

# Analiza właściwości powłokowych barier cieplnych natryskiwanych płomieniowo

Analysis of the properties of thermal barrier coatings produced by flame spraying

## Streszczenie

W artykule porównano wyniki badań dotyczących właściwości eksploatacyjnych powłok ceramicznych natryskiwanych płomieniowo, materiałami ceramicznymi tlenkowymi w postaci proszku na osnowie tlenku aluminium  $Al_2O_3$  oraz tlenku cyrkonu  $ZrO_2$ , na podłożu z konstrukcyjnej stali niestopowej S235JR. Oceny dokonano w oparciu o badania metalograficzne, przyczepności powłoki do podłoża, odporności na ścieranie, odporności na zużycie erozyjne oraz udar cieplny.

**Słowa kluczowe:** bariery cieplne, modyfikacja powierzchni, natryskiwanie płomieniowe

## Abstract

This article compares the results of studies on the operational properties of the flame sprayed ceramic coatings, ceramics oxide powder on the base of aluminum oxide and zirconium oxide  $Al_2O_3$   $ZrO_2$ , on the ground of non-alloy structural steel S235JR. The assessments were based on metallographic examination, the adhesion, abrasion resistance, resistance to erosive wear and thermal shock.

**Keywords:** thermal barrier, surface modification, thermal spraying

## Wstęp

Metody natryskiwania cieplnego w przeciągu ostatnich lat uległy znacznemu rozwojowi, dzięki zastosowaniu coraz bardziej zaawansowanych technicznie źródeł ciepła oraz nowych nie stosowanych dotąd materiałów powłokowych [1,2]. Obecnie ok. 70% przemysłowego wykorzystania tej technologii to produkcja nowych części maszyn lub urządzeń, od których wymaga się wysokich właściwości powierzchniowych. Do szybkiego rozwoju technologii natryskiwania cieplnego przyczynił się również wzrost parametrów eksploatacyjnych części maszyn i urządzeń związany z dużymi obciążeniami i szybkościami powodującymi ich przyspieszone zużycie i konieczność efektywnej regeneracji.

Zastosowanie powłok natryskiwanych cieplnie spowodowało wielokrotne zwiększenie trwałości zabezpieczeń konstrukcji stalowych przed korozyjnym działaniem środowiska, a także przeszło stukrotnie

zwiększenie trwałości części maszyn włókienniczych współpracujących z szybko przesuującym się włóknem, kilkakrotnie zwiększyło trwałość kokili odlewniczych, rolek w transporterach hutniczych, elementów pomp i mieszalników, wtryskarek do tworzyw sztucznych, a także polepszyło trwałość i niezawodność kotłów i turbin energetycznych, silników samolotowych i samochodowych [3]. Z uwagi na wysoką odporność na korozję, erozję i ścieranie oraz twardość i żarowytrzymałość coraz powszechniej wykonuje się powłoki natryskiwane z ceramiki inżynierskiej. Na szczególną uwagę zasługują materiały ceramiczne tlenkowe oparte na tlenku aluminium  $Al_2O_3$  i tlenku cyrkonu  $ZrO_2$ . Powłokowe bariery cieplne natryskiwane płomieniowo na „zimno” stosowane są w bardzo wielu przypadkach, np. na podłoża w elektronice, świece zapłonowe, izolujące elementy turbin oraz odporne na wysokie temperatury i udar cieplny komory spalania nowoczesnych silników lotniczych [4÷7].

Dr inż. Artur Czupryński, mgr inż. Andrzej Ozgowicz – Katedra Spawalnictwa, Politechnika Śląska.

Autor korespondencyjny/Corresponding author: artur.czuprynski@polsl.pl

## Cel i przebieg badań

Celem przeprowadzonych badań było opracowanie warunków technologicznych oraz porównanie właściwości eksploatacyjnych powłok ceramicznych natryskiwanych płomieniowo proszkami na bazie  $Al_2O_3$  oraz  $ZrO_2$  na konstrukcyjnej stali niestopowej S235JR wg EN 10025-2:2004.

Do natryskiwania użyto proszku  $Al_2O_3+3\%TiO_2$  firmy Interweld Austria GmbH o nazwie handlowej Mogul C10, oraz proszek  $ZrO_2+30\%CaO$  firmy Castolin Eutectic o nazwie handlowej MetaCeram 28085. Na powłokę podkładową zastosowano stop Ni-Al-Mo w postaci proszku Xuper UltraBond 51000 firmy Castolin Eutectic.

Proszek  $Al_2O_3+3\%TiO_2$  (Mogul C10) jest często stosowany do natryskiwania „na zimno” tulei pomp, pierścieni uszczelniających, powierzchni ślizgowych, łopatek pomp i wirników oraz izolatorów elektrycznych. Powłoka wykonana tym proszkiem stanowi doskonałą izolację termiczną oraz posiada wysoką odporność na udar cieplny. Twardość powłoki wynosi ok. 700 HV10.

Proszek  $ZrO_2+30\%CaO$  (MetaCeram 28085) może być użyty do natryskiwania „na zimno” powłok stanowiących doskonałą izolację termiczną części w komorach spalania i elementów maszyn odlewniczych, tygli i kadzi hutniczych, oraz osłon pirometrów. Powłoki wykonane tym proszkiem charakteryzują się doskonałą odpornością na ścieranie i na udar cieplny. Twardość powłoki wynosi ok. 700 HV10.

Xuper UltraBond 51000 to proszek metaliczny na bazie Ni-Al-Mo stosowany jako powłoka podkładowa dla proszków ceramicznych, w celu zwiększenia ich przyczepności do podłoża.

Operacji ręcznego natryskiwania płomieniowego poddano blachy o wymiarach 5x200x300 mm oraz powierzchnię czołową walcy o wymiarach  $\varnothing 40 \times 50$  mm stosując dwa ww. proszki. Przed procesem natryskiwania powierzchnie blach i walców oczyszczono w operacji śrutowania metodą strumieniowo – ścierną zgodnie z wymaganiami PN-EN 13507:2010. Oczyszczanie powierzchni przeprowadzono śrutem ostrokątnym z żeliwa utwardzonego. Proces natryskiwania składał się z następujących operacji:

- natryskiwanie powłoki podkładowej o grubości od 50 do 100  $\mu m$  proszkiem Xuper UltraBond 5100 z wykorzystaniem palnika RotoTec 80 (tabl. I)
- natryskiwanie powłok zewnętrznej właściwej o grubości ok. 500  $\mu m$  proszkami  $Al_2O_3+3\%TiO_2$  (Mogul C10) oraz  $ZrO_2+30\%CaO$  (MetaCeram 28085) przy użyciu palnika CastoDyn DS 8000 (tabl. II)

Po procesie natryskiwania blachy pokryte powłokami ceramicznymi pocięto na próbki przeznaczone do dalszych badań (rys. 1). Badanie przyczepności powłok natryskiwanych do podłoża wykonano na próbkach walcowych.

Badanie metalograficzne makroskopowe powierzchni powłoki natryskiwanej wykonano przy użyciu mikroskopu stereoskopowego stosując powiększenie od 4 do 25 razy. Wyniki obserwacji przedstawiono na rysunku 2.

**Tablica I.** Parametry natryskiwania powłoki podkładowej proszkiem Xuper UltraBond 51000

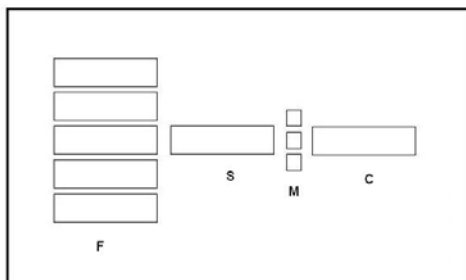
**Table I.** Parameters of the spraying process the primer coating of Xuper UltraBond 51000 powder

Rodzaj palnika:	RotoTec 80
Ciśnienie acetylenu	0,7 bar
Ciśnienie tlenu	4,0 bar
Odległość palnika od powierzchni natryskiwanej	200 mm
Temperatura podgrzania wstępnego	40 °C
Każdorazowo zmiana kąta prowadzenia palnika względem kolejnej powłoki	90°

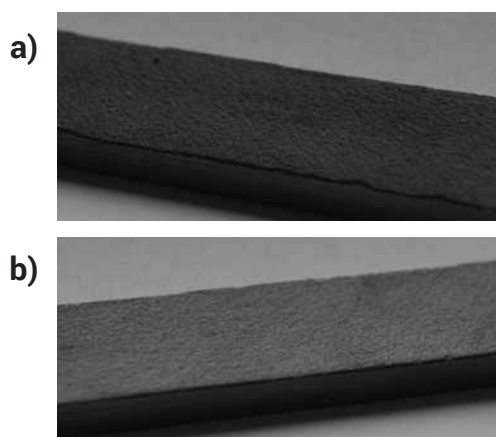
**Tablica II.** Parametry natryskiwania powłoki zewnętrznej proszkiem Mogul C10 oraz MetaCeram 28085

**Table II.** Parameters of the spraying process of protective coating with two powders: Mogul C10 and MetaCeram 28085

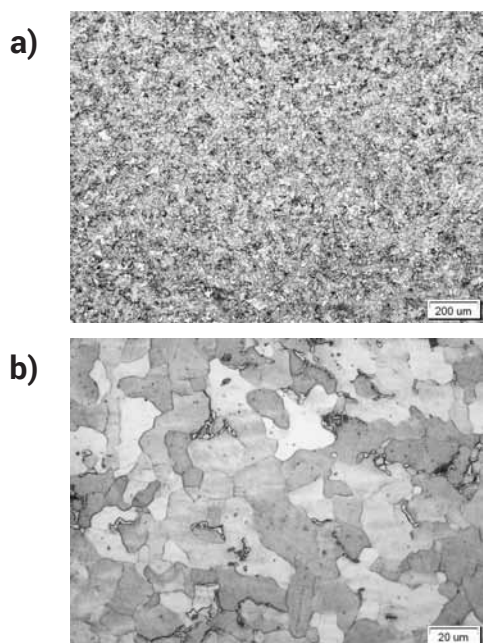
Rodzaj palnika	CastoDyn DS 8000
Końcówka palnika:	SSM 30
Przeptyw proszku	
Mogul C10	2 (ustawienie wg instrukcji)
MetaCeram 28085	3 (ustawienie wg instrukcji)
Ciśnienie acetylenu	0,7 bar
Ciśnienie tlenu	4,0 bar
Ciśnienie gazu pomocniczego (sprężone powietrze)	3,0 bar
Uwagi: Wymagana powłoka podkładowa Xuper UltraBond 51000	



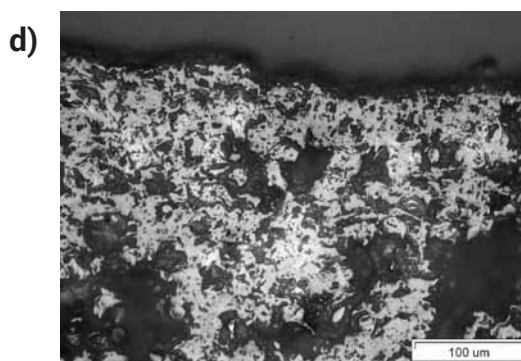
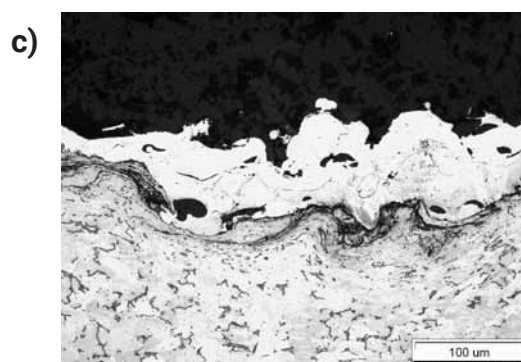
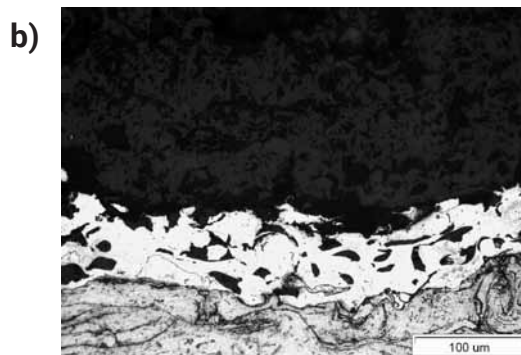
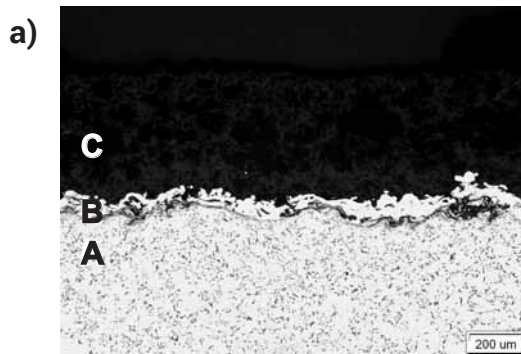
**Rys. 1.** Schemat pocięcia blach pokrytych powłokami ceramicznymi na próbki do badań metalograficznych (M), odporności na ścieranie (S), odporności na zużycie erozyjne (E), udary cieplne (C)  
**Fig. 1.** Scheme of cutting the coated samples into metallographic test sample (M), abrasion resistance (S), resistance to erosive wear (E), thermal shock (C)



**Rys. 2.** Próbki natryskiwane płomieniowo proszkiem: a) Mogul C10 ( $\text{Al}_2\text{O}_3+3\%\text{TiO}_2$ ), b) proszkiem MetaCeram 28085 ( $\text{ZrO}_2+30\%\text{CaO}$ )  
**Fig. 2.** Sprayed samples: a) powder Mogul C10 ( $\text{Al}_2\text{O}_3+3\%\text{TiO}_2$ ), b) powder MetaCeram 28085 ( $\text{ZrO}_2+30\%\text{CaO}$ )

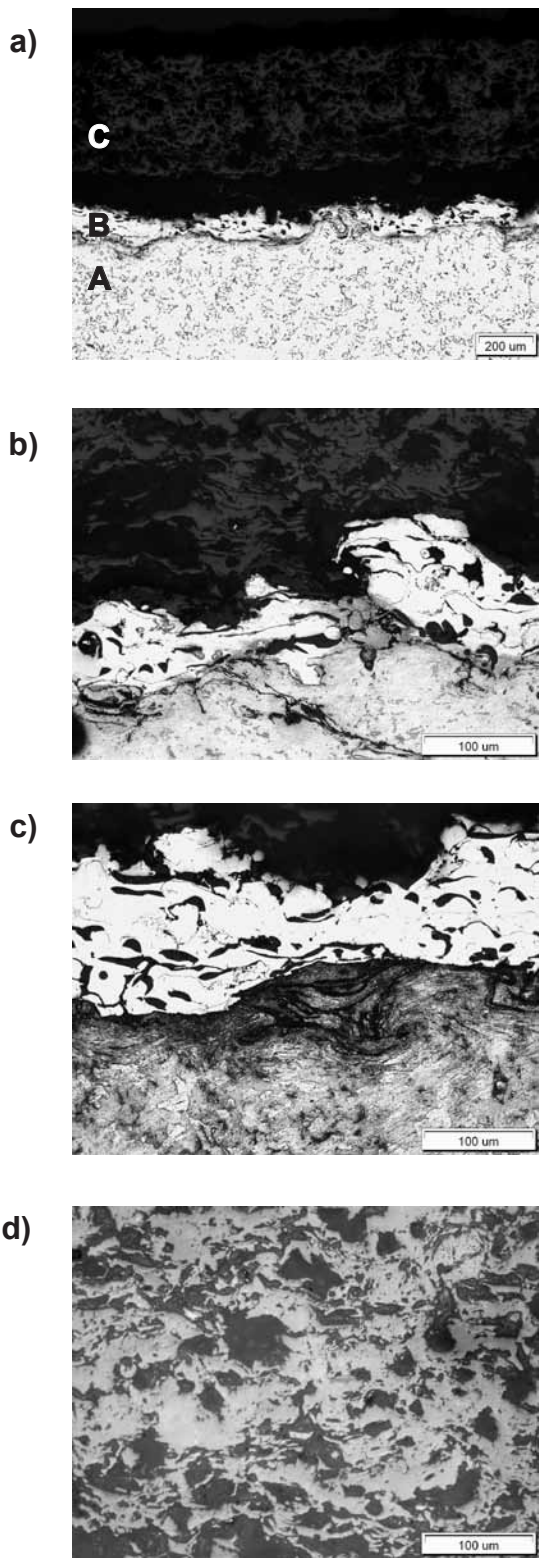


**Rys. 3.** Drobnoziarnista struktura ferrytu z cementytem i niewielkimi obszarami perlitu w stali poddanej procesowi natryskiwania płomieniowego: a) pow. 100, b) pow. 1000  
**Fig. 3.** Fine-grained structure of ferrite and cementite with small areas of perlite in the steel treated by flame spraying process: a) mag. 100, b) mag. 1000



**Rys. 4.** Efekt natryskiwania płomieniowego proszkiem Mogul C10: a) struktury powłoki zewnętrznej (C) podpowłoki (B) i materiału rodzimego (A), pow. 100; b) struktury powłoki  $\text{Al}_2\text{O}_3+3\%\text{TiO}_2$  oraz obraz odkształconej stali, pow. 400; c) struktury podpowłoki nad obszarem odkształconej stali o rozwiniętej linii powierzchniowej, pow. 400; d) linii powierzchni powłoki zewnętrznej, pow. 400

**Fig. 4.** The effect of a flame spray with powder Mogul C10: a) structure of coating (C) undercoating (B) substrate (A), mag. 100; b) structure of coating  $\text{Al}_2\text{O}_3+3\%\text{TiO}_2$  and the image of the deformed steel, mag. 400; c) microstructure of coating over area of deformed steel with expanded surface, mag. 400; d) line of surface coating, mag. 400.



**Rys. 5.** Efekt natryskiwania płomieniowego proszkiem MetaCeram 28085: a) struktury powłoki zewnętrznej (C) podpowłoki (B) i materiału rodzimego (A), pow. 100; b) struktury powłoki zewnętrznej z mikroporami i podpowłoki, pow. 400; c) struktury stali w obszarze przygranicznym z podpowłoką, pow. 400; d) struktury powłoki zewnętrznej, pow. 400

**Fig. 5.** Microstructures of coatings flame sprayed with MetaCeram 28085 powder: a) microstructure of top coat (C) bond coat (B) substrate (A) mag. 100; b) structure of top coat with micropores and bond coat, mag.400; c) structure of substrate steel in are of boundary with bond coat, mag.400; d) structure of top coat, mag.400.

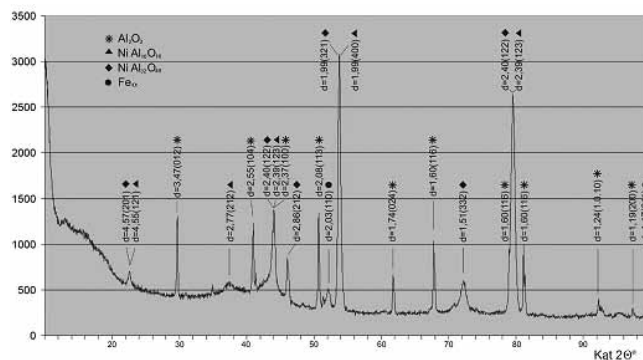
Badania metalograficzne mikroskopowe przeprowadzono na zglądach metalograficznych prostopadłych do powłoki, wyciętych z blach po natryskiwaniu płomieniowym proszkiem Mogul C10 ( $\text{Al}_2\text{O}_3+3\%\text{TiO}_2$ ) i MetaCeram 28085 ( $\text{ZrO}_2+30\%\text{CaO}$ ). Obserwacje metalograficzne struktury badanych powłok przeprowadzono na zglądach trawionych w 4%-wym roztworze kwasu azotowego ( $\text{HNO}_3$ ) i alkoholu etylowego ( $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ).

Badania metalograficzne mikroskopowe wykonano przy powiększeniu od 100 do 1000 razy. Wielkość ziarna w strukturze blachy określono metodą porównawczą. Grubość powłok określono metodą metalograficzną zgodnie z PN-EN ISO 1463 1997. Wynik stanowiły wartość średnia z dziesięciu pomiarów.

Wyniki badań metalograficznych mikroskopowych pozwoliły ocenić strukturę materiału rodzimego podpowłoki i powłoki zewnętrznej i ich grubości po operacji natryskiwania płomieniowego proszkiem Mogul C10 ( $\text{Al}_2\text{O}_3+3\%\text{TiO}_2$ ) i MetaCeram 28085 ( $\text{ZrO}_2+30\%\text{CaO}$ ). Wyniki badań przedstawiono na rysunkach 3÷5.

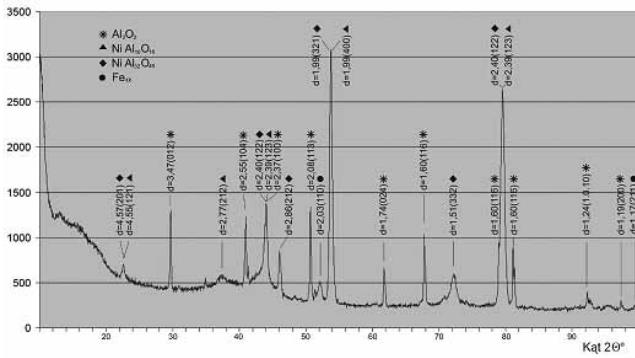
Pomiaru twardości powłok dokonano metoda Vickersa. Badania przeprowadzono zgodnie z PN-EN ISO 6507-1:2007, przy użyciu ostrosłupa diamentowego o kącie wierzchołkowym  $\alpha = 136^\circ \pm 0,5$ . Obciążenie podczas pomiarów twardości wynosiło od 5 do 500 g. Pomiaru twardości dokonano na przekroju poprzecznym próbek z naniesionymi powłokami ceramicznymi proszkiem Mogul C10 i MetaCeram 28085. Wykonano po piętnaście pomiarów twardości na przekroju poprzecznym próbek, przy czym sześć pomiarów wykonano w powłoce natryskiwanej (C), trzy w podpowłoce (B) i osiem w materiale rodzimym (A).

Badania rentgenograficzne powierzchni próbek po natryskiwaniu płomieniowym proszkami Mogul C10 i MetaCeram 28085 wykonane na dyfraktometrze rentgenowskim pozwoliły na określenie składu fazowego powłoki zewnętrznej po natryskiwaniu płomieniowym proszkiem Mogul C10 ( $\text{Al}_2\text{O}_3+3\%\text{TiO}_2$ ) i MetaCeram 28085 ( $\text{ZrO}_2+30\%\text{CaO}$ ) na podłożu podpowłoki utworzonej z proszku Ni-Al-Mo i materiału rodzimego stali niskowęglowej S235JR. Wyniki rentgenowskiej analizy jakościowej przedstawiono na dyfraktogramach (rys. 6 i 7).



**Rys. 6.** Dyfraktogram powłoki natryskiwanej płomieniowo proszkiem Mogul C10 ( $\text{Al}_2\text{O}_3+3\%\text{TiO}_2$ )

**Fig. 6.** Diffractogram of flame sprayed coating with powder Mogul C10 ( $\text{Al}_2\text{O}_3+3\%\text{TiO}_2$ )

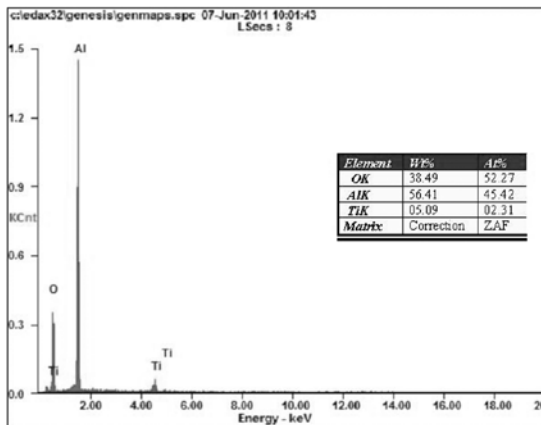


**Rys. 7.** Dyfraktogram powłoki natryskiwanej proszkiem MetaCeram 28085 ( $ZrO_2+30\%CaO$ )

**Fig. 7.** Diffractogram of flame sprayed coating with powder MetaCeram 28085 ( $ZrO_2+30\%CaO$ )

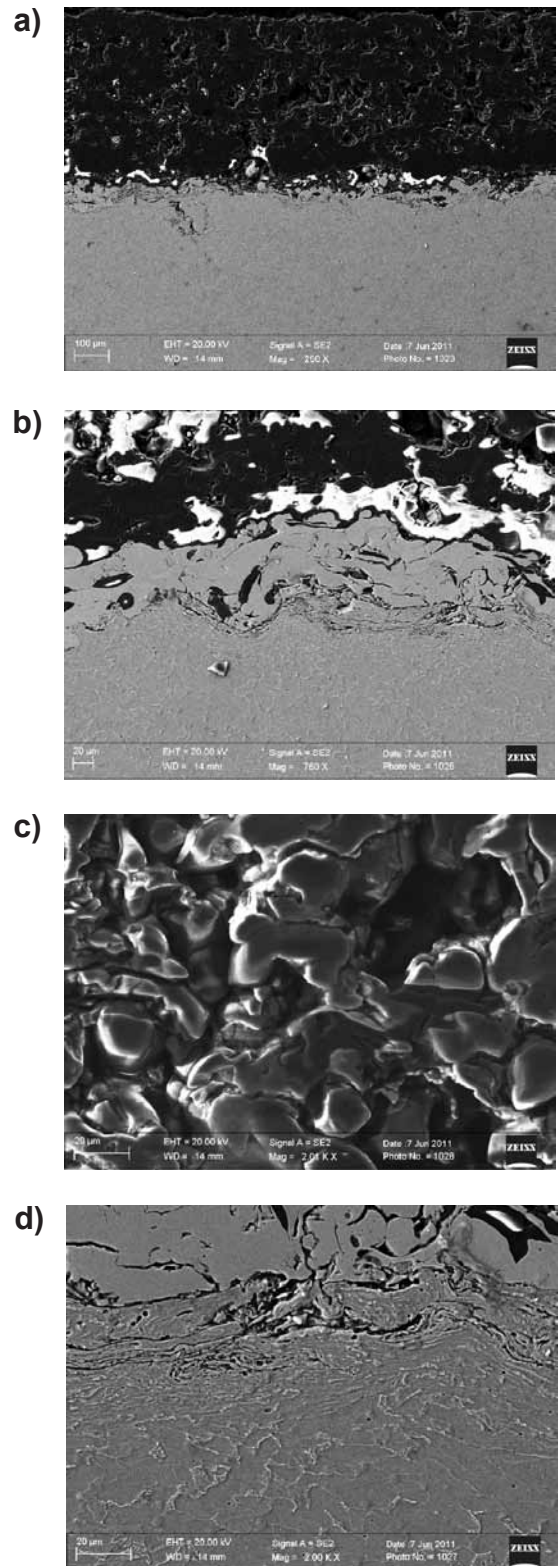
Przy użyciu elektronowego mikroskopu skaningowego przeprowadzono badania topografii natryskiwanych płomieniowo powłok. Obserwacji przy powiększeniu od 250 do 5000 razy poddano zgłady metalograficzne prostopadłe do powierzchni próbek. Wyniki badań na mikroskopie skaningowym pozwoliły określić wpływ rodzaju zastosowanego proszku w procesie natryskiwania na budowę powłoki zewnętrznej oraz stężenie pierwiastków w mikroobszarach powłok. Przykładowe wyniki obserwacji topografii i mikrostruktur powłok przedstawiono na rysunkach 8 i 10, a wyniki mikroanalizy składu chemicznego na rysunkach 9 i 11.

Badanie chropowatości powierzchni powłok przeprowadzono na nowoczesnym profilografometrze zgodnie z PN-EN ISO 4287:1999/A1:2010. Chropowatość badano na powierzchni próbek o wymiarach  $5 \times 200 \times 300$  mm bezpośrednio po procesie natryskiwania płomieniowego proszkiem Mogul C10 i proszkiem MetaCeram 28085. Pomiar realizowano na pięciu odcinkach o długości pomiarowej  $l = 25$  mm w dwóch prostopadłych kierunkach. Chropowatość powierzchni natryskiwanych określono wyznaczając następujące parametry podstawowe a mianowicie  $R_a$  – średnie odchylenie chropowatości,  $R_z$  – wysokość nierówności oraz  $R_{max}$  – maksymalna wysokość nierówności. Porównanie wartości  $R_a$ ,  $R_z$  i  $R_{max}$  powłoki natryskiwanej proszkiem Mogul C10 i MetaCeram 28085 przedstawiono rysunku 12.



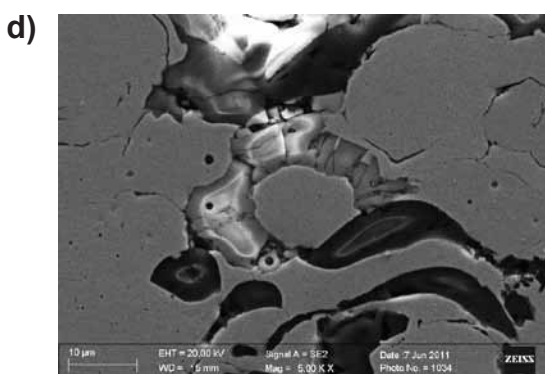
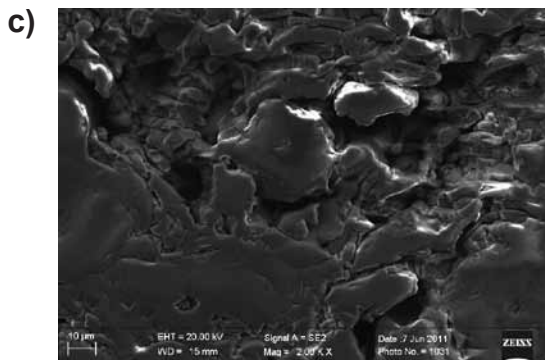
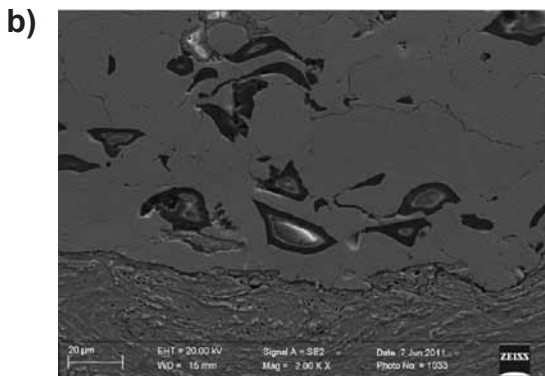
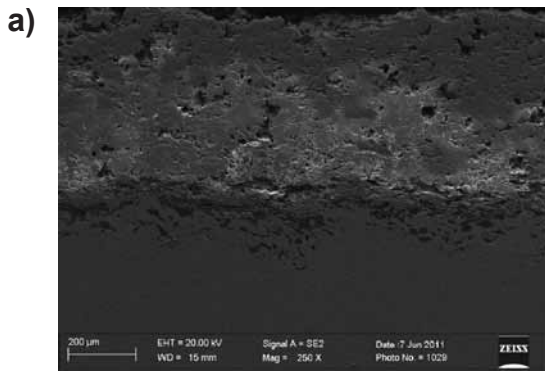
**Rys. 8.** Mikroanaliza składu chemicznego obszaru z rys. 9 c)

**Fig. 8.** Microanalysis of chemical composition in region of Fig. 9



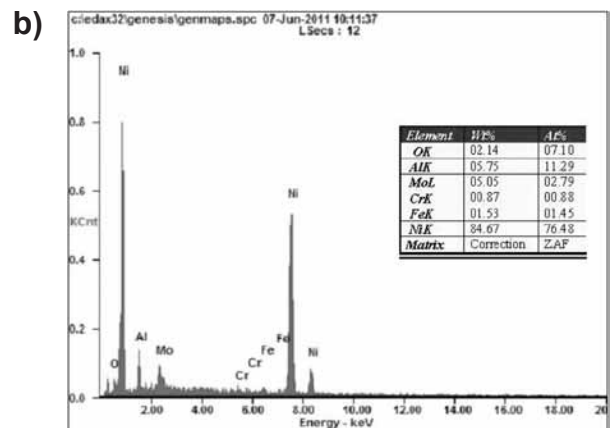
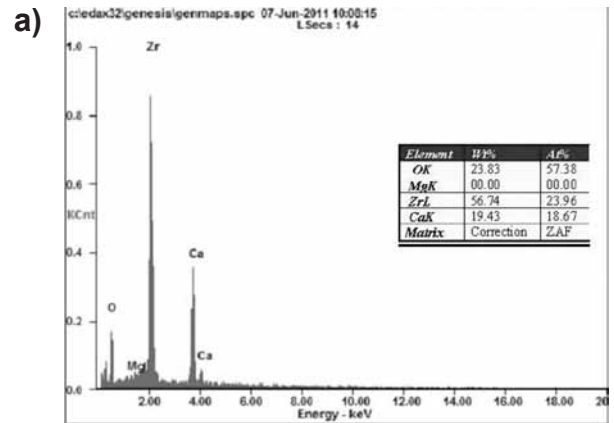
**Rys. 9.** Powłoka po natryskiwaniu płomieniowym proszkiem Mogul C10: a) budowa powłoki ceramicznej wraz z powłoką podkładową i materiałem rodzimym z widocznymi porami o zróżnicowanej wielkości w powłoce zewnętrznej próbki; b) niewielka porowatość powłoki zewnętrznej w obszarze przygranicznym z podpowłoką; c) topografia powłoki zewnętrznej; d) obszar materiału rodzimego i powłoki podkładowej

**Fig. 9.** Coating sprayed by flame method with bond coat and substrate with micro pores; b) small porosity of top coat close to the bond coat; c) topography of top coat; d) are of substrate and bond coat.



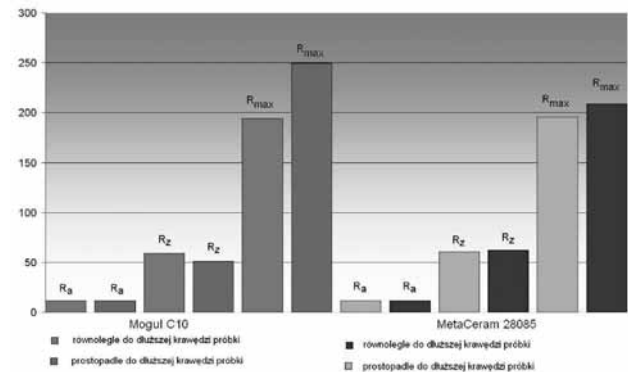
**Rys. 10.** Powłoka po natryskiwaniu płomieniowym proszkiem MetaCeram 28085: a) powłoka zewnętrzna o niewielkim stopniu porowatości; b) powłoka podkładowa; c) topografia powłoki zewnętrznej; d) obszar powłoki podkładowej

**Fig. 10.** The coating after flame sprayed with MetaCeram 28085 powder: a) top coat with low porosity; b) bond coat; c) topography of top coat; d) are of substrate and bond coat.



**Rys. 11.** Mikroanaliza składu chemicznego: a) obszaru z rys. 10 c); b) obszaru z rys. 10 d)

**Fig. 11.** Microanalysis of chemical composition: a) area of fig. 10c; b) area of fig. 10d



**Rys. 12.** Parametry chropowatości  $R_a$ ,  $R_z$ ,  $R_{max}$  powłok natryskiwanych płomieniowo proszkiem Mogul C10 i MetaCeram 28085

**Fig. 12.** The roughness  $R_a$ ,  $R_z$ ,  $R_{max}$  of coating obtained by flame spraying with powder Mogul C10 and MetaCeram 28085

Badanie odporności na zużycie ściernie typu minerał – minerał powłok natryskiwanych proszkiem Mogul C10 i MetaCeram 28085 wykonano na próbkach o wymiarach 5x25x75 mm zgodnie z normą ASTM G65. W wyniku badania określono zużycie masowe próbki jakie stwierdzono po 100, 125, 250, 500 i 1500 obrotach tarczy dociskającej materiał ścierny. Wyniki badań pozwoliły określić odporność naniesionych

powłok na zużycie ściernie. Wyniki pomiarów badań na zużycie ściernie przedstawiono w tabelicy III.

Badanie odporności erozyjnej przeprowadzono zgodnie z normą ASTM G76-95 na próbkach o wymiarach 5x25x75 mm z powłokami natryskiwany proszkami Mogul C10 i MetaCeram 25085. Jako materiał erozyjny zastosowano proszek  $Al_2O_3$  o średnicy cząstek 45÷70  $\mu m$ . Badanie realizowano przy prędkości cząstek 70±2 m/s, natężeniu przepływu ok. 2 g/min, odległość próbki od wylotu dyszy 10 mm, oraz kącie padania strugi ścierniej wynoszącym 90°, 60°, 30° i 15°. Czas przeprowadzania badania wynosił 10 minut. Wyniki badań przedstawiono w tabelicy IV.

Badanie przyczepności powłoki Rh (wytrzymałość na odrywanie) określono metodą odrywania w statycznej próbie rozciągania zgodnie z PN-EN 582:1996

na próbkach walcowych o średnicy  $\varnothing 40$  mm natryskiwanych płomieniowym proszkiem Mogul C10 i MetaCeram 28085. Powierzchnię czoła próbek walcowych pokrytych powłoką przyklejono do przeciwpróbki klejem Henkel Locit Hysol 3478 A&B Superior Metal o wytrzymałości na rozciąganie 17 MPa. Próbki wraz z urządzeniem mocującym umieszczono w maszynie wytrzymałościowej i poddawano statycznemu rozciąganiu aż do zerwania. Wyniki próby rozciągania pozwoliły na określenie wartości siły odrywającej powłoki od podłoża i na obliczenie współczynnika przyczepności, tabela IV.

Badanie odporności na udary cieplne przeprowadzono zgodnie z EN ISO 14923:2003 na próbkach o wymiarach 5x25x75 mm z powłoką  $Al_2O_3+3\%TiO_2$  natryskiwaną płomieniowo proszkiem Mogul C10

**Tabela III.** Wyniki badań ścieralności powłok natryskiwanych proszkiem Mogul C10 i MetaCeram 28085

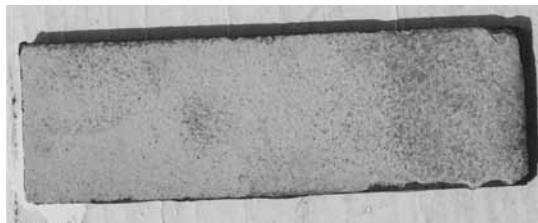
**Table III.** The Results of abrasion of coatings sprayed with powder Mogul C10 and MetaCeram 28085

Nazwa proszku	Nr próbki	Ilość obrotów, n	Nr badania	Waga próbki przed badaniem, g	Waga próbki po badaniu, g	Ubytek masy, g	Średni ubytek masy, g	Ubytek objętościowy $mm^3$
Mogul C10	S 1.1	1500	1	75,8406	75,0086	0,832	0,8314	207,85
			2	75,8396	75,0086	0,831		
			3	75,8395	75,0084	0,8311		
	S 1.2	500	1	75,0825	74,6428	0,4397	0,4387	109,66
			2	75,0821	74,6431	0,439		
			3	75,0802	74,6427	0,4375		
	S 1.3	250	1	75,4531	75,2617	0,1914	0,1840	92,00
			2	75,4524	75,2618	0,1906		
			3	75,4517	75,2816	0,1701		
	S 1.4	125	1	75,8165	75,6092	0,2073	0,2074	51,85
			2	75,8164	75,6091	0,2073		
			3	75,8167	75,6094	0,2073		
	S 1.5	100	1	73,8637	73,7352	0,1285	0,1283	32,07
			2	73,8635	73,7351	0,1284		
			3	73,8634	73,7355	0,1279		

MetaCeram 28085	S 2.1	250	1	74,7266	74,0916	0,635	0,6347	112,34
			2	74,7263	74,092	0,6343		
			3	74,7262	74,0915	0,6347		
	S 2.2	500	1	77,6013	76,638	0,9633	0,9633	170,49
			2	77,6014	76,6378	0,9636		
			3	77,6012	76,6381	0,9631		
	S 2.3	1500	1	76,9207	75,458	1,4627	1,4626	258,87
			2	76,9205	75,4578	1,4627		
			3	76,9206	75,4581	1,4625		
	S 2.4	125	1	76,8146	76,1956	0,619	0,6190	109,56
			2	76,8148	76,1954	0,6194		
			3	76,8143	76,1958	0,6185		
	S 2.5	100	1	78,5391	77,8907	0,6484	0,6485	114,78
			2	78,5394	77,8905	0,6489		
			3	78,5391	77,891	0,6481		

i powłoką  $ZrO_2+30\%CaO$  natrykiwaną proszkiem MetaCeram 28085. Ze względu na brak szczegółowych wskazań dotyczących przeprowadzenia tego rodzaju próby ustalono trzy etapy badań:

- etap pierwszy – nagrzewanie do temperatury 1050 °C i powolne chłodzenie wraz z piecem z prędkością 40°/h,



**Rys. 13.** Delikatne pęknięcia na powierzchni powłoki naniesionej proszkiem Mogul C10 po badaniu odporności na udary cieplne  
**Fig. 13.** Subtle cracks on surface of coating sprayed with powder Mogul C10 after thermal shock testing

- etap drugi – nagrzewanie do temperatury 1050 °C i chłodzenie próbek w strudze sprężonego powietrza z prędkością 25°/s, cykl powtarzano dziesięć razy,

- etap trzeci – nagrzewanie do temperatury 1050 °C i gwałtowne ochłodzenie próbek w wodzie z prędkością 100°/s. Wynik badania określał ilość cykli po których na powierzchni powłoki widoczne były nieciągłości i rozwarstwienia (rys. 14).



**Rys. 14.** Rozwarstwienie powłoki naniesionej proszkiem MetaCeram 28085 po badaniu odporności na udary cieplne  
**Fig. 14.** Delamination of coating sprayed with MetaCeram 28085 after thermal shock testing

**Tablica IV.** Efekty badania erozyjnego na powierzchni próbek  
**Table IV.** The results of surface erosion testing

Rodzaj proszku	Kąt padania erodenta			
	90°	45°	30°	15°
Mogul C10				
MetaCeram 28085				

**Tablica V.** Wyniki statycznej próby rozciągania powłok natrykiwanych proszkiem Mogul C10 i MetaCeram 28085  
**Table V.** The results of static tensile test coatings sprayed with powder Mogul MetaCeram 28085 C10

Materiał powłokowy	Numer próbki	Wymiary próbki		Maksymalna siła zrywająca N	Przyczepność powłoki natrykiwanej, N/mm <sup>2</sup>	
		Średnica próbki mm	Pole przekroju mm <sup>2</sup>		R <sub>h</sub>	R <sub>hst</sub>
Mogul C10	1/1	39,4	1218,6	7614,0	6,0	6,5
	1/2	39,0	1193,9	6418,0	5,4	
	1/3	39,8	1243,5	10095,0	8,1	
MetaCeram 28085	2/2	39,8	1243,5	4376,0	3,5	3,3
	2/3	39,5	1224,8	3735,0	3,1	



## Analiza wyników badań

Po przeprowadzeniu procesu natryskiwania wykonane badania metalograficzne makroskopowe metodą wzrokową i na mikroskopie stereoskopowym pozwoliły określić zabarwienie i topografię powierzchni próbek po natryskiwaniu płomieniowym proszkiem Mogul C10 ( $\text{Al}_2\text{O}_3+3\%\text{TiO}_2$ ) oraz MetaCeram 28085 ( $\text{ZrO}_2+30\%\text{CaO}$ ). Próbkę po natryskiwaniu proszkiem  $\text{Al}_2\text{O}_3+3\%\text{TiO}_2$  charakteryzowały się powłoką o barwie szaro niebieskiej, a natryskiwane proszkiem  $\text{ZrO}_2+30\%\text{CaO}$  barwą jasną, kremową (rys. 2). Powierzchnie obydwu próbek miały matowy odcień i nierównomierną powierzchnię.

Badanie metalograficzne zglądów prostopadłych do powierzchni próbki natryskiwanej proszkiem Mogul C10 ujawniły, że na powierzchni stali o rozwiniętej linii powierzchniowej występowały kolejno dwie powłoki: podpowłoka (B) i powłoka zewnętrzna właściwa (C) – rysunek 4 a). Bezpośrednio nad powierzchnią materiału rodzimego (A) zaobserwowano jasną powłokę podkładową – podpowłokę (B) utworzoną z natryskiwania proszkiem Ni-Al-Mo o grubości od 30  $\mu\text{m}$  do 110  $\mu\text{m}$  składającą się z jasnych obszarów utworzonych prawdopodobnie z roztworów pierwiastków Ni-Mo-Si-Al oraz ciemnych wtrąceń tlenkowych – rysunek 4 c).

W obszarze przygranicznym z podpowłoką występowała pasmowa struktura w materiale rodzimym charakterystyczna dla umocnienia powierzchni stali podczas śrutowania badanego materiału. Na podpowłoce występowała ciemna powłoka zewnętrzna utworzona w procesie natryskiwania, której grubość wahała się w zakresie od 450  $\mu\text{m}$  do 510  $\mu\text{m}$ . Powłoka ta charakteryzowała się dużą ilością porów o różnicowanej wielkości i pofałdowaną linią powierzchni zewnętrznej – rysunek 4 d).

Po natryskiwaniu proszkiem MetaCeram 28085 ( $\text{ZrO}_2+30\%\text{CaO}$ ) na powierzchni stali o rozwiniętej linii powierzchni występowały kolejno powłoka podkładowa - podpowłoka (B) i powłoka zewnętrzna właściwa (C) – rysunek 5 a). Pod powłoką podkładową w stali zaobserwowano strukturę pasmową o znacznym odkształceniu plastycznym występującą na grubości ok. 50  $\mu\text{m}$ . Powłoka podkładowa składała się z jasnych obszarów roztworów pierwiastków wchodzących w skład zastosowanego proszku MetaCeram 28085 do jej natryskiwania oraz ciemnych spłaszczonych tlenków (rys. 5 c). Grubość tej powłoki wynosiła od 50 do 160  $\mu\text{m}$ . Powłoka zewnętrzna właściwa o grubości ok. 600  $\mu\text{m}$  charakteryzowała się dużą gęstością porów i rozwiniętą linią powierzchni zewnętrznej (rys. 5 d).

Pomiary twardości wykonano na zglądach próbek z powłoki natryskiwanej płomieniowo proszkiem Mogul C10 i proszkiem MetaCeram 28085 w mikroobszarach powłoki zewnętrznej (C), podpowłoki (B) oraz podłoża stalowego (A). Powłoka po natryskiwaniu proszkiem Mogul C10 ( $\text{Al}_2\text{O}_3+3\%\text{TiO}_2$ ) charakteryzowała się twardością wynoszącą od 671,8 do 909,9 HV5.

Maksymalną twardość 909,9 HV5 stwierdzono w obszarze powłoki o budowie zbliżonej do eutektycznej. W podpowłoce, jasne obszary charakteryzowały się niską twardością wynoszącą 169 HV1. W miejscach występowania cienkich wydzielen tlenkowych twardość była bardzo wysoka i wynosiła 568 HV. Twardość mierzona na tlenkach o większej powierzchni wynosiła nawet 1553 HV. W materiale podłoża, twardość w strefie granicznej z podpowłoką wynosiła ok. 226HV, co potwierdza występowanie umocnienia powierzchniowego stali po śrutowaniu.

W odległości ok. 500  $\mu\text{m}$  od powierzchni, twardość stali wynosiła 112 HV i była charakterystyczna dla struktury ferrytycznej z niewielką ilością cementytu i perlitu. Twardość powłoki po operacji natryskiwania płomieniowego proszkiem MetaCeram 28085 była różnicowana i wynosiła od 449 HV01 do 1176 HV05. Różnicowanie pomiarów było wynikiem dużej ilości porów na powierzchni tej powłoki. Twardość podpowłoki wynosiła od 279 do 346 HV a materiału podłoża od 230 HV do 109 HV. Maksymalną twardość 230 HV wykazywał odkształcony obszar stali o strukturze pasmowej w strefie przygranicznej z podpowłoką.

Badania rentgenograficzne pozwoliły na identyfikację faz występujących w strukturze powłoki po natryskiwaniu płomieniowym proszkiem Mogul C10 i MetaCeram 28085 (rys. 6 i 7). Po operacji natryskiwania proszkiem Mogul C10 ( $\text{Al}_2\text{O}_3+3\%\text{TiO}_2$ ) w strukturze powłoki stwierdzono występowanie głównie fazy  $\text{Al}_2\text{O}_3$  oraz  $\text{NiAl}_{10}\text{O}_{16}$  i  $\text{NiAl}_{32}\text{O}_{49}$  a także śladowe ilości Fea (rys. 6). Badania nie wykazały występowania w tej powłoce fazy z tytanem co było związane z niewielką jego ilością w składzie proszku do natryskiwania ( $\text{TiO}_2 = 3\%$ ). Przy wykorzystaniu badań rentgenowskich zidentyfikowanie fazy jest możliwe w przypadku jej występowania w ilości powyżej 4%. Na dyfraktogramie wskazano dziesięć linii dyfrakcyjnych od fazy  $\text{Al}_2\text{O}_3$  w tym o maksymalnej intensywności od płaszczyzn (113), (116), (124), (030) i (1.0.10). Stwierdzono również cztery linie dyfrakcyjne pochodzące od płaszczyzn (121), (212), (400) i (123) fazy  $\text{NiAl}_{10}\text{O}_{16}$  i od płaszczyzn (201), (321), (332), (122) fazy tlenkowej  $\text{NiAl}_{32}\text{O}_{49}$ . Zaobserwowano również występowanie linii dyfrakcyjnych (100) i (211) o niewielkiej intensywności pochodzących od Fea. W strukturze powłoki otrzymanej w operacji natryskiwania proszkiem MetaCeram 28085 ( $\text{ZrO}_2+30\%\text{CaO}$ ) ujawniono występowanie złożonych tlenków cyrkonu i wapnia. Na dyfraktogramie (rys. 7) występuje 10 pików pochodzących od płaszczyzn fazy  $\text{CaZrO}_3$  i cztery od płaszczyzn fazy  $\text{Ca}_{0,15}\text{Zr}_{0,85}\text{O}_{1,85}$ . Stwierdzono również piki o niewielkiej intensywności od płaszczyzn (100) i (211) pochodzące od podłoża stalowego Fea.

Badanie topografii powłoki natryskiwanego płomieniowo proszkiem Mogul C10 i MetaCeram 28085 oraz określenie składu chemicznego w mikroobszarach zrealizowano przy wykorzystaniu elektronowego mikroskopu skaningowego. Powierzchnia powłoki natryskiwanej proszkiem Mogul C10 ( $\text{Al}_2\text{O}_3+3\%\text{TiO}_2$ ) była porowata

(rys. 8 a). Ujawnione pory były zróżnicowanych rozmiarów: od 10 do 100  $\mu\text{m}$ . Niewielką ilość porów zaobserwowano w obszarze przygranicznym z podpowłoką (rys. 8 b). Szerokość tego obszaru wynosiła ok. 40  $\mu\text{m}$ . Powłoka zewnętrzna składała się z przylegających do siebie cząstek (rys. 8). Na podstawie mikroanalizy punktowej stwierdzono, że w cząsteczkach tych występuje aluminium, tytan, tlen w stężeniu wagowym odpowiednio 56,41%, 5,09% i 38,49% (rys. 9).

W powłoce próbki natryskiwanej proszkiem MetaCeram 28085 ( $\text{ZrO}_2+30\%\text{CaO}$ ) stwierdzono niewielką ilość porów w porównaniu z powłoką natryskiwaną proszkiem Mogul C10 (rys. 10 a). Porowatość tej powłoce (na badanej powierzchni) wynosiła ok. 15%. Mikroanaliza obszaru przedstawionego na rysunku 10 c wykazała, że w jego składzie chemicznym występuje cyrkon, tlen i wapń (rys. 11 a). Stężenie wagowe cyrkonu wynosi 56,374%, tlenu 23,83% a wapnia 19,43%. W podpowłoce powstałej z proszku Ni-Al-Mo próbki natryskiwanej proszkiem MetaCeram 28085 ( $\text{ZrO}_2+30\%\text{CaO}$ ) przeprowadzona mikroanaliza wykazała, że w tym obszarze występuje Ni, Fe, Al, Mo (rys. 11 b).

Badania chropowatości powierzchni powłok ceramicznych w dwóch prostopadłych kierunkach obejmujące określanie wartości  $R_a$ ,  $R_z$  i  $R_{\text{max}}$  wykazały, że badane powłoki charakteryzują się dużą chropowatością. Parametry chropowatości  $R_a$ ,  $R_z$ ,  $R_{\text{max}}$  powłok natryskiwanych proszkiem Mogul C10 i MetaCeram 28085 były porównywalne (rys. 12).

Wyniki badania odporności na ścieranie pozwoliły na stwierdzenie, że powłoka natryskiwana płomieniowo proszkiem Mogul C10 cechowała się większą odpornością w porównaniu z powłoką natryskiwaną proszkiem MetaCeram 28085 w badanym zakresie obrotów od 100 obr. do 1500 obr., tablica III.

Na podstawie badań odporności erozyjnej stwierdzono, że powłoka  $\text{Al}_2\text{O}_3+3\%\text{TiO}_2$  natryskiwana proszkiem Mogul C10 charakteryzuje się większą odpornością erozyjną (określoną ubytkiem masy) od powłoki  $\text{ZrO}_2+30\%\text{CaO}$  natryskiwanej proszkiem MetaCeram 28085, za wyjątkiem badania pod kątem  $90^\circ$  (tabl. IV). W przypadku badania erozji pod kątem  $45$ ,  $30$  i  $15^\circ$  ubytek masy próbki z powłoką  $\text{Al}_2\text{O}_3+3\%\text{TiO}_2$  wynosił odpowiednio 0,0218g, 0,0279g i 0,0179g a próbki z powłoką  $\text{ZrO}_2+30\%\text{CaO}$  był o ok. 50% większy.

Przyczepność do podłoża powłok natryskiwanych płomieniowo proszkiem Mogul C10 i MetaCeram 28085 określona w oparciu o próbę statycznego rozciągania do momentu dekohezji powłoki wykazała, że przyczepność powłoki  $\text{Al}_2\text{O}_3+3\%\text{TiO}_2$  była wyższa niż powłoki  $\text{ZrO}_2+30\%\text{CaO}$  i wynosiła odpowiednio 6,5 i 3,3 MPa. Zróżnicowane wartości siły zrywającej i przyczepności powłok potwierdziły niejednorodne przełomy topografii próbek po próbie rozciągania.

Odporność na udary cieplne badano metodą cyklicznego nagrzewania do temperatury  $1050^\circ\text{C}$  i chłodzenia z prędkością  $40^\circ\text{C/h}$  (z piecem),  $25^\circ\text{C/s}$  (chłodzenie powietrzem,  $100^\circ\text{C/s}$  (chłodzenie w wodzie) próbek pokrytych jednostronnie powłoką  $\text{Al}_2\text{O}_3+3\%\text{TiO}_2$  i powłoką  $\text{ZrO}_2+30\%\text{CaO}$ . Po nagrzewaniu próbek do temperatury  $1050^\circ\text{C}$  i chłodzeniu z piecem w pierwszym cyklu próby, sprężonym powietrzem w kolejnych dziewięciu cyklach oraz oziębianiu w wodzie po ostatnim cyklu powłoka naniesiona proszkiem MetaCeram 28085 odwarstwiła się od podłoża i stwierdzono na niej pęknięcia z wyrwaniami (rys. 14) Natomiast w powłoce naniesionej proszkiem Mogul C10 nie stwierdzono uszkodzeń w postaci rozwarstwień natomiast zaobserwowano delikatne pęknięcia bez wyrwań (rys. 13).

## Wnioski

Natryskiwanie płomieniowe proszkami Mogul C10 oraz MetaCeram 28085 prowadzone w zakresie dobranych parametrów pozwoliło na uzyskanie na podłożu stalowym powłok ceramicznych o grubości ok. 500  $\mu\text{m}$ .

Powłoka natryskiwana płomieniowo proszkiem Mogul C10 posiadała strukturę składającą się głównie z tlenku aluminium i niewielkiej ilości faz  $\text{NiAl}_{10}\text{O}_{16}$  i  $\text{NiAl}_{32}\text{O}_{49}$  natomiast powłoka natryskiwana proszkiem MetaCeram 28085 charakteryzowała się strukturą tlenkowych faz cyrkonu z wapniem.

Połączenie powłoki natryskiwanej proszkiem UltraBond 51000 z podłożem stalowym oraz powłok zewnętrznych natryskiwanych proszkami Mogul C10 i MetaCeram 28085 miało charakter adhezyjny. Powłoki ceramiczne natryskiwane płomieniowo

proszkiem Mogul C10 i MetaCeram 28085 odznaczały się przyczepnością do podłoża wynoszącą odpowiednio: 6 i 3,5 MPa.

Uzyskane powłoki proszkiem Mogul C10 i MetaCeram 28085 charakteryzowały się twardością wynoszącą odpowiednio ok. 750 i ok. 600 HV oraz niską odporność na zużycie ścierne.

Odporność na zużycie erozyjne powłoki natryskiwanej proszkiem Mogul C10 była wyższa o ok. 30% od powłoki natryskiwanej proszkiem MetaCeram 28085.

Powłoka natryskiwana proszkiem Mogul C10 odznaczała się odpornością na cykliczne udary cieplne, natomiast powłoka natryskiwana proszkiem MetaCeram 28085 nagrzewana i chłodzona w tych samych warunkach wykazywała pęknięcia, odpryski i rozwarstwienia.

## Literatura

- [1] <http://www.flamesprayinc.com>
- [2] Arcondéguy A., Gasgnier G., Montavon G., Pateyron B., Denoir-jean A., Grimaud A., Huguet C.: Effects of spraying parameters onto flame-sprayed glaze coating structures., *Surface and Coatings Technology*, 2008, vol. 202, no. 18, s. 4444-4448.
- [3] Li J. F., Li L., Stott F. H.: Combined laser and flame surface coating of refractory ceramics: phase and microstructural characteristics., *Thin Solid Films*, 2004 vol. 453-454, s. 67-71.
- [4] Yafeng Lian, Laigui Yu, Qunji Xue.: The effect of cerium dioxide on the friction and wear properties of flame spraying nickel-based alloy coating., *Wear*, 1995, Volumes 181-183, Part 1, s. 436-441.
- [5] Borisov Yu., Borisova A. L.: Interface interaction and structural transformation in particles of ceramic and cermet composite powders in flame spraying., *Ceramics International* 1983, vol. 9, no. 4, s. 138-141.
- [6] Chang-Jiu Li, Guan-Jun Yang, Ze Wang: Formation of nanostructured TiO<sub>2</sub> by flame spraying with liquid feedstock., *Materials Letters*, 2003 vol. 57, no. 13-14, s. 2130-2134.
- [7] Vargas F., Ageorges H., Fournier P., Fauchais P., López M.E.: Mechanical and tribological performance of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub> coatings elaborated by flame and plasma spraying., *Surface and Coatings Technology*, 2010, vol. 205, no. 4, 15, s. 1132-1136.

## Przegląd Spawalnictwa Welding Technology Review Open Access Library

Przegląd Spawalnictwa uruchomił możliwość wolnego dostępu do pełnych treści artykułów w ramach Open Access Library. Artykuły w języku angielskim w formacie PDF zamieszczane są na stronie internetowej redakcji: [www.pspaw.pl](http://www.pspaw.pl).

Autorów zainteresowanych publikacją w Open Access Library prosimy o przesyłanie artykułów w języku polskim i angielskim. W miesięczniku nastąpi publikacja w języku polskim, a tekst w języku angielskim zostanie zamieszczony na stronie internetowej.

**Wydział Mechaniczny Politechniki Wrocławskiej  
Katedra Materiałoznawstwa, Wytrzymałości i Spawalnictwa  
ZG Stowarzyszenia Inżynierów Techników Mechaników Polskich  
Politechnika Świętokrzyska  
Centrum Laserowych Technologii Metali PŚk i PAN**

*zapraszają do udziału w:*

**4. MIĘDZYNARODOWEJ KONFERENCJI NAUKOWEJ  
NATRYSKIWANIA CIEPLNEGO I NAPAWANIA**

Wrocław 22-24.09.2015 r.

*na temat:*

**„Postęp, zastosowania i nowoczesne technologie”**