

Eugene Feldshtein^{1*}, Oleg Devojno², Olga Yatskevich³

¹ Uniwersytet Zielonogórski, Wydział Mechaniczny, ul. prof. Z. Szafrana 4, 65-516 Zielona Góra, Poland

^{2,3} Białoruski Narodowy Uniwersytet Techniczny, Wydział Budowy Maszyn, ul. Nezavisimosti, 65, k. 6, 220012, Minsk, Belarus

* Corresponding author. E-mail: E.Feldshtein@ibem.uz.zgora.pl

Otrzymano (Received) 25.11.2009

POWŁOKI CERAMICZNE NAPYLANE PLAZMOWO PROSZKAMI STOPOWANymi DYFUZYJNIE. CZ. I. WŁAŚCIWOŚCI PROSZKÓW

Części współczesnych maszyn często wymagają ochrony powierzchni roboczych od oddziaływania otoczenia korozyjnego, zużycia oraz niszczenia mechanicznego. W tym celu w szerokim zakresie wykorzystuje się napylenie plazmowe, kształtujące na powierzchniach roboczych powłoki różnych typów. W ostatnich latach dla zwiększenia właściwości wytrzymałościowych powłok oraz sił ich łączenia z podłożem (materiałem bazowym) coraz częściej stosuje się proszki o skomplikowanych właściwościach fizykochemicznych. Prosty i efektywny sposobem modyfikującym skład fazowy oraz strukturę wykorzystywanych proszków do napylenia jest proces stopowania dyfuzyjnego.

Wiadomo, że tlenek glinu cechuje się wysoką twardością, odpornością na zużycie, odpornością korozyjną, nie oddziałuje z metalami nawet przy wysokich temperaturach. Dlatego celem przedstawionej pracy było badanie właściwości proszków na bazie tlenku glinu, których cząsteczki były poddane stopowaniu dyfuzyjnemu. Jako elementy stopujące wybrano molibden i bor. W trakcie nagrzewania w piecu w ciągu 2 h mieszaniny proszków tlenku glinu z proszkami molibdenu (8% masy) lub boru (10% masy) w obecności chlorku amonu (4% masy) otrzymano proszki kompozytowe Al_2O_3 -Mo i Al_2O_3 -B. W celu zapewnienia identycznych warunków oddziaływania termicznego proszek wyjściowy tlenku glinu poddano obróbce cieplnej w warunkach analogicznych stopowaniu dyfuzyjnemu.

Na podstawie analizy kształtów proszków na mikroskopie skaningowym „Mira” ustalono, że proszek wyjściowy tlenku glinu składa się z cząstek dwóch typów - kulistych oraz w postaci konglomeratów mikrokryształów. Cząstki proszków po stopowaniu dyfuzyjnym mają kształt kryształów, przy czym borowanie kształtuje bardziej jednorodne graniaste kryształy.

Analiza rentgenostrukturalna wykonana na dyfraktometrze uniwersalnym DPOH-3,0 z wykorzystaniem oprogramowania ARSANAL pozwoliła na określenie składu fazowego proszku czystego tlenku glinu oraz proszków stopowanych borem i molibdenem. Ustalono, że przy stopowaniu zwiększa się udział fazy wysokotemperaturowej α - Al_2O_3 w składzie proszków wskutek przemian $\gamma \rightarrow \delta \rightarrow \alpha$ na drodze powolnej przebudowy sieci krystalicznej. Warunki temperaturowe i czasowe obróbki dyfuzyjnej są wystarczające do powstania przemian fazowych w ceramice oraz utrwaleniu w niej przeważnie heksagonalnej modyfikacji α tlenku glinu. Ponieważ na temperaturę i prędkość przemian polimorficznych tlenku glinu ma znaczący wpływ obecność domieszek, można sugerować, że obecność boru i molibdenu obniża temperaturę przemiany $\gamma \rightarrow \alpha$ i znacznie zwiększa prędkość powstawania α -fazy. Molibden jest obecny w ceramicznym proszku stopowanym jako czysty pierwiastek chemiczny oraz w postaci tlenków. Bor natomiast występuje tylko jako czysty pierwiastek chemiczny, jakichkolwiek związków chemicznych boru w cząstkach stopowanego proszku nie zarejestrowano.

Słowa kluczowe: proszki tlenku glinu stopowane dyfuzyjne, kształty cząstek, skład fazowy

PLASMA-SPRAYED CERAMIC COATINGS ON THE BASE OF POWDERS DIFFUSION ALLOYED. PART I. PROPERTIES OF POWDERS

The parts of contemporary machines frequently need the protection of their work surfaces against corrosion medium influence, mechanical wear and destruction. With that end in view plasma spraying is used widely. In latter years, powders with compound composition are used in increasing frequencies to raise strength properties of coatings and their cohesion with the base material. The process of diffusion alloying is the simple method to influence on phase composition and structure of a starting powder.

It is known, alumina have the great hardness, wear resistance, does not enter interaction with metals when heating to high temperatures. Then, the purpose of this work is the study of properties of powders on the alumina base, which particles were subject to diffusion alloying. As alloyed elements, molybdenum and boron were used.

Alloyed compositions Al_2O_3 -Mo and Al_2O_3 -B were received after heating into oven during 2 h. Mixtures of alumina powder with molybdenum powder (8% of general mass) or boron powder (10% of general mass) with addition of ammonium chloride (4% over the general mass) were used. To meet identical conditions, starting powder was heated with conditions similar to diffusion alloying.

The powder shapes analysis fulfilled on the scanning microscope „Mira” allowed to find, that the base alumina powder consists of two type particles - rounded and in the form of conglomerate of microcrystals. Alloying powders have crystal shape, and boronizing forms more uniform faceted crystals.

The X-ray structure analysis fulfilled on universal diffractometer DPOH-3,0 using program package ARSANAL allowed to find phase composition of clean alumina powder and powders alloyed by boron and molybdenum. It is determined, the share of high temperature phase α - Al_2O_3 in powder increases due to conversion $\gamma \rightarrow \delta \rightarrow \alpha$ in consequence of gradual rebuilding of crystal grating. The temperature and time conditions of diffusion alloying are quite enough to realize phase transforma-

tion process into ceramic and to lock in it the hexagonal α -modification of alumina. Because the presence of impurities influences essentially on temperature and speed of polymorphous transformation in alumina, one can suppose that molybdenum and boron presence into alumina reduces the temperature of $\gamma \rightarrow \alpha$ transformation and increases the speed of α phase formation. Molybdenum presents into alloyed ceramic powder as clean chemical element both oxides. However, boron presents into alloyed ceramic powder as clean chemical element only, boron compounds into powder particles were not discovered.

Keywords: alumina powders diffusion alloyed, particles shape, phase composition

WPROWADZENIE

Części współczesnych wysoko wydajnych maszyn pracujące w warunkach dużych termicznych i mechanicznych obciążeń często wymagają ochrony powierzchni roboczych od oddziaływania otoczenia korozyjnego, zużycia oraz niszczenia mechanicznego. W tym celu w szerokim zakresie wykorzystuje się powłoki różnych typów nanoszone na powierzchnie robocze części maszyn. Technologie nanoszenia powłok powinny być uniwersalne, tanie oraz łatwo sterowalne. Do takich wymagań w pełni pasuje napylenie plazmowe, które jest szeroko wykorzystywane w produkcji narzędzi, w przemyśle samochodowym i awiacyjnym, energetyce, w produkcji wyrobów medycznych itd. W zależności od wymagań technicznych do części maszyn napylenie plazmowe pozwala kształtować powłoki o różnych właściwościach - podwyższonej odporności na zużycie, trwałości korozyjnej i erozyjnej, podwyższonymi właściwościami ciernymi lub przeciwciernymi, odporności na wysokie temperatury, znaczącą biogodnością oraz właściwościami katalitycznymi, nadprzewodnictwem elektrycznym itp. [1].

Pośród powłok plazmowych znaczące miejsce zajmują powłoki ceramiczne. Jako materiały wyjściowe w tym przypadku wykorzystuje się przeważnie węgliki, azotki, tlenki i borki metali, cermetale lub mieszanki tlenków metali [3, 4, 6].

Jednak tradycyjne materiały ceramiczne mają szereg wad przeszkadzających w ich wykorzystaniu przy nanoszeniu powłok, a także w dalszej eksploatacji części powlekanych. Szczególnie temperatura topienia materiałów ceramicznych jest wysoka, mają one złe właściwości łączenia z podłożem metalowym, a ich współczynniki rozszerzalności cieplnej znacznie się różnią od współczynników podłoży metalowych. Przy dużych obciążeniach wężła tarcia, w warunkach tarcia granicznego lub suchego, czemu towarzyszy wydzielanie znacznej ilości ciepła w strefie styku powierzchni trących, zachodzi niszczenie powłok wskutek oddziaływania naprężeń termicznych. Dlatego w celu zwiększenia właściwości wytrzymałościowych powłok oraz sił ich łączenia z podłożem (materiałem bazowym) w mieszaninę cząstek wyjściowych wprowadza się składnik względnie łatwo topliwy. Jako taki składnik można wykorzystać nikiel, chrom, miedź, aluminium [1, 2, 5, 6]. Możliwe jest także wykorzystanie materiałów kompozytowych. Innym kierunkiem ulepszenia właściwości powłok jest napylenie wielowarstwowe, szeroko stosowane m.in. w produkcji narzędzi.

Wymienione metody ulepszenia właściwości powłok mają szereg wad. Na przykład znaczącą wadą mieszanek cząstek sporządzonych mechanicznie do wykorzystania przy napyłaniu jest nierównomierność gęstości i wymiarów cząstek różnych składników, co powoduje zmiany składu chemicznego i struktury powłoki, prowadzi do pogorszenia jej właściwości eksploatacyjnych. Przy napyłaniu powłok wielowarstwowych często powstają problemy doboru materiałów każdej warstwy oraz neutralizacji dużych naprężeń pojawiających się wewnątrz powłoki.

Ostatnio do napyłania plazmowego coraz częściej wykorzystuje się ceramiczne proszki stopowane. Zastosowanie do ich produkcji procesu stopowania dyfuzyjnego jest prostą i efektywną metodą wpływu na skład fazowy i strukturę proszku wyjściowego. Podczas procesu dyfuzji zachodzi nasycanie warstwy wierzchniej cząstek wyjściowego proszku ceramicznego pierwiastkami i związkami stopowymi oraz modyfikacja ich struktury pierwotnej. Otrzymane cząstki stopowane mają optymalne wymiary do przejścia przez strumień plazmy i nie potrzebują dodatkowego przygotowania technologicznego przed napyłaniem.

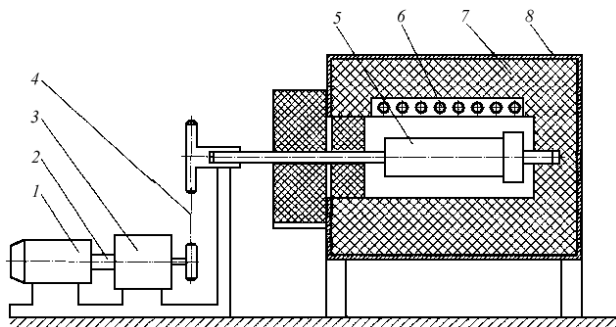
Pośród napyłanych materiałów ceramicznych kształtujących wysokie właściwości eksploatacyjne warstwy wierzchniej powłoki szczególne znaczenie ma tlenek glinu Al_2O_3 . Materiał ten cechuje się wysoką twardością, odpornością na zużycie, odpornością korozyjną, nie wchodzi w oddziaływanie wzajemne z metalami przy nagrzewaniu do wysokich temperatur.

Celem danej pracy były badania właściwości proszków na bazie tlenku glinu, których cząstki poddano stopowaniu dyfuzyjnemu.

WARUNKI BADAŃ

Stopowania dyfuzyjnego cząstek proszku Al_2O_3 dokonano na stanowisku z obrotowym kontenerem na bazie elektropieca komorowego CHOJI. Piec ten jest przeznaczony do obróbki cieplnej w środowisku powietrznym przy temperaturach do $1250^\circ C$. Piec ma wykładzinę 2-3-warstwową wysokiej jakości, cechuje się niskimi stratami ciepła. Do regulowania temperatury wykorzystano cyfrowy regulator mikroprocesorowy, zapewniający wykonanie obróbki cieplnej z dużą dokładnością zgodnie z ustalonym programem. Zasadniczą konstrukcją pieca przedstawia rysunek 1. Kontener do stopowania dyfuzyjnego jest wykonany ze stali nie-

rdzewnej i napędzany przez przekładnię łańcuchową. Częstotliwość obracania się kontenera wynosi 60÷90 obr/min.



Rys. 1. Schemat stanowiska do stopowania dyfuzyjnego proszków ceramicznych: 1 - silnik elektryczny; 2 - sprzęgło; 3 - reduktor; 4 - przekładnia łańcuchowa; 5 - kontener; 6 - elementy grzejne; 7 - wykładzina; 8 - obudowa

Fig. 1. The scheme of the unit for ceramic powders diffusion alloying: 1 - electromotor; 2 - clutch; 3 - reducer; 4 - chain-drive; 5 - container; 6 - electric heating units; 7 - inwall; 8 - bonnet

Jako pierwiastki do stopowania wykorzystano molibden i bor. Warunki stopowania dyfuzyjnego proszku wyjściowego (tlenku glinu) przedstawia tabela 1. W celu zapewnienia identycznych warunków oddziaływania termicznego proszek wyjściowy poddano obróbce cieplnej w warunkach analogicznych do stopowania dyfuzyjnego.

TABELA 1. Warunki stopowania dyfuzyjnego proszku tlenku glinu

TABLE 1. Conditions of powder alumina diffusion alloying

Typ tlenków	Skład masowy mieszanki, g				Temperatura °C	Czas min
	Al ₂ O ₃	Mo	B	NH ₄ Cl		
Al ₂ O ₃	200	–	–	4	940÷960	120
Al ₂ O ₃ + Mo	192	8	–	4	940÷ 960	120
Al ₂ O ₃ + B	190	–	10	4	940÷960	120

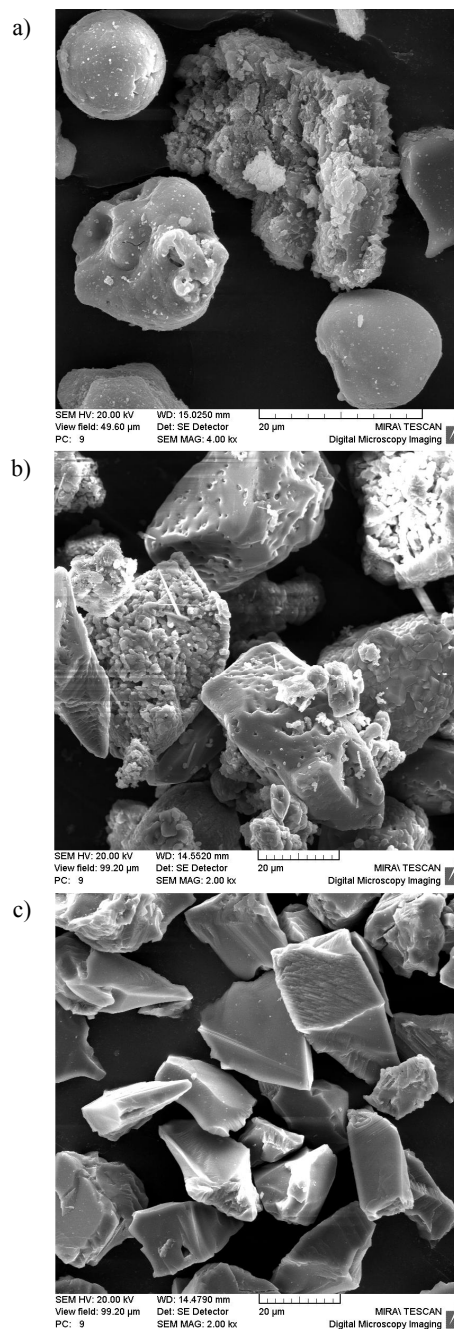
Badania kształtów proszków wykonano na mikroskopie skaningowym „Mira” o dużej rozdzielczości produkcji firmy „Tescan” (Czechy).

Badania rentgenostrukturalne wykonano przy wykorzystaniu oprogramowania ARSANAL, przeznaczonego do automatyzowanej analizy danych. Dyfraktogramy rejestrowano w stałych warunkach na dyfraktometrze rentgenowskim ogólnego przeznaczenia ДРОН-3,0 przy prędkości obracania próbki 1°/min w monochromatycznym promieniowaniu kobaltowym.

KSZTAŁTY CZĄSTEK PROSZKÓW CERAMICZNYCH

Kształty cząstek badanych proszków ceramicznych przedstawia rysunek 2. Proszek tlenku glinu zawiera cząstki dwóch typów - kuliste oraz w kształcie konglomeratów mikrokryształów. Proszki po stopowaniu dy-

fuzyjnym mają kształt kryształów graniastych, przy czym borowanie kształtuje bardziej jednorodne kryształy. Różnice w kształcie cząstek proszków mogą wpływać na skuteczność ich łączenia z podłożem podczas napyłania plazmowego.



Rys. 2. Proszki do napyłania: a) Al₂O₃; b) Al₂O₃ + Mo; c) Al₂O₃ + B
Fig. 2. Powders for spraying: a) Al₂O₃; b) Al₂O₃ + Mo; c) Al₂O₃ + B

SKŁAD FAZOWY PROSZKÓW PO STOPOWANIU

Analiza rentgenostrukturalna pozwoliła na ustalenie zmian ilościowych i jakościowych składu fazowego proszku tlenku glinu po stopowaniu borem i molibdem. Podstawowym zadaniem było ustalenie, w jakiej postaci w proszkach znajdują się pierwiastki stopowe, mianowicie, czy wchodzi one w skład matrycy materia-

łu lub czy mają postać odizolowanych cząstek oraz czy podczas stopowania dyfuzyjnego tworzą się nowe związki chemiczne.

Zmiany składu fazowego cząstek proszków ceramicznych przed i po stopowaniu dyfuzyjnym oraz wartości intensywności dyfrakcyjnych linii rentgenowskich [113] α - Al_2O_3 przedstawia tabela 2.

TABELA 2. Skład fazowy cząstek proszków ceramicznych oraz intensywności linii rentgenowskich

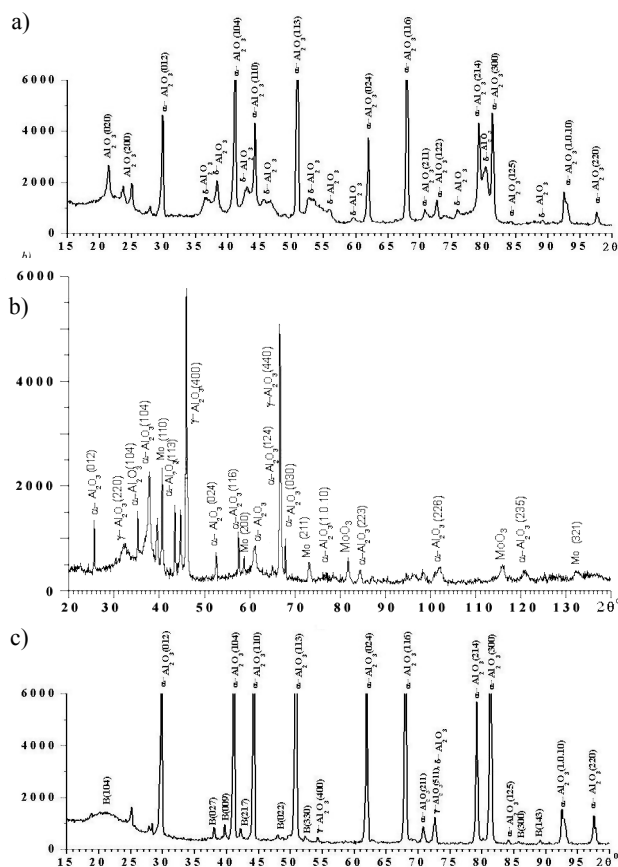
TABLE 2. Formulations of ceramic powder particles and diffraction lines intensities

Material proszku	Skład fazowy	J_{α} , impuls/s
Al_2O_3 (proszek wyjściowy)	α - Al_2O_3 , δ - Al_2O_3 , γ - Al_2O_3	8215
$\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{B}$	α - Al_2O_3 , γ - Al_2O_3 (ślady), B	15770
$\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Mo}$	α - Al_2O_3 , γ - Al_2O_3 (ślady), Mo	15260

Analiza rentgenostrukturalna ujawniła zmiany składu fazowego cząstek proszków ceramicznych po stopowaniu dyfuzyjnym. Wzrasta zawartość fazy wysokotemperaturowej α - Al_2O_3 w proszku wskutek przemian fazowych $\gamma \rightarrow \delta \rightarrow \alpha$, które zachodzą, poczynając od temperatur około 960°C na drodze stopniowej przebudowy siatki krystalicznej [1]. Potwierdza to także wzrost intensywności podstawowych dyfrakcyjnych linii rentgenowskich (tab. 2).

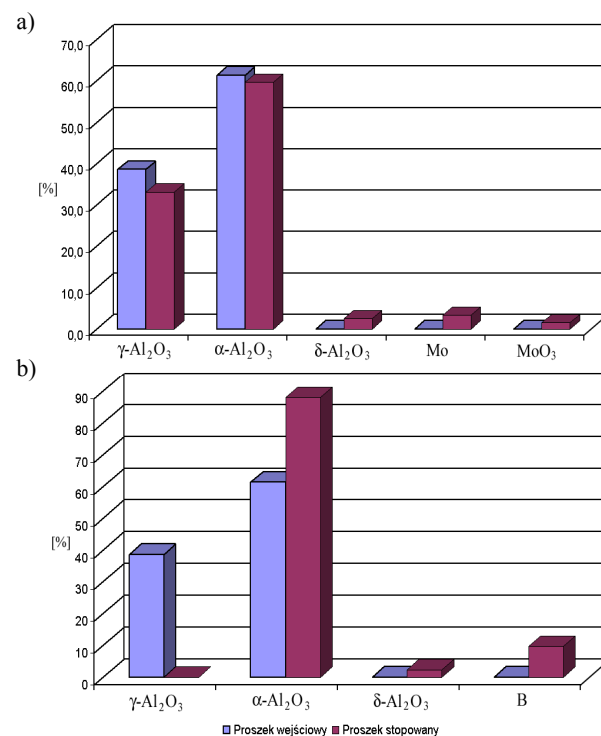
Analiza pola temperaturowego w piecu do stopowania dyfuzyjnego świadczy, że warunki czasowo-temperaturowe podczas procesu dyfuzji są wystarczające do przebiegu procesu przemian fazowych w materiale ceramicznym i do utrwalania w nim przeważnie heksagonalnej α -modyfikacji tlenku glinu. Ponieważ na temperaturę i prędkość przemian polimorficznych tlenku glinu znaczący wpływ ma obecność domieszek, można zasugerować, że obecność boru i molibdenu obniża temperaturę przemiany $\gamma \rightarrow \alpha$ i znacznie zwiększa prędkość formowania α -fazy. Molibden jest obecny w proszku zarówno w postaci czystej, jak i w postaci tlenków (rys. 3). Tlenków boru w stopowanym proszku nie zarejestrowano. Rozpatrzmy ten aspekt bardziej szczegółowo. Obecnie dla tlenku boru znane są dwie modyfikacje krystaliczne - α - B_2O_3 (faza niskiego ciśnienia) i β - B_2O_3 (faza wysokiego ciśnienia) oraz faza amorficzna γ - B_2O_3 [7, 8]. Z badań wynika, że w cząstkach stopowanego proszku nie powstaje faza krystaliczna α - B_2O_3 , aczkolwiek możliwe jest powstanie fazy amorficznej. Faza ta nie może jednak być ujawniona metodami dyfrakcyjnymi [9].

Wyniki analizy ilościowej faz na bazie intensywności linii dyfrakcyjnych przedstawia rysunek 4. Łatwo zauważyć, że w procesie stopowania dyfuzyjnego obecność pierwiastków stopujących w strefie nagrzania wywołuje zmiany w relacjach między zawartościami modyfikacji γ - Al_2O_3 i α - Al_2O_3 w cząstkach proszku. Wpływ ten jest różny: molibden zmniejsza zawartość twardej wysokotemperaturowej α -fazy, natomiast bor zwiększa jej zawartość o 20%.



Rys. 3. Dyfraktogramy rentgenowskie proszków: a) Al_2O_3 ; b) $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Mo}$; c) $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{B}$

Fig. 3. X-ray diffraction traces of powders: a) Al_2O_3 ; b) $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Mo}$; c) $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{B}$



Rys. 4. Relacje ilościowe między składnikami fazowymi proszków: a) $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Mo}$; b) $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{B}$

Fig. 4. Quantitative correlations between phase components of powders: a) $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Mo}$; b) $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{B}$

WNIOSKI

Na podstawie dokonanych badań można sformułować następujące wnioski:

1. Proszek tlenku glinu zawiera cząstki dwóch typów - okrągłe oraz w postaci konglomeratów mikrokryształów. Cząstki proszków po stopowaniu dyfuzyjnym mają kształt kryształów, przy czym borowanie kształtuje bardziej jednorodne graniaste kryształy.
2. Po stopowaniu dyfuzyjnym zwiększa się zawartość wysokotemperaturowej fazy α - Al_2O_3 w składzie proszku wskutek przemian $\gamma \rightarrow \delta \rightarrow \alpha$ na drodze stopniowej przebudowy siatki krystalicznej. Warunki czasowo-temperaturowe podczas stopowania dyfuzyjnego są wystarczające do zajścia procesu przemian fazowych w materiale ceramicznym i do utrwalenia w nim heksagonalnej α -modyfikacji tlenku glinu.
3. Obecność boru i molibdenu obniża temperaturę przemiany $\gamma \rightarrow \alpha$ w ceramicie Al_2O_3 i zwiększa prędkość tworzenia α -fazy. Molibden jest obecny w ceramicznym proszku stopowanym zarówno w postaci czystej, jak i w postaci tlenków, natomiast związków boru w stopowanym proszku nie zarejestrowano.
4. W procesie stopowania dyfuzyjnego proszków ceramicznych obecność pierwiastków stopujących w strefie nagrzania różnie wpływa na relacje między zawartościami modyfikacji γ - Al_2O_3 i α - Al_2O_3

w cząstkach proszku, a mianowicie: molibden zmniejsza zawartość twardej wysokotemperaturowej α -fazy, natomiast bor zwiększa ją o 20%.

LITERATURA

- [1] Heimann R.B., Plasma Spray Coating, Principles and Application, Ed. 2, Wiley-VCH, Weinheim 2008.
- [2] D'Agostino R., Favia P., Kawai Y., Ikegami H., Sato N., Arefi-Khonsari F., Advanced Plasma Technology, Wiley-VCH, Berlin 2007.
- [3] Adamiec P., Dziubiński J., Wytwarzanie i właściwości warstw wierzchnich elementów maszyn transportowych, Wydawnictwo Politechniki Śląskiej, Gliwice 2005.
- [4] Wang M., Effect of Oxide Addition on Plasma Sprayed Alumina-Based Coatings, University of Connecticut, Storrs 2007.
- [5] Hocking M.G., Vasantasree V., Sidky P.S., Metallic and ceramic coatings, Scientific & Technical, Longman 1989.
- [6] Гаршин А.П., Гропянов В.М., Зайцев Г.П., Семенов С.С. Керамика для машиностроения, ООО Издательство «Научтехлитиздат», Москва 2003.
- [7] Муханов В.А., Куракевич А.А., Соложенко В.Л.К вопросу о твердости оксида бора (III), Сверхтвердые материалы 2008, 1, 94-96.
- [8] Handbuch der Preparativen Anorganischen Chemle in drei Banden (red. von G. Brauer), Band 2, Stuttgart, Auflage Ferdinand Enke Verlag 1981.
- [9] http://kckizw.ceramika.agh.edu.pl/Tresc/Dydaktyka/Krystalografia/Wyklad_09.ppt