

Bolesław Formanek¹, Krzysztof Szymański²

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

NATRYSKIWANE CIEPLNIE PŁOMIENIOWO KOMPOZYTOWE POWŁOKI ZAWIERAJĄCE WĘGLIKI CHROMU, TYTANU I WOLFRAMU

Przedstawiono wyniki badań powłok wytworzonych metodą natryskiwania płomieniowego poddźwiękowego z materiałów zawierających fazy węglików w metalicznej osnowie (NiCr, FeCr, Co). Wytwarzane powłoki z komercyjnych i syntezowanych materiałów proszkowych są przeznaczone do pracy w warunkach zużycia korozyjnego i erozyjnego w podwyższonej temperaturze. Powłoki natryskiwano cieplnie z proszków: NiCr-Cr₃C₂, NiCr-Cr₃C₂-TiC, FeCr(Al)-Cr₃C₂-TiC, Fe(Cu)-TiC, WC-Co, WC-Co-NiCrSiB. Proszki były otrzymywane z ujednorodnionych mechanicznie mieszanin proszków bazowych i uzyskanych w procesie syntezy wysokotemperaturowej. Morfologię proszków analizowano na mikroskopie skaningowym. Wyznaczono parametry technologiczne natryskiwania powłok pistoletem METCO 5P-II. Strukturę powłok określono metodami mikroskopii świetlnej. Zbadano chropowatość powłok oraz ich odporność na zużycie abrazyjne i erozyjne. Stwierdzono, że proszki o złożonym składzie fazowym korzystniej jest natryskiwać metodą naddźwiękową lub plazmową.

Słowa kluczowe: kompozyt warstwowy, fazy międzymetaliczne, synteza faz

THERMAL FLAME SPRAYED COMPOSITE POWDERS CONTAINING CHROMIUM, TITANIUM AND TUNGSTEN CARBIDES

The paper presents the results of research on coatings formed by subsonic flame spraying from materials containing carbide phases in a metallic matrix (NiCr, FeCr, Co). The coatings produced from commercial and synthesized powder materials are intended for operation under corrosion and erosion wear conditions at an elevated temperature. The powders were obtained from mechanically homogenized mixtures of base powders and powders obtained in a high-temperature synthesis. The coatings were thermally sprayed using the following powders: NiCr-Cr₃C₂, NiCr-Cr₃C₂-TiC, FeCr(Al)-Cr₃C₂-TiC, Fe(Cu)-TiC, WC-Co and WC-Co-NiCrSiB. The powders are characterized in Table 1. Their morphology, observed on a scanning microscope, is presented in Figures 2 and 3. The technological parameters were determined for spraying the coatings with a METCO 5P-II gun. The coatings' structure was determined by light microscopy methods. Selected microstructures of the coatings are shown in Figures 4 and 5. Thickness and porosity of the coatings were determined, as shown in Tables 2. The results of abrasion and erosion resistance tests are presented in a graphic form in Figures 6 and 7. It was found that it is better to spray powders of a complex phase composition using the supersonic or plasma methods.

Keywords: composite powders, coatings, thermal spraying, abrasion wear, erosion wear

WPROWADZENIE

Metody natryskiwania cieplnego należą do podstawowych metod wytwarzania powłok ochronnych. Metodami natryskiwania cieplnego wytwarza się powłoki odporne na zużycie korozyjne i ścierne oraz o innych, specjalnych własnościach. W ciągu 100 lat jej stosowania ulegała ona rozwojowi związanemu z zastosowaniem nowych materiałów powłokowych (druty, proszki, pręty, sznury ceramiczne) oraz nowych konstrukcji urządzeń do natryskiwania.

Wybrane rodzaje materiałów proszkowych do wytwarzania powłok metodą płomieniową są natryskiwane cieplnie metodami naddźwiękową i plazmową [3, 4]. Powłoki zawierające węgliki chromu, tytanu i wolframu z metaliczną osnową charakteryzują się wysoką odpornością na zużycie ścierne, abrazyjne i erozyjne [1-7].

CEL I ZAKRES BADAŃ

Celem badań było określenie struktury i właściwości powłok natryskiwanych poddźwiękową metodą płomieniową, zawierających węgliki chromu, tytanu i wolframu.

Zakres badań obejmował:

- analizę literaturową zagadnienia wytwarzania natryskiwanych cieplnie powłok o wysokiej twardości,
- dobór materiałów powłokowych dla procesu natryskiwania cieplnego,
- określenie struktury i morfologii materiałów powłokowych,
- określenie parametrów natryskiwania powłok oraz ich mikrostruktury,
- określenie wybranych właściwości użytkowych powłok, np. odporności na zużycie erozyjne i abrazyjne.

MATERIAŁY I URZĄDZENIA DO BADAŃ

Do natryskiwania cieplnego użyte zostały materiały proszkowe dostępne na rynku oraz wytworzone w Katedrze Nauki o Materiałach Politechniki Śląskiej [2, 4-7]. Zastosowane do natryskiwania cieplnego materiały powłokowe przedstawiono w tabeli 1.

TABELA 1. Proszki stosowane do badań
TABLE 1. Powder materials for testing

Lp.	Oznaczenie próbek	Nazwa materiału	Orientacyjny skład fazowy proszku	Granulacja proszku, μm
1	A	M1/2004	NiCr-Cr ₃ C ₂ (20/80)	-90+45
2	B	Diamalloy 3004	(Ni-20Cr)-Cr ₃ C ₂ (25/75)	-80+45
3	C	RAF/2004	NiCr-Cr ₃ C ₂ -TiC	-100+56
4	D	R1/2004	FeCr(Al)-Cr ₃ C ₂ -TiC	-100+56
5	E	R2/2003	Fe-TiC	-80+45-
6	F	Amil 5109.1	WC-Co-Cr	-45+22
7	G	Metco 36C	WC-Co-NiCrSiB	-106+45

Powłoki natryskiwano na próbki ze stali kotłowej St41K. W celu usunięcia tlenków i nadania odpowiedniej chropowatości ($R_a > 10 \mu\text{m}$ oraz $R_z > 50 \mu\text{m}$) powierzchnię próbek oczyszczono przy użyciu metody strumieniowo-ściernej elektrokorundem F16.



Błąd!



Rys. 1. Widok pistoletu METCO 5P-II firmy Sulzer Metco (a) i sposób natryskiwania powłoki (b)

Fig. 1. View of Sulzer Metco 5P-II gun (a) and thermal spraying process (b)

Do natryskiwania powłok zastosowano pistolet płomieniowy METCO 5P-II firmy Sulzer Metco (rys. 1). Materiały proszkowe wytwarzano przy dobranych parametrach natryskiwania cieplnego z uwzględnieniem dokumentacji technicznej systemu.

Grubość powłok mierzono miernikiem Elcometer 355TOP oraz kontrolnie sprawdzano przy użyciu mikroskopu świetlnego. Badania chropowatości powierzchni przeprowadzono za pomocą urządzenia SURFTTEST SJ-201 firmy MITUTOYO na 5 odcinkach elementarnych o długości 0,8 mm.

Próbki do badań mikroskopowych wycięto z fragmentów próbki z powłoką, inkludowano, szlifowano i polerowano z użyciem past diamentowych na urządzeniach firmy Struers. Obserwacje zglądów metalograficznych przeprowadzono przy użyciu mikroskopu świetlnego CARL ZEISS na zglądach nietrawionych z wykorzystaniem cyfrowych technik rejestracji obrazu. Rzeczywiste powiększenie określono przez wzorcowanie obrazu dla danych powiększeń obiektywu.

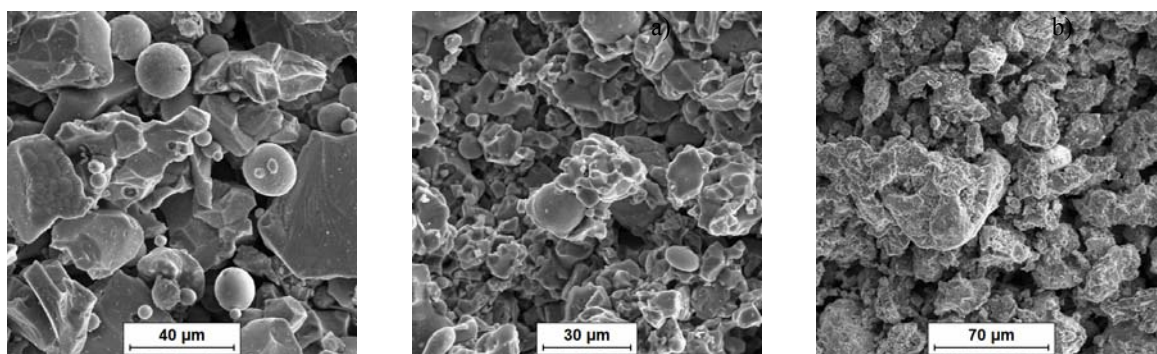
Badania mikrotwardości powłok przeprowadzono, stosując mikroskop metalograficzny firmy Reichert typu MeF-2 wyposażony w przystawkę do badań mikrotwardości z penetratorem Vickersa. Badania zrealizowano przy obciążeniu 100 G.

Właściwości użytkowe powłok określano z użyciem dwóch testów. Odporność powłok na zużycie abrazyjne oceniano w teście realizowanym na urządzeniu T-07, gdzie ścierniwem był piasek kwarcowy o granulacji $0,2 \div 0,32 \text{ mm}$, a próbka była dociskana do przeciwpróbki siłą 22 N. Test był prowadzony do momentu wykonania 600 obrotów przez przeciwpróbkę. Zużycie erozyjne powłok było określane w teście ścierania elektrokorundem o granulacji 100 na urządzeniu KS-03. W tym przypadku strumień ścierniwa uderzał w próbkę pod kątem 30 lub 90° . Parametry testu były dobrane tak, aby cząstki ścierniwa w chwili uderzenia w podłoże posiadały prędkość 25 m/s , a ich masa przypadająca na jedną próbkę wynosiła 200 g . Wynikami obydwu testów były ubytki masy próbki w czasie testu [8, 9].

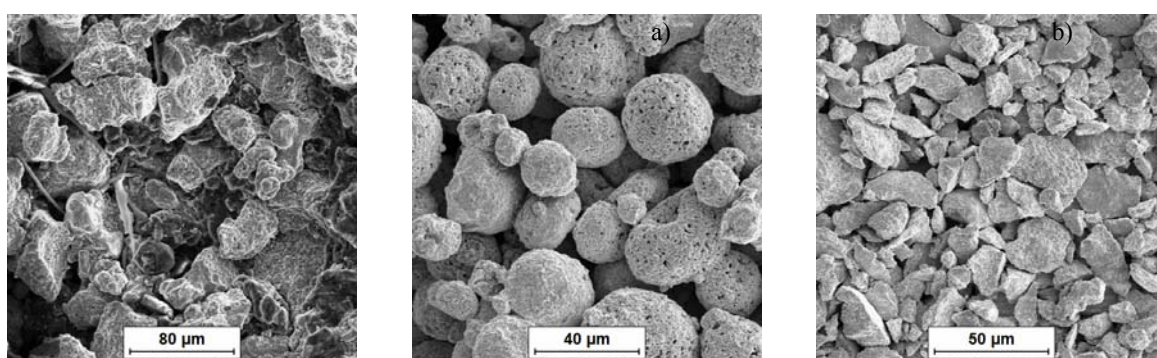
WYNIKI BADAŃ

Pierwszym etapem badań była identyfikacja materiałów powłokowych. Określono morfologię użytych materiałów proszkowych. Zdjęcia przedstawiające wybrane materiały powłokowe przedstawiono na rysunkach 2 i 3.

Po wytworzeniu powłok dokonano ich oceny wizualnej. Oceniano wygląd powierzchni próbek, sprawdzano występowanie defektów budowy (odwarstwienia, spękania, nieprzetopione cząstki itp.), które dyskwalifikowałyby je z dalszych badań. Większość natryskanych próbek spełniła stawiane wymagania techniczne. Następnie poddano je badaniom grubości powłoki oraz chropowatości powierzchni. Po wykonaniu zglądów



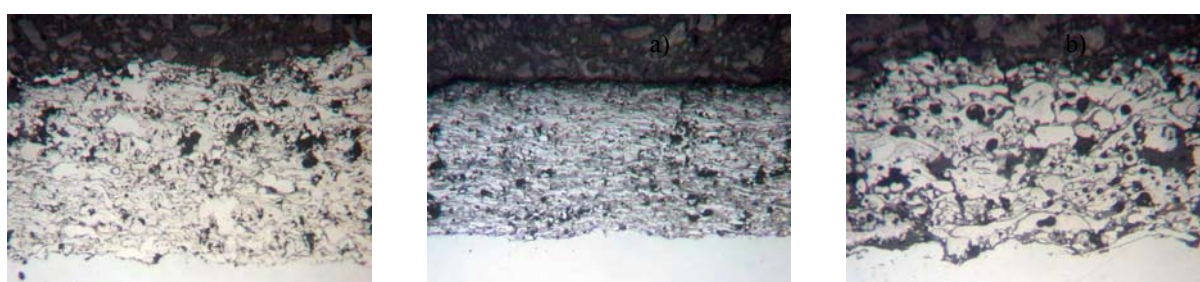
Rys. 2. Morfologia proszków zawierających węgliki chromu: a) A [NiCr-Cr₃C₂ (20/80)], b) B [(Ni-20Cr)-Cr₃C₂ (25/75)], c) C [NiCr-Cr₃C₂-TiC]
 Fig. 2. Morphology of powders with chromium carbide: a) A [NiCr-Cr₃C₂ (20/80)], b) B [(Ni-20Cr)-Cr₃C₂ (25/75)], c) C [NiCr-Cr₃C₂-TiC]



Rys. 3. Morfologia proszków: a) E [FeCu- TiC], b) F [WC-Co-Cr], c) G [WC-Co-NiCrSiB]
 Fig. 3. Morphology of powders: a) E [FeCu- TiC], b) F [WC-Co-Cr], c) G [WC-Co-NiCrSiB]

TABELA 2. Grubość, chropowatość i mikrotwardość powłok
 TABLE 2. Thickness, roughness and microhardness of coatings

Lp.	Oznaczenie próbek	Grubość powłok, µm			Chropowatość, µm		Mikrotwardość µHV, kg/cm ²
		Elcometer 355	Mikroskop	Różnica	R _a	R _z	
1	A	395	407,7	12,7	7,54	40,57	316
2	B	364	345,8	18,2	8,15	42,04	854
3	C	231,5	228,7	2,8	10,2	61,40	872
4	D	590	582,6	7,4	12,89	67,15	878
5	E	283	276,5	6,5	16,5	81,76	606
6	F	532	527	5	7,42	40,64	707
7	G	1274	1306	32	2,52	15,48	581

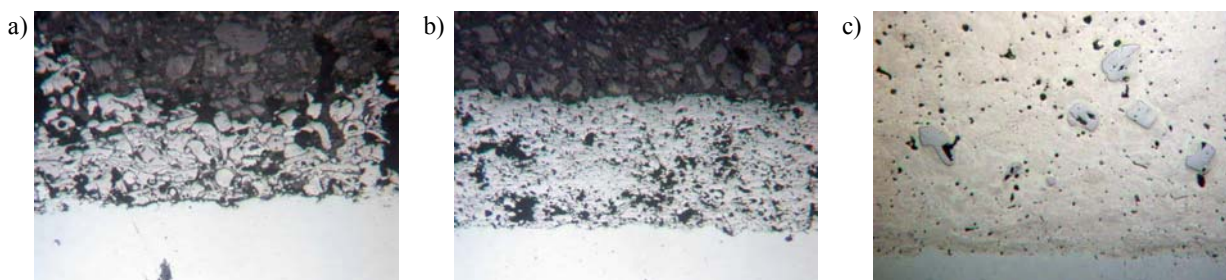


Rys. 4. Mikrostruktura natrykiwanych ciepłnie powłok zawierających węgliki chromu: a) A [NiCr-Cr₃C₂ (20/80)], b) B [(Ni-20Cr)-Cr₃C₂ (25/75)], c) C [NiCr-Cr₃C₂-TiC]

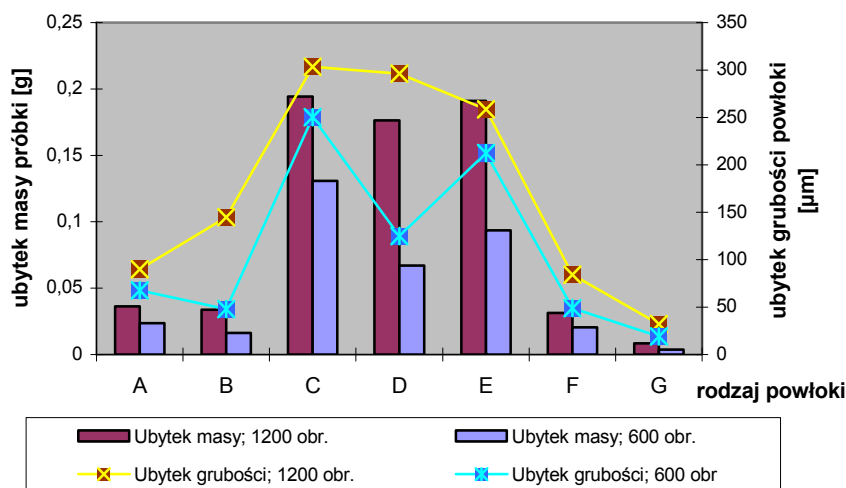
Fig. 4. Microstructure of thermally sprayed coatings with chromium carbides: a) A [NiCr-Cr₃C₂ (20/80)], b) B [(Ni-20Cr)-Cr₃C₂ (25/75)], c) C [NiCr-Cr₃C₂-TiC]

określono mikrotwardość natrykiwanych ciepłnie powłok. Wyniki tych badań zawarto w tabeli 2.

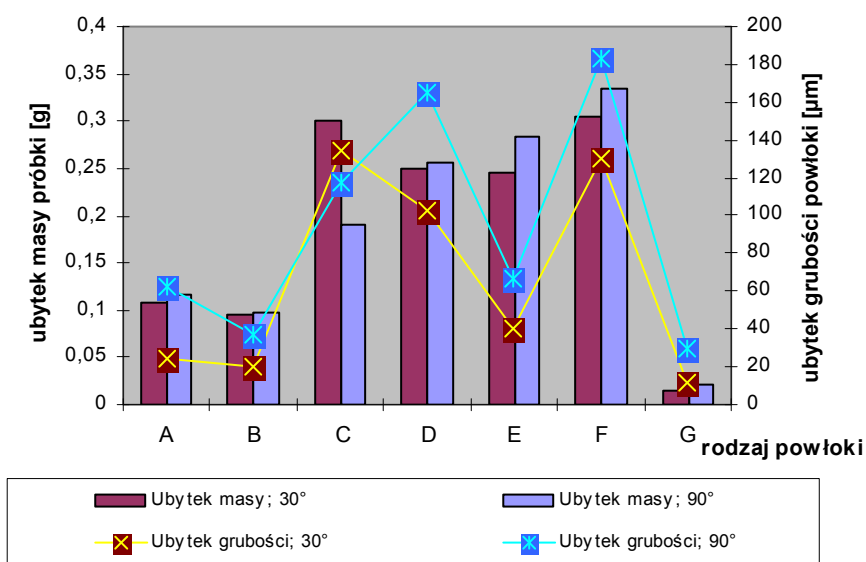
Uzyskane pozytywne wyniki pozwoliły na wytypowanie próbek do badań metalograficznych. Na rysunkach 4 i 5 przedstawiono strukturę wybranych powłok.



Rys. 5. Struktura natryskiwanych cieplnie powłok: a) D [FeCr(Al)-Cr₃C₂TiC], b) F [WC-Co-Cr], c) G [WC-Co-NiCrSiB]
 Fig. 5. Structure of thermally sprayed coatings: a) D [FeCr(Al)-Cr₃C₂TiC], b) F [WC-Co-Cr], c) G [WC-Co-NiCrSiB]



Rys. 6. Odporność natryskiwanych cieplnie powłok na zużycie abrazyjne
 Fig. 6. Abrasion resistance of thermally sprayed coatings



Rys. 7. Odporność erozyjna natryskiwanych cieplnie powłok
 Fig. 7. Erosion resistance of thermally sprayed coatings

Przeprowadzone badania zużycia abrazyjnego na teście T07 pozwoliły określić odporność powłok na zużycie w warunkach ścierania o luźne ścierniwo. Wyniki zostały opracowane dwoma sposobami. Pierwszy sposób oceny zużycia polegał na określeniu ubytku masy próbki

w czasie testu (na podstawie pomiarów masy przed i po teście), natomiast drugi bazuje na określeniu średniego ubytku grubości powłoki ocenianej jako różnica grubości powłoki w środku śladu wytarcia i w obszarze nieużytych, leżącym bezpośrednio obok śladu zużycia. Takie

pomiary umożliwiają ocenę wpływu rzeczywistej gęstości powłoki na wartość zużycia. Wyniki tych pomiarów przedstawiono w postaci graficznej na rysunku 6.

Wyniki testu erozyjnego, w którym strumień ścierniwa uderzał w próbki z powłokami ustawionymi pod kątem 30 i 90°, pokazano na rysunku 7. W tym przypadku również podano wyniki uzyskane dwiema metodami pomiaru zużycia - jako ubytek masy próbki i jako ubytek grubości powłoki w obszarze intensywnego zużycia. Przesłanki ku takiej metodzie porównania są takie same jak w przypadku zużycia abrazyjnego.

PODSUMOWANIE

Przedstawione wyniki badań rozszerzają zakres informacji o właściwościach użytkowych powłok o złożonym składzie chemicznym i fazowym natryskiwanych cieplnie metodą płomieniową. Otrzymane powłoki charakteryzują się budową ziarnową o relatywnie dużej porowatości (pow. 5%) w porównaniu do powłok otrzymanych metodą HVOF. Wyjątek stanowią powłoki przetopione (WC-Co-NiCrSiB), dla których metoda płomieniowego natryskiwania z przetopem gwarantuje otrzymanie powłok o wysokich własnościach użytkowych.

Natryskiwane powłoki po teście zużycia abrazyjnego można uszeregować według malejącej odporności:

WC-CO-NiCrSiB, Cr₃C₂ 25(Ni-20Cr), WC-CO-Cr, Cr₃C₂NiCr, FeCr(Al)-Cr₃C₂TiC, FeTiC, RAF/2004.

Natryskiwane powłoki po teście zużycia erozyjnego można uszeregować według malejącej odporności:

- dla kąta padania ścierniwa 30°

WC-CO-NiCrSiB, Cr₃C₂ 25(Ni-20Cr), Cr₃C₂NiCr, FeTiC, FeCr(Al)-Cr₃C₂TiC, RAF/2004, WC-CO-Cr

- dla kąta padania ścierniwa 90°

WC-CO-NiCrSiB, Cr₃C₂ 25(Ni-20Cr), Cr₃C₂NiCr, RAF/2004, FeTiC, FeCr(Al)-Cr₃C₂TiC, WC-CO-Cr.

Uzyskane wyniki badań odporności powłok na zużycie dowodzą, że najwyższą odpornością na zużycie abrazyjne i erozyjne spośród badanych powłok charakteryzuje się przetopiona powłoka typu WC-Co-NiCrSiB.

Korekta parametrów technologicznych procesu natryskiwania cieplnego powłok bądź też modyfikacja składu fazowego oraz zastosowanie wysokiej klasy podajnika proszku pozwoli uzyskać powłoki, które będą charakteryzowały się bardziej jednorodną strukturą i wyższą odpornością na zużycie.

Uzyskane wyniki badań potwierdzają, że metoda płomieniowego poddźwiękowego natryskiwania cieplnego nie jest optymalna dla wytwarzania powłok z materiałów proszkowych zawierających twarde fazy węglików i metaliczną osnowę. Należy spodziewać się, że dużo lepsze własności powłok można otrzymać, stosując metodę naddźwiękowego natryskiwania cieplnego HVOF [10-13].

Przedstawione wyniki są częścią badań realizowanych w projekcie nr 4 T08C 00825 finansowanym przez MNiI.

LITERATURA

- [1] Szymański K., Formanek B., Moskal G., Kompozytowe proszki NiCr - Cr_xC_y otrzymywane w procesie aktywowanej wysokotemperaturowej syntezy, Mat. Konf. Kompozyty - teoria i praktyka 2006.
- [2] 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.
- [3] Formanek B., Szymański K., Natryskiwane cieplnie powłoki o wysokiej odporności na zużycie erozyjne i korozyjne, Inżynieria Materiałowa 2004, 4(141), lipiec-sierpień.
- [4] 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, 16-20.07.1997, Gijon, Hiszpania.
- [5] 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 Nowe technologie i materiały w metalurgii i inżynierii materiałowej, 11 maja 2001.
- [6] Materiały reklamowe i wewnętrzne firmy Sulzer Metco.
- [7] Materiały reklamowe i wewnętrzne firmy Euromat-Amil.
- [8] Szymański K., Formanek B., Charakterystyka urządzenia do badań zużycia erozyjnego w temperaturach podwyższonych, SIM '99, Kraków-Ustroń.
- [9] Formanek B., Szymański K., Erosion resistance of ARC - method sprayed coatings for wear at elevated temperature ITC 2004, 28-31.08.2004, Zielona Góra, Polska.
- [10] Formanek B., Szymański K., Pucka A., Hernas A., Kowalski B., Włodarczyk A., Mirecki L., Powłoki natryskiwane cieplnie o wysokiej odporności na zużycie erozyjno-korozyjne przeznaczone do zabezpieczenia ścian wodnych kotłów energetycznych, VI Konf. Nauk.-Techn. Elektrownie Ciepłne ..., Bełchatów 4-6.06.2003.
- [11] Formanek B., Szymański K., Kowalski B., Włodarczyk A., Zastosowanie technologii natryskiwania cieplnego dla ochrony urządzeń energetycznych przed zużyciem erozyjnym i korozyjnym, V Konf. Nauk.-Techn., Problemy i innowacje w remontach energetycznych, PIRE 2002.
- [12] Formanek B., Szymański K., Naddźwiękowe natryskiwanie cieplne HVOF powłok o wysokiej odporności korozyjnej, Inżynieria Materiałowa 2003, 6.
- [13] Formanek B., Szymański K., Szczucka-Lasota B., Bierska B., Kompozytowe proszki i natryskiwane cieplnie powłoki z osnową NiCr i fazami międzymetalicznymi, Inżynieria Materiałowa 2003, 6.

Recenzent
Wojciech Przetakiewicz