

Wojciech ŻÓRAWSKI*

WŁAŚCIWOŚCI NANOSTRUKTURALNYCH POWŁOK WĘGLIKOWYCH NATRYSKANYCH NADDŹWIĘKOWO

PROPERTIES OF HYPERSONIC SPRAYED NANOSTRUCTURED CARBIDE COATINGS

Słowa kluczowe:

HVOLF, węgiel wolframu, nanostruktura, zużycie

Key words:

HVOLF, tungsten carbide, nanostructure, wear

Streszczenie

W pracy przedstawiono wyniki badań nanostrukturalnej powłoki WC₁₂Co natryskanej naddźwiękowo (HVOLF). Badania nanostrukturalnego proszku oraz natryskanej powłoki były analizowane za pomocą mikroskopu skaningowego (SEM), mikroskopu transmisyjnego (TEM) i dyfraktometru (XRD). Pokazały one, że ziarna proszku oraz natryskana powłoka zawierają nanokryształy WC. Natryskana nanostrukturalna powłoka charakteryzowała się większą gęstością w porównaniu z powłoką natryskaną z proszku konwencjonalnego i zawierała również niewielką

* Politechnika Świętokrzyska, e-mail: ktrwz@tu.kielce.pl.

ilość fazy W_2C WC_{1-x} i W . Badania odporności na zużycie ściernie przeprowadzone na testerze tribologicznym T-07 wykazały mniejsze zużycie powłoki nanostrukturalnej.

WPROWADZENIE

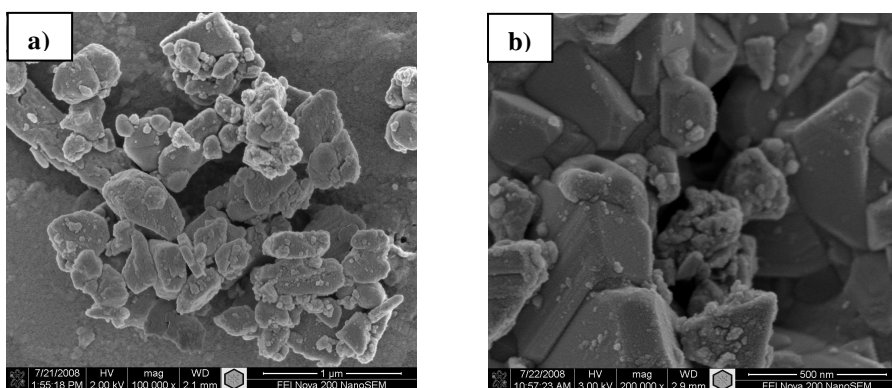
Zastosowanie powłok jest bardzo efektywnym i ekonomicznym rozwiązaniem, które stwarza wiele możliwości polepszenia właściwości eksploatacyjnych części maszyn. Dlatego też powłoki znalazły szerokie zastosowanie w wielu gałęziach przemysłu. Jedną z często stosowanych technologii nanoszenia powłok jest natryskiwanie cieplne. Wprowadzenie do przemysłu nowych systemów do natrysku plazmowego, naddźwiękowego oraz natrysku zimnym gazem znacznie rozszerzyło możliwości aplikacyjne tej technologii [L. 1, 2]. Ponadto do bardzo szerokiego zakresu stosowanych materiałów dołączyły nowe materiały o strukturze nanokryształicznej. Zainteresowanie materiałami nanostrukturalnymi jest spowodowane ich właściwościami, które są znacznie lepsze niż właściwości stosowanych do tej pory materiałów konwencjonalnych. W procesach natryskiwania cieplnego powłoki nanostrukturalne można otrzymać, natryskując proszek o typowej granulacji ($15 \div 53 \mu m$), którego ziarna zbudowane są z nanokryształów lub natryskując zawiesiny, które je zawierają [L. 3, 4]. Materiałem, który jest przedmiotem wielu prac badawczych jest węgielk wolframu. Jego bardzo dobra odporność na zużywanie spowodowała, że powłoki WC-Co są obecnie wykorzystywane do zwiększenia trwałości różnych części maszyn [L. 5, 6]. Struktura natryskanych powłok składała się z twardych ziaren WC, które są osadzone w kobaltowej matrycy. Do ich nakładania wykorzystuje się obecnie procesy natryskiwania naddźwiękowego. Stosowane wcześniej procesy natryskiwania plazmowego, w wyniku oddziaływania wysokiej temperatury plazmy oraz obecności tlenu, prowadziły do jego rozpadu, odwęglenia oraz utleniania. W konsekwencji znaczne zmiany w składzie fazowym w istotny sposób pogarszały właściwości eksploatacyjne powłok. Proces natryskiwania naddźwiękowego z relatywnie niską temperaturą strumienia natryskowego oraz krótkim czasem przebywania ziarna proszku w strumieniu natryskowym znacznie ograniczył te niekorzystne zjawiska. Następnym etapem pozwalającym na uzyskanie jeszcze lepszych rezultatów jest możliwość wykorzystania nanostrukturalnych proszków węglik wolframu, którego ziarna składają się z nanokryształów [L. 7, 8]. Podczas na-

tryskiwania naddźwiękowego nanokryształ WC są bardziej podatne na wpływ strumienia natryskowego z powodu mniejszych rozmiarów oraz większego stosunku powierzchni do objętości. W przedstawionej pracy przeprowadzono badania mikrostruktury, składu fazowego oraz odporności na zużywanie ściernie powłok natryskanych HVOLF z proszków WC12Co o strukturze nanokrystalicznej i konwencjonalnej.

EKSPERYMENT

Materiały

W procesie natryskiwania naddźwiękowego zostały zastosowane dwa proszki węgla wolframu z 12% zawartością kobaltu. Proszek o budowie nanostrukturalnej to Infralloy S7412, a natryskana powłoka jest oznaczona dalej jako WC12Co-N, a proszek o budowie konwencjonalnej to Amperit 519.074, powłokę oznaczono WC12Co-A. Są to materiały otrzymywane w wyniku aglomeracji oraz spiekania drobnych ziaren proszku. Zastosowane proszki mają bardzo duży udział ziaren o kształcie sferoidalnym, co znacznie ułatwia wprowadzenie ich w strumień natryskowy ponieważ zwiększa ich sypkość w porównaniu z proszkami o nieregularnym kształcie ziarna. W skład proszku o budowie nanostrukturalnej wchodzi nanometryczne i submikronowe kryształy WC o wymiarach od 50 do 500 nm (**Rys. 1**), natomiast do wytworzenia konwencjonalnego proszku WC12Co-A użyto ziaren o granulacji 1 μm .



Rys. 1. Nanometryczne i submikronowe cząstki proszku WC12Co-N; a) na powierzchni ziarna, b) na zglądzie metalograficznym

Fig. 1. Nanometer and submicron WC12Co-N powder particles; a) on the powder grain surface, b) on the cross-section

Natryskiwanie naddźwiękowe

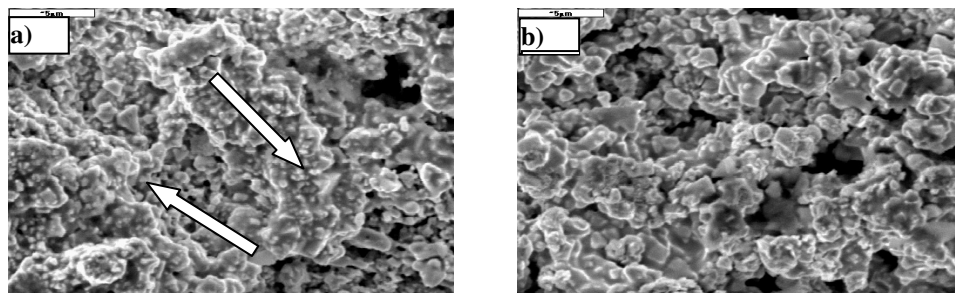
Do natryskiwania obydwóch proszków zastosowano system natryskiwania naddźwiękowego HVOLF (High Velocity Oxy-Liquid Fuel) TAFA – JP-5000, w którym jako paliwo jest zastosowana nafta. Przed natryskiem, próbki ze stali C45 o wymiarach 30 x 30 x 3 mm do badań metalograficznych oraz próbki \varnothing 30 x 6 do testów tribologicznych zostały poddane obróbce strumieniowo-ściernej elektrokorundem 12EB przy ciśnieniu 0,5 MPa.

Metodologia

Analiza mikrostruktury oraz składu chemicznego natryskanych powłok została przeprowadzona za pomocą mikroskopów skaningowych JSM–5400 z mikrosondą ISIS 300 Oxford (EDS) i FEI COMPANY Nova™ NanoSEM 200 oraz mikroskopu transmisyjnego Philips CM20 z EDAX EDX. Do badań składu fazowego zastosowano dyfraktometr typu D8 Advance (Bruker). W badaniach zastosowano filtrowane promieniowanie serii $K\alpha$, anody Co o długość fali $\lambda = 1,78897 \text{ \AA}$. Pomiarzy mikrotwardości zostały przeprowadzone na zglądach metalograficznych za pomocą mikrotwardościomierza Vickersa CSM. Do określenia odporności na zużycie ścierne zastosowano tester tribologiczny T-07 (rubber wheel machine).

WYNIKI BADAŃ I ICH OMÓWIENIE

Obraz mikrostruktury powierzchni natryskanych powłok jest pokazany na **Rys. 2a, b**. Natryskane ziarna proszku tworzą lamelle, które są w niewielkim stopniu odkształcone. Jest to wynik wpływu znacznie niższej temperatury płomienia gazowego (nafta + tlen) niż w przypadku natryskiwania plazmowego oraz krótkiego czasu przebywania ziaren proszku w naddźwiękowym strumieniu natryskowym. Ciemne obszary to pory, które występują w obydwóch powłokach i ich ilość jest wyraźnie większa w przypadku powłoki natryskanej z proszku konwencjonalnego (**Rys. 2b**). Widoczny jest bardzo mały rozmiar kryształów zachowanych w powłoce WC12Co-N (strzałki), które wchodziły w skład natryskanych ziaren (**Rys. 2a**).

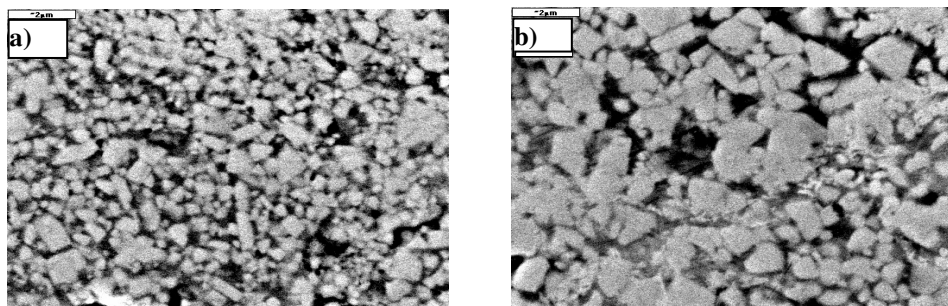


Rys. 2. Mikrostruktura powierzchni natryskanej naddźwiękowo powłoki; a) WC12Co-N, b) WC12Co-A

Fig. 2. Microstructure of surface of hypersonic sprayed coating; a) WC12Co-N, b) WC12Co-A

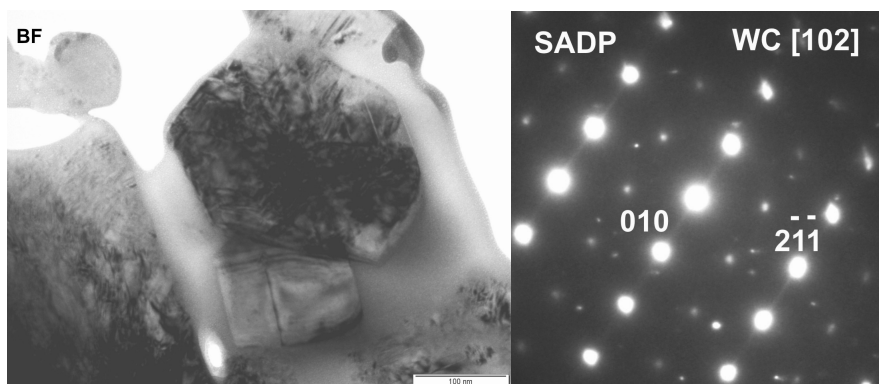
Na **Rys. 3** są pokazane mikrostruktury powłok natryskanych HVOLF. Na zglądach obydwóch powłok WC12Co widoczne są jasne ziarna, które są osadzone w ciemnej matrycy. Przeprowadzona mikroanaliza EDS pokazała różny skład powłoki w zależności od badanej strefy. Jasne ziarna w powłokach WC12Co to faza mająca dużą zawartość wolframu, co oznacza, że są to ziarna węglika wolframu, natomiast ciemna matryca to obszar bogaty w kobalt z niedużą zawartością wolframu. Widoczna jest różnica w wielkości ziaren węglika wolframu występujących w obydwóch powłokach. Powłoka natryskana z proszku o budowie nanostrukturalnej (**Rys. 3a**) ma znacznie bardziej drobnoziarnistą strukturę, w której zachowały się nanokryształy niż powłoka natryskana z proszku konwencjonalnego (**Rys. 3b**). Wykazuje ona również mniejszą porowatość, mimo że proszek nanostrukturalny miał większy udział ziaren o większej granulacji. Mniejsza ilość porów jest również widoczna na zdjęciu struktury powierzchni natryskanej z proszku nanostrukturalnego (**Rys. 2a**). Przyczyną większej porowatości powłoki natryskanej z proszku konwencjonalnego może być ujawniona na zglądach jego ziaren większa porowatość niż w przypadku proszku nanostrukturalnego.

Mikrostruktura dwóch ziaren WC na jasnym polu (BF) w natryskanej powłoce z proszku nanostrukturalnego oraz odpowiadająca im dyfrakcja elektronowa pokazana jest na **Rys. 4**. Ziarna są otoczone amorficzną matrycą kobaltową. Wymiar ziaren WC waha się w granicach od 200 do 500 nm. Dyfrakcja elektronowa (SADP) odpowiada strukturze heksagonalnej WC.



Rys. 3. Zgląd metalograficzny natryskanej HVOLF powłoki: a) WC12Co-N, b) WC12Co-A

Fig. 3. Cross-section of hypersonic sprayed coating; a) WC12Co-N, b) WC12Co-A

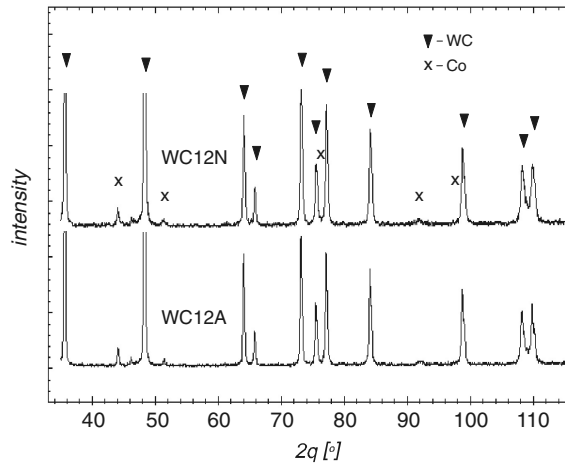


Rys. 4. Obraz ziaren powłoki WC12Co-N

Rys. 4. Grains of coating WC12Co-N

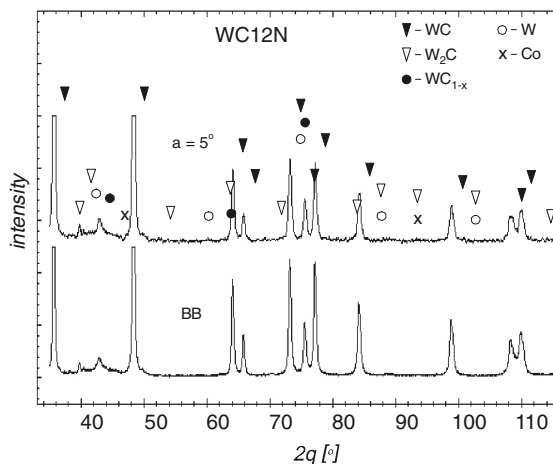
Przeprowadzone badania dyfraktometryczne pozwoliły na określenie składu fazowego zastosowanych proszków oraz natryskanych powłok. Różnice w składzie fazowym pomiędzy proszkami a powłokami natryskiwanyymi HVOLF są pokazane na dyfraktogramach proszków (**Rys. 5**) i powłok (**Rys. 6 i 7**). Na podstawie analizy dyfraktogramów proszków można stwierdzić, że średni wymiar ziaren WC w proszku nanostrukturalnym jest ponaddwukrotnie mniejszą niż w proszku konwencjonalnym. Dyfraktogramy powłok wykazały występowanie WC i Co zarówno w proszku WC-Co, jak i w natryskanej powłoce. Ponadto

w obydwóch powłokach pojawiły się nowe fazy: W_2C , WC_{1-x} i W , będące rezultatem opisanego wcześniej rozpadu WC , w wyniku oddziaływania strumienia natryskowego na ziarna proszku. Linie dyfrakcyjne faz po natrysku są znacznie poszerzone, co świadczy o znaczącym stopniu odkształcenia sprężysto-plastycznego, czyli o znacznym poziomie energii zmagazynowanej w postaci defektów sieciowych. Dotyczy to w szczególności fazy Co .



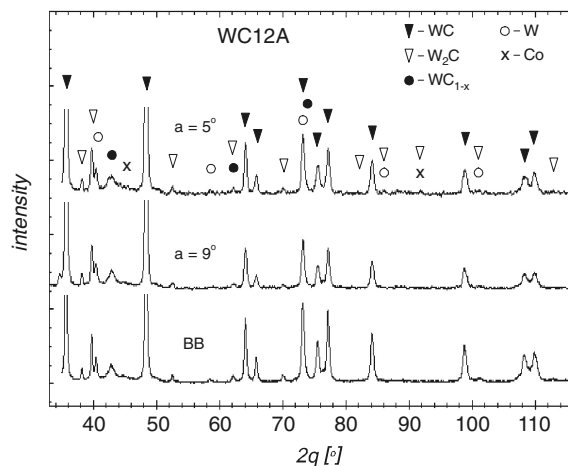
Rys. 5. Dyfraktogramy proszków WC12Co-N i WC12Co-A

Fig. 5. Diffractogram of WC12Co-N and WC12Co-A powders



Rys. 6. Dyfraktogram powłoki WC12Co-A

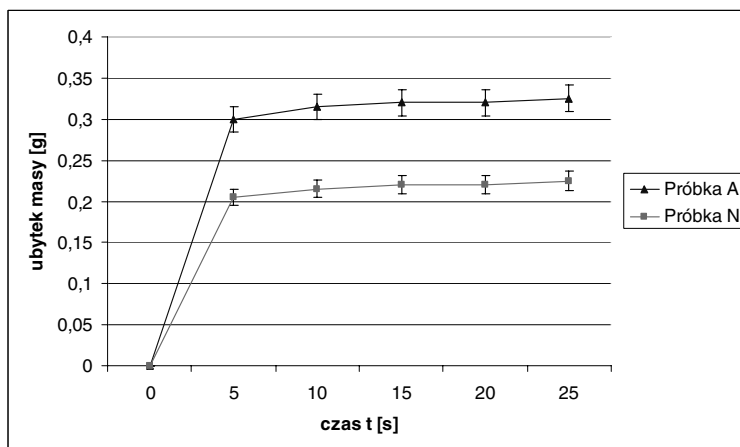
Fig. 6. Diffractogram of WC12Co-N coating



Rys. 7. Dyfraktogram powłoki WC12Co-A

Fig. 7. Diffractogram of WC12Co-A coating

Przeprowadzone badania mikrotwardości (10 powtórzeń) pokazały, że dla powłoki nanostrukturalnej wynosi ona 1159 ± 27 HV_{0,5} i jest większa niż mikrotwardość powłoki o strukturze konwencjonalnej, która wynosi 966 ± 82 HV_{0,5}.

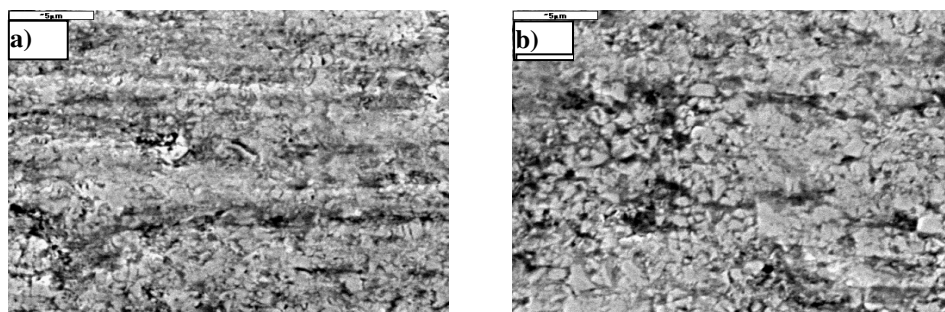


Rys. 8. Zużycie ściernie natryskanych naddźwiękowo powłok WC12Co-N i WC12Co-A

Fig. 8. Abrasive wear of hypersonic sprayed WC12Co-N and WC12Co-A coatings

Cykl testów odporności na zużycie ściernie obejmował pomiary ubytku masy próbek po 5 kolejnych 5 minutowych etapach. Po każdym cyklu badań próbki były myte i ważone na wadze laboratoryjnej. Wyniki badań dla 3-krotnie powtórzonych cykli testów są przedstawione na **Rys. 8**. Na podstawie przeprowadzonych badań można stwierdzić, że natryskana powłoka WC12Co-N ma większą odporność na zużywanie ściernie niż natryskana powłoka WC12Co-A. Zwiększony wzrost zużycia obydwóch próbek na pierwszym 5-minutowym etapie jest związany z łatwiejszą penetracją powierzchni natryskanych powłok przez ziarna elektrokorundu, co powoduje usuwanie słabiej związanych z powłoką jej elementów znajdujących się na powierzchni powłoki. Większa porowatość powłoki WC12Co-A w porównaniu z powłoką WC12Co-N była dodatkowym czynnikiem, który spowodował jej większe zużywanie.

Analiza obrazów zużycia powłok po badaniach pokazuje również mechanizm ich zużywania (**Rys. 9**). Na zużytej powierzchni powłoki, która wykazuje znaczne nierówności, widoczne są ślady usuwania twardych ziaren węgla wolframu z kobaltowej matrycy, która wcześniej uległa plastycznej deformacji w wyniku wielokrotnego oddziaływania ziaren ścierniwa. Proces ściernia ujawnia również porowatość powłok, która jest większa w przypadku powłoki natryskanej z proszku konwencjonalnego (**Rys. 9b**), co było widoczne na obrazach mikrostruktury powierzchni i zglądach metalograficznych natryskanych powłok. Widoczny jest proces bruzdowania, który powoduje przede wszystkim odkształcenie



Rys. 9. Struktura powierzchni powłok natryskanych HVOLF po zużyciu ściernym: a) WC-12Co-N, b) WC-12Co-A

Fig. 9. Structure of surface of hypersonic sprayed coatings after abrasive wear: a) WC12Co-N, b) WC12Co-A

plastyczne natryskanych cząstek, a dopiero po wielokrotnym przejściu cząstki ścierającej powoduje oddzielenie się jej od powłoki. Kobalt stanowi miękka fazę w porównaniu z kruchymi ziarnami węgliku wolframu i jest bardziej podatny na odkształcenia plastyczne. W chwili usunięcia z powłoki miękkiej matrycy kobaltowej ziarna węgliku wolframu są z niej z łatwością usuwane.

PODSUMOWANIE

Natryskana naddźwiękowo powłoka z proszku o nanostrukturalnej budowie ziaren ma drobnoziarnistą strukturę, w której znajdują się nanokryształy. Proces natryskiwania HVOLF powoduje częściowy rozpad ziaren węgliku wolframu, w wyniku czego w powłokach WC12Co-N i WC12Co-A powstały nowe fazy. Faza Co, która jest matrycą w natryskanych powłokach ma znaczną ilość defektów sieciowych. Powłoka natryskana z proszku o budowie nanostrukturalnej wykazała twardość 1159 HV, większą o ~17% niż powłoka natryskana z materiału konwencjonalnego. Natryskana nanostrukturalna powłoka ma większą odporność na zużywanie ściernie niż powłoka o strukturze konwencjonalnej.

Praca naukowa finansowana ze środków na naukę w latach 2007–2010 jako projekt badawczy nr N503 015 32/2296.

LITERATURA

1. Pawłowski L.: The science and engineering of thermal spray coatings. John Willey & Sons, Second Edition, 2008.
2. Sidhu, Hazoor Singh; Sidhu, Buta Singh; Prakash, S.: Mechanical and microstructural properties of HVOF sprayed WC-Co and Cr₃C₂-NiCr coatings on the boiler tube steels using LPG as the fuel gas. Journal of Materials Processing Tech. Volume: 171, Issue: 1, January 10, 2006, pp. 77–82.
3. Keskinen H., Mäkelä J. M.; Aromaa M.; Ristimäki J.; Kanerva T.; Levänen E. et. al.: Effect of silver addition on the formation and deposition of titania nanoparticles produced by liquid flame spray. Journal of Nanoparticle Research, Volume 9, Issue: 4, August 2007, pp. 569–588.
4. Rampon R., Marchand O., Filiatre C., Bertrand G.: Influence of suspension characteristics on coatings microstructure obtained by suspension plasma

- spraying. *Surface & Coatings Technology* Volume: 202, Issue: 18, June 15, 2008, pp. 4337–4342.
5. Mann B.S., Arya V.: Abrasive and erosive wear characteristics of plasma nitriding and HVOF coatings: their application in hydro turbines. *Wear* 249 (2001) 354–360.
 6. Maiti A., Mukhopadhyay N., Raman R.: Effect of adding WC powder to the feedstock of WC-Co-Cr based HVOF coating and its impact on erosion and abrasion resistance. *Surface and Coating Technology* 201(2007), pp. 7781–7788.
 7. Zhao H., Ding Z., Zhang Y., Wang Q.: Properties of nanostructured WC-12Co coatings sprayed by HVOF. *Proc. of International Thermal Spray Conference, Pekin 2007*, pp. 884-889.
 8. Cho T.Y., Yoon J.H., Kim K.S., Song K.O., Joo Y.K., Fang W., Zhang, S.H., Youn, S.J., Chun H.G. et. al.: A study on HVOF coatings of micron and nano WC-Co powders. *Surface & Coatings Technology* Volume: 202, Issue: 22-23, August 30, 2008, pp. 5556–5559.

Recenzent:

Michał STYP-REKOWSKI

Summary

Nanostructured cermet coating was sprayed from agglomerated nanostructured WC₁₂Co powder feedstock by means of hypersonic spray process (HVOF). Grains of tungsten carbide nanopowder were analysed by a scanning electron microscope (SEM) and transmission electron microscope (TEM). Investigations revealed that the grains of powder consist of nanoparticles. The nanostructured sprayed coating was observed by SEM analysis and investigated X-ray diffractometer (XRD). A denser coating structure with higher hardness compared to conventional coating with a small amount of W₂C WC_{1-x} and W phase was observed. The wear tests carried out by means of a tribological tester T-01 show higher wear resistance for the HVOLF-sprayed WC-12Co nanostructured coating.