

Monika MADEJ¹
Dariusz OZIMINA¹

WŁAŚCIWOŚCI POWŁOK KOMPOZYTOWYCH NATRYSKIWANYCH NADDŹWIĘKOWO METODĄ HP/HVOF

W pracy określono odporność przeciwzużyciową powłok kompozytowych Ni-SiC otrzymywanych naddźwiękowo z dużymi prędkościami i pod dużym ciśnieniem – HP/HVOF, *High Pressure / High Velocity Oxy Fuel*. Badania tribologiczne zrealizowano przy użyciu testera tribologicznego pracującego w skojarzeniu kula-tarcza w warunkach tarcia technicznie suchego i granicznego. Jako substancję smarową zastosowano mineralną bazę olejową z 1% dodatkiem ZDTP. Podstawowym zadaniem pracy było określenie charakteru oddziaływań tribochemicznych dodatku przeciwzużyciowego – AW, zawierających w swojej budowie cynk. Powłoki poddano obserwacjom mikroskopowym na elektronowym mikroskopie skaningowym SEM i profilometrze optycznym przed i po testach tarciovych. Analiza właściwości tribologicznych wytworzonych powłok kompozytowych, potwierdziła zróżnicowaną aktywność tribochemiczną w zależności od zastosowanej substancji smarowej. Stanowiło to czynnik determinujący efektywność tribologiczną powstających podczas tarcia przeciwzużyciowych warstw powierzchniowych.

1. WPROWADZENIE

Powłoki otrzymywane techniką naddźwiękową HVOF znajdują bardzo szerokie zastosowanie w różnych aplikacjach przemysłowych. Wynika to z ich odporności na korozję, zużycie przez tarcie, erozję, kawitację. Stosuje się je na elementy robocze rolek przenośników, kanały zsympowe, ślimaki, łopatki wentylatorów, elementy urządzeń hydraulicznych – nurniki, tłoczyska. Główną zaletą natryskiwania jest możliwość dowolnego doboru składu powłoki oraz łatwość jej uzyskania [1],[2].

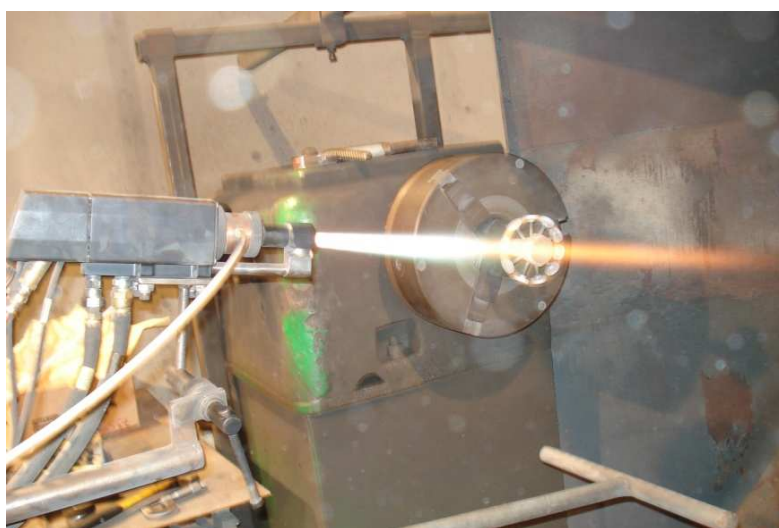
Natryskiwanie proszkowe naddźwiękowe z dużymi prędkościami i pod dużym ciśnieniem (HP/HVOF – High Pressure/High Velocity Oxy Fuel) przeprowadza się przy użyciu palników na paliwo płynne, najczęściej naftę lotniczą. Osiąga się w nich większe prędkości stopionych cząstek niż dla metody naddźwiękowej z dużymi prędkościami HVOF, do 1200 m/s jednocześnie zachowując niższą temperaturę płomienia ~ 2700°C. Skutkuje to większą energią kinetyczną cząstek, dzięki czemu powłoki charakteryzują się większą jednorodnością struktury, niższą porowatością oraz mniejszym udziałem tlenków. Lepsze jest też przyleganie cząstek do siebie i adhezja do podłoża [3].

¹ Politechnika Świętokrzyska w Kielcach, Wydział Mechatroniki i Budowy Maszyn,
Zakład Tribologii i Materiałów Eksploatacyjnych, Al. 1000-lecia PP7, 25-314 Kielce

Tę technikę stosuje się do nakładania powłok z czystych metali: Mo, Ni, Co, Ti, Ta, stali, mieszanin, np. aluminium z grafitem, materiałów ceramicznych i ich kombinacji z metalami, np. węglików wolframu lub węglików chromu w osnowie kobaltu, niklu lub stopu Ni-Cr. Stosuje się je na części maszyn przemysłu lotniczego, kosmicznego, chemicznego i in. jak: wały, zawory i gniazda zaworowe silników, części silników odrzutowych, głównie w celu nadania wysokiej odporności na ścieranie i korozję wysokotemperaturową. Do najważniejszych zalet natryskiwania naddźwiękowego należy brak zmian strukturalnych w materiale podłoża oraz brak ograniczeń dotyczących grubości nakładanych powłok. Ponadto zakres możliwych do zastosowania materiałów powłokowych jest bardzo szeroki i obejmuje prawie wszystkie materiały [1],[3].

2. 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*. Ponieważ w tej metodzie prędkości stopionych cząstek są większe, przy niższej temperaturze płomienia większa jest energia kinetyczna cząstek, a uzyskane powłoki mają większą jednorodność struktury, niższą porowatość, niski udział tlenków, charakteryzują się lepszą adhezją cząstek do siebie i do podłoża. Do natryskiwania cieplnego użyte zostały materiały proszkowe dostępne na rynku oraz syntezowane w Akademii Górniczo-Hutniczej. Zastosowane materiały powłokowe stanowił proszek niklu oraz proszek niklu z 5% dodatkiem SiC. Powłoki natryskiwano na próbki ze stali C45. W celu zwiększenia adhezji do podłoża - usunięcia tlenków z powierzchni wykonano obróbkę strumieniowo-ścierną elektrokorundem [4]. Do natryskiwania powłok zastosowano przedstawiony na rysunku 1 pistolet JP5000 HV-50-JP HVOF Mobile System.



Rys. 1. Widok pistoletu JP 5000 podczas natryskiwania cieplnego powłok metodą HP/HVOF
Fig. 1. View of JP 5000 gun during HP/HVOF thermal spraying coatings

Powłoki wytwarzano przy następujących parametrach:

- przepływy/ciśnienie

- tlen $-O_2 = 0,01415 m^3 /s$, ciśnienie 1120000Pa,
- nafta lotnicza - kerozyna – $0,00004017 m^3 /s$, ciśnienie 840000Pa,
- azot $N_2 = 0,00025167 m^3 /s$,
- ciśnienie w komorze Combustion Chamber – 800000Pa,
- przepływ wody chłodzącej $0,0004067 m^3 /s$, ciśnienie 950000Pa,
- odległość dyszy palnika od próbki 0,35m.

3. APARTURA I METODYKA BADAŃ

3.1. MIKROSKOPIA SEM

Do obserwacji proszków oraz powłok Ni-SiC 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.

3.2. 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 [5]. Układ trący stanowiła kulka ze stali 100 Cr6 zaś tarcze ze stali C45 pokryte powłokami Ni-SiC. Charakterystyki tribologiczne otrzymano w warunkach tarcia technicznego suchego a także tarcia ze smarowaniem modelową: mineralną substancją smarową oraz mineralną substancją smarową zawierającą 1 % masowy dialkilditiofosforanu cynku ZDTP.

3.3. STRUKTURA GEOMETRYCZNA POWIERZCHNI

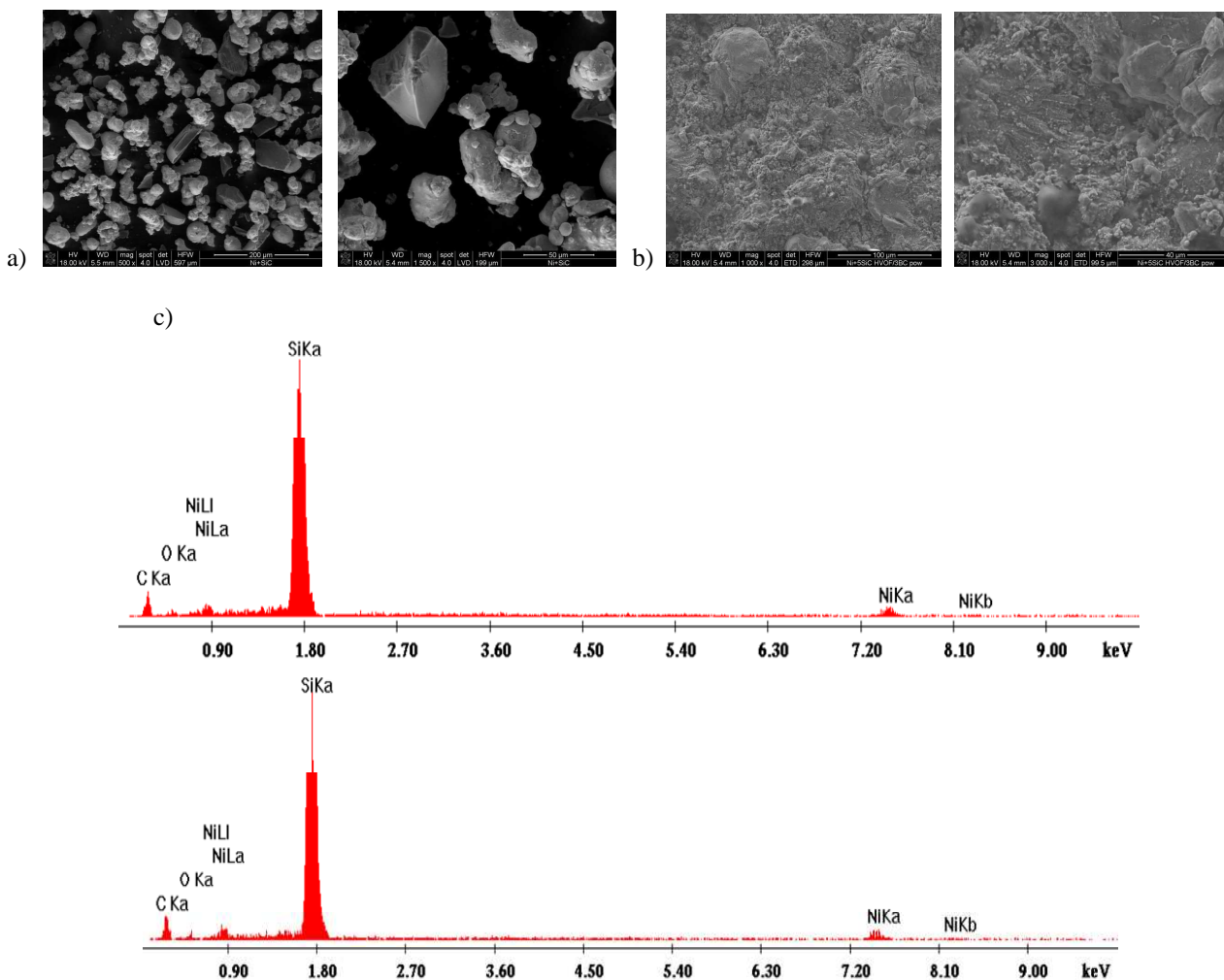
Uzupełnieniem badań, odzwierciedlającym charakter ukształtowania elementów pokrytych powłokami, były pomiary struktury geometrycznej powierzchni. Analizę i ocenę struktury geometrycznej badanych powierzchni po testach tribologicznych wykonano przy użyciu Form Talysurf PGI 1230 firmy Taylor Hobson, umożliwiającym bardzo precyzyjne pomiary topografii powierzchni 3D. Wynika to z zainstalowanego przetwornika w osi „z” -

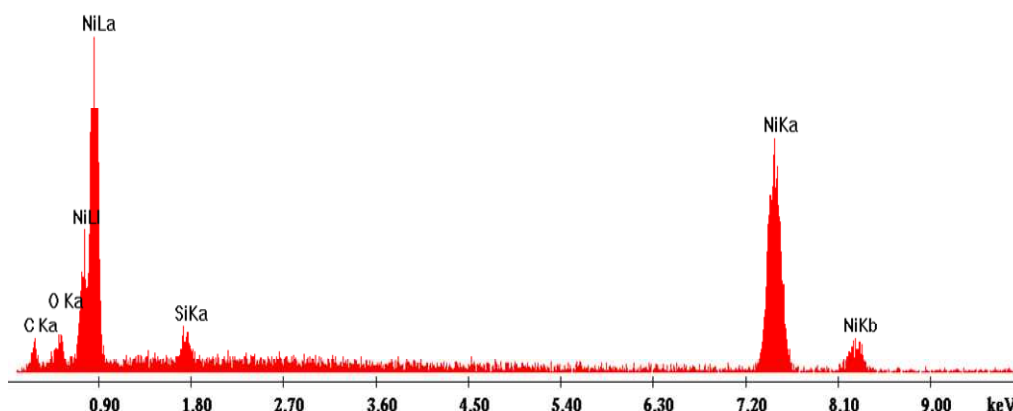
interferometru laserowego uzyskującą rozdzielczość wynoszącą 0,8nm. Trójwymiarowe obrazy otrzymane podczas pomiarów precyzyjne oddają naturę procesów zachodzących podczas współpracy powierzchni trących. Podczas pomiarów mierzony obszar wynosił 4x4 mm. Badania przeprowadzono w Laboratorium Komputerowych Pomiarów Wielkości Geometrycznych Politechniki Świętokrzyskiej w Kielcach. Trójwymiarowe obrazy i ich analiza pozwalają na precyzyjne oddanie natury procesów oraz warunków kontaktu współpracujących powierzchni, a także określanie wpływu chropowatości powłok na ich właściwości tribologiczne [6].

4. WYNIKI BADAŃ I DYSKUSJA

4.1. MIKROSKOPIA SEM

Morfologię użytych materiałów proszkowych przedstawiają fotografie na rysunku 2a oraz obrazy topografii powierzchni otrzymanych powłok na rysunku 2b.





Rys. 2. SEM: a) morfologia proszków Ni – SiC, b) widok struktury powłoki Ni –SiC, c) analiza EDXS
 Fig. 2. SEM: a) morphology of powders Ni –SiC, b) view structures of Ni –SiC coating, c) EDXS analysis

W pierwszym etapie badań zidentyfikowano materiał powłokowy oraz określono morfologię użytych materiałów proszkowych. Analizy punktowe pokazały, że jaśniejsze cząstki stanowi Si-C, natomiast ciemne to nikiel. Po uzyskaniu powłok dokonano oceny wizualnej ich powierzchni próbek, sprawdzono występowanie defektów, miernikiem eXacto firmy Elektro-Physik GmbH zmierzono grubość powłok – wynoszącą $180 \pm 5 \mu\text{m}$.

4.2. BADANIA TRIBOLOGICZNE

Testy tribologiczne zrealizowano przy następujących parametrach:

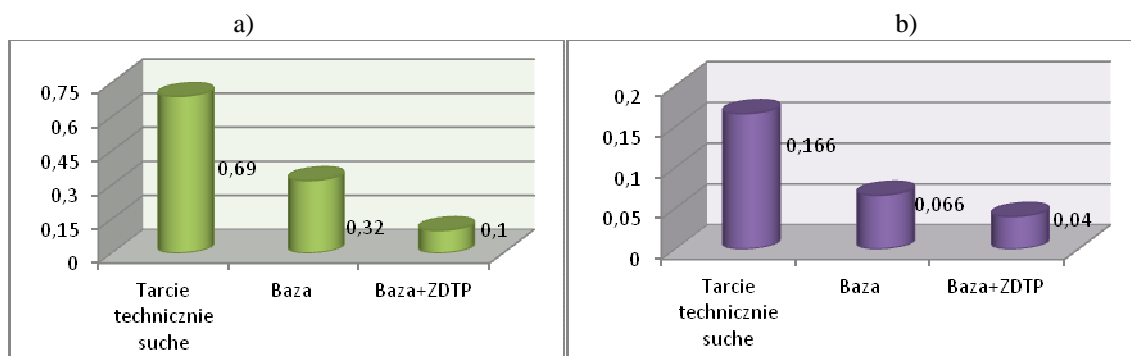
- obciążenie $P = 10\text{N}$,
- prędkość ślizgania $v = 0,1\text{m/s}$,
- droga tarcia $D = 500\text{m}$,
- wilgotność względna $55 \pm 5 \%$,
- temperatura $T_0 = 22 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$.

Mineralna baza olejowa stosowana jako substancja smarowa charakteryzowała się parametrami przedstawionymi w tabeli 1.

Tabela 1. Fizyczne i chemiczne właściwości mineralnej bazy olejowej
 Table 1. Physical and chemical properties mineral base oil.

Parametr	Wartość	Jednostka
Gęstość 20°C	862	kg/m ³
Lepkość kinematyczna w 40°C	0,0000201	m ² /s
Lepkość kinematyczna w 100°C	0,00000403	m ² /s
Indeks wiskozowy	96	-
Zawartość siarki	0,35	%

Na rysunku 3 przedstawiono zmiany współczynnika tarcia (a) i współczynnika intensywności zużywania (b) w funkcji rodzaju zastosowanej substancji smarowej.



Rys. 3. Współczynnik tarcia a) oraz współczynnik intensywności zużywania, $\mu\text{m/m}$ b) w zależności od substancji smarowej

Fig. 3. Friction coefficient a) and coefficient of wear rate in dependence on lubricative substances

Na podstawie przeprowadzonych badań tribologicznych (rys. 3) stwierdzono, że największe opory tarcia i zużycie zarejestrowano podczas tarcia technicznie suchego. Z kolei podczas badań z zastosowaniem środków smarowych: modelowej substancji smarowej – bazy olejowej oraz modelowej substancji smarowej zawierającej ZDTP, zarejestrowano zmniejszenie współczynnika tarcia oraz współczynnika intensywności zużywania. Zastosowana w badaniach baza olejowa zawiera około 0.35% S, która wpłynęła na oddziaływania tribochemiczne podczas tarcia. Przejawia się to w znaczących różnicach współczynnika tarcia oraz współczynnika intensywności zużywania. Ich wartości dla powłoki Ni-SiC podczas tarcia technicznie suchego wynosi odpowiednio 0,69 i 0,166, podczas gdy po zastosowaniu modelowej substancji smarowej zmniejszyły się do poziomu 0,32 i 0,066. Również efektywność działania ZDTP jest dobrze udokumentowana, zdecydowana skuteczność działania ZDTP przejawia się zarówno w funkcji przeciwzużyciowej jak i zmniejszenia oporów tarcia. Następuje zmniejszenie współczynnika intensywności zużywania do poziomu 0,004 oraz zmniejszenie oporów tarcia - współczynnika tarcia do poziomu 0,004. Wynika to z tribochemicznych procesów towarzyszących tarcu.

4.3. STRUKTURA GEOMETRYCZNA POWIERZCHNI

Na rysunkach 4 i 5 przedstawiono obrazy topografii powierzchni, rozkład rzędnych oraz profile. W tabeli 2 zestawiono najważniejsze parametry profilu chropowatości.

Największą wartość średniej arytmetycznej wysokości powierzchni S_a zarejestrowano dla powłoki wyjściowej. Dla próbek powłok po testach tribologicznych zmniejsza się, przy czym najmniejszą wartość zarejestrowano dla próbki po tarcu ze smarowaniem olejem mineralnym z dodatkiem 1% ZDTP. Podobną tendencją charakteryzuje się

średniokwadratowa wysokość powierzchni S_q . Uzupełniającą informację na temat ukształtowania powierzchni badanych elementów dają parametry amplitudowe: współczynnik skośności - asymetrii S_{sk} oraz współczynnik skupienia - kurtoza S_{sk} .

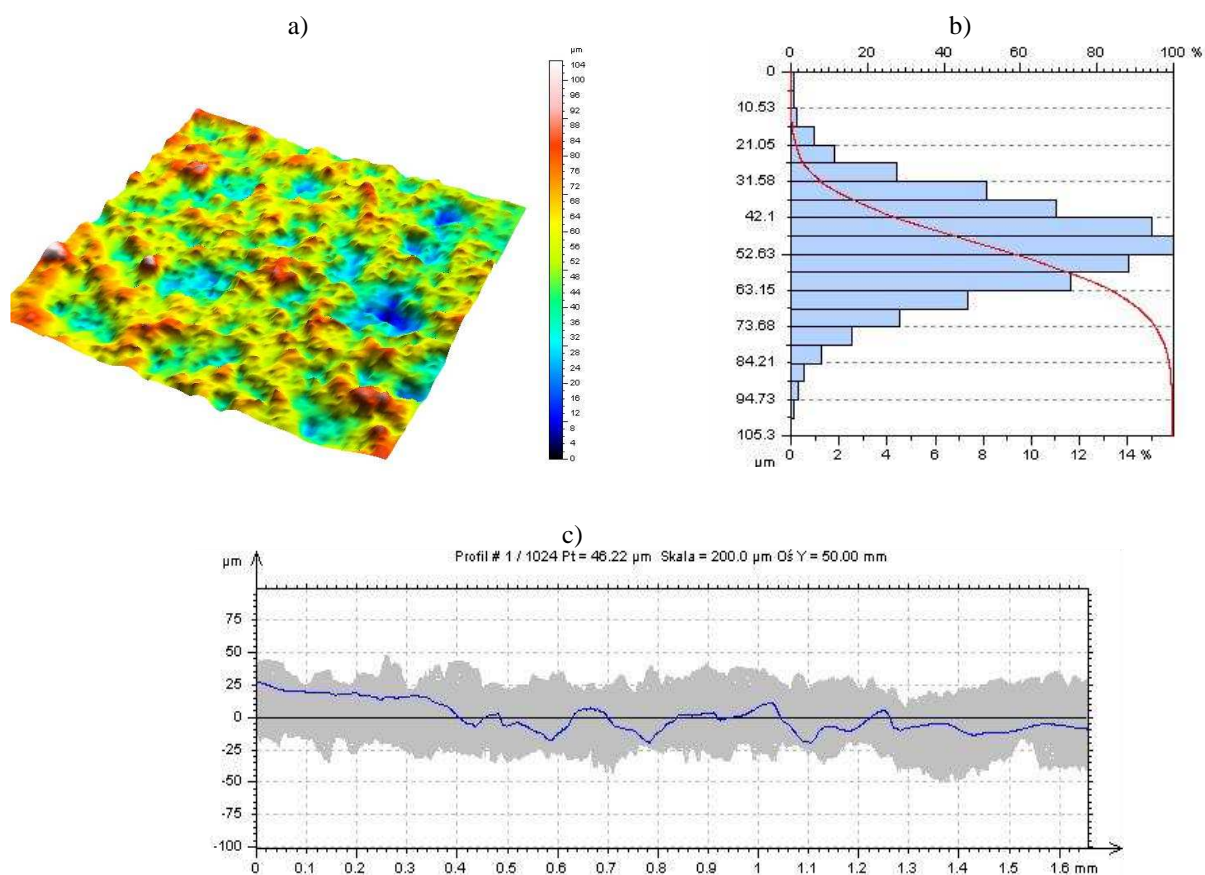
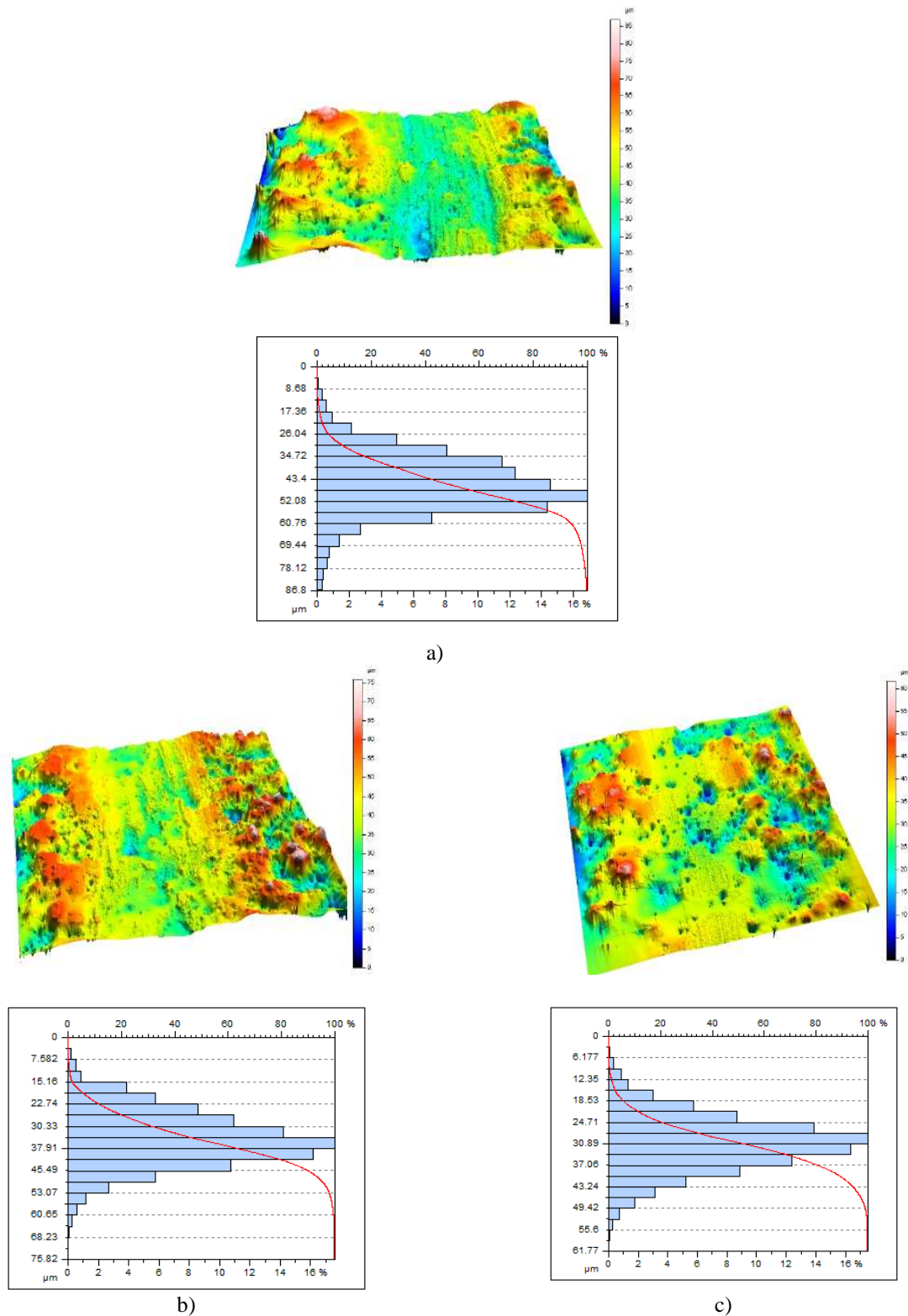


Fig. 4. Topografia powierzchni a), rozkłady rzędnych i krzywe nośności b) oraz profile chropowatości z profilem średnim c) dla powłoki Ni-SiC

Fig. 4. Surface topography a), depth histogram with the Abbott-Firestone curve b) and roughness profiles with the mean profile c) for Ni-SiC w coating

Tabela 2. Parametry chropowatości wg ISO 25178
Table 2. Parameters of surface roughness according to ISO 25178

Parametry wysokości	Przed testem tarciovym	Po testach tarciovych		
		tarcie techniczne suche	smarowanie mineralną bazą olejową	smarowaniem mineralną bazą olejową +1 % ZDTP
$S_a, \mu\text{m}$	10,73	8,865	7,360	6,007
$S_q, \mu\text{m}$	13,58	11,260	9,288	7,713
S_{sk}	-0,136	-0,004	0,090	-0,011
S_{ku}	3,218	3,643	3,134	3,256
$S_{Dz}, \mu\text{m}$	50,36	45,35	34,56	30,79
$S_{vz}, \mu\text{m}$	54,90	41,44	41,26	30,98
$S_{z2}, \mu\text{m}$	105,3	86,80	75,82	61,77



Rys. 5. Topografia powierzchni oraz rozkłady rzędnych i krzywe nośności dla powłoki Ni-SiC po testach tarcyjnych: a) tarcie technicznie suche, b) tarcie ze smarowaniem mineralną bazą olejową, c) tarcie ze smarowaniem mineralną bazą olejową +1 % ZDDT

Fig. 5. Surface topography and depth histogram with the Abbot-Firestone curve for Ni-SiC w coating sfter tribological tests: a) technically dry friction, b) bonduary lubrication in oil bases and c) bonduary lubrication in oil bases with 1 % ZDTP

Parametry te są wrażliwe na występowanie na powierzchni miejscowych wzniesień, wgłębień i defektów. Parametr S_{sk} , we wszystkich analizowanych przypadkach ma wartość ujemną. Świadczy to o płaskowyżowym ukształtowaniu ich powierzchni, jego małe wartości wskazują, że powierzchnia jest spłaszczona oraz posiada zaokrąglone wierzchołki wzniesień. Inne cechy ujawniła wartość parametru S_{ku} - jego wysoka wartość informuje o występowaniu na tych powierzchniach defektów. Dla wszystkich testowanych materiałów zarejestrowano wartości bliskie 3, wskazujące na powierzchnie, których rozkład rzędnych jest bliski rozkładowi normalnemu. Największe wartości parametrów: maksymalnej wysokości piku powierzchni S_p , maksymalnego wgłębienia powierzchni S_v oraz maksymalnej wysokości powierzchni S_z zarejestrowano dla powłoki w stanie wyjściowym. Należy zatem sądzić, iż podczas tarcia powierzchnia została wygładzona, a podczas tarcia ze smarowaniem we wgłębieniach pozostała substancja smarowa.

5. WNIOSKI

Przeprowadzona analiza właściwości tribologicznych kompozytowych powłok Ni-SiC oraz ocena wpływu oddziaływań fizykochemicznych pozwalają na sformułowanie następujących wniosków:

1. Testy tribologiczne przeprowadzone dla kompozytowych powłokach metalowo-ceramicznych w warunkach tarcia technicznie suchego stanowiły układ odniesienia dla badań z zastosowaniem substancji smarowych.
2. Zawartość siarki w mineralnej bazie olejowej w wyniku oddziaływań tribochemicznych wpływa na redukcję zużycia, co potwierdziły badania struktury geometrycznej powierzchni.
3. ZDTP w modelowych substancjach smarowych wpływa na zmniejszenie oporów tarcia badanych systemów tribologicznych w skojarzeniach powłoka Ni-SiC - stal 100Cr6.
4. Powłoki kompozytowe Ni-SiC charakteryzowały się dobrymi właściwościami tribologicznymi, a ich efektywność wzrastała po zastosowaniu substancji smarowych.

LITERATURA

- [1] OZIMINA D., MADEJ M., KAŁDOŃSKI T., 2011, *The wear resistance of HVOF sprayed composite coatings*, Tribology Letters, 41/1, 103-111.
- [2] SHAMIMI NOURI A., LIU Y., LEWANDOWSKI J., 2008, *Effects of thermal exposure and test temperature on structure evolution and hardness/viscosity of an iron-based metallic glass*, Metallurgical and Materials Transactions A, 40/6, 1314-1323.
- [3] BOLELLI, G., LUSVARGHI, L., BARLETTA, M., 2009, *HVOF-sprayed WC-CoCr coatings on Al alloy: effect of the coating thickness on the tribological properties*, Wear, 267/5-8, 944-953.
- [4] PN-EN 1395-2:2007 *Natryskiwanie cieplne - Badania odbiorcze urządzeń do natryskiwania cieplnego - Część 2: Natryskiwanie płomieniowe z uwzględnieniem natryskiwania naddźwiękowego HVOF*.
- [5] MADEJ M., OZIMINA D., PIWOŃSKI I., 2006, *The influence of tribochemical reactions of antiwear additives on heterogeneous surface layers in boundary lubrication.*, Tribology Letters, 22/2, 135-141.
- [6] ADAMCZAK S., 2009, *Pomiary geometryczne powierzchni; Zarysy kształtu, falistości i chropowatości*, WNT.

THE PROPERTIES OF HP/HVOF THERMAL SPRAYED COMPOSITE COATINGS

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-SiC powders on steel C45. The coatings produced from commercial and synthesized 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 T-01M, a ball-disc tester. The tests were realized for technically dry friction and boundary lubrication in model lubricants: oil bases and oil bases with antiwear additives - 1% mass. ZDTP. The analyses of the tribological tests confirm that the tribochemical reactions determined on the properties.