



Warstwy ochronne na bazie metali wysokotopliwych wytwarzane techniką natryskiwania cieplnego

Protective coatings made of refractory metals by thermal spraying technique

(1) A. Wrona^{1*}, (2) M. Lis¹, (3) M. Osadnik¹, (4) M. Kamińska¹, (5) K. Bilewska¹, (6) K. Czechowska², (7) G. Więclaw³, (8) G. Moskał⁴

¹ Instytut Metali Nieżelaznych, ul. Sowińskiego 5, 44-100 Gliwice, Poland

² Instytut Ceramiki i Materiałów Budowlanych, Oddział Materiałów Ogniotrwałych, ul. Toszecka 99, 44-100 Gliwice, Poland

³ CERTECH Sp. z o.o., ul. Więżniów Oświecimia 38, 43-330 Wilamowice, Poland

⁴ Politechnika Śląska, Wydział Inżynierii Materiałowej i Metalurgii, Instytut Nauki o Materiałach, ul. Krasińskiego 8, 40-019 Katowice

Informacje o artykule

Data przyjęcia: 19.05.2015

Data recenzji: 22.06.2015

Data akceptacji: 30.06.2015

Wkład autorów

- (1) Autor koncepcji dotyczącej stopów i powłok
- (2) Metoda nakładania powłok w procesie natrysku plazmowego
- (3) Opracowanie technologii wytwarzania proszkowych stopów Mo-Re i badania dotyczące analizy fazowej
- (4) Wykonanie badań mikrostrukturalnych
- (5) Wykonanie badań fazowych jakościowych i ilościowych
- (6) Autor koncepcji tworzywa ceramicznego
- (7) Opracowanie parametrów procesów natrysku plazmowego
- (8) Opracowanie procesu krzemkowania

Streszczenie

W pracy zaprezentowano nowe warstwy stopowe na bazie molibdenu o wysokiej zawartości renu, przeznaczone do zwiększania odporności korozyjnej elementów ceramicznych/cermetalicznych na działanie ciekłego szkła, w szczególności szkła sodowo-wapniowego. Przeznaczeniem są szczególnie narażone na korozję i erozję elementy instalacji do topienia szkła takie, jak gardziele przelotowe, bubbler, rozdzielniki ciekłego szkła oraz oczka. Cermetalicznym podłożem, na powierzchni którego wytworzono techniką natryskiwania plazmowego warstwę, jest spiekany ogniotrwały materiał na bazie niestabilizowanego ZrO_2 z dodatkiem Mo. Wytworzone materiały poddane zostały procesowi krzemkowania celem wytworzenia powłoki chroniącej warstwę przed utlenieniem w początkowej fazie zanim nastąpi całkowite stopienie szkła. Wytworzenie warstw wymagało opracowania metody umożliwiającej wytwarzanie proszku stopowego o morfologii pozwalającej na stosowanie go w procesach natryskiwania cieplnego. W celu otrzymania proszku wykazującego dużą sypkość opracowano metodę polegającą na wprowadzaniu renu do molibdenu w procesie redukcji nadrenianu amonu. Badano wpływ zastosowania operacji wygrzewania proszku po procesie redukcji na skład fazowy i mikrostrukturę proszków oraz otrzymanych z nich warstw. Operacja wygrzewania wpływa na jakościowy i ilościowy skład fazowy proszków, natomiast nie ma istotnego wpływu na skład fazowy warstw. Wytworzone materiały poddano próbom odporności korozyjnej, na podstawie których można stwierdzić, że opracowane warstwy bardzo dobrze chronią wyrób ceramiczny/cermetaliczny od korozyjnego działania szkła sodowo-wapniowego. Nie zaobserwowano składników szkła w cermetale. Istotne jest również to, że rozpuszczalność składników warstwy w szkło jest minimalna.

Słowa kluczowe: stopy molibdenu, ren, natryskiwanie plazmowe, odporność korozyjna, mikrostruktura

Article info

Received: 19.05.2015

Reviewed: 22.06.2015

Accepted: 30.06.2015

Authors' contribution

- (1) Concept of alloys and surface layers

Abstract

The article presents novel molybdenum-based alloy coatings with a high rhenium content for improvement of corrosion resistance of ceramic/cermet elements towards molten glass, particularly soda-lime glass. The expected destination of the studied materials are elements especially exposed to corrosion such as passage throats, bubblers, separatory funnels for liquid glass. The substrate is a sintered refractory material made of unstabilized zirconia with Mo addition. Obtained materials were subjected to silicon in order to grow a cover layer to protect coating from oxidizing during the initial phase before glass is completely melted. For the purpose of deposition it was necessary to develop a me-

* Autor do korespondencji. Tel.: +48 32 238 06 32; fax: +48 32 231 69 33; e-mail: adriana.wrona@imn.gliwice.pl

* Corresponding author. Tel.: +48 32 238 06 32; fax: +48 32 231 69 33; e-mail: adriana.wrona@imn.gliwice.pl

- (2) *Method of manufacturing surface layers in plasma spraying process*
- (3) *Technology of manufacturing Mo-Re powder alloys, phase analysis*
- (4) *Microstructure investigation*
- (5) *Qualitative and quantitative phase investigation*
- (6) *Concept of cermet material*
- (7) *Plasma spraying parameters*
- (8) *Silicide process*

thod for preparation of alloy powder with a morphology applicable for thermal spraying. In order to obtain powder with high flowability a method of introduction of rhenium into molybdenum during ammonium perrhenate reduction was developed. The powders and coatings were investigated for phase composition and microstructure after annealing of reduced powder. The process of annealing was found to influence the phase composition of powders but not of the coatings. Tests of corrosion resistance carried out with the resulting materials indicate that the coatings protect well the underlying ceramic/cermet core from the corrosive action of soda-lime glass. No glass element were found in the cermet material. It is also important that solubility of layer components in glass is minimal.

Keywords: *molybdenum alloys, rhenium, plasma spraying, corrosion resistance, microstructure*

1. WSTĘP

Natryskiwanie plazmowe jest jedną z nowoczesnych technik umożliwiających wytwarzanie warstwowych materiałów kompozytowych. W procesie natryskiwania plazmowego materiał w postaci proszku lub drutu stapiany jest w łuku plazmowym i następnie wyrzucany strumieniem gazu plazmowego na natryskwaną powierzchnię [1, 2, 3]. Wysoka temperatura strumienia plazmy oraz możliwość jej regulacji w szerokim zakresie umożliwia natryskiwanie praktycznie dowolnego materiału, który przed stopieniem nie odparowuje lub nie dysocjuje. Obecnie najczęściej techniką tą wykonuje się powłoki z materiałów metalicznych i tlenkowych. Zaletą natryskiwania plazmowego jest szybkość i powtarzalność procesu, możliwość nanoszenia warstw na podłoża o znacznie różnej temperaturze topnienia, duża spójność połączenia warstwa–podłoże oraz stosunkowo duża grubość nanoszonych warstw.

W zależności od natryskwanego materiału, jak również charakteru pracy powlekanego elementu, powłoki te mogą spełniać funkcje: zabezpieczenia części maszyn przed korozją, podwyższenia odporności na zużycie wskutek tarcia, erozji, kawitacji, jako integralna lub regeneracyjna część wyrobu (często projekt wyrobu zakłada wielokrotną regenerację po określonym stopniu zużycia), podwyższenia właściwości powierzchniowych (np. przewodzenie lub izolację), dekoracyjną. Obecnie powlekanie metodą natrysku cieplnego najczęściej stosowane jest w takich gałęziach przemysłu, jak: przemysł poligraficzny, petrochemiczny, motoryzacyjny, papierniczy, zbrojeniowy, maszynowy, morski oraz w energetyce. Jednym z nowych, rozwijanych obecnie zasto-

1. INTRODUCTION

Plasma spraying is one of the modern methods to manufacture composite coatings. In this process the initial material in the form of powder or wire is melted in plasma arc and subsequently thrown out by a gas stream onto the sprayed substrate [1, 2, 3]. High temperature of the plasma stream and possibility to control it enables spraying of virtually any material which does not evaporate or decompose. Currently this technique is mainly used to prepare metallic and oxide coatings. The process is advantageous due to its speed, repeatability and ability to manufacture coatings on substrates with very different melting points. The coatings can be relatively thick and adhere well to the substrate.

Depending on the sprayed material and the destination of substrate element, the coatings may have various functions like protection of machine parts against corrosion, increase of wear resistance due to friction, erosion, cavitation, as an integral part of the product or as regeneration (often the product design assumes a multiple regeneration after certain degree of wear), increase of surface properties (conductivity or insulation), decorative. Surface coating with plasma spraying technique is widely used in printing, petrochemical, automotive, pulp and paper, arms, ma-

sowań techniki natryskiwania plazmowego jest wytwarzanie funkcjonalnych warstw aktywnych biologicznie przeznaczonych na najbardziej newralgiczne powierzchnie stosowanych w placówkach medycznych elementów mebli i akcesoriów – takich, jak: stoły operacyjne, stoliki na materiały medyczne i narzędzia chirurgiczne [3].

Zaletę natryskiwania plazmowego, umożliwiającą wytwarzanie powłok o różnych właściwościach fizycznych od materiału bazowego, wykorzystano do opracowania powłok stopowych na bazie miedzi na materiale kompozytowym na podstawie srebra zawierającym 10% tlenków SnO_2 [4]. Metodę natryskiwania plazmowego badano także w aspekcie możliwości wytworzenia powłok ochronnych na powierzchni grafitowych krystalizatorów przemysłowych [5].

Nową propozycją, prezentowaną w artykule, są warstwy metaliczne i stopowe na bazie molibdenu z dodatkiem renu, których funkcją jest podwyższenie żywotności cermetalicznego wyrobu przeznaczonego do pracy w kontakcie z ciekłym szkłem, w szczególności szkłem sodowo-wapniowym. Cermetalicznym podłożem, na powierzchni którego wytworzono techniką natryskiwania plazmowego warstwę, jest spiekany ogniotrwały materiał na bazie niestabilizowanego ZrO_2 z dodatkiem Mo. W celu ochrony przed utlenieniem na powierzchni powłoki metalicznej/stopowej wytworzono warstwę typu MoSi_2 . Inspiracją do podjęcia badań w kierunku wytworzenia kompozytu o zwiększonej odporności korozyjnej na ciekłe szkło poprzez zastosowanie składnika metalicznego były ogniotrwałe wyroby topione, których odporność na korozję przez stopione szkło zwiększono przez zastosowanie blach molibdenowych [6, 7]. Molibden, charakteryzujący się wysoką temperaturą topnienia (2620°C), stanowi interesujący komponent materiałów ogniotrwałych, szczególnie w aspekcie zastosowań w przemyśle szklarskim z uwagi na takie swoje właściwości, jak: wysoka wytrzymałość na rozciąganie na gorąco (około 200 MPa w 1000°C), niski współczynnik rozszerzalności cieplnej ($5,75 \cdot 10^{-6}/^\circ\text{C}$ w 1000°C), niskie ciepło właściwe ($0,31 \text{ J}/(\text{g K})$ w 1000°C), wysoka odporność na działanie korozyjne stopionych szkieł, w tym szkła sodowo-wapniowe, dobra zwilżalność przez

chine, marine industries and energetics. A novel use of plasma spraying, currently in development, includes manufacturing of functional biologically active coatings for the most often used surfaces of furniture and hospital appliances such as operating tables, medical materials tables and surgical instruments [3].

The advantage of plasma spraying, which is manufacturing of coatings with physical properties different from substrate material, was used to deposit copper-based alloy coatings of a silver-based composite with 10% of SnO_2 [4]. The plasma spraying technique was also tested in terms of preparation of protective coatings for industrial graphite crystallizers [5].

The work presents new metallic and alloy molybdenum-based coatings with rhenium, that are to increase the durability of cermet element intended to work in contact with molten glass, particularly soda-lime glass. The substrate is a sintered refractory material made of unstabilized zirconia with Mo addition. The metallic and alloy surfaces were protected from oxidizing by formation of MoSi_2 layer. The studies to obtain composite with increased corrosion resistance by introduction of metallic component were motivated by refractory melted materials whose corrosion resistance was increased by application of molybdenum sheets [6, 7]. Molybdenum, a high melting point (2620°C) element, is an interesting component of refractory materials, particularly in glass industry because of its high tensile strength at elevated temperatures (ca. 200 MPa at 1000°C), low thermal expansion coefficient ($5.75 \cdot 10^{-6}/^\circ\text{C}$ at 1000°C), low specific heat ($0.31 \text{ J}/(\text{g K})$ at 1000°C), high corrosion resistance to molten glasses, including soda-lime glass, good

ciekle szkło oraz brak reakcji ze szkłem dającej niekorzystne zabarwienie szkła [7]. Wszystkie te cechy sprawiają, że molibden stosowany jest w przemyśle szklarskim nie tylko na warstwy chroniące przed korozją, ale i na elektrody do topienia szkła, mieszadła i rdzenie do mieszadeł, elementy grzejne, tygle do topienia oraz narzędzia do ciągnięcia szkła. Ren podobnie jak molibden jest pierwiastkiem wysokotopliwym (temperatura topnienia 3186°C) o wysokiej wartości wytrzymałości na rozciąganie – 500 MPa, wytrzymałości na zginanie 315–2150 MPa i dużej wytrzymałości na pełzanie – rzędu 10 MPa (przy 100 godzinach w 2200°C) [8, 9]. Stopy Mo-Re mają doskonałą plastyczność w niskiej temperaturze połączoną z wysoką wytrzymałością w wysokiej temperaturze. Dodatek renu do molibdenu poprawia wytrzymałość, plastyczność, spawalność, a jednocześnie obniża temperaturę przejściową kruchości produktów przerabianych plastycznie. Jest to tzw. „efekt renowy” obserwowany, gdy metale z grupy VI są stopowane metalami z grupy VII i VIII [10].

Wykonanie powłok stopowych Mo-Re wymagało opracowania metody wytwarzania surowca w postaci proszku zdatnego do procesu natryskiwania. We wcześniejszych pracach autorzy prezentowali wyniki dotyczące wytwarzania proszków stopowych na bazie renu techniką mechanicznej syntezy, jednak z uwagi na morfologię proszków po procesie MA proszki te nie mogą stanowić surowca do procesu natryskiwania cieplnego gdzie wymagana jest dobra sypkość, którą zapewnia sferyczny kształt ziaren [11, 12]. W celu otrzymania proszku wykazującego dużą sypkość opracowano metodę polegającą na wprowadzaniu renu do molibdenu w procesie redukcji nadrenianu amonu [12].

2. METODY TECHNOLOGICZNE I BADAWCZE

Proszkowe materiały stopowe zawierające wagowo 56% Mo i 46% Re wytworzono na drodze metalurgii proszków, stosując jako główne operacje: redukcję i wygrzewanie. Pierwszy etap prac obejmował wprowadzanie renu do proszku mo-

wettability and chemical inertness to glass which could instead give adverse glass tint [7]. Therefore it is already used in glass industry not only as corrosion-resistance coatings, but also as glass melting electrodes, stirrers and their cores, heating elements, melting crucibles and glass drawing tools. Rhenium as well has a high melting point (3186°C) and high tensile strength of 500 MPa, bending strength 315–2150 MPa and creep resistance of 10 MPa (for 100h at 2200°C) [8, 9]. Mo-Re alloys have excellent plasticity at low temperatures and strength at high temperatures. Introduction of rhenium into molybdenum improves strength, plasticity, weldability and decrease of ductile-to-brittle transition temperature [7, 8]. This is the “rhenium effect” observed when group VI metals are alloyed with group VII and VIII metals [10].

For the deposition of Mo-Re coatings it was necessary to prepare powder suitable in plasma spraying process. The results presented in earlier works on preparation of Re-based alloy powders by mechanical alloying were not possible to exploit due to unfavourable not-spherical morphology that disables good flowability necessary in plasma spraying [11, 12]. In order to obtain powder with high flowability a method of introduction of rhenium into molybdenum during ammonium perrhenate reduction was developed [12].

2. TECHNOLOGICAL AND RESEARCH METHODS

Alloy powder materials which contained 56% Mo and 46% Re were prepared by powder metallurgy operations mainly by reduction and annealing. During the first stage rhenium was introduced into molybdenum during reduction pro-

libdenu na drodze redukcji. Materiałem wyjściowym będącym źródłem renu był nadrenian amonu NH_4ReO_4 o czystości 99,99%. Zastosowano metaliczny proszek Mo o czystości powyżej 99%, średniej średnicy ziarna równej $26\ \mu\text{m}$ i powierzchni właściwej $17,62\ \text{m}^2/\text{g}$.

Analizę fazową wykonano metodą dyfrakcji rentgenowskiej. Pomiary wykonano w temperaturze pokojowej na dyfraktometrze rentgenowskim XRD 7 firmy Seifert, stosując promieniowanie $\text{Co K}\alpha 1$ ($\lambda = 0.178892\ \text{nm}$). Identyfikacja fazowa dokonana została w oparciu o dane katalogowe PDF-2 (2007) firmy ICDD. Ilościowa analiza fazowa wykonana została metodą Ritvela przy użyciu oprogramowania SiroQuant® Version V3.0. Badania składu chemicznego w mikroobszarach, jednorodności rozkładu poszczególnych pierwiastków oraz obserwacje mikrostrukturalne wykonano przy użyciu mikroanalizatora rentgenowskiego EPMA 8230 firmy Jeol.

Proces natryskiwania wykonano na powierzchni kształtek ceramicznych na bazie ZrO_2 z dodatkiem do 30% molibdenu. Przed procesem natryskiwania powierzchnia kształtek poddana została procesowi odłuszczenia. Proces natryskiwania plazmowego (APS) przeprowadzono na zautomatyzowanym stanowisku AP-50 firmy FST. W przypadku proszków stopowych do procesu natryskiwania użyto proszku, bezpośrednio po procesie redukcji oraz proszku po procesie redukcji i wygrzewania.

Wytworzone materiały poddane zostały procesowi krzemowania celem wytworzenia powłoki chroniącej warstwę Mo56Re44 przed utlenieniem w początkowej fazie zanim nastąpi całkowite stopienie szkła. Następnie materiały poddane zostały badaniom odporności korozyjnej wg procedur opisanych w normie ASTM C621-84, pt. „Standard Test Method for Isothermal Corrosion Resistance of Refractories to Molten Glass”.

3. OMÓWIENIE WYNIKÓW BADAŃ

Na rys. 1 przedstawiono mikrostrukturę dla proszku Mo56Re44 bezpośrednio po redukcji. W wyniku procesu redukcji mieszanki NH_4ReO_4 i Mo otrzymano drobnoziarnisty proszek o ob-

cess. The source of rhenium was ammonium perchlorate NH_4ReO_4 of 99.99% purity. The molybdenum powder was 99% pure, with a mean grain size diameter of $26\ \mu\text{m}$ and specific surface $17.62\ \text{m}^2/\text{g}$.

Phase analysis was performed using X-ray diffraction. The measurements were taken at room temperature with X-ray diffractometer XRD7 from Seifert using filtered $\text{Co K}\alpha 1$ ($\lambda = 0.178892\ \text{nm}$) radiation. Phase identification was made with PDF-2 (2007) ICDD database. Quantitative phase composition was determined by Rietveld refinement of data in SiroQuant® V3.0 software. Chemical composition in microareas, homogeneity of elemental distribution and observations of microstructure were determined with X-ray microanalyzer EPMA 8230 from Jeol.

Coatings were sprayed on ceramic moulds made of ZrO_2 with addition of up to 30% of molybdenum. Before spraying the moulds' surfaces were degreased. The plasma spraying process (APS) was conducted in automated station AP-50 from FST. In case of alloy powders two kinds of powders were used – after reduction and after reduction and annealing processes.

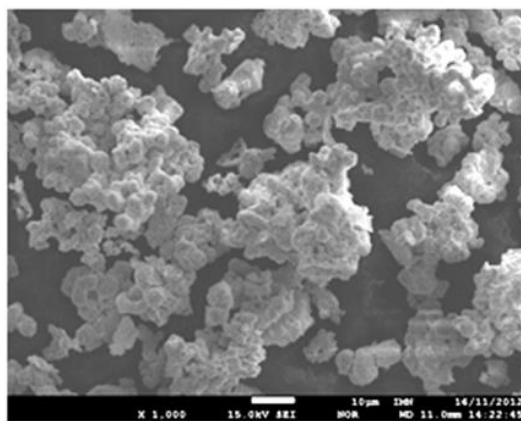
Obtained materials were subjected to silicon in order to grow a cover layer to protect Mo56Re44 coating from oxidizing during the initial phase before glass is completely melted. Then the materials were tested towards corrosion resistance according to procedures described in ASTM C621-84 standard entitled „Standard Test Method for Isothermal Corrosion Resistance of Refractories to Molten Glass”.

3. RESULTS AND DISCUSSION

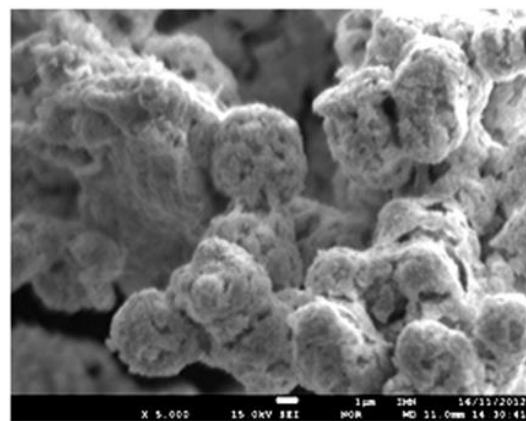
In Fig. 1 microstructure of Mo56Re44 powder directly after reduction is presented. The process resulted in transformation of mixture of

łych kształtach ziaren skupiony w zwarte aglomeraty o rozmiarach do kilkudziesięciu μm . Na podstawie mikroanalizy rentgenowskiej wykonanej na zglądach poprzecznych (rys. 2a) można stwierdzić, że w procesie redukcji ziarna Mo otoczone zostały przez Re, co jest szczególnie dobrze widoczne na rentgenowskich mapach rozkładu pierwiastków. W mikrostrukturze proszków po procesie wygrzewania obserwujemy pojawienie się obszarów o mieszanym składzie molibdenowo-renowym (rys. 2b, tab. 1). Wyodrębnić można 3 charakterystyczne obszary o różnej zawartości renu. Obszary najjaśniejsze optycznie (rys. 2b, pkt. 1) zawierające wagowo powyżej 75% renu, obszary przejściowe (rys. 2b, pkt. 2) zawierające około 40% renu i obszary ciemne (rys. 2b, pkt. 3) zawierające praktycznie czysty molibden. Częstki proszku bezpośrednio po redukcji i po procesie wygrzewania zachowują obły kształt, co jest bardzo korzystne i niezbędne w przypadku procesu natryskiwania plazmowego. Proces wygrzewania wpływa na zmniejszenie powierzchni właściwej proszków oraz niewielkie, na granicy niepewności pomiarowej, zmniejszenie gęstości (tab. 2). Zmniejszenie powierzchni właściwej może wynikać z częściowego spiekania ziaren proszków, co sprzyja tworzeniu się porów zamkniętych, których obecność może wpływać na zmniejszenie gęstości.

NH_4ReO_4 and Mo into fine-grained powder with oval grains agglomerated to structures up to tens of μm . X-ray microanalysis of cross-sections (Fig. 2a) indicates that the Mo grains are coated by Re, which is apparent in the elemental distribution maps. The microstructure of annealed powder contains areas of mixed molybdenum-rhenium composition (Fig. 2b, Tab.1). Among these three characteristic areas with varying rhenium content are distinguished. The optically brightest areas (Fig. 2b, point 1) contains over 75% of rhenium, the intermediate areas (Fig 2b, point 2) contain about 40% of rhenium and the dark areas (Fig 2b, point 3) contain almost pure molybdenum. The particles of reduced and annealed powder preserve the oval shape, which is beneficial and necessary for plasma spraying process. The annealing process induces a decrease of specific surface of powders and a minor decrease of density, almost at the level of measurement error (Tab. 2). The decrease of specific surface may be a result of a partial sintering of powder grains, which facilitates formation of closed pores and density decrease.



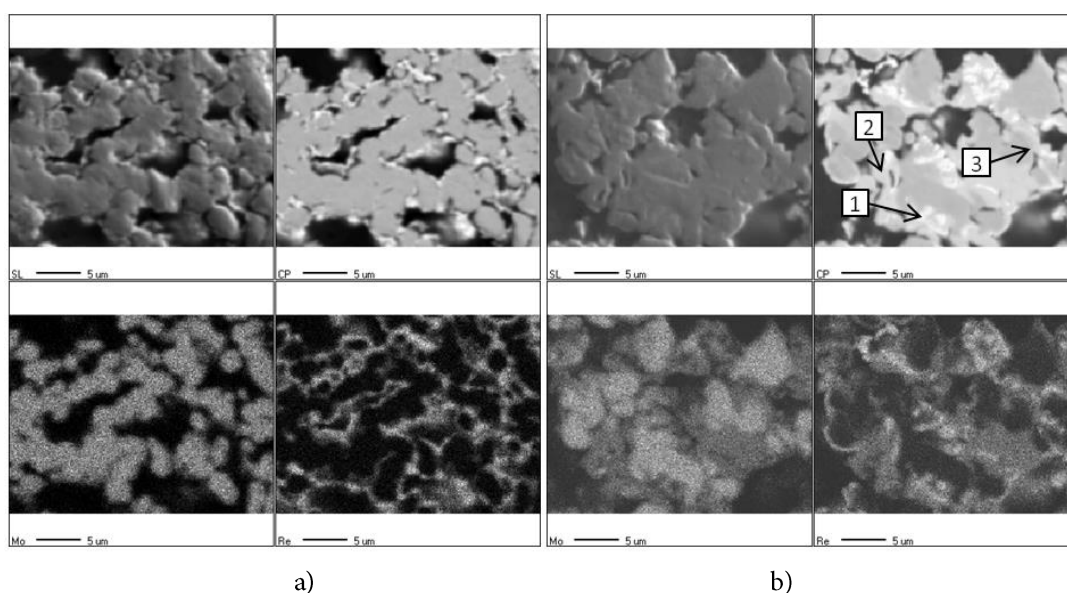
a)



b)

Rys. 1. Morfologia proszku Mo56Re44 po procesie redukcji: a) pow. 1000x, b) pow. 5000x

Fig. 1. Morphology of Mo56Re44 powder after reduction: a) mag. 1000x, b) mag. 5000x



Rys. 2. Obrazy elektronowe i kompozycyjne oraz rentgenowskie mapy rozkładu pierwiastków dla proszku Mo56Re44: a) bezpośrednio po procesie redukcji, b) po procesie redukcji i wygrzewania

Fig. 2. Electron and composition images as well as X-ray elemental distribution maps for Mo56Re44 powder: a) directly after reduction, b) after reduction and annealing

Tab. 1. Skład chemiczny charakterystycznych mikroobszarów występujących w proszku Mo56Re44 po procesie redukcji i wygrzewania (obszary zaznaczone na rys. 2b)

Tab. 1. Chemical composition of characteristic areas found in Mo56Re44 powder after reduction and annealing processes (the areas are marked in Fig. 2b)

Analizowany obszar (rys. 2b) / Analyzed area (Fig. 2b)	Skład [% wagowy] / Composition [% wt.]	
	Mo	Re
Obszar 1 / Area 1	24,0±0,1	76,0±0,2
Obszar 2 / Area 2	60,6±0,2	39,4±0,1
Obszar 3 / Area 3	100,0±0,2	—

Tab. 2. Właściwości fizyczne proszków po procesie redukcji oraz po redukcji i wygrzewaniu

Tab. 2. Physical properties of powders after reduction and annealing

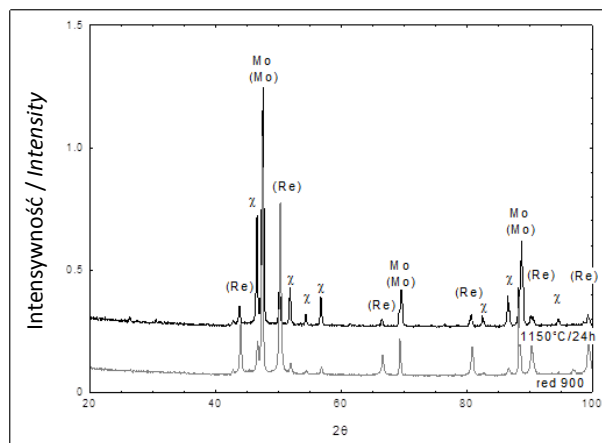
Proszek / Powder	Powierzchnia właściwa / Specific surface [m ² /g]	Gęstość / Density [g/cm ³]
Po redukcji After reduction	0,32±0,01	12,86±0,01
Po redukcji i wygrzewaniu After reduction and annealing	0,20±0,01	12,82±0,07

Rentgenowska analiza fazowa wykazała, że zastosowanie procesu wygrzewania istotnie wpływa na jakościowy i ilościowy skład fazowy materiałów (rys. 3). W skład fazowy proszku bezpośrednio po procesie redukcji wchodzi następujące fazy: molibden Mo, roztwór stały na bazie renu (Re) oraz faza χ o strukturze regularnej

X-ray phase analysis indicated that annealing operation significantly influences the phase composition (Fig. 3). The reduced only powders are composed of molybdenum, Re-based solid solution (Re) and a cubic χ phase described by $I-43m$ space group corresponding to Re_3W phase.

i grupie przestrzennej I-43m odpowiadającej związkowi Re_3W . Po procesie wygrzewania w składzie proszku pojawia się faza roztworu stałego na bazie molibdenu (Mo), maleje ilość roztworu stałego na bazie renu (Re) oraz wzrasta ilość fazy χ (tab. 3).

During annealing process a molybdenum-based solid solution (Mo) is formed, the amount of (Re) decreases while the χ phase content increases (Tab. 3).



Rys. 3. Rentgenowska analiza fazowa proszków (bezpośrednio po redukcji i po wygrzewaniu)

Fig. 3. X-ray diffraction patterns with phase identification of powders (directly after reduction and after annealing)

Tab. 3. Ilościowy skład fazowy proszku Mo56Re44 po procesie redukcji oraz po procesie redukcji i wygrzewania

Tab. 3. Quantitative phase composition of Mo56Re44 powders after reduction and after reduction and annealing

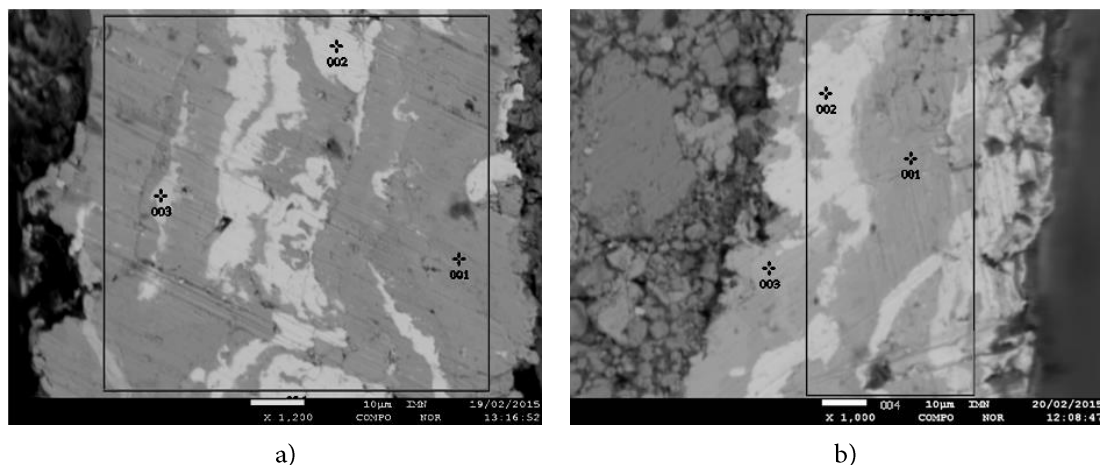
Proszek / Powder	Skład fazowy [% wag.] / Phase composition [% wt.]			
	Mo	(Mo)	(Re)	Faza χ / Phase χ
Po redukcji After reduction	40,3 ± 0,2	—	49,5 ± 0,2	10,2 ± 0,2
Po redukcji i wygrzewaniu After reduction and annealing	31,7 ± 0,3	29,4 ± 0,2	13,1 ± 0,2	25,8 ± 0,3

Na rys. 4 przedstawiono mikrostrukturę warstw wytworzonych w procesie natryskiwania plazmowego z przygotowanych proszków Mo56Re44. Natryskiwano warstwy z proszków otrzymanych bezpośrednio w procesie redukcji oraz z proszków poddanych procesowi redukcji i wygrzewania. W mikrostrukturze warstw widoczne są obszary o różnej koncentracji renu. Najciemniejsze optycznie obszary (rys. 4a – pkt. 001 i 4b – pkt. 001) mają najniższą zawartość renu (poniżej 20%). Obszary pośrednie (rys. 4b – pkt. 003) mają skład zbliżony do założonego. Najjaśniejsze optycznie obszary są wyraźnie wzbogacone w ren (rys. 4a – pkt. 002 i 4b – pkt. 003). W składzie chemicznym warstw występuje również niewielka zawartość tlenu. W mikrostruk-

In Fig. 4 microstructures of plasma sprayed coatings from Mo56Re44 powders is presented. The coatings were deposited from powders directly after reduction as well as after reduction and annealing processes. In the microstructure some areas of varying rhenium content are present. The optically darkest areas (Fig. 4a – point 001 and 4b – point 001) have the lowest rhenium content (below 20%). The intermediate areas (Fig. 4b – point 003) exhibit composition close to nominal. The brightest areas are distinctly enriched in rhenium (Fig. 4a – point 002 and 4b – point 003). In the chemical composition some traces of oxygen were found as well. No significant differences between microstructure of redu-

turze warstw powstałych z proszków bezpośrednio po redukcji oraz po redukcji i wygrzewaniu nie zaobserwowano wyraźnych różnic.

ced only powders and powders after reduction annealing were noticed.



Rys. 4. Mikrostruktura warstw Mo56Re44 utworzonych na podłożu cermetalicznym a) bezpośrednio po procesie redukcji; b) po procesie redukcji i wygrzewania

Fig. 4. Microstructure of Mo56Re44 coatings deposited on cermet substrate a) directly after reduction; b) after reduction and annealing

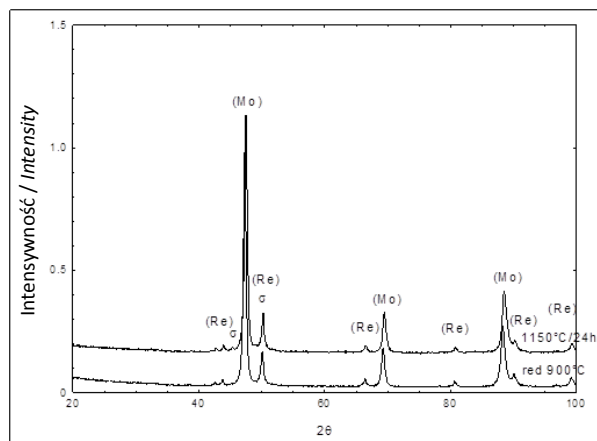
Tab. 4. Skład chemiczny (% wag.) charakterystycznych mikroobszarów występujących w warstwie z proszku Mo56Re44 po procesie redukcji i wygrzewania (obszary z rys. 4)

Tab. 4. Chemical composition (% wt.) of characteristic areas in Mo56Re44 coating after reduction and annealing (areas in Fig. 4)

Obszar Area	Po redukcji (rys. 4a) After reduction (Fig. 4a)			Po redukcji i wygrzewaniu (rys. 4b) After reduction and annealing (Fig. 4b)		
	O	Mo	Re	O	Mo	Re
ciemny / dark	3,2±0,1	80,3±0,1	16,4±0,1	0,8±0,1	85,7±0,2	13,5±0,1
jasny / bright	0,4±0,1	—	99,6±0,2	0,4±0,1	—	99,6±0,2
pośredni / intermediate	1,8±0,1	77,6±0,1	21,6±0,1	1,0±0,1	53,7±0,1	45,2±0,1

Na podstawie analizy dyfrakcyjnej utworzonych warstw (rys. 5) można stwierdzić, że nie zaobserwowano istotnych jakościowych różnic pomiędzy warstwą utworzoną z proszku bezpośrednio po redukcji i warstwą z proszku po redukcji i wygrzewaniu. W składzie fazowym obu warstw występują: roztwór stały na bazie molibdenu (Mo), roztwór stały na bazie renu (Re) i niewielkie ilości fazy σ krystalizującej w układzie tetragonalnym opisanym grupą przestrzenną P42/mnm.

No significant differences between coatings deposited from reduced powder and the ones deposited from reduced and annealed powder were found as indicated by the diffraction patterns (Fig. 5). Both coatings compose of molybdenum-based solid solution (Mo), rhenium-based solid solution (Re) and a little of tetragonal σ phase described by P42/mnm group.

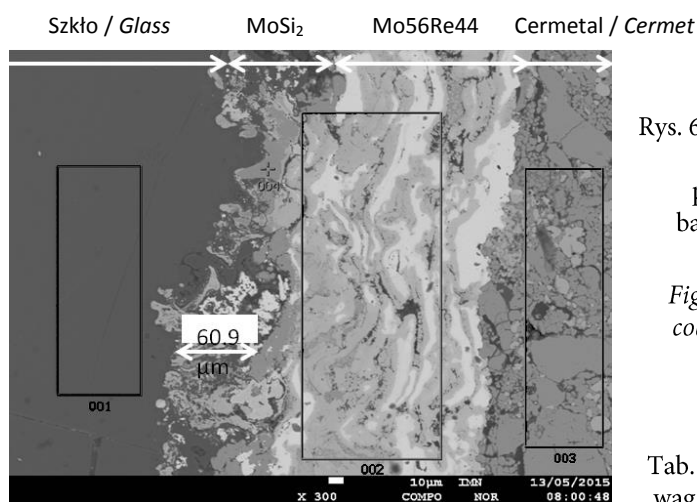


Rys. 5. Rentgenowska analiza warstw powstałych w procesie natryskiwania plazmowego Mo56Re44

Fig. 5 X-ray diffraction patterns of plasma sprayed Mo56Re44 coatings

Na rys. 6 przedstawiono mikrostrukturę warstw po przeprowadzonych testach. W mikrostrukturze warstwy krzemkowej można zaobserwować liczne nieciągłości i pory.

In Fig. 6 the microstructure of coatings after corrosion test is presented. In the silicide layer numerous discontinuities and pores are observed.



Rys. 6. Obraz mikrostruktury warstw po przeprowadzonych badaniach odporności korozyjnej

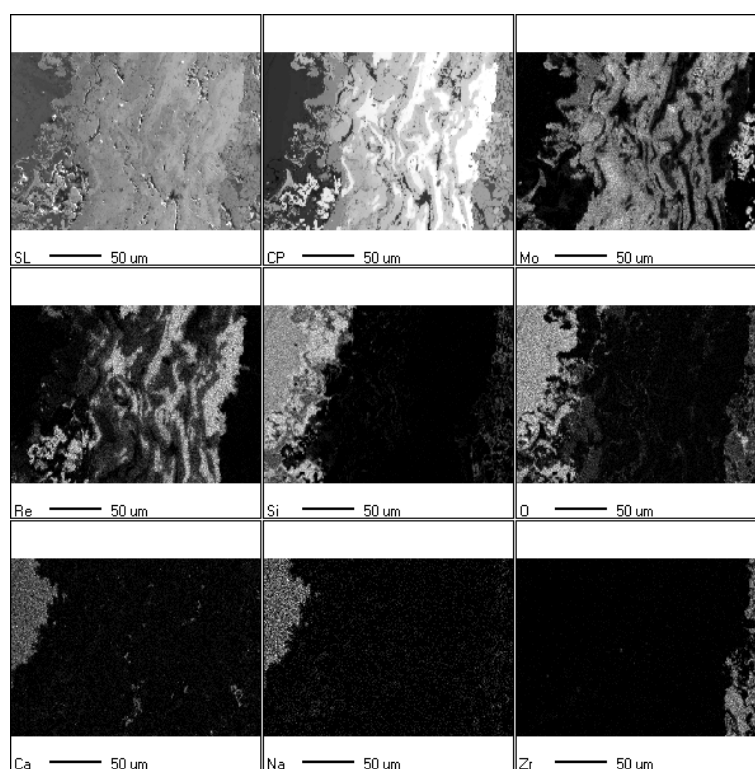
Fig. 6. Microstructure of coatings after corrosion resistance tests

Tab. 5. Skład chemiczny (% wag.) charakterystycznych

mikroobszarów zaznaczonych na rys. 6

Tab. 5. Chemical composition (% wt.) of characteristic areas in Fig. 6

Lp.	K	O	Na	Mg	Al	Si	Ca	Zr	Mo	Re
1	0,3±0,05	50,5±0,2	7,0±0,1	0,5±0,05	1,1±0,1	34,2±0,1	5,9±0,1	—	0,4±0,05	0,0
2	0,1±0,05	2,6±0,1	0,1±0,05	—	0,1±0,05	0,4±0,05	0,3±0,05	—	53,9±0,2	42,5±0,2
3	—	27,4±0,2	0,4±0,05	0,1±0,05	0,9 ±0,1	2,6	0,3±0,05	52,1±0,2	16,2±0,2	—
4	—	1,0±0,1	—	—	—	34,3±0,2	0,0	—	57,2±0,2	7,5±0,1



Rys. 7. Obrazy elektronowe i kompozycyjne oraz rentgenowskie mapy rozkładu pierwiastków dla warstw po przeprowadzonych badaniach odporności korozyjnej

Fig. 7. Electron and composition images as well as X-ray elemental distribution maps for coatings after corrosion resistance tests

Zarówno obraz mikrostruktury (rys. 6), jak i mapy rozkładu pierwiastków (rys. 7) pokazują, że zmiany korozyjne występują głównie w obrębie warstwy krzemkowej oraz na powierzchni warstwy Mo56Re44. Penetracja szkła połączona z częściowym przemieszaniem warstwy krzemkowej i molibdenowo-renowej nastąpiła na głębokość ok. 60 μm . Fakt ten potwierdzają wyniki analiz ilościowych przedstawionych w tab. 5, pokazujące bardzo małe zawartości pierwiastków będących składnikami szkła (Si, Na, Mg, K, Ca) w średnim składzie chemicznym warstwy MoRe (obszar 2, tab. 5). Pomimo nieciągłości warstwy krzemkowej nie zaobserwowano istotnego zwiększenia zawartości tlenu w warstwie w porównaniu do warstw przed próbami korozyjnymi (tab. 4).

4. PORÓWNANIA I WNIOSKI

Opracowano metodę umożliwiającą wytwarzanie proszku stopowego na bazie molibdenu o wysokiej zawartości renu o morfologii umożliwiającej stosowanie go w procesach natryskiwa-

During the corrosion tests the material was mainly modified in the area of silicide layer and at the surface of Mo56Re44 coating (Fig. 6 and Fig. 7). Molten glass penetrates the material down to about 60 μm depth and is related to a partial mixing of silicide and Mo-Re layers. This fact is confirmed by quantitative analyses (Tab. 5) that show a very small content of glass component elements (Si, Na, Mg, K, Ca) in an average chemical composition of Mo-Re layer (area 2, Tab. 5). Despite discontinuities of silicide layer, no significant increase in oxygen content in the layer was noticed as compared to material before corrosion tests (Tab. 4).

4. CONCLUSION

A method of manufacturing of molybdenum-based alloy powder with a high rhenium content

nia cieplnego. Z opracowanego proszku wytworzono warstwy w procesie natryskiwania plazmowego. Badano wpływ zastosowania operacji wygrzewania proszku po procesie redukcji na skład fazowy i mikrostrukturę proszków oraz otrzymanych z nich warstw. Operacja wygrzewania wpływa na jakościowy i ilościowy skład fazowy proszków natomiast nie ma istotnego wpływu na skład fazowy warstw. Nie zaobserwowano również wpływu operacji wygrzewania na mikrostrukturę wytworzonych warstw. W przypadku stosowania opracowanych proszków jako źródła warstw wytwarzanych w procesach natryskiwania plazmowego, nie jest konieczne przeprowadzanie procesu wygrzewania proszku. Wykonane próby odporności korozyjnej na działanie szkła wykazały, że wytworzone powłoki bardzo dobrze chronią wyrób cermetaliczny przed działaniem ciekłego szkła. Nie zaobserwowano składników szkła w cermetale. Penetracja szkła do warstwy stopowej jest również znikomo mała (poniżej 0.5% wag). Istotne jest również to, że rozpuszczalność składników warstwy w szkło jest minimalna (poniżej 0.5% wag.). Na podstawie wykonanych badań można stwierdzić, że opracowane materiały dobrze rokują w aspekcie zastosowania ich na elementy instalacji do topienia szkła, w szczególności szkła sodowo-wapniowego.

PODZIĘKOWANIA

Prezentowane wyniki badań wykonane zostały w projekcie o nr PBS1/B5/3/2012 pt.: „Nowe cermetaliczne materiały kompozytowe do zastosowań w strefach instalacji pieców topielnych szczególnie narażonych na korozję”, realizowanego w ramach programu Program Badań Stosowanych prowadzonego przez Narodowe Centrum Badań i Rozwoju.

LITERATURA

- [1] Klimpel A.: *Napawania i natryskiwanie cieplne*. Wyd. Naukowo-Techniczne 2000, s. 441–464.
- [2] Lis M., Woch M.: *Technika plazmowa w inżynierii materiałowej metali*. *Rudy i Metale Nieżelazne* t. 53 nr 5 (2008), s. 291–296.

and a morphology suitable for thermal spraying was developed. The powders were deposited with plasma spraying process. Influence of annealing process on the phase composition and microstructure of powders and coatings was determined. Annealing was found not to influence the phase composition of powders but has an effect on coatings. The microstructure was not influenced as well. Therefore it is not necessary to conduct the annealing procedure on powders dedicated for plasma spraying. The tests towards corrosion resistance under molten glass indicate that the coating protect cermet element very well. No glass element were found in the cermet material. Pitting of glass into the alloy layer is negligibly small (below 0.5 % wt.). It is also important that solubility of layer components in glass is minimal (below 0.5 % wt.). The research shows that the developed materials have a high potential for application as elements of glass-melting installations, especially for soda-lime glass.

ACKNOWLEDGEMENTS

The work was performed within the scope of “Nowe cermetaliczne materiały kompozytowe do zastosowań w strefach instalacji pieców topielnych szczególnie narażonych na korozję” project no. PBS1/B5/3/2012 funded by The National Centre for Research and Development.

REFERENCES

- [1] Klimpel A.: *Napawania i natryskiwanie cieplne*. Wyd. Naukowo-Techniczne 2000, pp. 441–464.
- [2] Lis M., Woch M.: *Technika plazmowa w inżynierii materiałowej metali*. *Rudy i Metale Nieżelazne* vol. 53 no. 5 (2008), pp. 291–296.

- [3] Wrona A., Lis M., Kamińska M., Bilewska K., Olszewski T., Pajzderski P., Szarek A.: *Funkcjonalne warstwy wytwarzane techniką natryskiwania plazmowego przeznaczone do zastosowań medycznych*. W: *Polska Metalurgia w latach 2011-2014. Monografia*, Wydawnictwo Naukowe „Akapit”, Kraków 2014, s. 249–258.
- [4] Wrona A., Lis M., Woch M., Staszewski M., Czepelak M., Kubica L.: *Wpływ parametrów procesu natryskiwania plazmowego na własności kompozytowych materiałów warstwowych przeznaczonych do zastosowań w elektronice i elektrotechnice*. *Rudy i Metale Nieżelazne* t. 54 nr 9 (2009), s. 542–549.
- [5] Richert M.W., Zawadzka P.: *Powłoki użytkowe na narzędziach i częściach maszyn dla przemysłu metali nieżelaznych*. *Obróbka Plastyczna Metali* vol. XXV nr 1 (2014), s. 5–26.
- [6] Simander W., Walser H.: *Glass Tank Reinforcements*. *Ceramic Engineering and Science Proceedings* vol. 24 issue 1 (2003), .. 243–252.
- [7] Dunkl M., Fantinel A., Dinelli G., Tognon R.: *Molybdenum/Fused Cast AZS Material for Critical Areas in Glass Melting Tanks*. *Ceramic Engineering and Science Proceedings* nr 18 (1996), s. 216–224.
- [8] Naor A., Eliaz N., Gileadi E., Taylor S.R.: *Properties and applications of rhenium and its alloys*. *The AMMTIAC Quarterly*, 5, 1, s. 11–13.
- [9] Eliaz N., Gileadi E.: *Induced Codeposition of Alloys of Tungsten, Molybdenum and Rhenium with Transition Metals*. *Modern Aspects of Electrochemistry* 42 (2008), s. 191.
- [10] Keith J. Leonard, Jeremy T. Busby, Steven J., Zinkle J.: *Microstructural and mechanical property changes with aging of Mo–41Re and Mo–47.5Re alloys*. *Journal of Nuclear Materials* 366 (2007), s. 369–387.
- [11] Wrona A., Staszewski M., Czepelak M., Woch M., Kamińska M., Osadnik M., Kołacz D.: *Properties of rhenium-based master alloys prepared by powder metallurgy techniques*. *Archives of Materials Science and Engineering* 45 (2010), s. 95–101.
- [12] Osadnik M., Wrona A., Czepelak M., Lis M., Czechowska K., Kamińska M., Bilewska K.: *Nowe pole zastosowań renu jako składnika kompozytów cermetalicznych*. *Rudy i Metale Nieżelazne* t. 59 nr 1 (2014), s.12–15.
- [3] Wrona A., Lis M., Kamińska M., Bilewska K., Olszewski T., Pajzderski P., Szarek A.: *Funkcjonalne warstwy wytwarzane techniką natryskiwania plazmowego przeznaczone do zastosowań medycznych*. W: *Polska Metalurgia w latach 2011-2014. Monografia*, Wydawnictwo Naukowe „Akapit”, Kraków 2014, pp. 249–258.
- [4] Wrona A., Lis M., Woch M., Staszewski M., Czepelak M., Kubica L.: *Wpływ parametrów procesu natryskiwania plazmowego na własności kompozytowych materiałów warstwowych przeznaczonych do zastosowań w elektronice i elektrotechnice*. *Ores and Non-Ferrous Metals* vol. 54 no. 9 (2009), pp. 542–549.
- [5] Richert M.W., Zawadzka P.: *Utility coatings on tools and machine parts for the non-ferrous metals industry*. *Obróbka Plastyczna Metali* vol. XXV no. 1 (2014), pp. 5–26.
- [6] Simander W., Walser H.: *Glass Tank Reinforcements*. *Ceramic Engineering and Science Proceedings* vol. 24 issue 1 (2003), pp. 243–252.
- [7] Dunkl M., Fantinel A., Dinelli G., Tognon R.: *Molybdenum/Fused Cast AZS Material for Critical Areas in Glass Melting Tanks*. *Ceramic Engineering and Science Proceedings* no. 18 (1996), pp. 216–224.
- [8] Naor A., Eliaz N., Gileadi E., Taylor S.R.: *Properties and applications of rhenium and its alloys*. *The AMMTIAC Quarterly*, 5, 1, pp. 11–13.
- [9] Eliaz N., Gileadi E.: *Induced Codeposition of Alloys of Tungsten, Molybdenum and Rhenium with Transition Metals*. *Modern Aspects of Electrochemistry* 42 (2008), p. 191.
- [10] Keith J. Leonard, Jeremy T. Busby, Steven J., Zinkle J.: *Microstructural and mechanical property changes with aging of Mo–41Re and Mo–47.5Re alloys*. *Journal of Nuclear Materials* 366 (2007), pp. 369–387.
- [11] Wrona A., Staszewski M., Czepelak M., Woch M., Kamińska M., Osadnik M., Kołacz D.: *Properties of rhenium-based master alloys prepared by powder metallurgy techniques*. *Archives of Materials Science and Engineering* 45 (2010), pp. 95–101.
- [12] Osadnik M., Wrona A., Czepelak M., Lis M., Czechowska K., Kamińska M., Bilewska K.: *New field of rhenium application as a cerametallic composite component*. *Ores and Non-Ferrous Metals* vol. 59 no. 1 (2014), pp.12–15.

