

Krzysztof Szymański¹, Bolesław Formanek², Grzegorz Moskał³

Politechnika Śląska, Katedra Nauki o Materiałach, ul. Krasińskiego 8, 40-019 Katowice, e-mail: krzysztof.szymanski@polsl.pl, boleslaw.fromanek@polsl.pl

KOMPOZYTOWE PROSZKI NiCr-Cr_xC_y OTRZYMYWANE W PROCESIE AKTYWOWANEJ WYSOKOTEMPERATUROWEJ SYNTEZY

Przedstawiono rezultaty badań nad otrzymaniem kompozytowych proszków o dyspersyjnej strukturze węglików chromu w nichromowej osnowie, które są przewidziane do wykorzystania w procesie natryskiwania cieplnego powłok. Kompozytowe proszki NiCr-Cr_xC_y syntezowano w aktywowanym procesie wysokotemperaturowym z ujednorodnionych mechanicznie mieszanin wyjściowych proszków chromu, sadzy i aktywatorów oraz nichromu. Przedstawiono schemat technologiczny wytwarzania proszków i kontrolę na każdym etapie wytwarzania. Dla procesu wysokotemperaturowego syntezy mieszanin proszków chromu i węgla stosowano tlenkowe aktywatory. Dobrano warunki i parametry syntezy węglików chromu: Cr₃C₂ i mieszaniny Cr₃C₂ z Cr₇C₃. Scharakteryzowano strukturę, morfologię oraz skład fazowy syntezowanych proszków metodami mikroskopii skaningowej i rentgenowskiej analizy fazowej. Syntezowane węgliki chromu były materiałem wyjściowym dla wytwarzania kompozytowych proszków z osnową nichromową.

Słowa kluczowe: kompozytowe proszki, węgliki chromu, synteza wysokotemperaturowa

COMPOSITE NiCr-Cr_xC_y POWDERS OBTAINED BY ACTIVATED HIGH TEMPERATURE SYNTHESIS

The introduction to the problems raised under the research presents the characteristics of the Cr-C equilibrium system (Fig. 1) and of the method of chromium carbides synthesis. The paper describes the material and technological concepts related to the fabrication of composite Cr_xC_y-NiCr powders in an activated high-temperature synthesis from mechanically homogenized mixtures of initial powders of chromium, soot, nichrome and activators (Fig. 2). It was assumed that the implemented research conception was supposed to be economically viable and effective in terms of its technological aspects. Activators of the synthesis process of Na₂CO₃, CrO₃ carbides and their mixture were used. Powder mixtures for the synthesis were prepared in a rotary-vibration mill. The structure and phase composition of the powders were determined by scanning microscopy and X-ray examination methods. The chemical composition of the mixtures and the carbides' synthesis parameters are shown in Table 2. The morphology of the powder agglomerates used for the synthesis is presented in Figures 3, 4 and 5. The synthesis processes were conducted at a temperature of 1000÷1200°C in containers with protective atmosphere. Diffraction patterns of the synthesized carbide powders are presented in Figures 8, 11 and 14. The phase composition of the synthesized powders, identified by a large amount of characteristic peaks on the diffraction patterns, corroborates the right selection of process parameters. The synthesized powders were mixed with the NiCr powder and next, comminuted in a rotary-vibration mill. The structure of the NiCr-Cr₃C₂ powder is presented in Figures 15. The technology developed allows the fabrication of composite powders of a dispersion structure of chromium carbides in a nichrome matrix.

Keywords: composite powder, chromium carbide, high temperature synthesis

WPROWADZENIE

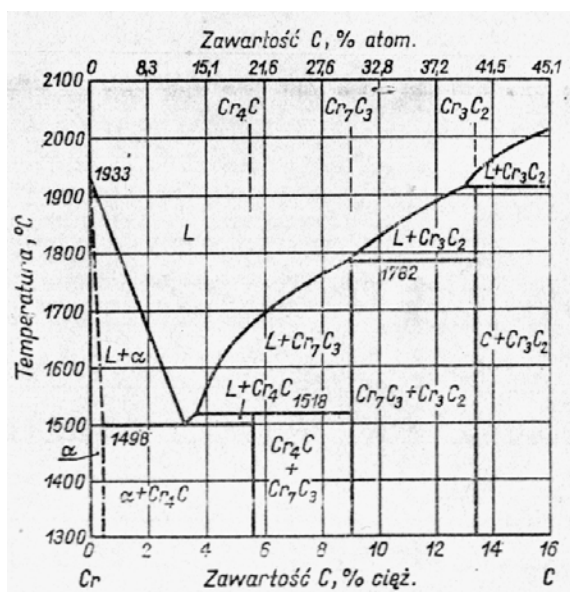
Węgliki chromu charakteryzują się wysoką temperaturą topienia, wysoką twardością, stosunkowo dobrym przewodnictwem cieplnym i elektrycznym oraz wysoką odpornością korozyjną w środowiskach korozyjnych i wysokiej temperaturze. Stanowią one jeden z najczęściej stosowanych składników zapewniających wymagane właściwości stali i stopów. Proszków węglików chromu używa się do wytwarzania materiałów kompozytowych z osnową metaliczną. Stosowane są również jako materiał powłokowy do natryskiwania cieplnego powłok o wysokiej odporności na zużycie erozyjne w podwyższonych temperaturach [1-4].

Diagram równowagi fazowej Cr-C przedstawiono na rysunku 1. Występują w nim węgliki: Cr₄C (zawierający

5,33% C), często oznaczany wzorem Cr₂₃C₆, Cr₇C₃ (9% C), oraz Cr₃C₂ (13,3%). Rozpuszczalność węgla w chromie jest niewielka i wynosi 0,3÷0,4% w temperaturze ok. 1500°C [5]. W temperaturze eutektycznej 1498°C rozpuszczalność węgla w chromie wynosi 0,32% wag., co odpowiada składowi CrC_{0,014}.

Fazy węglików Cr₄C (Cr₂₃C₆), Cr₇C₃ oraz Cr₃C₂ powstają w wyniku reakcji perytektycznych odpowiednio w temperaturach: 1518, 1782 i 1915°C. Natomiast przemiana eutektyczna między roztworem węgla w fazie α i fazą Cr₄C następuje w temperaturze 1498°C.

^{1,2,3} dr inż.



Rys. 1. Układ równowagi chrom-węgiel [1]

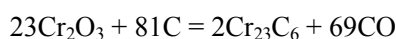
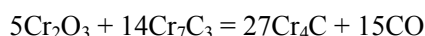
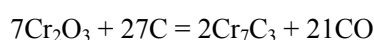
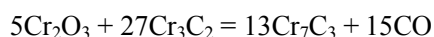
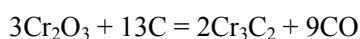
Fig. 1. Equilibrium system: chromium-carbon [1]

Przy szybkim chłodzeniu powstaje nietrwały układ Cr-Cr₇C₃, a przy powolnym chłodzeniu - węgiel Cr₂₃C₆. Świadczy to o tym, że koordynacja atomów chromu i węgla w stopie bliższa jest koordynacji dla Cr₇C₃ niż dla Cr₂₃C₆.

Węgiel Cr₄C (Cr₂₃C₆) ma sieć ściennie centrowaną, o 92 atomach Cr i 24 atomach C w komórce elementarnej. Faza Cr₇C₃ ma sieć heksagonalną z 56 atomami Cr i 24 atomami C w komórce elementarnej, a faza Cr₃C₂ ma sieć ortorombową z 12 atomami Cr i 8 atomami C w komórce elementarnej. Faza Cr₃C₂ ma większe znaczenie z uwagi na stosowanie przy wytwarzaniu węglików spiekanych.

Węgiel Cr₃C₂ otrzymuje się przez redukcję i nawęglanie Cr₂O₃ o dużej czystości. Mieszaninę 74% Cr₂O₃ i 26% sadzy ogrzewa się w temperaturze 1600°C w atmosferze wodoru. Istotna jest właściwa temperatura, gdyż w przeciwnym razie otrzymuje się węgliki o mniejszej zawartości węgla jak Cr₇C₃. Węgiel Cr₃C₂ ma 13,0÷13,5% węgla całkowitego, przy czym zawartość węgla wolnego wynosi 0,2÷0,3%.

Najbardziej rozpowszechnionym sposobem wytwarzania węglików chromu jest reakcja tlenku i sadzy. Reakcje chemiczne, jakie przy tym zachodzą, są następujące [5, 6]:



Proces powstawania węglika rozpoczyna się w temperaturze 1150÷1200°C i przechodzi przez różne stop-

nie powstawania niższych węglików. W temperaturze 1500÷1600°C powstaje jednofazowy węgiel Cr₃C₂, niezawierający praktycznie węgla niezwiązanego [1, 5-8].

Innymi nowoczesnymi metodami wytwarzania węglików są metody termochemicznej syntezy nanoproszków węglika chromu z udziałem prekursorów [9], mechanicznej syntezy MA [10, 11] i innych [12-16].

CEL I ZAKRES PRACY

Celem pracy było praktyczne sprawdzenie koncepcji materiałowej i technologicznej wytwarzania kompozytowych proszków na podstawie metalowej zawierających twarde fazy węglików chromu oraz dobór i weryfikacja parametrów syntezy proszków, określenie struktury i składów fazowych syntezowanych proszków. Zakres pracy obejmował:

- opracowanie koncepcji technologicznej wytwarzania proszków wykorzystującej aktywowaną syntezę wysokotemperaturową,
- przygotowanie mieszanin wyjściowych do syntez o pożądanym składzie chemicznym i granulacji,
- dobór parametrów procesu mechanicznego mieszania, ujednorodniania i rozdrabniania proszków,
- dobór parametrów syntezy wysokotemperaturowej,
- przeprowadzenie syntez węglika chromu,
- określenie morfologii, składu fazowego i podstawowych własności fizykochemicznych proszków otrzymanych w procesach syntez modelowych.

MATERIAŁY STOSOWANE DO BADAŃ

Do badań wykorzystano następujące materiały:

- proszek Cr z Zakładów Metalurgicznych w Trzebini,
- proszek NiCr (80/20) dostarczony przez niemiecką firmę AMIL WERKSTOFF TECHNOLOGIE GmbH,
- granulowaną sadzę (węgiel aktywny),
- oraz aktywatory syntezy: Na₂CO₃ w postaci proszku, bezwodnik kwasu chromowego CrO₃, czterochlorek węgla (tetra) CCl₄.

METODYKA BADAŃ

Pierwszym etapem badań była analiza materiałów wyjściowych do syntezy, określano skład ziarnowy mieszaniny oraz jej morfologię, założono, że skład chemiczny i fazowy składników jest znany. Produkty syntez poddawano dodatkowo badaniom określającym ich skład fazowy i strukturę.

Badania morfologii cząstek i obserwacje zglądów z przekroju poprzez cząstkę wykonywano na skaningowym mikroskopie elektronowym Hitachi S-4200. Jest on wyposażony w detektor charakterystycznego promie-

niowania rentgenowskiego firmy Noran oraz system komputerowy Voyager - umożliwia to określenie składu chemicznego w mikroobszarach metodą analizy charakterystycznego promieniowania rentgenowskiego pierwiastków (EDX).

Ilościową i jakościową analizę fazową wykonano metodą dyfrakcji promieni rentgenowskich na polikryształach. Badania wykonano na dyfraktometrze JDX-7S produkcji japońskiej firmy JEOL, posiadającym pionowy układ ogniskowania. Źródłem promieniowania była lampa z anodą miedzianą, zasilana stałym napięciem 40 kV przy prądzie 20 mA. Monochromatyzacji wiązki dokonano na monochromatorze grafitowym. Zakres oraz stałą czasową integratora dobrano tak, aby uzyskać maksymalne wyodrębnienie linii dyfrakcyjnych z tła. Identyfikację fazową wykonano przy wspomaganie programem komputerowym PCSIWIN, wykorzystującym bazę danych w postaci kartoteki JCPDS-International Centre for Diffraction Data 2000.

Wstępny dobór parametrów procesów syntezy wykonano, opierając się na wynikach badań derywograficznych mieszanin proszków. Przeprowadzono je na termoanalyzerze firmy Setaram typ GDTG16 w zakresie temperatury $20 \pm 1000^\circ\text{C}$ w atmosferze helu N50.

PRZEBIEG BADAŃ

W badaniach przyjęto, że wytwarzany będzie węgiel Cr_3C_2 metodą wygrzewania dyfuzyjnego, stosując jako materiały wyjściowe chrom i węgiel. W celu uaktywnienia powierzchni proszków przed syntezą oraz zapewnienia właściwego przebiegu procesu syntezy używano kombinacji aktywatorów Na_2CO_3 oraz CrO_3 .

W celu zapewnienia powtarzalności procesów syntezy wszystkie proszki wyjściowe zostały przesiane mechanicznie przez zestaw sit. Do badań przyjęto proszek Cr o wielkości cząstek w przedziale $0 \div 160 \mu\text{m}$. Szczegółowe zakresy wielkości cząstek proszków umieszczono w tabeli 1.

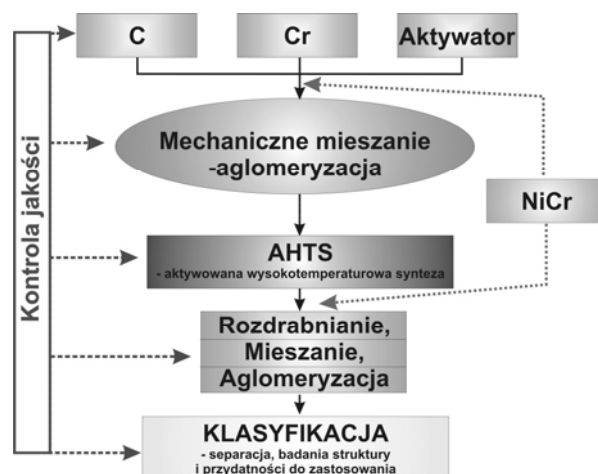
TABELA 1. Wielkości cząstek użytych proszków
TABLE 1. Size of powders used

| Proszek | Wielkości cząstek, μm |
|-------------------------|----------------------------------|
| Cr | < 160 |
| NiCr (80/20) | 22÷45 |
| Cr_3C_2 | < 45 |

Procesy syntezy materiałów proszkowych prowadzono zgodnie ze schematem postępowania przedstawionym na rysunku 2.

Pierwszym etapem badań było przygotowanie składników do mieszanin przeznaczonych do syntezy. Mieszano je mechanicznie w odpowiednich proporcjach i

ujednorodniono w kulowym młynie rotacyjno-wibracyjnym.



Rys. 2. Plan badań nad syntezą materiałów proszkowych

Fig. 2. Schedule of research on powder materials synthesis

Skład chemiczny mieszanin przedstawiono w tabeli 2.

TABELA 2. Parametry procesu syntezy
TABLE 2. Synthesis parameters

| Lp. | Skład mieszaniny | Temperatura wygrzewania/syntezy, $^\circ\text{C}$ | Aktywator syntezy | Czas syntezy h |
|-----|---|---|---|----------------|
| 1 | 79%Cr+10% Na_2CO_3 +11%C | 600/1000 | Na_2CO_3 | 4 |
| 2 | 74%Cr+15% Na_2CO_3 +11%C | 600/1000 | Na_2CO_3 | 4 |
| 3 | 69%Cr+20% Na_2CO_3 +11%C | 600/1000 | Na_2CO_3 | 4 |
| 4 | 69%Cr+15% Na_2CO_3 +5% CrO_3 +11%C | 600/1000 | Na_2CO_3 + CrO_3 | 4 |
| 5 | 69%Cr+20% CrO_3 +11%C | 600/1000 | CrO_3 | 4 |
| 6 | 84%Cr+5% CrO_3 +11%C | 600/1000 | CrO_3 | 4 |
| 7 | 86%Cr+3% CrO_3 +11%C | 800/1000 | CrO_3 | 4 |

Z tak przygotowanych mieszanin pobrano próbki, które poddano badaniom DTA w celu określenia właściwych parametrów syntezy. Pozostałe mieszaniny załadowano do ceramicznych pojemników oraz dodatkowo do metalowego kontenera (tzw. „skrzynek”). Całość uszczelniono, aby ograniczyć dostęp powietrza do wnętrza kontenera podczas wygrzewania.

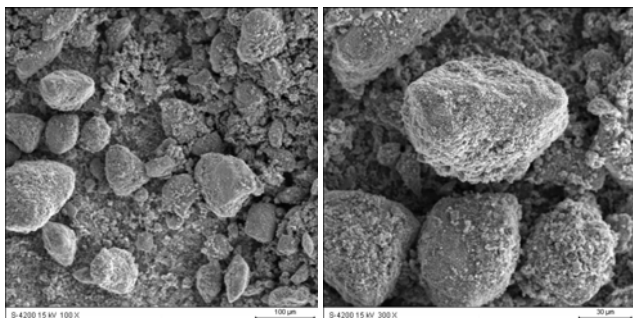
Kontenery wkładano do nagrzanego pieca oporowego (do temperatury wygrzewania), później po wyrównaniu temperatury podgrzewano w piecu do wymaganej temperatury inicjującej proces syntezy.

Po zakończeniu syntezy kontenery wyjmowano z pieca i chłodzono na powietrzu. Po otwarciu kontenerów produkty syntezy wyjęto, kruszono w kruszarce oraz wstępnie przesiewano. Następnie proszki poddano mieleniu, płukaniu, suszeniu i separacji na odpowiednie frakcje ziarnowe. W wyniku tych operacji uzyskano

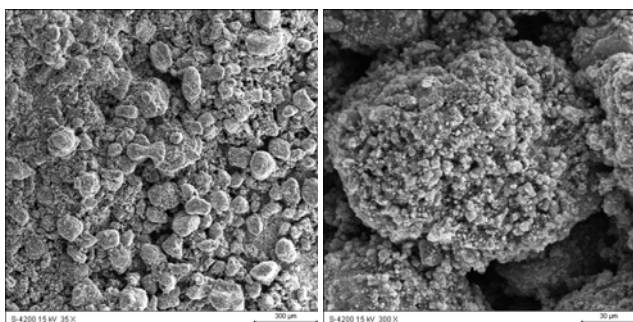
proszki o zadowalającej czystości i wymaganej granulacji dla następnych procesów przetwarzania proszków.

WYNIKI BADAŃ

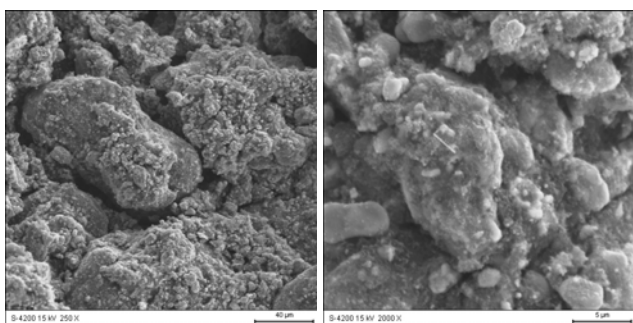
Na rysunkach 3-5 przedstawiono przykładowe morfologie mieszanin przeznaczonych do syntezy.



Rys. 3. Morfologia proszku 69%Cr+20%CrO₃+11%C przed syntezą
Fig. 3. Morphology of 69%Cr+20%CrO₃+11%C powder before synthesis



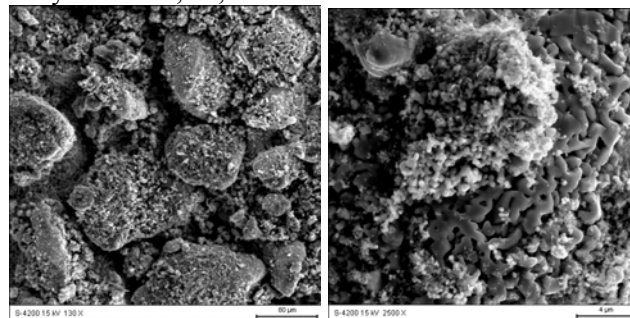
Rys. 4. Morfologia proszku 69%Cr+15%Na₂CO₃+5%CrO₃+11%C przed syntezą
Fig. 4. Morphology of 69%Cr+15%Na₂CO₃+5%CrO₃+11%C powder before synthesis



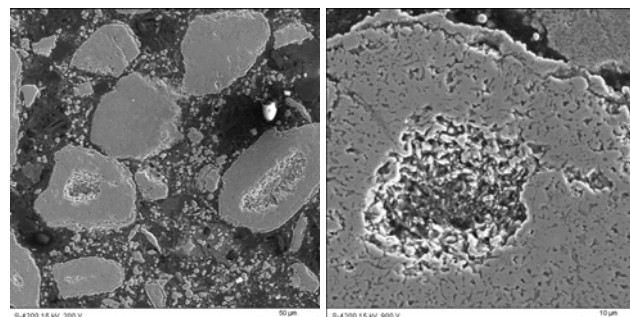
Rys. 5. Morfologia proszku 69%Cr+20%Na₂CO₃+11%C przed syntezą
Fig. 5. Morphology of 69%Cr+20%Na₂CO₃+11%C powder before synthesis

Otrzymane w wyniku syntezy produkty poddano rozkruszeniu, mieleniu i wymyciu. Następnie poddano je badaniom morfologii, struktury i składu fazowego. Otrzymane wyniki przedstawiono na rysunkach 6, 7, 9, 10, 12, 13.

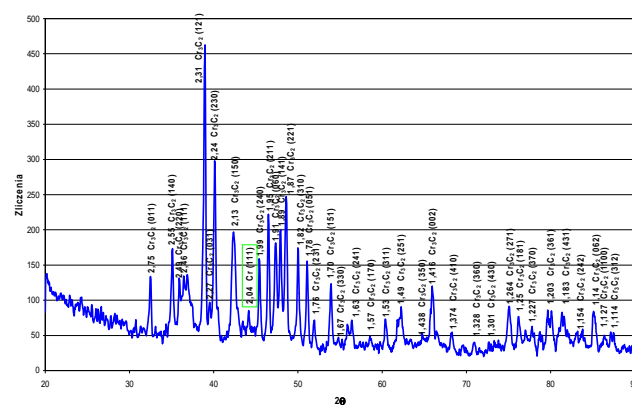
Na podstawie analizy otrzymanych wyników można stwierdzić, że morfologia ziaren węgla chromu jest zbliżona do pierwotnych ziaren chromu. Natomiast skład fazowy wytworzonych proszków został przedstawiony na rysunkach 8, 11, 14 i w tabeli 3.



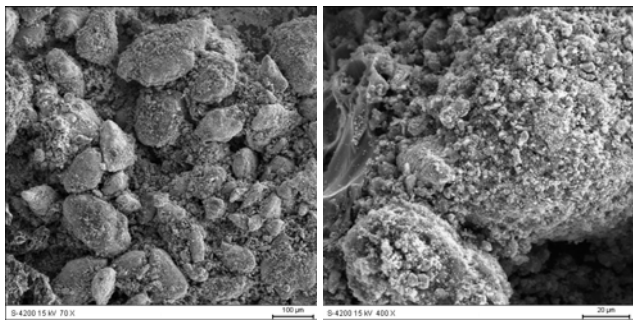
Rys. 6. Morfologia proszku 69%Cr+20%CrO₃+11%C po syntezie
Fig. 6. Morphology of 69%Cr+20%CrO₃+11%C powder after synthesis



Rys. 7. Struktura proszku 69%Cr+20%CrO₃+11%C po syntezie
Fig. 7. Structure of 69%Cr+20%CrO₃+11%C powder after synthesis

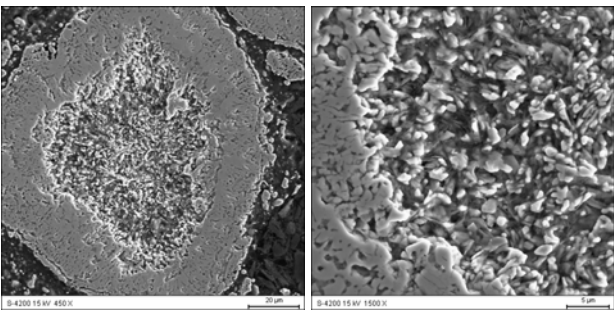


Rys. 8. Dyfraktogram proszku 69%Cr+20%CrO₃+11%C
Fig. 8. Diffraction pattern of 69%Cr+20%CrO₃+11%C powder



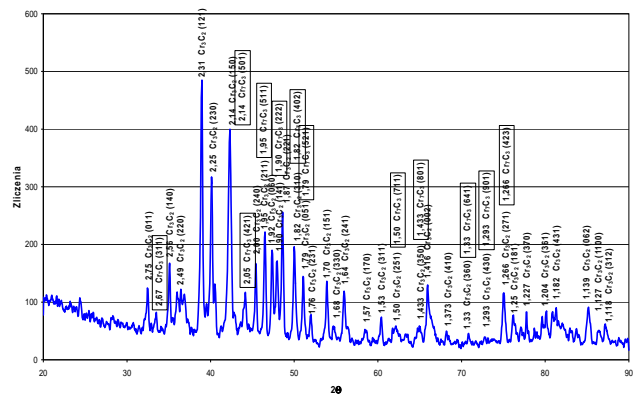
Rys. 9. Morfologia proszku 69%Cr+15%Na₂CO₃+5%CrO₃+11%C po syntezie

Fig. 9. Morphology of 69%Cr+15%Na₂CO₃+5%CrO₃+11%C powder after synthesis

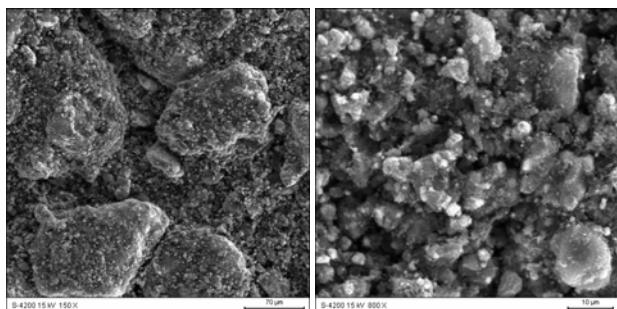


Rys. 10. Struktura proszku 69%Cr+15%Na₂CO₃+5%CrO₃+11%C po syntezie

Fig. 10. Structure of 69%Cr+15%Na₂CO₃+5%CrO₃+11%C powder after synthesis

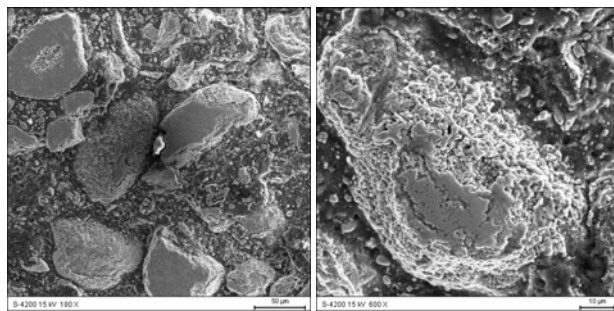


Rys. 11. Dyfraktogram proszku 69%Cr+15%Na₂CO₃+5%CrO₃+11%C
Fig. 11. Diffraction pattern of 69%Cr+15%Na₂CO₃+5%CrO₃+11%C powder

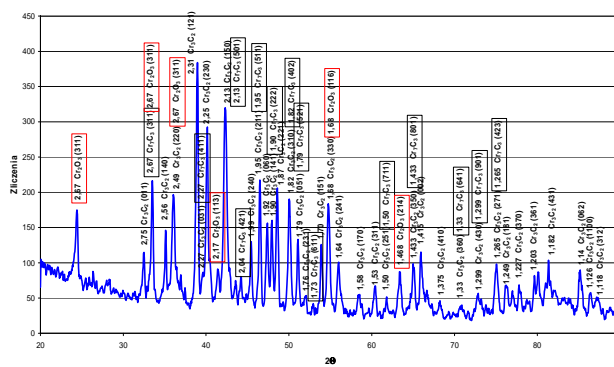


Rys. 12. Morfologia proszku 69%Cr+20%Na₂CO₃+11%C po syntezie

Fig. 12. Morphology of 69%Cr+20%Na₂CO₃+11%C powder after synthesis



Rys. 13. Struktura proszku 69%Cr+20%Na₂CO₃+11%C po syntezie
Fig. 13. Structure of 69%Cr+20%Na₂CO₃+11%C powder after synthesis

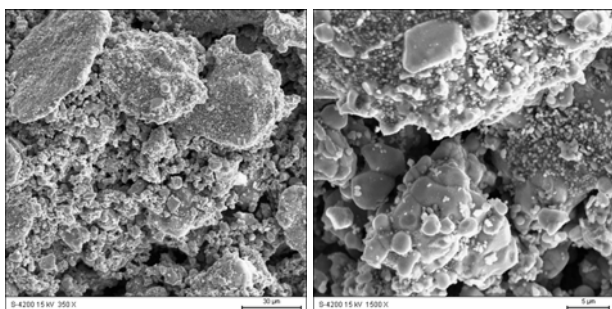


Rys. 14. Dyfraktogram proszku 69%Cr+20%Na₂CO₃+11%C
Fig. 14. Diffraction pattern of 69%Cr+20%Na₂CO₃+11%C powder

TABELA 3. Skład fazowy wytworzonych proszków
TABLE 3. Phase composition of powders produced

| Lp. | Skład mieszaniny | Zidentyfikowane fazy |
|-----|--|--|
| 1 | 69%Cr+20%Na ₂ CO ₃ +11%C | Cr ₃ C ₂ , Cr ₇ C ₃ , Cr ₂ O ₃ |
| 2 | 69%Cr+15%Na ₂ CO ₃ +5%CrO ₃ +11%C | Cr ₃ C ₂ , Cr ₇ C ₃ |
| 3 | 69%Cr+20%CrO ₃ +11%C | Cr ₃ C ₂ |

Skład fazowy syntezowanych proszków identyfikowanych dużą ilością charakterystycznych pików na dyfraktogramach potwierdza właściwy dobór parametrów procesu. Wytworzone w ramach aktywowanej syntezy wysokotemperaturowej proszki węgla chromu poddano mieszanemu i ujednorodnieniu z fazą wiążącą - NiCr w młynie rotacyjno-wibracyjnym. Proces prowadzono na mieszaninie zawierającej 30% fazy NiCr i 70% Cr₃C₂. Czas mielenia wyniósł 12 godzin, strukturę proszku po mechanicznym aglomerowaniu przedstawiono na rysunku 15.

Rys. 15. Morfologia proszku 30%NiCr+70%Cr₃C₂Fig. 15. Morphology of 30%NiCr+70%Cr₃C₂ powder

PODSUMOWANIE

Wynikiem realizowanych badań było określenie możliwości wytwarzania kompozytowych proszków NiCr-Cr_xC_y w procesie aktywowanej syntezy wysokotemperaturowej. Przyjęta koncepcja technologiczna, ujmująca proces wytworzenia kompozytowych proszków z ujednorodnionej mechanicznie mieszaniny składników wyjściowych, jest prostą i efektywną ekonomicznie metodą.

Poprzez dobór wielkości cząstek proszków i parametrów procesu mechanicznego ujednorodniania oraz warunków syntezy wysokotemperaturowej można otrzymać proszki o zadanej dyspersyjnej strukturze i określonym składzie fazowym. Można przypuszczać, że zastosowanie młynów o wyższej energii niż stosowany młyn rotacyjno-wibracyjny do procesów ujednorodnienia mieszaniny proszków pozwoli uzyskać proszki o większym udziale frakcji do 56 μm.

Przedstawiony proces technologiczny wytworzenia proszków węglików chromu z osnową NiCr jest alternatywą dla wytwarzania komercyjnych proszków stosowanych do natryskiwania cieplnego powłok metodami naddźwiękową HVOF i plazmową.

Zaprezentowane wyniki są częścią badań realizowanych w projekcie nr 4 T08C 008 25 „Kompozytowe materiały i powłoki natryskiwane cieplnie metodami naddźwiękowymi - HVOF i HVOF o wysokiej odporności na zużycie korozyjne i erozyjne”, który ujmuje również modyfikację kompozytowych proszków węglnikami wolframu i tytanu.

LITERATURA

[1] Stolarz S., Wysokotopliwe związki i fazy, Wyd. Śląsk, Katowice 1973.

- [2] Dobrzański L.A., Metaloznawstwo z podstawami nauki o materiałach, WNT, Warszawa 1999.
- [3] Formanek B., Szymański K., Szala J., Szczucka-Lasota B., Structure of composite powders with Ni-Cr-Al phases, dispersive carbides and aluminium oxides, *Composites* 2001, 1, 1, 118-122.
- [4] Formanek B., Szymański K., Natryskiwane cieplnie powłoki o wysokiej odporności na zużycie erozyjne i korozyjne, *Inżynieria Materiałowa* 2004, 4(141), lipiec-sierpień.
- [5] Kosołapowa T.Ja., Karbidy, Izdatiel'stvo Metalurgija, Moskwa 1968.
- [6] Storms E.K., The refractory carbides, Academic Press, New York-London 1967.
- [7] Leżański L., Pieczonka T., Wytwarzanie proszków metali, AGH, Kraków 1978.
- [8] Detroye M., Reniers F., Buess-Herman C., Vereecken J., Synthesis and characterization of chromium carbides, *Applied Surface Science* 1997, 120, 85-93.
- [9] Luo P., Strutt P.R., Thermal chemical synthesis of nanostructured chromium carbide cermets, *Materials Science and Engineering* 1995, A204, 181-185.
- [10] He J., Ice M., Lavernia E.J., Synthesis and characterization of nanostructured Cr₃C₂-NiCr, *NanoStructured Materials* 1998, 10, 8, 1271-1283.
- [11] Huang H., McCormick P.G., Effect of milling conditions on the synthesis of chromium carbides by mechanical alloying, *Journal of Alloys and Compounds* 1997, 256, 258-262.
- [12] Loubiere S., Laurent Ch., Bonino J.P., Rousset A., A metastable chromium carbide powder obtained by carburization of a metastable chromium oxide, *Journal of Alloys and Compounds* 1996, 243, 59-66.
- [13] Formanek B., Hetmańczyk M., Szymański K., Process of high temperature synthesis and mechanical alloying in producing Cr_xC_y-NiCr powders for thermal spraying, *Symposium Powder Characterisation for Advanced Materials Manufacture*, Gijon 16-20.07.1997.
- [14] Formanek B., Bielajew A., Szymański K., Szala J., Talako T., Struktura kompozytowego proszku NiCr-Cr₃C₂, TiC otrzymywanego w procesie samorozwijającej się syntezy wysokotemperaturowej, IX Seminarium Naukowe nt. Nowe technologie i materiały w metalurgii i inżynierii materiałowej, 11 maja 2001.
- [15] Szymański K., projekt MNiI nr 4 T08C 008 25 Kompozytowe materiały i powłoki natryskiwane cieplnie metodami naddźwiękowymi - HVOF i HVOF o wysokiej odporności na zużycie korozyjne i erozyjne.
- [16] Composite powders NiCrCo-Cr₃C₂-WC, and NiCrCo-TiC-WC obtained by activated high temperature synthesis, *AMME* 2006, Wisła.

Recenzent
Jacek Kaczmar