

Dariusz OZIMINA*, Monika MADEJ*, Andrzej RADZISZEWSKI**

WŁAŚCIWOŚCI TRIBOLOGICZNE POWŁOK KOMPOZYTOWYCH OTRZYMYWANYCH METODĄ NADDŹWIĘKOWĄ HVOF

TRIBOLOGICAL PROPERTIES OF HVOF – SPRAYED COMPOSITE

Słowa kluczowe:

HVOF, materiały kompozytowe, powłoki przeciwzużyciowe, zużycie tribologiczne

Key-words:

HVOF, composite materials, antiwear additives, wear

Streszczenie

W pracy przedstawiono wyniki badań powłok niklowych oraz kompozytowych nanoszonych sposobem naddźwiękowym – HVOF z proszków Ni, Ni-SiC, Ni-TiN oraz Ni-Al₂O₃ na podłożu ze stali C45. Sposób doboru takich materiałów ceramicznych podyktowany został ich budową wiązań chemicznych, odpowiednio kowalencyjnym, metalicznym i jono-

* Politechnika Świętokrzyska w Kielcach, Wydział Mechatroniki i Budowy Maszyn, Al. 1000-Lecia PP 7, 25-314 Kielce.

** RESURS, ul. Czarodzieja 12, 03-116 Warszawa.

wym celem pracy było określenie charakteru oddziaływań tribochemicznych dodatków przeciwzużyciowych – AW typu ZDTP na uzyskane powłoki. Powłoki poddano obserwacjom mikroskopowym na elektronowym mikroskopie skaningowym SEM. Badania tribologiczne zrealizowano dzięki użyciu testera tribologicznego T-01M w warunkach tarcia technicznie suchego i granicznego. Jako substancje smarowe zastosowano mineralną bazę olejową oraz mineralną bazę olejową z 1% dodatkiem ZDTP. Analiza porównawcza właściwości wytworzonych powłok niklowych i kompozytowych, potwierdziła zróżnicowaną aktywność tribochemiczną, decydującą o efektywności tribologicznej powstających podczas tarcia przeciwzużyciowych warstw powierzchniowych.

WPROWADZENIE

Szybki rozwój w dziedzinie nowoczesnych materiałów kompozytowych jest spowodowany zapotrzebowaniem technologicznym w szerokim zakresie: budowy i eksploatacji maszyn, technik produkcyjnych i procesów inżynierskich. Do podstawowych metod wytwarzania powłok ochronnych należą między innymi powłoki natryskiwane cieplnie, metalizacja natryskowa [L. 1]. W odniesieniu do tradycyjnych metod znana jest ona od niemal stu lat i ciągle rozwija się zarówno w zakresie konstrukcji urządzeń, jak i nakładanych materiałów. Metodą natryskiwania można nakładać różne metale i stopy, które mogą spełniać rolę powłok ochronnych, technicznych lub dekoracyjnych.

Powłoki otrzymywane techniką natryskiwania proszkowego nadźwiękowego z dużymi prędkościami, HVOF – *High Velocity Oxy Fuel*, znajdują swe zastosowanie w różnych aplikacjach przemysłowych, ponieważ są odporne na korozję, zużycie przez tarcie, erozję, kawitację itp. Stosuje się je na elementy robocze rolek przenośników, kanały zsympowe, ślimaki, łopatki wentylatorów, elementy urządzeń hydraulicznych – nurniki, tłoczyska.

W zastosowanej technice coraz większego znaczenia nabierają materiały proszkowe, z których otrzymuje się powłoki [L. 2]. Wśród powszechnie stosowanych materiałów znajdują się stopy twarde – Ni, Co lub Fe z Cr, B i Si, węgliki Ti, Zr, Hf, azotki V, Nb, Ta oraz borki Cr, Mo, W. Najbardziej dynamicznie rozwijają się proszki kompozytowe – cząstki tlenku otoczone koszulką metalową, lub na odwrót wewnątrz tlenku cząstka metalu, np. $Al_2O_3 + Ni$, $Cr_3C_2 + NiCr$, $WC + Co$. Główną

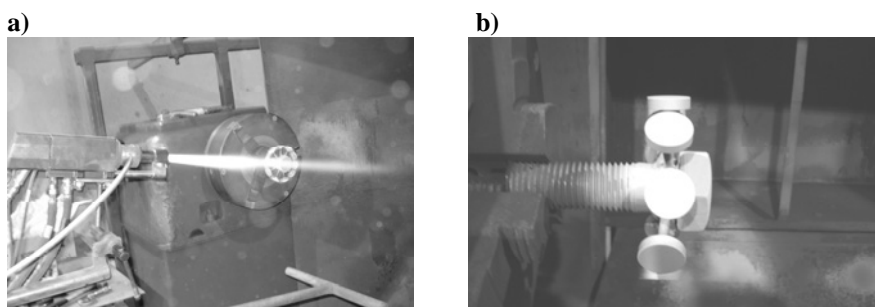
zaletą natryskiwania jest możliwość dowolnego doboru składu powłoki oraz łatwość jej uzyskania. Ponadto dzięki ewentualnej automatyzacji i robotyzacji procesu wytwarzania stawia je w grupie nowoczesnych materiałów konstrukcyjnych.

Celem niniejszej pracy było określenie odporności przeciwzużyciowej powłok nanoszonych metodą HVOF w warunkach tarcia technicznie suchego oraz w tarcu granicznym, związanym z oddziaływaniami o charakterze tribochemicznym ze składnikami modelowej substancji smarowej. Pod względem efektywności działania dodatków uszlachetniających zawartych w substancjach smarowych decydującą rolę odgrywa adsorpcja. W związku z tym jednym z najczęściej stosowanym środkiem jest dialkiloditiofosforan cynku ZDTP, działający jako dodatek zmniejszający zużycie, antykorozyjny oraz antyutleniający [L. 3]. Mechanizm działania ZDTP w węzle tarcia jest bardzo złożony i zależy od wielu czynników, takich jak: rodzaj i właściwości powierzchni tarcia, wielkości obciążenia, temperatury i rodzaju tarcia [L. 4]. Dlatego realizowanie badań w tym kierunku jest jak najbardziej uzasadnione ze względu na fakt, że oddziaływanie z powierzchnią tarcia zawsze mają charakter indywidualny, związany z aktywnością warstw wierzchnich elementów roboczych.

APARATURA I METODYKA BADAŃ

Otrzymywanie powłok

W pracy powłoki niklowe i kompozytowe uzyskano poprzez natryskiwanie proszkowe naddźwiękowe z dużymi prędkościami i pod dużym ciśnieniem – HP/HVOF, *High Pressure / High Velocity Oxy Fuel*. Metodę tę wyróżnia to, że proces natryskiwania przeprowadza się za pomocą palników na paliwo płynne, a prędkości stopionych cząstek są jeszcze większe – do 1200 m/s, przy niższej temperaturze płomienia – 2700°C. Skutkiem tego jest większa energia kinetyczna cząstek, a uzyskane powłoki mają większą jednorodność struktury, niższą porowatość, niski udział tlenków, lepsza jest również adhezja cząstek do siebie i do podłoża. Do natryskiwania cieplnego użyte zostały materiały proszkowe dostępne na rynku oraz syntezowane na Akademii Górniczo-Hutniczej.



Rys. 1. Widok a) pistoletu JP 5000 podczas natryskiwania powłoki oraz b) powłoki po natryskiwaniu

Fig. 1. View a) JP 5000 gun and b) thermal spraying coatings

Zastosowane materiały powłokowe stanowił proszek niklu oraz proszek niklu z 5% dodatkiem SiC, TiN lub Al_2O_3 . Powłoki natryskiwano na próbki ze stali C45. W celu zwiększenia adhezji do podłoża – usunięcia tlenków powierzchnię poddano obróbce strumieniowo-ściernej elektrokorundem [L. 5]. Do natryskiwania powłok zastosowano przedstawiony na **Rysunku 1** pistolet JP5000 HV-50-JP HVOF Mobile System. Powłoki wytwarzano przy następujących parametrach:

przepływy/ciśnienie

- tlen $-O_2 = 849$ l/min, ciśnienie 11,2 bar,
- nafta lotnicza – kerozyna – 24,1l/min, ciśnienie 8,4 bar,
- azot $N_2 = 15,1$ l/min,
- ciśnienie w komorze Combustion Chamber – 8,0 bar,
- przepływ wody chłodzącej 24,4 l/min, ciśnienie 9,5 bar,
- odległość dyszy palnika od próbki 350 mm.

Miernikiem eXacto firmy Elektro-Physik GmbH zmierzono grubość powłok – wynoszącą 180 ± 5 μm .

Badania metalograficzne

Do obserwacji proszków ceramicznych oraz powłok Ni, Ni-SiC, Ni-TiN i Ni- Al_2O_3 użyto skaningowej mikroskopii elektronowej. W badaniach posłużono się mikroskopem FEI E-SEM XL30 wyposażonym w spektrometr dyspersji energii promieni X EDAX GEMINI 4000, z możliwością badań w niskiej próżni. Wyposażony jest on w detektor Si(Li) z okienkiem SUTW o zdolności rozdzielczej ≤ 133 . System EDAX kontroluje wiązkę elektronową w mikroskopie E-SEM XL30 celem akwizycji obrazów i map poprzez własny generator skanowania.

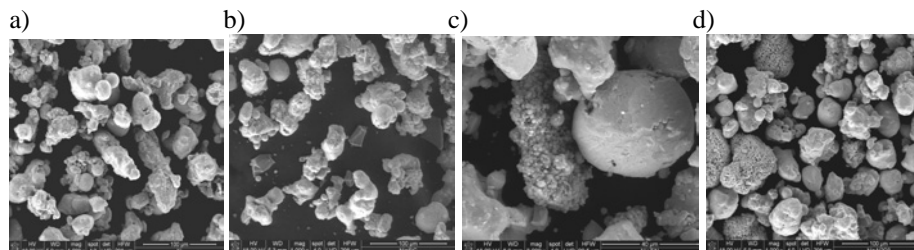
BADANIA TRIBOLOGICZNE

Badania tribologiczne przeprowadzono na aparacie T-01M pracującym w skojarzeniu kula–tarcza. Umożliwiły one ocenę charakteru tarcia i zużycia w funkcji drogi przy stałej wartości obciążenia, temperatury i wilgotności otoczenia na podstawie rejestracji siły tarcia/współczynnika tarcia oraz wielkości zużycia. Układ trący stanowiła kulka ze stali 100 Cr6 zaś tarcze ze stali C45 pokryte powłokami Ni, Ni-SiC, Ni-TiN oraz Ni-Al₂O₃.

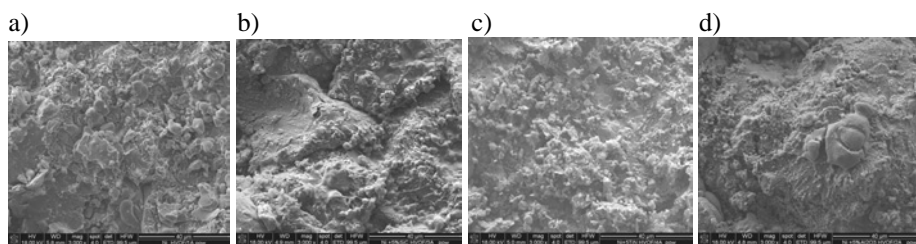
WYNIKI BADAŃ I DYSKUSJA

Mikroskop SEM

Morfologię użytych materiałów proszkowych przedstawiają fotografie na **Rysunku 2**. Widoki proszków Ni, Ni, Ni-SiC, Ni-TiN oraz Ni-Al₂O₃ pokazują znacznie zróżnicowaną morfologię użytych proszków. Poniżej zaprezentowano fotografie topografii powierzchni otrzymanych powłok (**Rys. 3**).



Rys. 2. SEM – morfologia proszków: a) Ni, b) Ni –SiC, c) Ni-TiN oraz d) Ni-Al₂O₃
 Fig. 2. SEM – morphology of powders: a) Ni, b) Ni –SiC, c) Ni-TiN oraz d) Ni-Al₂O₃



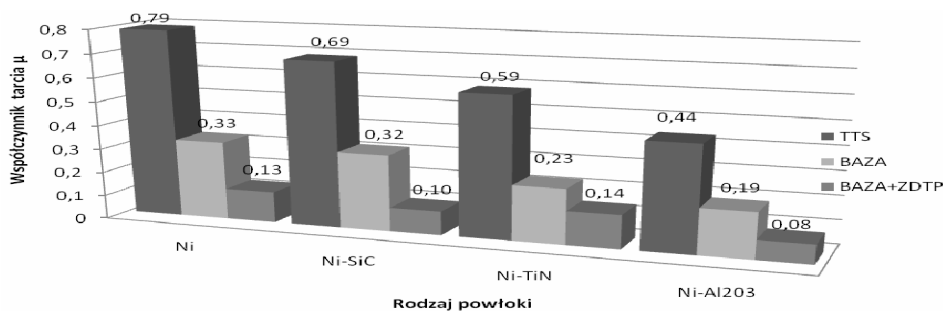
Rys. 3. SEM – widok struktury powłok natryśniętych naddźwiękowo HVOF: a) Ni, b) Ni-SiC, c) Ni-TiN, d) Ni-Al₂O₃
 Fig. 3. SEM – view structures of HVOF thermally sprayed coatings: a) Ni, b) Ni-SiC, c) Ni-TiN, d) Ni-Al₂O₃

Badania tribologiczne

Charakterystyki tribologiczne otrzymano w warunkach tarcia technicznego suchego oraz tarcia ze smarowaniem modelową: mineralną substancją smarową, mineralną substancją smarową zawierającą 1% masowy dialkilditiofosforanu cynku ZDTP. Skojarzenie trące stanowiła kula ze stali 100 Cr6 – tarcza z powłoką Ni, Ni-SiC oraz Ni-Al₂O₃ otrzymana sposobem naddźwiękowym. Badania zrealizowano przy następujących parametrach:

- obciążenie $P = 10 \text{ N}$,
- prędkość ślizgania $v = 0,1 \text{ m/s}$,
- droga tarcia $D = 500 \text{ m}$,
- wilgotność względna $55 \pm 5\%$,
- temperatura $T_0 = 22 \pm 1^\circ\text{C}$.

Na **Rysunku 4** przedstawiono zmiany współczynnika tarcia w funkcji rodzaju materiału i zastosowanej substancji smarowej. Natomiast **Rysunek 5** obrazuje liniowe zużycie się węzła tarcia.

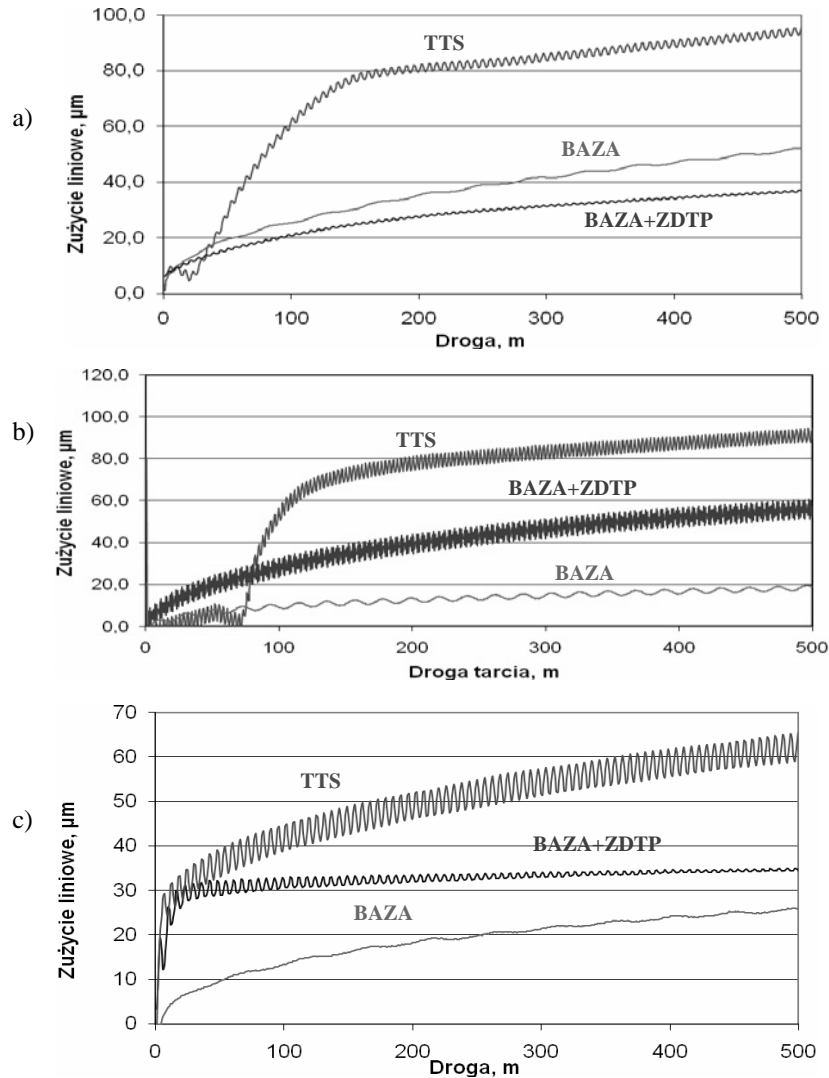


Rys. 4. Wykresy zmian współczynnika tarcia w zależności od rodzaju materiału powłoki i substancji smarowej

Fig. 4. Relationship between friction coefficient in dependence on kind of materials and lubricative substances

Na podstawie przeprowadzonych badań tribologicznych przedstawionych na **Rysunkach 4 i 5** stwierdzono, że największe opory tarcia i zużycie, szczególnie podczas tarcia technicznie suchego, wykazują elementy pokryte powłoką Ni i Ni-SiC, a najmniejsze dla Ni-Al₂O₃. Natomiast podczas smarowania modelową substancją smarową najmniejsze opory tarcia i zużycie uzyskano dla powłoki Ni-Al₂O₃. Na takie zachowania mają decydujący wpływ wynikające z dużej aktywności oddziaływania adsorpcyjne, które podczas tarcia w warunkach granicznych są prekursorem tworzenia warstw tribochemicznych o charakterze reak-

cyjnym. W przypadku ceramiki o wiązaniu kowalencyjnym oraz metalicznym, procesy te przebiegają wolniej. Tworzone na tych powłokach warstwy powierzchniowe są bardziej stabilne i charakteryzują się największą efektywnością przeciwzużyciową.



Rys. 5. Zależność zużycia liniowego w od rodzaju materiału powłoki: a) Ni-SiC, b) Ni-TiN, c) Ni-Al₂O₃ oraz zastosowanych substancji smarowych

Fig. 5. Relationship between linear wear w versus kind of materials coatings: a) Ni-SiC, b) Ni-TiN, c) Ni-Al₂O₃ and lubricative substances

WNIOSKI

Przeprowadzona analiza wpływu oddziaływań fizykochemicznych ZDTP na właściwości tribologiczne wybranych materiałów ceramicznych pokazała, że:

1. Testy tribologiczne przeprowadzone na kompozytowych powłokach metalowo-ceramicznych w warunkach tarcia technicznie suchego umożliwiły wykazanie podstawowych różnic w ich właściwościach oraz stanowiły układ odniesienia dla badań z zastosowaniem substancji smarowych.
2. Adsorpcja ZDTP na materiałach o różnych wiązaniach chemicznych przebiega w odmienny sposób i jest związana z budową i aktywnością warstw wierzchnich.
3. Testy tribologiczne przeprowadzone na kompozytowych powłokach metalowo-ceramicznych w warunkach tarcia technicznie suchego umożliwiły wykazanie podstawowych różnic w ich właściwościach oraz stanowiły układ odniesienia dla badań z zastosowaniem substancji smarowych.
4. ZDTP w modelowych substancjach smarowych wpływa na zmniejszenie oporów tarcia badanych systemów tribologicznych dla powłok Ni-SiC i Ni-Al₂O₃.
5. Zastosowanie substancji smarowych w badaniach tribologicznych wpływa na zmniejszenie zużycia elementów trących, przy czym największą efektywność w tym zakresie stwierdzono dla powłoki Ni-Al₂O₃.

LITERATURA

1. Brandt O.C.: Mechanical Properties of HVOF Coatings., *Journal of Thermal Spray Technology* 2, 1995, 147–152.
2. Shamimi Nouri A., Liu Y., Lewandowski J.: Effects of Thermal Exposure and Test Temperature on Structure Evolution and Hardness/Viscosity of an Iron-Based Metallic Glass, *Metallurgical and Materials Transactions A*, 6, 2009, 1314–1323.
3. Ozimina D.: Przeciwzużyciowe warstwy wierzchnie w układach tribologicznych, Monografia nr 33, Wyd. PŚk., Kielce 2002.
4. Madej M., Ozimina D., Piwoński I.: The influence of tribochemical reactions of antiwear additives on heterogeneous surface layers in boundary lubrication, *Tribology Letters* 2, 2006, 135–141.

5. PN-EN 1395-2:2007 Natryskiwanie cieplne – Badania odbiorcze urządzeń do natryskiwania cieplnego – Część 2: Natryskiwanie płomieniowe z uwzględnieniem natryskiwania naddźwiękowego HVOF.

Recenzent:
Lech STARCZEWSKI

Summary

This paper presents the results of the research on nickel and composite coatings formed by High Velocity Oxygen Fuels Thermal Spray Process - HVOF from the Ni, Ni-SiC, Ni-TiN and Ni-Al₂O₃ powders on steel C45. The coatings are produced from commercial and synthesised powder materials. Their morphology and the structure of the coatings were imaged with a scanning electron microscope (SEM/EDS). The wear resistance and friction coefficient of the composite coatings were determined by a T-01M, a ball-disc tester. The tests were realised for technically dry friction and boundary lubrication in model lubricants: oil bases and oil bases with antiwear additives – 1% mass; ZDTP, during technically dry friction and boundary lubrication in model lubricants; oil bases and oil bases with antiwear additives AW. The analyses of the tribological tests confirm that the kind of chemical assimilate in fact had a determination on the properties.

