

YUTRIB'05
9^{ta} JUGOSLIVENSKA KONFERENCIJA O TRIBOLOGIJU
JUN.15-18. 2005
Kragujevac, Srbija i Crna gora

KARAKTERIZACIJA PLAZMA – SPREJ PREVLAKA Cr₂O₃ i Al₂O₃ OTPORNIH NA HABANJE I KOROZIJU

*Dr. Mihailo Mrdak, dipl. ing. VZ Moma Stanojlović, Beograd, Srbija i Crna Gora,
Dr. Damir Kakaš, red. prof., Tehnički fakultet Novi Sad, Srbija i Crna Gora,
Đuro Pović, Kriotehnika, Pančevo, Srbija i Crna Gora*

Rezime

U radu su prikazani rezultati ispitivanja mehaničkih i strukturnih karakteristika prevlaka Cr₂O₃ i Al₂O₃. Prevlake su izrađene sa optimalnim parametrima depozicije prahova. Deponovani slojevi su pokazali mehaničke i strukturne karakteristike, koje propisuje standard TURBOMECCA i Pratt Whitney. Povišene otpornosti slojeva na habanje, eroziju i koroziju omogućile su široku primenu prevlaka. Prednost primene je u značajnom produženju resursa delova uz smanjenje troškova eksploatacije i održavanja.

Ključne reči: *prevlake, erozija, korozija, plazma sprej prevlaka.*

1. UVOD

Prevlake tipa Cr₂O₃ i Al₂O₃ deponovane plazma sprejom na atmosferskom pritisku primenjuju se za zaštitu metalnih delova izloženih habanju, abraziji, eroziji i koroziji na povišenim temperaturama. Prednosti primene prevlaka su velike i odnose se na produženje resursa uz povećanje pouzdanosti rada u eksploataciji i smanjenje troškova održavanja. Prevlake tipa Cr₂O₃ zadržavaju visoke vrednosti tvrdoće do 540 °C i primenjuju se za zaštitu delova izloženih prekomernom habanju i uticaju dejstva kiselina, baza i alkohola. Deponovani slojevi su veoma gusti i imaju mali koeficijent trenja bez dodatka sredstva za podmazivanje. Zbog tih osobina prevlaka se primenjuju za zaštitu delova za vođenje filma, gde je postignuto značajno unapređenje/1,2/. Prevlake Al₂O₃ su otporne na habanje i koroziju do 800 °C i imaju široku primenu za zaštitu hidrouličnih klipova, rezača, zatezača i valjaka u tekstilnoj industriji. Na kvalitet i resurs prevlaka, osim parametara i uslova depozicije, utiče raspon granulacije praha, veličina zrna i vrste kristalnih faza. Ove karakteristike prevlaka su u uskoj povezanosti sa udelima pora i nestopljenim česticama

,kohezionom i adhezionom čvrstoćom. Ponašanje keramičkih čestica pri topljenju u mlaz plazme takođe je povezano sa kvalitetom deponovanih slojeva. Prevlake otporne na habanje proizvode se tehnologijom plazma – spreja kao dvojni sistemi: vezni žilavi podsloj na bazi kompozitnog praha nikal – aluminida debljine 0.1 – 0.15 mm i gornji keramički sloj debljine do 0.3 mm. U ovom dokumentu su prikazani rezultati ispitivanja strukturnih i mehaničkih karakteristika keramičkih prevlaka Cr₂O₃ i Al₂O₃ proizvedenih depozicijom praha plazma-sprejom na atmosferskom pritisku. Cilj rada je izrada keramičkih prevlaka, koje će po kvalitetu i vazduhoplovnim standardima naći široku primenu za zaštitu delova u vazduhoplovnoj industriji i drugim industrijskim granama.

2. TEORIJSKA RAZMATRANJA

Keramičke prevlake Cr₂O₃ i Al₂O₃ imaju dobra mehanička svojstva i izvrsnu hemijsku stabilnost. Za kritične primene prevlaka, zbog homogenosti slojeva, bitno je da prahovi u procesu depozicije imaju dobru protočnost u mlaz plazme i hemijsko-strukturne stabilnosti. Da bi se razumeli metalurški procesi

koji se dešavaju u postupku topljenja i deponovanja Cr_2O_3 praha važno je poznavati fazni dijagram stanja sistema Cr-O. Zavisno od stehiometrijskog odnosa atoma hroma i kiseonika, hromoksid se javlja u više kristalnih faza i to: Cr_3O_4 , Cr_2O_3 , CrO_2 , Cr_5O_{12} , Cr_6O_{15} i CrO_3 . Za deponovanje se koristi oksid tipa Cr_2O_3 sa sadržajem kiseonika od 60 atomskih procenata i 40 atomskih procenata hroma. Polazni oksid je crne boje sa heksagonalnom kristalnom rešetkom čije bazalne ravni pogodno orijentisane u prostoru davaju prevlaci dobra klizna svojstva. Mikro-tvrdoća Cr_2O_3 konstituenta je $2150 \text{ HV}_{0,3} /1,2/$. Visok energetski nivo mlaza plazme uzrokuje temperaturno razlaganje polaznog oksida, tako da su u prevlaci prisutni i drugi tipovi oksida, a čiji udeo zavisi od parametara depozicije. Sa gubitkom kiseonika Cr_2O_3 oksid se može u potpunosti razgraditi preko oksida tipa Cr_3O_4 i $\text{Cr}_{2,7}\text{O}$ do čistog hroma. Ukoliko se u procesu topljenja udeo kiseonika u oksidu smanji na 45 atomskih procenata, pri očvršćavanja će se po eutektičkoj reakciji iz tečne faze izdvoiti čisti hrom. Posledica temperaturnog razlaganja oksida je znatno manja tvrdoća prevlake, uvećana mikroporoznost i smanjena otpornost prevlake na habanje. U procesu depozicije uvek se jedan deo Cr_2O_3 oksida razlaže u tip oksida $\text{Cr}_{2,7}\text{O}$. Zbog razlaganja oksida mikro-tvrdoća prevlake je niža od mikrotvrdoće polaznog mikrokonstituenta. Fazna transformacija će uzrokovati formiranje mikroporoznosti u deponovanim slojevima, koja će takođe uticati na mikrotvrdoću depozita. Vrednosti mikrotvrdoće deponovanih slojeva ne bi smele imati vrednosti manje od $1000 \text{ HV}_{0,3} /1,3/$. Za izradu keramičkih prevlaka tipa Al_2O_3 koristi se prah sa polaznom fazom α - Al_2O_3 mikrotvrdoće $2100 \text{ HV}_{0,3} /1,2/$. U procesu depozicije pothlađenjem istopljenih čestica praha ispod temperature od 1100°C polazna α -faza gustine 4 g/cm^3 transformiše se u γ - Al_2O_3 fazu gustine 3.6 g/cm^3 . Fazna transformacija praćena zapremninskim promenama utiće na formiranje pora u depozitu u određenom udelu zavisno od stepena transformacije. Zbog fazne transformacije vrednosti mikrotvrdoće prevlake su znatno niže od mikrotvrdoće polazne faze i te vrednosti ne bi smele biti niže od $650 \text{ HV}_{0,3} /3/$. Udeo i odnos faza $\alpha/\alpha + \gamma$ u depozitu zavisi od parametara depozicije, brzine hlađenja istopljenih čestica i temperature supstrata. Ukoliko je mala brzina hlađenja čestica i visoka temperatura supstrata, u slojevima će dominirati

γ - Al_2O_3 faza. Polazni tip α -faze prisutan je jedino u česticama koje su nestopljene i česticama najveće granulacije. Inače, u depozitu je poželjno prisustvo γ - Al_2O_3 faze u određenom udelu jer povećava kohezionu čvrstoću slojevima kao i adheziju prevlake sa supstratom. U prekomernoj količini ova faza je nepoželjna pošto je mekša od α -faze i manje otporna na habanje i koroziju. Zagrevanjem prevlake iznad 1100°C prisutna γ - Al_2O_3 faza ponovo se transformiše u polaznu α -fazu. Porastom zapremine prevlake iznad 1100°C i smanjenjem zapremine prevlake ispod ove temperature utiće na stvaranje prskotina i ljuštenje prevlaka sa supstrata.

3. EKSPERIMENT

Pri depoziciji keramičkih prahova i oceni kvaliteta prevlaka korišćeno je iskustvo vazduhoplovnih firmi TURBOMECCA i Pratt Whitney, koje su za svoje potrebe razvile i atestirale prahove i prevlake tipa Cr_2O_3 i Al_2O_3 . Tehničke karakteristike praha Cr_2O_3 su:

- udeo oksida tipa Cr_2O_3 99,00 % ,
- temperatura topljenja 2343°C i
- raspon granulacije čestica od 12 do $40 \mu\text{m}$.

Za primenjeni prah tipa Al_2O_3 tehničke karakteristike su:

- udeo oksida tipa Al_2O_3 u prahu je 99,00 % ,
- temperatura topljenja 2050°C i
- raspon granulacije čestica od 5 do $45 \mu\text{m}$.

Depozicija prahova izvršena je na ispitnim epruvetama, koje su prethodno ohrapavljene belim plemenitim elektrokorundom granulacije 0.7-1.5mm. Hrapavljenjem uzoraka aktiviraju se površine supstrata u cilju povećanja adhezije. Prevlake su formirane sa plazma - pištoljem F - 4 na atmosferskom pritisku sa mešavinom plazma-gasova Ar-H₂. Vezni slojevi su deponovani sa debljinom 0.75 – 0.1 mm, a keramički slojeva sa debljinama od 0.3 do 0.35mm. Parametri depozicije prahova su odabrani prema temperaturama topljenja pojedinih faza i njihovoj stabilnosti u visoko-energetskom mlazu - plazme. Prevlake su izrađene sa optimalnim parametrima koji se odnose na: jačinu električne struje, voltažu luka, protoke plazma gasova, protoke nosećih gasova i odstojanja plazma-pištolja od supstrata.

Keramički slojevi Cr_2O_3 deponovani su sa: jačinom električne struje 500A, voltažom luka 64V, protokom primarnog gasa Ar-47 l/min., protokom sekundarnog gasa H₂-12 l/min. protokom nosećeg gasa Ar-6 l/minuti i

odstojanjem plazma-pištolja 115mm od supstrata.

Keramički slojevi Al_2O_3 deponovani su sa: jačinom električne struje 500A, voltažom luka 65V, protokom primarnog gasa Ar-47 l /min., protokom sekundarnog gasa H_2 -12 l/min. protokom nosećeg gasa Ar-7 l/minuti i odstojanjem plazma-pištolja 100mm od supstrata.

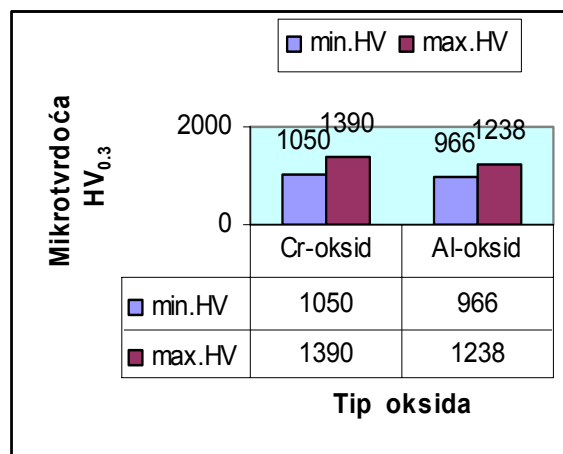
Uzorci za meranje tvrdoće, čvrstoće spoja i procenu strukture prevlaka napravljeni su od čelika AMS 5504 po standardu PWA (Pratt Whitney)(naš ekvivalent Č.4172).Dimenzije uzoraka za merenje tvrdoće i procenu strukture prevlaka bile su 70x20x1.5 mm, dok su za ispitivanje čvrstoće spoja uzorci bili dimenzija ϕ 25x50mm. /3/.

Karakterizacija prevlaka rađena je merenjem mikrotvrdoće metodom $HV_{0.3}$.Merenje je urađeno u pravcu duž lamela u sredini i na krajevima uzoraka. Urađeno je po pet očitavanja vrednosti mikro-tvrdoće. Na slici 1. dijagramski i tabelarno su prikazane minimalne i maksimalne vrednosti mikrotvrdoće slojeva,zbog promene faznog sastava prahova i udela pora u depositima.

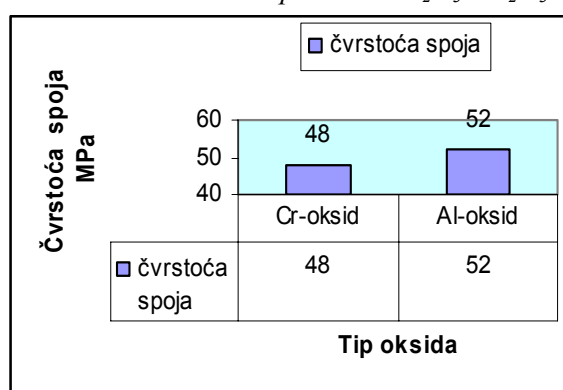
Čvrstoća spoja određena je ispitivanjem na zatezanje epruveta ϕ 25x50 mm, sačinjenih lepljenjem dva istovetna uzorka, od kojih je jedan sa deponovanom prevlakom. Ispitivanje je urađeno na sobnoj temperaturi sa brzinom zatezanja 1cm/60sec.Procena mikrostrukture slojeva urađena je tehnikom svetlosne mikroskopije.

4. REZULTATI I DISKUSIJA

Na slici 1. i 2. dijagramski i tabelarno su prikazane vrednosti mehaničkih karakteristika prevlaka Cr_2O_3 i Al_2O_3 iz kojih se vidi,da deponovani slojevi imaju dobre vrednosti mikrotvrdoće i čvrstoće spoja.Za keramičku prevlaku Cr_2O_3 vrednosti mikrotvrdoće slojeva su od 1050 do 1390 $HV_{0.3}$ i iznad su minimalne vrednosti od 1000 $HV_{0.3}$ koja je propisana za ovaj tip prevlake.Visoke vrednosti mikrotvrdoće slojeva ukazuju da u procesu depozicije nije došlo do potpune razgradnje oksida Cr_2O_3 u čisti hrom. Visoka vrednost kohezije i adhezije čvrstoće prevlake od 48MPa ukazuje na dobro stapanje čestica praha i međulamelarno vezivanje,kao i dobro vezivanje prevlake za supstrat.Izmerena vrednost je iznad vrednosti od 45 MPa,koja je istovremeno i kritična za ovaj tip prevlake.



Slika 1: Mikrotvrdoće prevlaka Cr_2O_3 i Al_2O_3 .



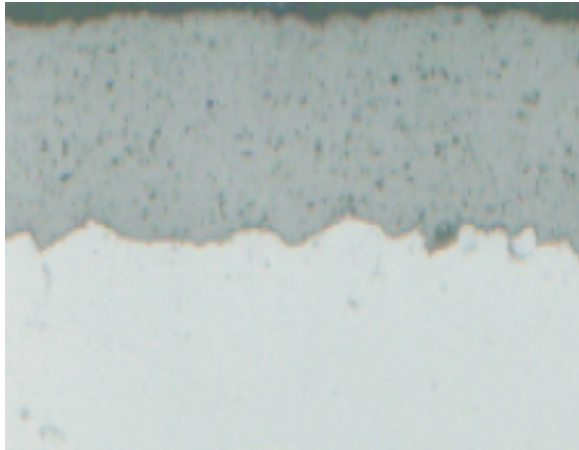
Slika 2: Čvrstoće spoja prevlaka Cr_2O_3 i Al_2O_3 .

Karakter razaranja prevlake bio je adhezioni na interfejsu prevlaka-supstrat.Visoke vrednosti mikrotvrdoće i čvrstoće spoja prevlake su prvi pokazatelj,da je udeo pora i nestopljenih čestica ispod maksimalne vrednosti propisane standardom.

Za keramičke slojeve Al_2O_3 vrednosti mikrotvrdoće su od 966 do 1238 $HV_{0.3}$ i iznad su minimalne vrednosti od 650 $HV_{0.3}$ koja je propisana standardom.Za istu prevlaku izmerena vrednost čvrstoće spoja od 52 MPa je iznad vrednosti od 45 MPa koja je istovremeno i kritična za ovaj tip prevlake.Mikrotvrdoće i čvrstoća spoja ukazuju da u slojevima nije prisutan veliki udeo pora i faze $\gamma-Al_2O_3$.Karakter razaranja prevlake bio je adhezioni na interfejsu prevlaka – supstrat.

Na slici 3. je prikazana mikrostruktura prevlake Cr_2O_3 ,a na slici 2. mikrostruktura prevlake Al_2O_3 .Mikrofotografije ilustruju i strukturu nikal-aluminid prevlake koja je primenjena kao vezni sloj za oba tipa ispitivanih keramičkih prevlaka.Kvalitativna analiza prevlaka je pokazala, da se dobila uniformnost keramičkih slojeva na veznim

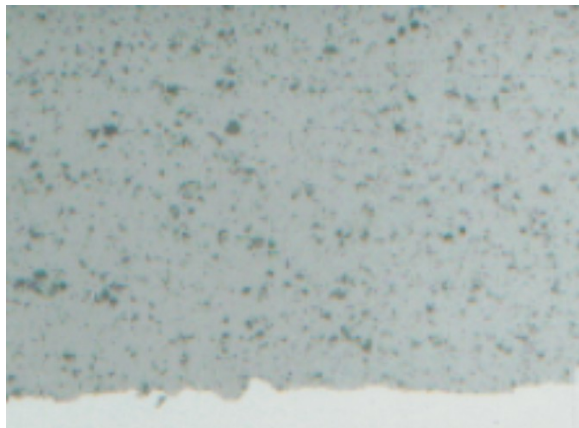
slojevima. Na interfejsu keramička prevlaka / vezna prevlaka nisu uočene mikroprskotine, makroprskotine i pore. Takođe se ne uočava ni segmentno odvajanje slojeva. U prevlakama nisu prisutne makroprskotine i mikroprskotine zbog čega su prevlake pokazale dobre mehaničke karakteristike.



400x

Slika 3: Mikrostruktura prevlake Cr_2O_3 .

Kvantitativna analiza prevlake Cr_2O_3 je potvrdila, da su deponovani slojevi gusti i da je udeo pora u slojevima ispod kritične vrednosti od 3% koja je propisana standardom. U slojevima se ne uočavaju nestopljene čestice iako je po standardu dozvoljeno njihovo prisustvo do max. 10% veličine $\Phi \leq 25 \mu m$. Mikrostruktura prevlake se sastoji od



400x

Slika 4: Mikrostruktura prevlake Al_2O_3 .

osnovne faze Cr_2O_3 sa heksagonalnom kristalnom rešetkom tamno-sive boje u kojoj se uočava faza tipa $Cr_{2.7}O$ svetlije sivo-bele boje i pore crne boje. U prevlaci se ne uočavaju lamele čistog hroma, što su pokazala i prethodna ispitivanja mikrotvrdoće slojeva.

Analizom udela pora u slojevima prevlake Al_2O_3 ustanovljeno je da su deponovani slojevi homogeni. Udeo pora u prevlaci je ispod 15% sa veličinama pojedinačnih pora ispod $12,7 \mu m$. U slojevima se ne uočavaju nestopljene čestice čije je prisustvo dozvoljeno do 10%. Osnovu mikrostrukture prevlake sačinjava mešavina faza $\alpha-Al_2O_3$ i $\gamma-Al_2O_3$. U deponovanim slojevima se jasno uočavaju mikropore crne boje ravnomerno raspoređene u osnovi prevlake

5. ZAKLJUČAK

Rezultati ispitivanja strukturnih i mehaničkih karakteristika Cr_2O_3 i Al_2O_3 prevlaka su pokazali, da se keramički prahovi mogu uspešno deponovati plazma - sprejom na atmosferskom pritisku. Deponovani slojevi su pokazali strukturno-mehaničke karakteristike koje ispunjavaju kriterijume propisane standardima TURBOMECCA i PWA(53-10).

5. LITERATURA

- [1] Teaching plasma spraying, Introducing plasma spray techniques, 5610 Wohlen Switzerland.
- [2] P. Fauchaus, Plasma Spray Coating, Laboratoire de Thermodynamique Université de Limoges, Limoges, France.
- [3] Turb jet engine – standard practices manuel Part No 585005, Pratt Whitney.