

Mikrostruktura kompozytowych powłok Ni-ZrC napawanych plazmowo

The microstructure of Ni-ZrC composite coatings deposited by plasma method

Streszczenie

W artykule przedstawiono wyniki badań kompozytowych napoin o osnowie stopu Ni umacnianych cząstkami ZrC. Warstwy te uzyskano poprzez napawanie plazmowe mieszaniny proszków – osnowy i fazy umacniającej na podłoża ze stali S355J0. Wykonano napoiny dla zmiennych wartości natężenia prądu łuku głównego. Przeprowadzono badania makro i mikroskopowe powłok kompozytowych stosując mikroskopię optyczną i skaningową. Określono objętościowy udział cząstek fazy umacniającej osnowę oraz stopień rozcieńczenia napoiny metalem podłoża. Analizowano rozkład mikro-twardości osnowy. Wykazano, iż zachodzi dezintegracja cząstek proszku ZrC w skutek oddziaływania z ciekłą osnową metaliczną.

Słowa kluczowe: napoiny kompozytowe, Ni – ZrC, Napawanie plazmowe proszkowe, mikrostruktura

Abstract

The results of investigations of nickel base composite coatings reinforced by ZrC particles are presented in the paper. The layers were obtained by deposition of Ni-alloy and ZrC powders' mixture onto S355J0 low alloy steel by Plasma Powder Transferred Arc Welding method. Variable values of main welding current were applied. Macroscopic and microscope examinations of composite coatings were evaluated using optical and scanning microscopes. Volume fraction of reinforcing phase and dilution coefficient were evaluated. Microhardness of the matrix of composite coatings was also analyzed. It was evidenced that disintegration of ZrC particles occurred due to the action with liquid metal base.

Keywords: composite coatings, Ni – ZrC, Plasma Powder Transferred Arc Welding, microstructure

Wstęp

Napawanie plazmowe proszkowe (ang. PPTAW) należy do ważnych spawalniczych metod stosowanych w modyfikacji i regeneracji powierzchni części maszyn. Zalety tej metody oraz zastosowanie napawania plazmowego zostało szeroko omówione w literaturze [1,2]. Jedną z cennych zalet tej metody jest możliwość otrzymywania napoin o zróżnicowanym składzie chemicznym, w tym warstw kompozytowych. Napoiny kompozytowe o strukturze metalicznej umacniane są cząstkami twardych faz, na ogół węglnikami, azotkami, borkami. Tego typu powłoki łączą w sobie cechy odpornej na zużycie a jednocześnie plastycznej osnowy oraz twardej ceramiki i wychodzą na przeciw potrzebom przemysłowym wszędzie tam, gdzie występuje duże obciążenie ścierne.

Materiał osnowy napoin kompozytowych stanowią prze-ważnie stopy niklu i kobaltu [3÷6] przez co powłoki wykazują odporność na korozję i zachowują wysokie właściwości mechaniczne w podwyższonej temperaturze oraz tańsze stopy żelaza stosowane do nakładania warstw na mniej odpowiedzialne części maszyn [7]. Wzrost właściwości mechanicznych uzyskuje się poprzez dodatek wysokotopliwych faz, często węglików metali przejściowych z IVB – VIB grupy układu okresowego pierwiastków. Węgliki te charakteryzują się przede wszystkim dużą twardością, odpornością na zużycie ścierne i korozyjne oraz wysoką stabilnością termodynamiczną [8,9] i ich dodatek znacznie poprawia właściwości eksploatacyjne napoin.

Stosunkowo dużo prac poświęcono otrzymywaniu i badaniu powłok kompozytowych z dodatkiem węglików chromu, wolframu i tytanu [10÷12]. Natomiast niewiele jest prac poświęconych badaniom napoin kompozytowych otrzymanych metodą plazmową umacnianych węglnikami przejściowymi, takim jak: ZrC, HfC, MoC, NbC, TaC [13]. Węgliki te również posiadają bardzo wysokie właściwości a napoiny z ich dodatkiem wykazują atrakcyjne cechy użytkowe [14].

W artykule przedstawiono wyniki badań kompozytowych powłok Ni-ZrC otrzymywanych metodą plazmową z mieszaniny proszków dla różnych parametrów napawania. Szczególną uwagę poświęcono badaniom strukturalnym napoin Ni-ZrC. Podjęta tematyka stanowiącym kontynuację wcześniejszego cyklu badań [15,16].

Przygotowanie próbek, materiały i urządzenia

Kompozytowe powłoki Ni-ZrC napawano na podłoża ze stali niskostopowej S355J0. Do napawania przygotowano próbki o wymiarach 150x50x10 mm. Przed procesem napawania powierzchnię próbek dokładnie oczyszczono i odtłuszczono.

Do napawania stosowano mieszaninę proszków, w której osnowę stanowił proszek na bazie niklu o symbolu DA 22. Oprócz niklu proszek ten zawiera: 0,03% C, 2,4% Si, 1,4% B

Dr inż. Mariusz Bober, prof. dr hab. inż. Jacek Senkara – Zakład Inżynierii Spajania, Politechnika Warszawska.

Autor korespondencyjny/Corresponding author: mbober@wip.pw.edu.pl

oraz 0,4% Fe. Proszek osnowy mieszano z proszkiem węgla cyrkonu w proporcji 60:40 (objętościowo). Ziarnistość obu proszków była taka sama i mieściła się w przedziale od 50 do 150 μm .

Próby napawania przeprowadzono stosując urządzenie PTA 301 Control M firmy Hettiger. Przed wykonaniem właściwych napoin wykonano wstępne próby napawania mające na celu dobór parametrów procesu. Na ich podstawie ustalono stałe i zmienne parametry napawania. Napoiny kompozytowe wykonano dla zmiennych wartości prądu łuku głównego mieszczących się w zakresie 60-120 A. Pozostałe parametry w trakcie procesu napawania były stałe i ważniejsze z nich przedstawiono w tablicy I.

Tablica I. Parametry napawania

Table I. Surfacing parameters

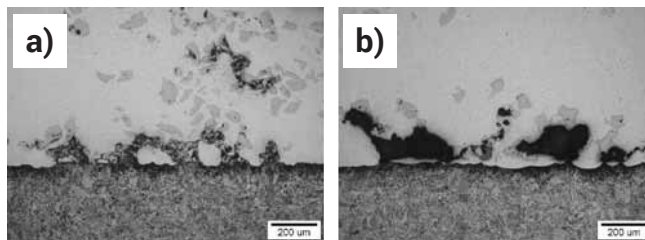
Parametr	Wartość
Natężenie prądu łuku wewnętrznego	40 A
Napięcie łuku plazmowego	25 V
Wydatek proszku	6 g/min
Szybkość napawania	50 mm/min
Wydatek gazu (argon):	
• plazmotwórczego	1,5 l/min
• osłonowego	8 l/min
• transportującego	5 l/min
Amplituda oscylacji	8 mm
Szybkość ruchu oscylacyjnego	450 mm/min
Odległość plazmotronu od przedmiotu napawanego	15 mm
Średnica dyszy zwięzającej	4 mm

Wyniki badań

Po procesie napawania kompozytowe powłoki poddano obserwacjom makroskopowym. Badania prowadzono okiem nieuzbrojonym. Na ich podstawie stwierdzono, że wszystkie napoiny posiadają poprawny wygląd.

Następnie przygotowano próbki do badań mikroskopowych. Z każdej napoiny wycinano fragment do badań. Z uwagi na wysoką twardość napoin cięcie prowadzono na wycinarce elektroerozyjnej. Próbki wycinano w tej samej odległości od początku ściegu w celu zapewnienia poprawności wnioskowania. Zgłady metalograficzne przygotowano wg standardowej procedury.

Do obserwacji i rejestracji mikrostruktury wykorzystano stanowisko wyposażone w mikroskop metalograficzny Olympus IX70 z cyfrowym zapisem obrazu. Badania mikroskopowe ujawniły niezgodności spawalnicze w powłokach kompozytowych wykonanych przy natężeniu prądu 60 i 70A. W warstwach tych na granicy międzyfazowej powłoka-podłoże występowały przyklejenia (rys. 1a). Ponadto widoczne były duże pęcherze gazowe w napoinie na granicy międzyfazowej osnowa-węgiel zlokalizowane na ogół w okolicy linii wtopienia (rys. 1b). W powłokach napawanych z większą energią liniową nie obserwowano wyżej wymienionych niezgodności spawalniczych. Na rysunku 2 przedstawiono przykład struktury napoiny kompozytywnej Ni-ZrC wykonanej przy natężeniu prądu 80A. Na tle jasnej osnowy rozmieszczone są ciemne cząstki węgla cyrkonu. Granica międzyfazowa napoina kompozytowa - stalowe podłoże jest ciągła pozbawiona niezgodności spawalniczych, co świadczy może o dobrej przyczepności tych powłok do materiału podłoża.



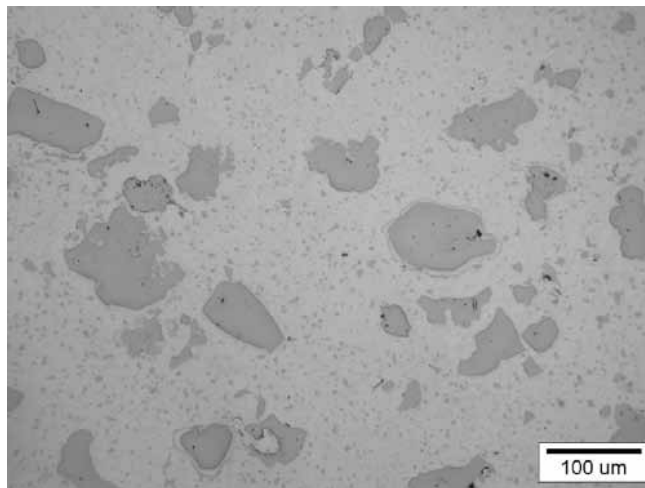
Rys. 1. Niezgodności spawalnicze w napoinach kompozytowych Ni-ZrC wykonane przy zbyt niskim natężeniu prądu: a) przyklejenia napoiny do materiału podłoża ($I = 60\text{A}$), b) pęcherze gazowe zlokalizowane przy linii wtopienia ($I = 70\text{A}$)

Fig. 1. The welding discrepancies in Ni-ZrC composite coatings obtained with too low welding current: a) interrune fusion defect ($I=60\text{A}$), b) gas pocket located at fusion line ($I=70\text{A}$)



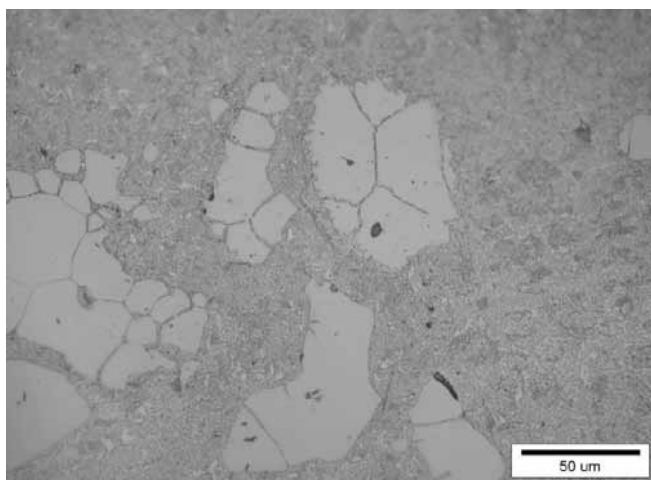
Rys. 2. Przekrój poprzeczny napoiny Ni-ZrC uzyskanej przy prądzie napawania 80A
Fig. 2. The cross-section of Ni-ZrC layer obtained with surfacing current of 80A

Na rysunku 3 przedstawiono morfologię fazy umacniającej kompozytowych powłok. Widoczne są duże nieregularne cząstki ZrC oraz mniejsze rozmieszczone wokół dużych aglomeratów. Udział małej frakcji ZrC spowodowany jest prawdopodobnie rozpadem większych ziaren umocnienia pod wpływem oddziaływania łuku plazmowego bądź na skutek reakcji z ciekłą osnową Ni. Na rysunku 4 przedstawiono dezintegrację dużych aglomeratów ZrC. Widoczna jest penetracja ciekłej osnowy po granicach ziarn ZrC (rys. 4). Obecność drobnej frakcji ZrC w osnowie jest wynikiem oddzielania się i rozpadu warstwy przypowierzchniowej większych aglomeratów ZrC. Granica międzyfazowa węgiel-osnowa jest ciągła (rys. 4). Obserwacje przy większych powiększeniach tej granicy nie wykazały obecności strefy przejściowej – rysunku 5. Świadczą o tym także mapy rozkładu pierwiastków stopowych (rys. 5). Z map tych wynika także brak obecności Zr w osnowie.



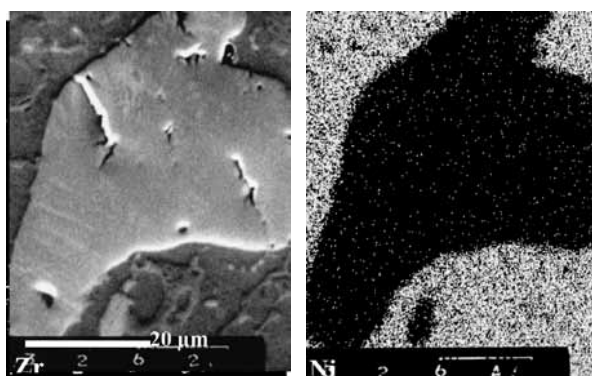
Rys. 3. Morfologia fazy umacniającej w kompozytowych powłokach Ni-ZrC

Fig. 3. Strengthening phase morphology in Ni-ZrC composite coatings



Rys. 4. Penetracja ciekłej osnowy po granicach ziaren dużych aglomeratów fazy umacniającej

Fig. 4. Penetration of liquid matrix into grain boundaries of large agglomerates of strengthening phase

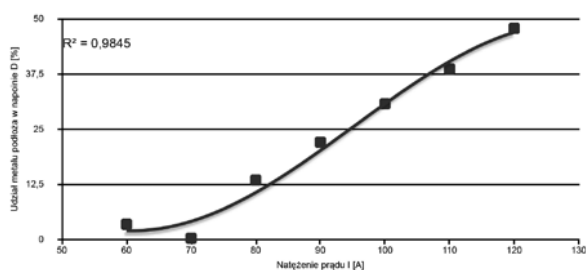


Rys. 5. Mikrostruktura granicy międzyfazowej węgiel-osnowa oraz powierzchniowe rozkłady Zr i Ni

Fig. 5. The microstructure of the carbide-matrix interface and surface distribution of Zr and Ni

Wykonano obliczenia udziału metalu podłoża (D) w napoinie wg wzoru (1), gdzie: P – powierzchnia przekroju nadtopionego metalu podłoża, S – powierzchnia przekroju napawanego metalu. Otrzymane wyniki (rys. 6) wskazują, że wraz ze wzrostem natężenia prądu rośnie udział metalu podłoża w napoinie.

$$D = \frac{P}{P+S} \times 100\% \quad (1)$$



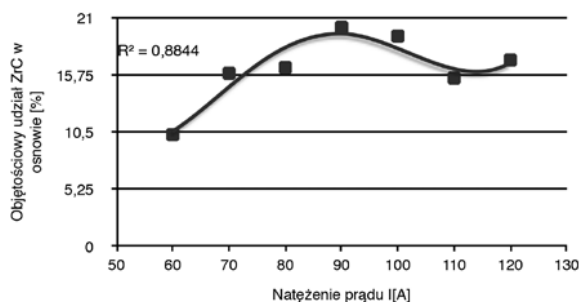
Rys. 6. Udział procentowy metalu podłoża w napoinie w funkcji natężenia prądu napawania

Fig. 6. Percentage of substrate material content in overlays as a function of main welding current

Za pomocą programu komputerowego MultiScanBase wykonano obliczenia udziału objętościowego fazy umacniającej osnowę. Badania prowadzono na przekrojach poprzecznych przy powiększeniu x100. Do badań przygotowano obrazy w formie binarnej a obliczenia prowadzono z całego pola przekroju napoiny. Otrzymane wyniki w funkcji natężenia prądu napawania przedstawiono na rysunku 7.

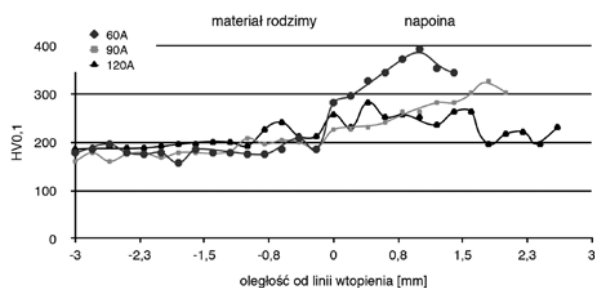
Przedstawione wyniki wskazują, że udział objętościowy ZrC rośnie wraz ze wzrostem natężenia prądu, lecz tylko do wartości ok. 90 A. Dalszy wzrost natężenia prądu nie skutkuje zwiększeniem udziału fazy umacniającej.

Pomiar mikrotwardości osnowy napoin kompozytowych wykonano w osi napoiny prostopadle do linii wtopienia stosując obciążenie 100 g. Mierzono twardość napoin wykonanych dla natężenia prądu 60, 90 i 120 A. Otrzymane wyniki przedstawiono na rysunku 8.



Rys. 7. Objętościowy udział ZrC w osnowie powłok kompozytowych w zależności od natężenia prądu napawania

Fig. 7. Volume fraction of ZrC in the matrix of composite coatings versus the main welding current applied



Rys. 8. Rozkład mikrotwardości osnowy prostopadle do granicy warstwa – podłoże

Fig. 8. Distribution of matrix microhardness perpendicular to the layer-substrate boundary

Omówienie wyników badań

Z przeprowadzonych badań wynika, że warunkiem otrzymania poprawnych napoin kompozytowych Ni-ZrC jest stosowanie odpowiednio wysokiego natężenia prądu ($\geq 80A$). Przy zbyt niskiej energii liniowej proces materialu podłoża nadtapiany jest tylko miejscowo w efekcie czego tworzą się przyklejenia napoiny do napawanego metalu (rys. 1a). Obecność dużych pęcherzy na granicy osnowa-węgiel wynika ze słabszego zwilżania ZrC ciekłym stopem Ni (rys. 1b). Z danych literaturowych wynika, że ZrC charakteryzuje się metalicznym charakterem wiązania chemicznego z pewnym udziałem wiązań kowalencyjnych a nawet jonowych. To utrudnia zwilżanie węgla ciekłą osnową i negatywnie wpływa na proces formowania się napoin. Wzrost energii liniowej podnosi temperaturę ciekłego jeziora i wydłuża czas kontaktu cząstek węgla z ciekłą osnową, co z kolei sprzyja lepszemu zwilżeniu cząstek fazy umacniającej. Dlatego poprawne napoiny uzyskano dla wyższych wartości energii liniowej – rysunek 2.

W kompozytowych powłokach Ni-ZrC węgiel cyrkonu występował w postaci zarówno dużych jak i małych, nieregularnych cząstek. Obecność małej frakcji nie wynika z jej udziału w wyjściowej mieszaninie proszków lecz jest efektem rozpadu dużych aglomeratów ZrC w trakcie procesu napawania. Obserwowano dwa mechanizmy tworzenia się małych cząstek węgla. Pierwszy z nich to penetracja ciekłej osnowy po granicach dużych ziaren ZrC (rys. 4a). Drugi me-

chanizm to dezintegracja warstwy powierzchniowej cząstek fazy umacniającej w efekcie której powstaje znaczna ilość małej frakcji węgla cyrkonu. Z powierzchni dużych cząstek węgla odseparowuje się wąski pasek ZrC, który następnie ulega rozpadowi na mniejsze części (rys. 4b).

Granica międzyfazowa węgiel-osnowa jest ciągła bez widocznej strefy przejściowej pomiędzy fazami na tej granicy (rys. 5). Powyższe stwierdzenie dokumentują także wyniki rozkładu powierzchniowego pierwiastków Ni i Zr. Nie ujawniono obecności Zr w osnowie, co świadczy o braku rozpuszczalności w niej tego węgla.

Udział metalu podłoża w napoinie zwiększa się wraz ze wzrostem natężenia prądu ponieważ zwiększa się energia liniowa procesu. To z kolei prowadzi do większego nadtopienia materiału podłoża i w konsekwencji większego jego udziału w napoinie.

Objęściowy udział fazy umacniającej także zwiększa się wraz ze wzrostem natężenia prądu napawania ale tylko do wartości ok. 90 A (rys. 7). Może to świadczyć o znaczącym

udziale wiązania kowalencyjnego w ZrC, co utrudnia wprowadzenie tego węgla do ciekłej osnowy ale wzrost natężenia prądu, poprzez aktywację termiczną procesu zwilżania powoduje utrzymanie coraz większej ilości ZrC w ciekłym jeziorce. Wzrost natężenia prądu powyżej 90 A nie skutkuje zwiększeniem udziału fazy umacniającej, ponieważ ciekłe jezioro powiększa się na skutek głębszego wtopienia w materiał podłoża. Maksymalne wartości udziału fazy umacniającej występujące przy natężeniu prądu 90-100 A wynoszą ok. 20% i są znacznie mniejsze niż zawartość węgla w wyjściowej mieszaninie proszków.

Rozkład mikrotworzości osnowy powłok kompozytowych zmniejsza się ze wzrostem natężenia prądu napawania ponieważ zwiększa się stopień rozcieńczenia napoiny metalem podłoża. Stosunkowo mała objętość fazy umacniającej wprowadzanej do ciekłej osnowy oraz brak rozpuszczalności ZrC nie równoważy spadku twardości osnowy wynikającego z większego udziału Fe z nadtopionego podłoża.

Wnioski

- Napoiny kompozytowe Ni-ZrC formują się poprawnie przy odpowiednio wysokim natężeniu prądu łuku głównego. Powłoki napawane przy niedostatecznie wysokiej energii liniowej nie wykazują metalurgicznego połączenia z podłożem oraz występują w nich duże pęcherze gazowe.
- W kompozytowych powłokach Ni-ZrC węgiel cyrkonu występował w postaci dużych, nieregularnych cząstek oraz znacznie mniejszych niż w wyjściowej mieszaninie proszków. Udział mniejszej frakcji ZrC jest efektem dezintegracji dużych aglomeratów węgla na skutek reakcji z ciekłą osnową.
- Granica międzyfazowa węgiel-osnowa jest ciągła bez widocznych stref przejściowych.
- Stopień rozcieńczenia napoiny metalem podłoża zwiększa się wraz ze wzrostem natężenia prądu.
- Udział objęściowy ZrC zwiększa się wraz ze wzrostem natężenia prądu do wartości 90 A. Jest to efekt aktywacji cieplnej procesu zwilżania ZrC ciekłym stopem Ni. Dalszy wzrost natężenia prądu prowadzi do większego rozcieńczenia napoiny materiałem podłoża i w efekcie do spadku udziału objęściowego ZrC.
- Wzrost natężenia prądu napawania powoduje spadek twardości osnowy powłok kompozytowych w wyniku zwiększającego się udziału żelaza z nadtopionego podłoża.

Badania były finansowane z grantu NCBiR/KGHM nr CuBR/1/3NCBR/2014.

Literatura

- [1] Klimpel A.: „Technologie napawania i natryskiwania cieplnego”, Wyd. P.Śl., Gliwice 1999.
- [2] Jitai N., Wei G., Mianhuan G., Shixiong L.: „Plasma application in thermal processing of materials”, Vacuum 65, 2002, 263-266.
- [3] Ozel S., Kurt B., Somunkiran I., Orhan N.: „Microstructural characteristic of NiTi coating on stainless steel by plasma transferred arc process”, Surface & Coatings Technology, 2008, No 202, 3633-3637.
- [4] Aoh J. N., Jeng Y. R., Chu E. L., Wu L. T.: „On the wear behavior of surface clad layers under high temperature”, Wear, 1999, No 225-229, 1114-1122.
- [5] Kim H. J., Kim Y. J.: „Wear and corrosion resistance of PTA weld surfaced Ni and Co based alloy layers” Surface Engineering, 1999, Vol. 15, No 6, 495-501.
- [6] Gurumoorthy K., Kamaraj M., Prasad Rao K., Sambasiva Rao A., Venugopal S.: „Microstructural aspects of plasma transferred arc surfaced Ni-based hardfacing alloy”, Materials Science and Engineering A, 2007, No 456, 11-19.
- [7] Kim H. J., Yoon B. H., Lee Ch. H.: „Wear performance of the Fe-based alloy coatings produced by plasma transferred arc weld-surfacing process”, Wear, 2002, No 249, 846-852.
- [8] Oyama S. T.: „The Chemistry of transition metal carbides and nitrides”, Balckie Academic & Professional, Chapman & Hall, London, 1996.
- [9] Stolarz S.: „Wysokotopliwe związki i fazy”, Wyd. Śląsk, Katowice 1974.
- [10] Aoh J. N., Jeng Y. R., Chu E. L., Wu L. T.: „On the wear behavior of surface clad layers under high temperature”, Wear, 1999, No 225-229, 1114-1122.
- [11] Kim H. J., Yoon B. H., Lee Ch. H.: „Sliding wear performance in molten Zn-Al bath of cobalt-based overlayers produced by plasma-transferred arc weld-surfacing”, Wear, 2003, No 254, 408-414.
- [12] Huang Z., Hou Q., Wang P.: „Microstructure and properties of Cr3C2 – modified nickel – based alloy coating deposited by plasma transferred arc process”, Surface & Coatings Technology, 2008, No. 202, 2993 -2999.
- [13] Hung F. Y., Yan Z. Y., Chen L. H., Lui T. S.: „Microstructural characteristics of PTA-ocverlayed NbC on pure Ti”, Surface & Coatings Technology, 2006, No. 200, 6881-6887.
- [14] Corujeira-Gallo S., Alam N.: „Wear Assessment of Fe-TiC/ZrC Hardfacing Produced from Oxides”, Tribology in Industry, 2015, Vol. 37, No. 1, 66-71.
- [15] Bober M., Senkara J.: „Dystrybucja fazy umacniającej w napoinach kompozytowych Ni-WC”. Prace Naukowe – Mechanika, z.215, 59-69s; wyd. Oficyna Wydawnicza Politechniki Warszawskiej, Warszawa 2006;
- [16] Bober M., Senkara J.: „Napoiny na osnowie niklu z węglkami tytanu – otrzymanie i struktura”, Prace naukowe – Mechanika, z. 229, 65-74, wyd. Oficyna Wydawnicza Politechniki Warszawskiej, Warszawa 2009.