzie przedstawionym w tabeli 1. W celu uzyskania powłok kompozytowych zastosowano mieszaninę proszku ProXon 21021 z MetaCeram 28020 o składzie: Al₂O₃ - 97,7%, TiO₂ - 2,2%, SiO₂ - 0,1%. Objętościowe stężenie Al₂O₃ w uzyskanych powłokach wynosiło: 15, 30, 45%.

Powłoki były natryskiwane cieplnie metodą plazmową przez firmę „Plasma System” SA. Zastosowano następujące parametry natryskiwania plazmowego:

- natężenie prądu - 450 A,
- napięcie łuku wewnętrznego - 47 V,
- przepływ argonu - 2000 dm³/h,
- przepływ wodoru - 100 dm³/h,
- odległość dyszy od próbki - 70 mm.

TABELA 1. Skład chemiczny proszku ProXon 21021 firmy Castolin (udział masowy)

TABLE 1. The chemical composition of ProXon 21021 powder

Skład	%
Ni	93,45
Al	5
B	0,8
Fe	0,34
Cr	0,18
Si	0,15
C	0,08

METODYKA BADAŃ

Ze względu na właściwości ferromagnetyczne stopu Ni-5%Al grubość powłok natryskiwanych plazmowo wyznaczono metodą mikroskopową zgodnie z normami PN-EN ISO 2064 i PN-EN ISO 1463. W tym celu posłużono się mikroskopem optycznym Vertival z oprzyrządowaniem do pomiaru mikrotwardości. Pomiar wykonano na przekrojach poprzecznych próbek, które poddano trawieniu nitałem. Wykonano pięć oddzielnych pomiarów wzdłuż długości sporządzonego szlif, wyznaczając grubości miejscowe powłoki. Grubość średnią wyznaczono z pomiarów pięciu losowo wybranych próbek. Pomiar wykonano z dokładnością do 0,4 μm , jednak ze względu na zalecenia normy PN-EN ISO 1463 otrzymane wartości zaokrąglono do 1 μm .

Pomiaru mikrotwardości dokonano za pomocą twardościomierza typu Vickersa z użyciem przyrządu typu H, montowanego w uchwycie mikroskopu metalograficznego Vertival. Zastosowano obciążenie 0,4 N działające w czasie 10 sekund, w temperaturze otoczenia. Długości przekątnych odcisków mierzono z dokładnością 0,2 μm .

Przedstawione wyniki pomiarów chropowatości powierzchni uzyskano w Laboratorium Metrologii w Zakładzie Metrologii i Jakości wchodzącym w skład Katedry Inżynierii Produkcji Politechniki Koszalińskiej. Pomiarów chropowatości dokonano za pomocą profilometru stykowego Hommel Tester T8000, niemieckiej firmy Hommelwerke. Profilometr ten wyposażony był w jednostkę przesuwu głowicy pomiarowej Waveline 60 Basic/51808 oraz czujnik TKL300/17 MO435006. Wszystkie pomiary wykonano bez zastosowania ślizgacza. Z obszaru całej próbki, z części środkowej, wybrano do pomiarów 3D pole powierzchni równe 4,8x4,8 mm. Na odcinku pomiarowym długości 4,8 mm zebrano 2000 wartości. Zarejestrowano 241 linii pomiarowych o szerokości kroku między liniami równej 20 μm . Pomiarów dokonano przy zakresie pomiarowym przyrządu (w kierunku pionowym) równym $\pm 800 \mu\text{m}$.

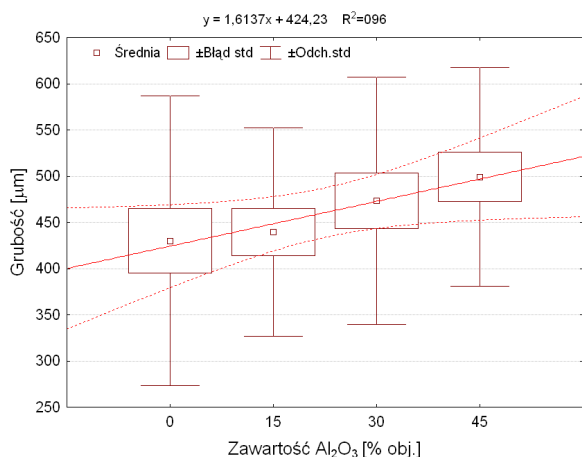
Strukturę powłok oceniano na przekrojach poprzecznych. Zastosowano metalograficzny mikroskop optyczny Zeiss AxioVert 25.

Pomiar odporności na korozję powłok wykonano metodą potencjodynamiczną w układzie trójelektrodowym. Odtłuszczoną acetonem próbkę o powierzchni 1 cm^2 , elektrodę pomocniczą (polaryzującą) z tytanu pokrytego galwaniczną powłoką platynową oraz elektrodę odniesienia (nasycona elektroda kalomelowa) umieszczono w naczyniu, w którym znajdowało się 500 ml 0,01 M roztworu H_2SO_4 o temperaturze otoczenia. Przed dokonaniem pomiarów próbki zostały poddane półgodzinnej ekspozycji w elektrolicie w celu ustabilizowania się potencjału korozyjnego. Podczas pomiaru elektrolit był cały czas mieszany.

Badania wykonano, rejestrując krzywe polaryzacji $i = f(E)$ w zakresie $\pm 150 \text{ mV}$ od potencjału korozyjnego. Jako pierwszą rejestrowano krzywą katodową, a następnie anodową. Szybkość zmian potencjału, we wszystkich przypadkach, wynosiła 10 mV/min .

WYNIKI BADAŃ

Średnie wartości grubości powłok przedstawiono na rysunku 1. Wartość średniej grubości powłok zwiększa się wraz ze wzrostem udziału fazy tlenkowej. Jednak wyniki pomiaru grubości powłok charakteryzowały się znacznym rozrzutem, o czym świadczą duże wartości odchylenia standardowego oraz rozstępu. W przypadku powłok stopowych rozstęp wynosił $441 \mu\text{m}$ przy wartości średniej $430 \mu\text{m}$, z kolei dla powłok kompozytowych z 45% udziałem objętościowym tlenku glinu równał się $353 \mu\text{m}$, a wartość średnia $499 \mu\text{m}$ (tab. 2).



Rys. 1. Wpływ zawartości Al_2O_3 na grubość powłok

Fig. 1. The influence volume fraction Al_2O_3 on coatings thickness

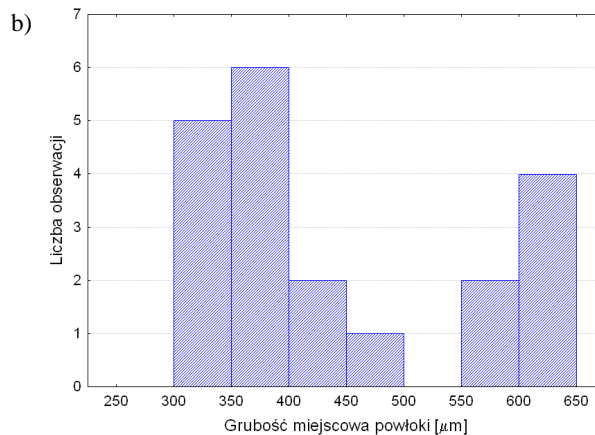
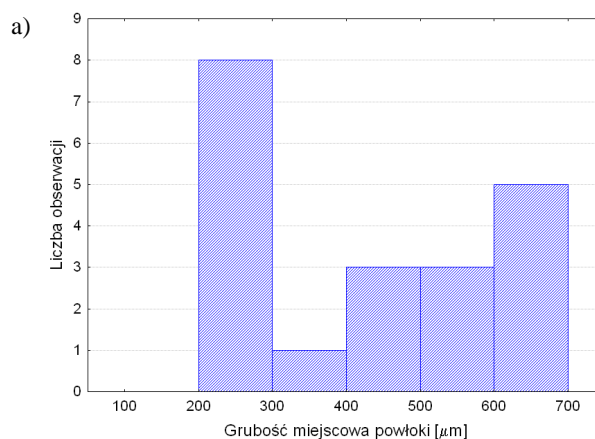
Na rysunku 2 przedstawiono histogramy wyników pomiarów grubości powłok stopowych oraz kompozytowych Ni-5%Al-45% Al_2O_3 . Histogramy wyników pomiaru grubości świadczą o braku przypadkowości uzyskanych wartości. W związku z powyższym obliczone wartości średnie nie są najlepszym parametrem charakteryzującym dane. Dlatego, jako estymator opisujący grubość powłok przyjęto wartość modalną (tab. 2). Biorąc pod uwagę wartości modalne uzyskanych wyników

pomiaru grubości powłok, można zauważyć, że powłoki kompozytowe cechują się większą grubością od powłok stopowych. Związane to jest z większą zawartością porów w powłokach zawierających fazę tlenku glinu, a tym samym mniejszą gęstością powłok. Prawdopodobną przyczyną wzrostu liczby i objętości pustek jest mała zwilżalność materiału ceramicznego przez ciekłe metale, niedopasowanie pomiędzy cząstkami obu składników materiału powłokowego oraz zmianami objętości podczas krzepnięcia stopu Ni-5%Al. O słuszności hipotezy o większej porowatości powłok kompozytowych świadczą badania metalograficzne (rys. 3). Na obrazie metalograficznym przekrojów poprzecznych próbek stwierdzono wzrost porowatości powłok wraz z udziałem fazy rozproszonej.

TABELA 2. Wartości modalne wyników pomiarów grubości powłok - μm

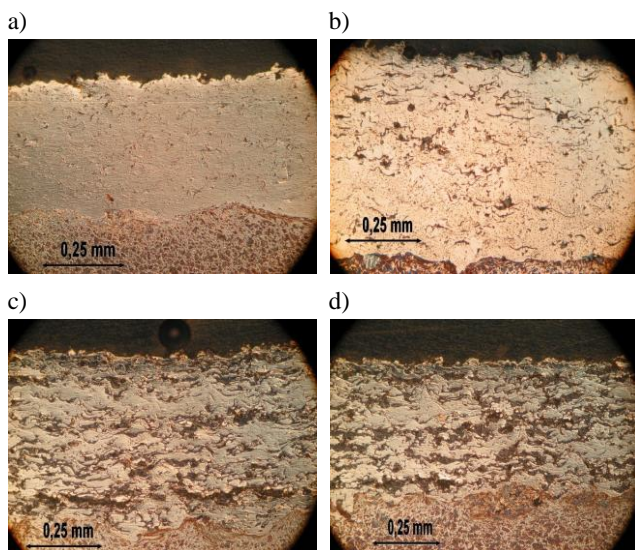
TABLE 2. The modal values of coatings thickness measurements results - μm

Udział obj. Al_2O_3 %	Liczba pomiarów	Średnia	Mediana	Modalna	Minimum	Maksimum	Rozstęp
0	25	430	454	260	227	668	441
15	25	440	382	350	307	630	323
30	25	474	461	359	300	749	449
45	25	499	463	420	331	684	353



Rys. 2. Histogramy wyników pomiaru grubości powłok: a) Ni-5%Al, b) Ni-5%Al-15% Al_2O_3

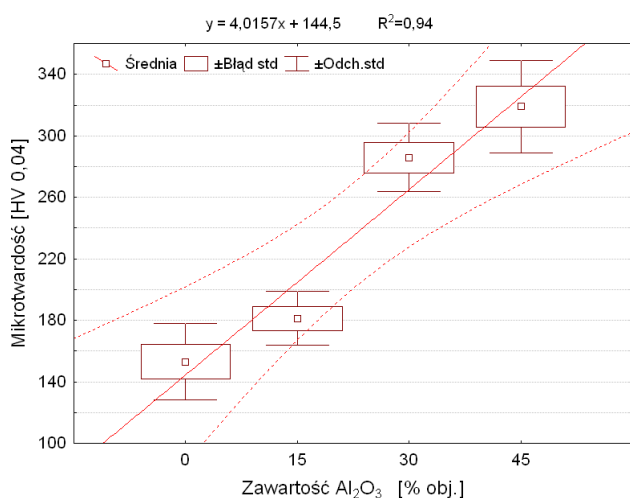
Fig. 2. Histograms of: a) Ni-5%Al and b) Ni-5%Al-15% Al_2O_3 coatings thickness measurements results



Rys. 3. Mikrostruktury powłok natrykiwanych plazmowo: a) Ni-5%Al, b) Ni-5%Al-15%Al₂O₃, c) Ni-5%Al-30%Al₂O₃, d) Ni-5%Al-45%Al₂O₃

Fig. 3. Microstructures of: a) Ni-5%Al, b) Ni-5%Al-15%Al₂O₃, c) Ni-5%Al-30%Al₂O₃, d) Ni-5%Al-45%Al₂O₃ plasma thermal spraying

Powłoki stopowe cechowały się średnią wartością mikrotwardości wynoszącą 153 HV_{0,04}, z kolei osnowa w warstwach kompozytowych z 45% udziałem objętościowym Al₂O₃ już 320 HV_{0,04} (rys. 4).



Rys. 4. Mikrotwardość natrykiwanych plazmowo powłok stopowych Ni-5%Al i kompozytowych Ni-5%Al-Al₂O₃

Fig. 4. The microhardness of alloy Ni-5%Al and composites Ni-5%Al-Al₂O₃ plasma spraying coatings

Podstawową analizę statystyczną wyników pomiaru chropowatości przedstawiono w tabeli 3. Wartość średniego arytmetycznego odchylenia profilu nierówności od linii średniej (R_a) mieściła się w przedziale od 5,81 do 12,1 μm . Najmniejszą wartość parametru R_a uzyskano w przypadku powłok kompozytowych z 45% udziałem fazy niemetalicznej, największą dla powłok stopowych. W celu stwierdzenia wpływu fazy rozproszonej na chropowatość uzyskanych powłok posłużono się nieparametrycznym testem mediany ANOVA Kruskala-Wallis.

Sprawdzono słuszność hipotezy zerowej o braku różnic pomiędzy zmiennymi zależnymi. Wynik analizy statystycznej ($H = 5,77$), danych pomiarów profilometrycznych, na założonym poziomie istotności $\alpha = 0,05$ nie pozwala na odrzucenie hipotezy zerowej. Z prawdopodobieństwem 95% stwierdzono więc brak istotnego wpływu fazy tlenkowej na chropowatość powłok kompozytowych Ni-5%Al-Al₂O₃ natrykiwanych plazmowo.

TABELA 3. Chropowatość powierzchni powłok - parametr R_a , μm . Podstawowa analiza statystyczna wyników pomiarów

TABLE 3. The coatings surface roughness - parameter R_a , μm . The values of basic statistical analysis

Udział obj. Al ₂ O ₃	Średnia	Minimum	Maksimum	Odch. std.	Błąd std.
0%	9,84	8,56	12,1	1,97	1,13
15%	10,23	8,7	11,2	1,34	0,78
30%	8,17	7,2	9,4	1,12	0,65
45%	6,88	5,81	8,69	1,58	0,91

Stałoprądowe badania polaryzacji wykazały wpływ fazy rozproszonej na właściwości korozyjne ocenianych powłok kompozytowych. Zaobserwowano wpływ tlenu glinu wbudowanego w metaliczną osnowę stopową Ni-5%Al na średnie wartości gęstości prądu korozyjnego (I_{kor}) oraz potencjału korozyjnego (E_{kor}) (tab. 4).

TABELA 4. Wyniki pomiarów polaryzacji powłok stopowych Ni-5%Al i kompozytowych Ni-5%Al-Al₂O₃. Wyniki podstawowej analizy statystycznej

TABLE 4. Results of polarization measurements of alloy Ni-5%Al and composites Ni-5%Al-Al₂O₃ plasma spraying coatings

Stężenie Al ₂ O ₃ , %	Liczba pomiarów	Średnia	Minimum	Maksimum	Odch. std.	Błąd std.
Gęstość prądu korozyjnego I_{kor} , $\mu\text{A}/\text{cm}^2$						
0	3	28	20	33	6,81	3,93
15	3	62	54	67	7	4,04
30	3	70	65	76	5,51	3,18
45	3	93	83	100	8,74	5,04
Potencjał korozyjny E_{kor} , mV						
0	3	-103	-120	-90	15,27	8,82
15	3	-151	-160	-140	10,41	6,01
30	3	-170	-175	-165	5	2,89
45	3	-192	-200	-180	10,41	6,01

Obecność fazy dyspersyjnej w powłoce przyczyniła się do wzrostu wartości gęstości prądu korozyjnego w porównaniu do powłok stopowych. W przypadku powłok Ni-5%Al średnia wartość gęstości prądu korozyjnego wynosiła 28 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$, ale przy obecności tlenu glinu w osnowie wzrosła ona około trzykrotnie do 93 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$. Wpływ fazy tlenkowej na wartość gęstości prądu korozyjnego opisuje równanie regresji (współczynnik determinacji $R^2 = 0,97$)

$$I_{kor} = 1,35x + 32,8$$

gdzie: I_{kor} - gęstość prądu korozyjnego, $\mu\text{A}/\text{cm}^2$, x - objętościowe stężenie Al_2O_3 w stopowej osnowie, %.

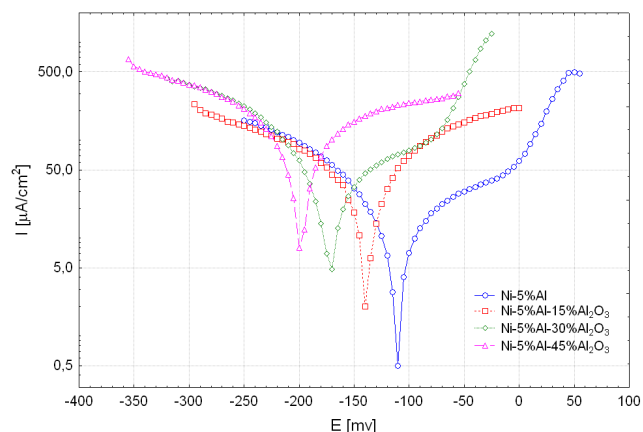
Na podstawie badań polaryzacji stwierdzono także wpływ fazy rozproszonej na wartość potencjału korozyjnego powłok kompozytowych w porównaniu do warstw stopowych. Tlenek glinu obecny w powłokach przyczyniał się do zmniejszenia wartości potencjału korozyjnego, a więc został przesunięty w stronę potencjałów bardziej anodowych. Potencjał korozyjny powłok Ni-5%Al wyniósł -103 mV. Z kolei jego wartość dla powłok kompozytowych z 45% udziałem fazy tlenkowej równała się -192 mV. Wpływ ilości fazy Al_2O_3 wbudowanej w powłokę na zmianę średniej wartości E_{kor} opisać można równaniem regresji ($R^2 = 0,95$)

$$E_{kor} = -1,91x - 111,1$$

gdzie: E_{kor} - potencjał korozyjny, mV, x - objętościowe stężenie Al_2O_3 w stopowej osnowie, %.

Obecność fazy tlenkowej powoduje zwiększenie porowatości powłok, a tym samym zmniejszenie ich szczelności. Wobec tego elektrolit ma możliwość penetracji przez natryskiwane plazmowo warstwy do stalowego podłoża. Wyznaczone parametry określające właściwości korozyjne badanego materiału są wartościami wypadkowymi, o czym mogą świadczyć zmierzone potencjały korozyjne powłok kompozytowych, których wartości lokują się pomiędzy E_{kor} powłok stopowych i stalowego podłoża (E_{kor} stali C45 w środowisku 0,0 M H_2SO_4 wynosi około -500 mV).

Przykładowe wykresy polaryzacji dla powłoki stopowej i powłok kompozytowych przedstawiono na rysunku 5.



Rys. 5. Przykładowe krzywe polaryzacji powłok natryskiwanych plazmowo

Fig. 5. The samples of polarization curves of plasma thermal spraying coatings

WNIOSKI

1. Powłoki kompozytowe Ni-5%Al- Al_2O_3 są grubsze od powłok stopowych Ni-5%Al natryskiwanych plazmowo przy użyciu tych samych parametrów procesu technologicznego.
2. Faza rozproszona Al_2O_3 wbudowana w metaliczną osnowę przyczynia się do zwiększenia porowatości natryskiwanych plazmowo powłok kompozytowych.
3. Mikrotwardość osnowy Ni-5%Al wzrasta wraz z udziałem fazy dyspersyjnej.
4. Nie stwierdzono statystycznie istotnego wpływu fazy tlenkowej na chropowatość powierzchni powłok.
5. Obecność Al_2O_3 w osnowie powodowała zmniejszenie odporności na korozję (wzrost wartości gęstości prądu korozyjnego) i sprzyjała przesunięciu wartości potencjałów korozyjnych w stronę wartości bardziej ujemnych.

LITERATURA

- [1] Becker E.P., Trends in tribological materials and engine technology, Tribology Inter. 2004, 137, 569-575.
- [2] Picas J.A., Forn A., Matthaus G., HVOF coatings as an alternative to hard chrome for pistons and valves, Wear 2006, 261, 477-484.
- [3] Barbezat G., Application of thermal spraying in the automobile industry, Surface and Coat. Tech. 2006, 201, 2028-2031.
- [4] Barbezat G., Advanced thermal spray technology and coating for lightweight engine blocks for the automotive industry, Surface and Coat. Tech. 2005, 200, 1990-1993.
- [5] Popczyk M., Budniok A., Charakterystyka struktury elektrolitycznych warstw kompozytowych na osnowie amorficznego niklu, zawierających składnik tlenkowy i metaliczny, Kompozyty (Composites) 2005, 5, 47-52.
- [6] Szeptycka B., Gajewska-Midziątek A., Investigations of the wear resistance of composite coatings Ni-SiC, Kompozyty (Composites) 2005, 5, 7-10.
- [7] Formanek B., Szymański K., Natryskiwane cieplnie płomieniowo kompozytowe powłoki zawierające węgliki chromu, tytanu i wolframu, Kompozyty (Composites) 2006, 6, 52-57.
- [8] Starosta R., Ocena wpływu fazy dyspersyjnej na przyczepność natryskiwanych płomieniowo powłok kompozytowych, Inżynieria Mater. 2005, 5, 704-706.
- [9] Starosta R., Testing of regenerative thermal spraying Ni-Al alloy coatings, Journal of Polish CIMAC 2008, 2, 155-161.
- [10] Starosta R., Badania potencjodynamiczne natryskiwanych płomieniowo kompozytowych powłok dyspersyjnych z osnową niklową, Kompozyty (Composites) 2008, 2, 195-200.
- [11] Dyl T., Skoblik R., Starosta R., The effect of the ceramic dispersion on the nickel matrix composite COATING, Properties after Plastic Working, Solid State Phenomena 2009, 147-149, 813-818.