

Mechanics, material science, industrial engineering and management
Mechanika, medžiagų inžinerija, pramonės inžinerija ir vadyba

APSAUGINIŲ KOMPOZICINIŲ DANGŲ METALINĖS
NIKELIO MATRICOS PAGRINDU TYRIMAS

Ainis GENDVILIS, Jelena ŠKAMAT*

Vilniaus Gedimino technikos universitetas, Vilnius, Lietuva

Gauta 2018 m. lapkričio 27 d.; priimta 2018 m. gruodžio 11 d.

Santrauka. Šiame darbe tiriamos NiCrFeCSiB+40 % WC purkštinės dangos, suformuotos taikant dvipakopį purškimo / perlydymo procesą. Užpurkštos dangos perlydytos taikant tris skirtingus kaitinimo būdus – liepsninį, indukcinį ir krosnyje. Ištirta perlydytų dangų mikrostruktūros evoliucija, cheminių elementų koncentracijos pasiskirstymas dangose, mikrokietumas ir atsparumas dilimui esant skirtingam kaitinimo laikui. Nustatyta, kas visi trys kaitinimo būdai formuoja panašią dangų mikrostruktūrą; dangų morfologiniai ypatumai ir savybės priklauso nuo kaitinimo laiko. Optimali dangos struktūra susiformuoja siaurame kaitinimo trukmės intervale ir turi tokius požymius: tanki metalinė matrica, metalurginis ryšys tarp dangos ir substrato, WC karbidai, nespėję ištirpti metalinėje matricoje ir tolygiai pasiskirstę dangoje. Tokios struktūros dangų kietumas yra didžiausias, atsparumas dilimui geriausias ir gera adhezija su substratu. Šiame darbe tokia struktūra buvo gauta kaitinant užpurkštą dangą neutralia acetileno ir deguonies liepsna 2 min po vonelės susidarymo; dangos kietumas siekė 880 HK.

Reikšminiai žodžiai: Ni-WC dangos, terminis purškimas, mikrokietumas, mikrostruktūra.

Įvadas

Nikelio pagrindo dangos efektyviausiai taikomos, kai reikalaujamas paviršiaus atsparumas dilimui, esant korozinei terpei ir aukštatemperatūrei oksidacijai (Sidhu, Prakash, & Agrawal, 2006). Apsauginės nikelio pagrindo dangos labai paplito įvairiose pramonės srityse visų pirma dėl išskirtinių paties nikelio savybių. Grynas nikelis yra tšsus ir plastiškas, nes iki lydymosi taško (1453 °C) išlaiko KCP gardele, todėl tšsiai trapi bšsena nikelio lydiniams nebšdinga. Nikelis pasižymi geru koroziniu atsparumu atmosferoje, gšlame vandenyje, deaeruose neoksidinėse ršgštyse ir labai geru atsparumu šarmuose. Su daugeliu elementų nikelis sudaro kietąjį tirpalą ir gali ištirpinti jų daug bei įvairiais santykiais. Tai leidžia, keičiant legiravimo elementų kiekį ir santykį, varijuoti specialiąsias lydinių savybes plačiu diapazonu: pagerinti mechaninį atsparumą sustiprinant kietąjį tirpalą, suformuojant dispersines fazes ir kietuosius intarpus, pagerinti atsparumą korozijai ir aukštatemperatūrei oksidacijai (Davis, 2000). Siekiant pagerinti dangų atsparumą dilimui, papildomai legiruojama, modifikuojama ir purškiami milteliai maišomi su metalų karbidais (WC, TiC, VC, B₁₃C₂, SiC ir kt.), boridais (TiB₂) ir oksidais (CeO₂, La₂O₃, Y₂O₃ ir kt.) (Cai, Tan, He, Tan, & Gao, 2013; Kim, Hwang, Lee,

& Juvanon, 2003; Li, Songb, Zhang, Lei, & Chena, 2003). Dėl labai gerų vilgomųjų savybių Ni-B-Si pagrindo matricoje, didelio kietumo (16–22 GPa), aukštos lydymosi temperatūros (2600–2850 °C) komerciniuose mišiniuose dažniausiai naudojami volframo karbidai WC.

Terminis purškimas – vienas labiausiai paplitusių būdų formuoti storas apsaugines dangas. Tačiau yra žinoma, kad, taikant plazminį, elektrolankinį, liepsninį purškimą, susiformuoja sluoksninė struktūra, kuriai būdingas didelis akytumas ir nestipri adhezija. Literatūros apžvalga parodė, kad paskutinė Ni/WC dangų technologijų vystymosi tendencija yra lazerinis purškimas, kurio metu milteliai tiekiami į substrato paviršiumi judantį lazerio spindulį, kuris juos išlydo ir suformuoja atskirą dangos takelį paviršiuje (Shu et al., 2018; Erfanmanesh, Abdollah-Poura, Mohammadian-Semnani, & Shoja-Razavi, 2018; Ortiz, García, Cadenas, Fernández, & Cuetos, 2017; Weng, A. Wang, Wu, Y. Wang, & Yang, 2016; Xu, Zhang, Xuan, Wang, & Tu, 2012; Zhou, Zeng, Hu, & Huang, 2008; Zhou, Dai, & Zeng, 2009; Liang & Wong, 1997). Tačiau, taikant lazerinio purškimo būdą Ni/WC miltelių mišiniams, susiduriama su tam tikromis problemomis. Karbidai linkę ištirpti

*Autorius susirašinėti. El. paštas jelena.skamat@vgtu.lt

metalinės matricos lydale. Tai ne tik labai sumažina dangų kietumą, bet ir skatina porų formavimąsi dangoje dėl CO₂ dujų, kurios susidaro reaguojant deguoniui su anglimi, išsilaisvinusia iš karbidų. Dėl didelio tankio karbidai linke nusėsti suformuoto dangos sluoksnio apačioje ir gauti homogenišką struktūrą yra sudėtinga. Taip pat, vykstant labai intensyviai ir greitai kaitinimui bei staigiam ataušimui, susiformuoja reikšmingi liekamieji terminiai įtempiai, kurie skatina įtrūkių susidarymą dangoje.

Atsižvelgiant į minėtus kitų taikomų būdų trūkumus, šiame darbe pasiūlyta pritaikyti mažiau intensyvius kaitinimo metodus formuojant Ni/WC dangas. Yra žinoma, kad perlydomųjų dangų struktūra ir savybės priklauso nuo pasirinkto perlydymo būdo. Atsižvelgiant į tai, buvo pritaikyti trys skirtingi tradiciniai perlydymo būdai: liepsninis, indukcinis ir krosnyje. Kadangi perlydymo laikas tampa itin svarbiu veiksniu, nes atsiranda karbidų ištirpimo ir išdegimo pavojus, eksperimentai atlikti taikant skirtingą kaitinimo laiką. Eksperimentų rezultatai leido nustatyti tradiciškai kaitinant suformuotų dangų optimalios struktūros požymius ir įvertinti šių metodų efektyvumą formuojant kompozicines Ni/WC dangas.

1. Medžiagos ir metodai

Eksperimentams 150×40×10 mm bandiniai mechaniškai išpjauti iš karštai valcuotos 150 mm pločio juostos ir jų paviršius paruoštas remiantis nurodymais, pateiktais standarte LST EN 13507. Nuo bandinių paviršiaus su izopropilo alkoholiu nuvalytas purvas, riebalai ir kiti nešvarumai. Mechaniškai pašalinta oksidų plėvelė, būdinga karštai valcuotiems gaminiams, ir paviršius apdorotas skaldytų grūdintojo plieno šratų abrazyvo srautu (srauto slėgis – 0,05 MPa). Dangos sluoksnis suformuotas liepsninio purškimo su neutralia C₂H₂/O₂ liepsna būdu. Purškimui naudota NiCrFeCSiB + 40 % WC miltelių mišinys (1 lentelė) ir purškimo įranga „Castolin Eutectic“. Užpurkštos dangos buvo perlydytos trimis skirtingais būdais – neutralia C₂H₂/O₂ liepsna, indukcinio kaitinimo būdu (160 kHz; 1.4 kV; 2.5 kW; 28 A), elektrine krosnimi (1300 °C), taikant skirtingą laiką. Bandinių žymėjimas pateiktas 2 lentelėje.

Bandinių mikrostruktūra ištirta skenuojamuoju elektroniniu mikroskopu „SEM JEOL JSM-7600F“ (SEM) su įrengtu energijos dispersijos spektrometru (EDS) rentgeno mikroanalizei atlikti. Mikrokietumas išmatuotas Knupo metodu poliruotuose skersiniuose mikrošlifuose su „Zwick Roell ZHμ“ automatizuotu kietmačiu, kurio matavimo paklaida – 1 %, su 2 kg apkrova ir 10 s išlaikymo trukme. Dilimo bandymas atliktas dviejų kūnų sausos trinties metodu su 35 kN apkrova, naudojant P220 abrazyvinį popierių.

1 lentelė. Ni pagrindo miltelių cheminė sudėtis, masės %
Table 1. Chemical composition of Ni powder, mass %

C	Cr	Fe	Co	B+Si	Ni
0,4	13,8	3,9	11,8	7,9	62,2

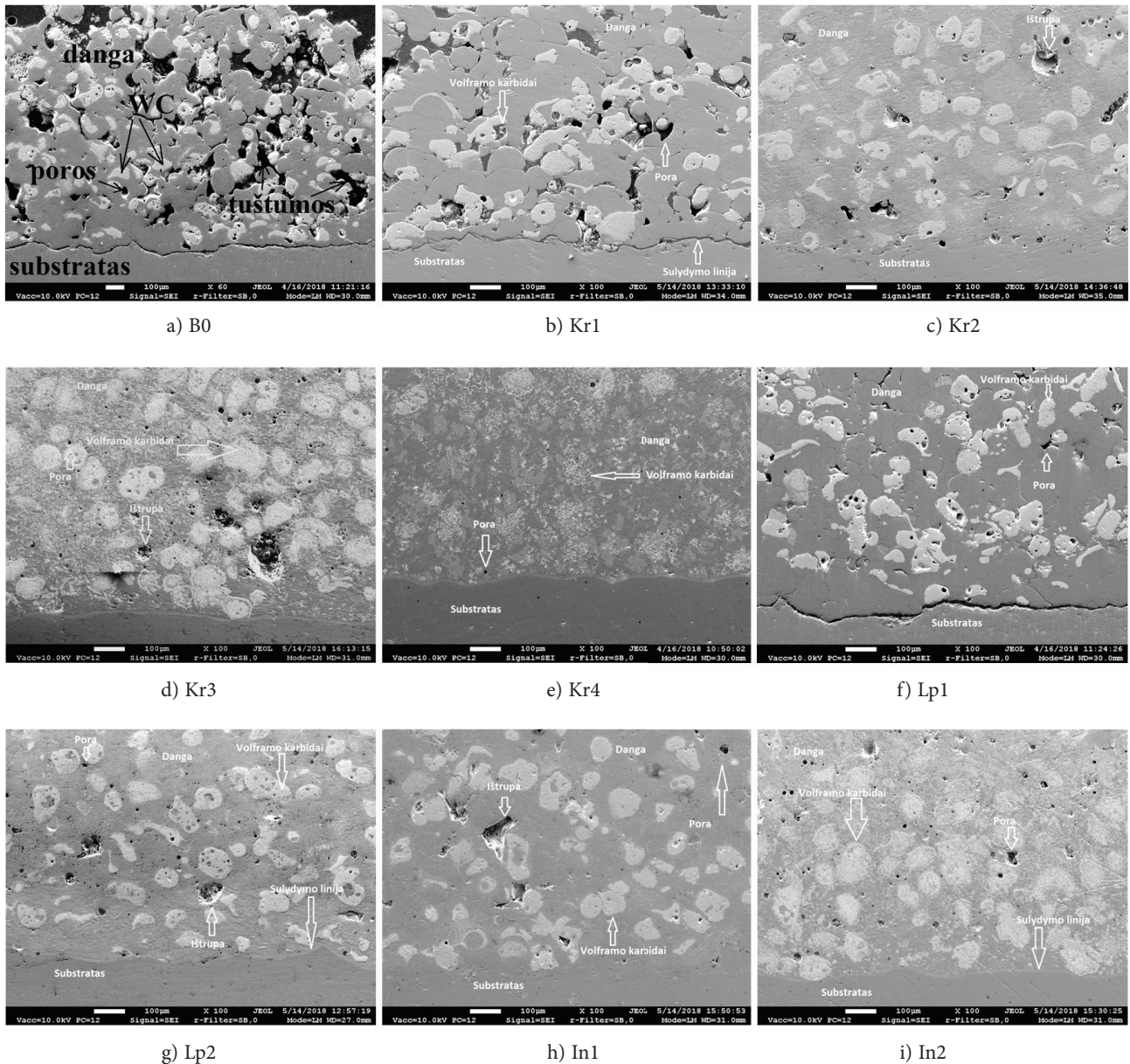
2 lentelė. Bandinių žymėjimas
Table 2. Marking of samples

Bandinys	Purkštinės dangos perlydymo būdas
B0	Užpurkšta neperlydyta danga
Kr1	Krosnis, oras, 1300 °C, 1 min
Kr2	Krosnis, oras, 1300 °C, 2 min
Kr3	Krosnis, oras, 1300 °C, 3 min
Kr4	Krosnis, oras, 1300 °C, 4 min
In1	Indukcinio būdu, 1 min
In2	Indukcinio būdu, 2 min
Lp1	Liepsniniu būdu, 1 min
Lp2	Liepsniniu būdu, 2 min

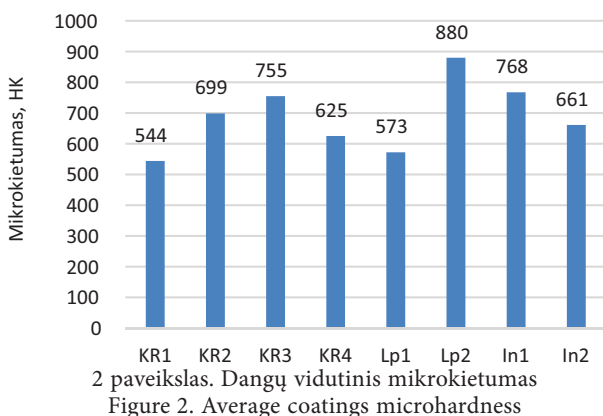
2. Rezultatai

Užpurkštų ir perlydytų dangų mikrostruktūra pateikta 1 paveiksle. Apibendrinant dangų mikrostruktūros ir rentgeno mikroanalizės tyrimo rezultatus, matyti, kad skirtingi perlydymo būdai – krosnyje, liepsninis ir indukcinis – suformavo panašias mikrostruktūras. Liepsninio purškimo būdu iš Ni lydinio ir WC miltelių mišinio suformuotos dangos pasižymi dideliu liekamuuju aktyumu, silpna dangos adhezija ir tolygiu WC pasiskirstymu dangoje (1 paveikslas, a). Perlydant užpurkštą dangą bet kuriuo iš išvardytų metodų, mikrostruktūros evoliucija vyksta tais pačiais etapais. Kai kaitinimo laikas yra labai trumpas, dangos mikrostruktūroje neįvyksta pastebimų pokyčių, palyginti su užpurkštos dangos struktūra. Tokia struktūra pasižymėjo Kr1, kaitintas krosnyje 1 min. (1 paveikslas, b). Kaitinant ilgiau, dalis Ni dalelių apsilydo, sumažėja tuštumų, danga sutankėja, tačiau metalurginis ryšys tarp dangos ir substrato nespėja susiformuoti arba susiformuoja tik iš dalies – tokia struktūra buvo nustatyta bandinių, kaitintų krosnyje 2 min, perlydytų liepsna 1 min ir indukcinio būdu 1 min (Kr2, Lp1 ir In1) (1 paveikslas, c, f ir h). Toliau kaitinant, apsilydo / išsilydo visos metalinės dalelės, substrato paviršius suvilgomas lydalu, aušinamos dangos struktūra ima formotis kristalizuojantis vienfaziam plokštuminės kristalizacijos sluoksniui – susiformuoja tanki nikelinė matrica, turinti tvirtą metalurginį ryšį, kurioje yra tolygiai pasiskirsčiusios nepakitusios karbido dalelės. Dėl Fe difuzijos, dangos srityje arti substrato yra padidėjusi Fe koncentracija. Tokia struktūra susidarė bandiniuose Lp2, perlydytuose liepsna 2 min (1 paveikslas, g). Kaitinant dar ilgiau, volframo karbidai pradeda ištirpti ir pasiskirstyti metalinėje matricoje – bandinys Kr3 ir In2 (1 paveikslas, d, i). Dar ilgiau pakaitinus dangą (Kr4, 1 paveikslas, e), karbidai toliau tirpsta metalinėje matricoje; srityje prie substrato, kur dėl intensyvios difuzijos yra padidėjusi Fe koncentracija, volframas, ištirpęs nikelio pagrindo lydale, aušimo metu iš dalies išlieka kietajame daug nikelio ir geležies turinčiame tirpale, iš dalies susikristalizuoja į eutektikos pavidalo fazę.

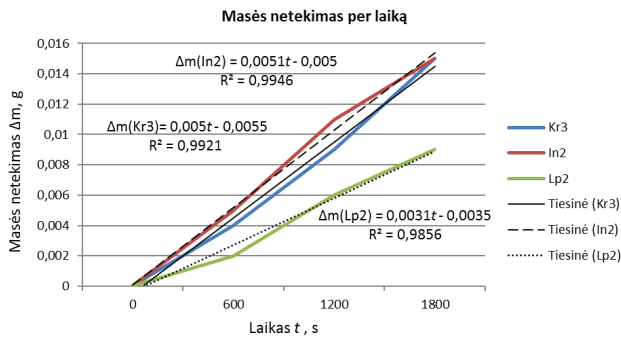
2 paveiksle pateiktas perlydytų skirtingais būdais dangų mikrokietumas pagal Knupą paviršiniame dangos sluoksnyje. Iš grafiko matyti, kad didžiausias mikrokietumas bū-



1 paveikslas. Užpurkštų (a) ir įvairiais būdais perlydytų dangų mikrostruktūra: b–e) perlydytų krosnyje 1, 2, 3 ir 4 min atitinkamai; f, g) perlydytų liepsniniu būdu 1 ir 2 min atitinkamai; h, i) perlydytų indukciniu būdu 1 ir 2 min atitinkamai
Figure 1. Microstructure of the as-sprayed coating (a) and coatings heated in different ways: b–e) heated in furnace for 1, 2, 3 and 4 min, respectively; f, g) heated with flame for 1 and 2 min, respectively; h, i) induction heating for 1 and 2 min, respectively



dingas Lp2 bandiniui, In1 yra antroje vietoje, o Kr3– trečioje. Lp1 kaip ir Kr1 būdingas mažiausias mikrokietumas, kaip ir buvo galima tikėtis atlikus mikrostruktūros analizę. Atlikus mikrostruktūros tyrimų ir mikrokietumo matavimų rezultatų analizę, dilimo bandymams buvo pasirinkti šie bandiniai: Lp2, In2 ir Kr3. Bandinių Kr3 ir Lp2 mikrokietumas iš savo grupės bandinių buvo didžiausias. Iš indukcinio būdu perlydytų bandinių didesnis kietumas būdingas bandiniui In1, tačiau jame geras sąlytis tarp dangos ir substrato nesusiformavo iki galo, todėl dilimo bandymui buvo pasirinktas In2 bandinys. Bandymo metu dangų išdilimas buvo vertinamas fiksuojant bandinių masę kas 600 s. Apdorojus šiuos



3 paveikslas. Dangų masės nuostoliai per dilimo laiką
Figure 3. Coatings mass loss with wear duration

duomenis, apskaičiuota prarasta dangos masė bėgant laikui. Bandymo metu taip pat buvo fiksuojamas Vikerso įspaudo įstrižainės pokytis, kuris buvo perskaiciuotas į dangos storio sumažėjimą. Naudojant šiuos rezultatus buvo sudarytos bandinių masės nuostolių kreivės (3 paveikslas), iš kurių matyti, kad mažiausiai masės prarado Lp2 danga, kurios kietumas yra didžiausias iš visų tirtų dangų. Kr3 ir In2 dangos po 1800 s bandymo stende su 35 N apkrova prarado tiek pat masės; masės nuostolis šiuose bandiniuose buvo ~60 % didesnis, palyginti su Lp2. Įvertinus dangų storio mažėjimą dilimo metu, gauti analogiški rezultatai – bandinių In2 ir Kr3, o jų dangos storio sumažėjimas po 1800 s buvo ~33 % didesnis negu Lp2 dangos. Gauti dilimo bandymo rezultatai koreliuoja su dangų kietumo matavimo rezultatais. Taip pat jie patvirtino, kad optimali yra Lp2 dangų struktūra, kurioje susiformavo tanki nikelinė matrica, tačiau nespėjo išsilydyti volframo karbidai.

Išvados

1. Tiriamojo darbo metu nustatyta, kad liepsniniu būdu užpurkštoms dangoms būdingas didelis porų ir tuštumų kiekis bei tolygus WC karbido pasiskirstymas užpurkštame sluoksnyje.
2. Perlydant užpurkštą dangą krosnyje liepsniniu arba indukcinio būdu susiformuoja panaši dangos mikrosuktūra; dangų liekamasis akytumumas ir morfologinės savybės priklauso nuo dangų kaitinimo laiko.
3. Esant nepakankamam kaitinimo laikui, susiformuoja didelį liekamąjį akytumą turinčios dangos, kurių adhezija substratui yra silpna.
4. Perkaitinus dangą, volframo karbidai ištirpsta metalinėje matricoje. Auštant dangai, volframas iš dalies susikristalizuoja daug Ni ir Fe turinčiame kietajame tirpale, iš dalies suformuoja $\gamma(Ni, Fe)-W_2C$ pavidalo eutektika. Dėl to dangų kietumas ir atsparumas dilimui labai sumažėja.
5. Optimalią struktūrą turi dangos, kuriose susiformuoja tanki metalinė matrica, metalurginis ryšys tarp dangos ir substrato, o WC karbidai lieka neištirpę. Tokios struktūros dangos pasižymi didžiausiu kietumu, geriausiu atsparumu dilimui ir turi gerą

adheziją su substratu. Šiame darbe tokia struktūra buvo gauta kaitinant bandinį (Lp2) neutralia acetileno ir deguonies liepsna 2 min po vonelės susidarymo. Lp2 dangos kietumas siekė 880 HK.

6. Tam, kad didžiausio kietumo ir geriausio atsparumo dilimui struktūra susiformavo bandiniuose, kaitintuose liepsna, papildomai galėjo turėti poveikį liepsnos slėgis į dangą perlydant, ko nėra kaitinant krosnyje arba veikiant indukcinio būdu. Šiai hipotezei patikrinti reikia papildomų tyrimų.
7. Bet kuris iš darbe ištirtų perlydymo metodų gali būti efektyviai pritaikytas gamyboje, siekiant gauti homogeniškos struktūros gerų eksploatacinių savybių kompozicines Ni-WC dangas.

Literatūra

- Cai, B., Tan, Y., He, L., Tan, H., & Gao, L. (2013). Tribological properties of TiC particles reinforced Ni-based alloy composite coatings. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 23, 1681-1688. [https://doi.org/10.1016/S1003-6326\(13\)62648-5](https://doi.org/10.1016/S1003-6326(13)62648-5)
- Davis, J.R. (2000). *Nickel, Cobalt, and their alloys*. ASM International.
- Erfanmanesh, M., Abdollah-Poura, H., Mohammadian-Semnani, H., & Shoja-Razavi, R. (2018). Kinetics and oxidation behavior of laser clad WC-Co and Ni/WC-Co coatings. *Ceramics International*, 44, 12805-12814. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2018.04.087>
- Kim, H. J., Hwang, S. Y., Lee, C. H., & Juvanon, P. (2003). Assessment of wear performance of flame sprayed and fused Ni-based coatings. *Surface and Coatings Technology*, 172, 262-269. [https://doi.org/10.1016/S0257-8972\(03\)00348-7](https://doi.org/10.1016/S0257-8972(03)00348-7)
- Li, Q., Songb, G. M., Zhang, Y. Z., Lei, T. C., & Chena, W. Z. (2003). Microstructure and dry sliding wear behavior of laser clad Ni-based alloy coating with the addition of SiC. *Wear*, 254, 222-229. [https://doi.org/10.1016/S0043-1648\(03\)00007-3](https://doi.org/10.1016/S0043-1648(03)00007-3)
- Liang, G. Y., & Wong, T. T. (1997). Investigation of microstructure of laser cladding Ni-WC layer on Al-Si Alloy. *Journal of Materials Engineering and Performance*, 6, 41-45. <https://doi.org/10.1007/s11665-997-0030-3>
- Ortiz, A., García, A., Cadenas, M., Fernández, M. R., & Cuetos, J. M. (2017). WC particles distribution model in the cross-section of laser clad NiCrBSi+WC coatings, for different wt% WC. *Surface and Coating Technology*, 324, 298-306. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2017.05.086>
- Shu, D., Li, Z., Zhang, K., Yao, C., Li, D., & Dai, Z. (2018). In situ synthesized high volume fraction WC reinforced Ni-based coating by laser cladding. *Materials Letters*, 195, 178-181. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2017.02.076>
- Sidhu, T. S., Prakash, S., & Agrawal, R. D. (2006). Hot corrosion and performance of nickel-based coatings. *Current Science*, 90(1), 41-47.
- Weng, Z., Wang, A., Wu, X., Wang, Y., & Yang, Z. (2016). Wear resistance of diode laser-clad Ni/WC composite coatings at different temperatures. *Surface and Coating Technology*, 304, 283-292. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2016.06.081>
- Xu, J. S., Zhang, X. C., Xuan, F. Z., Wang, Z. D., & Tu, S. T. (2012). Microstructure and sliding wear resistance of laser clad Ni/WC composite coatings with different contents of WC particle. *Journal of Materials Engineering and Performance*, 21, 1904-1911. <https://doi.org/10.1007/s11665-011-0109-8>

Zhou, S., Dai, X., & Zeng, X. (2009). Effects of processing parameters on structure of Ni-based WC composite coatings during laser induction hybrid rapid cladding. *Applied Surface Science*, 255, 8494-8500. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2009.05.161>

Zhou, S., Zeng, X., Hu, Q., & Huang, Y. (2008). Analysis of crack behavior for Ni-based WC composite coatings by laser cladding and crack-free realization. *Applied Surface Science*, 255, 1646-1653. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2008.04.003>

INVESTIGATION OF PROTECTIVE COMPOSITE COATINGS ON THE BASIS OF NICKEL METAL MATRIX

A. Gendvilis, J. Škamat

Abstract

In the present study, the opportunity to improve the coatings properties using re-melting technique is studied. In the aim to determine the influence of the re-melting on the properties of coatings, the experimental study was performed. The surface of S235J0 steel was coated using three different re-melting methods with different heating duration. The mixture of NiCrFeCSiB alloy powders and carbides of WC type was used for spraying. The principal characteristics of the sprayed coatings were examined and compared with each other. The tests allowed concluding that the introduction of the re-melting process of different duration has tangible impact upon the structure, hardness and wearing resistance of the coatings.

Keywords: Ni-WC coatings, thermal spray, hardness, microstructure.