

# Charakterystyka mikrostruktury powłok Ni-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> natryskanych zimnym gazem

## Microstructure characterization of cold sprayed Ni-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> coatings

### Streszczenie

Natryskiwanie zimnym gazem jest najnowocześniejszą metodą natryskiwania cieplnego pozwalającą na uzyskanie właściwości powłok nieosiągalnych dotychczas konwencjonalnymi metodami natryskiwania cieplnego. W artykule przedstawiono proces natryskiwania zimnym gazem oraz możliwości natryskiwania powłok kompozytowych. Pokazano ponadto wyniki badań własnych mikrostruktury i analizy składu fazowego powłoki Ni-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> otrzymanej przez natrysk zimnym gazem.

**Słowa kluczowe:** natryskiwanie zimnym gazem, powłoka kompozytowa, Ni-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

### Abstract

Cold spraying is the state-of-the-art of thermal spraying which allows to obtain new unique properties of a coating. These properties are unattainable by conventional thermal spray processes. The paper shows fundamental issues of the cold spray process and possibility of the spraying of composite coatings. Some results of a microstructure and phase composition of cold sprayed Ni-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> coatings are presented.

**Keywords:** cold spraying, composite coating, Ni-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

## Wstęp

Powłoki kompozytowe o osnowie metalowej należą do grupy materiałów znajdujących się w obszarze intensywnego zainteresowania przedstawicieli nauki i techniki oraz przemysłu na całym świecie. Stwarzają one możliwości programowania pożądaných cech eksploatacyjnych poprzez programowanie mikrostruktury i optymalizowanie właściwości, zarówno poprzez dobór składu powłoki, jak również wytwarzanie właściwej mikrostruktury materiału kompozytowego. Nowe możliwości w tym zakresie stwarza najnowsza metoda natryskiwania zimnym gazem. Powłoki kompozytowe o osnowie metalowej z wbudowanymi twardymi cząstkami charakteryzują się bardzo dobrymi właściwościami, będącymi połączeniem cech pochodzących od plastycznej osnowy oraz od twardych cząstek (np. ceramiki) np. wytrzymałości i twardości. Najczęściej spotykaną osnową są czyste metale, np.: Al, Ni, Cr, Co, Fe lub ich stopy. Jako fazę wzmacniającą stosuje się między innymi: WC, Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TiC, TiO<sub>2</sub>, SiC, Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, TiN. Właściwe połączenie materiałów o tak różnych właściwościach pozwala otrzymać materiał charakteryzujący się cechami znacznie przewyższającymi te, które posiadają materiały wyjściowe. W zależności od użytych materiałów oraz zastosowanych metod konstituowania możliwe jest uzyskanie powłok kompozytowych o podwyższonych właściwościach tribologicznych, optycznych, elektronicznych, magnetycznych, chemicznych [1,2]. Powłoki kompozytowe powstałe w wyniku

współosadzania się cząstek ceramicznych w metalowej osnowie znajdują zastosowanie ze względu na możliwość pracy w podwyższonych temperaturach i dobrą odporność na zużycie. Spośród wielu metod wytwarzania tego typu powłok najbardziej popularne to elektroosadzanie z roztworów wodnych [3÷8] oraz techniki natryskiwania cieplnego [9÷15]. Mimo, iż technika elektroosadzania jest często stosowanym sposobem nanoszenia powłok ze względu m. in. na stosunkowo niskie koszty, to jednak możliwość nanoszenia powłok o ograniczonej grubości a przede wszystkim aktualne uregulowania prawne związane z ochroną środowiska wymagają ograniczenia stosowania substancji szkodliwych lub ich eliminacji. Z tego względu poszukiwania nowych, nietoksycznych materiałów oraz procesów technologicznych, które nie stanowią zagrożenia dla środowiska naturalnego, stanowi ważny i aktualny problem inżynierii materiałowej.

Szczególne możliwości stwarza nowo opracowana technika natryskiwania zimnym gazem. Proces ten obecnie zalicza się do najnowocześniejszych technologii w obszarze inżynierii powierzchni, ponieważ umożliwia konstytuowanie powłok o unikalnych właściwościach i bardzo dużym potencjale innowacyjnym. Pozwala ona na uniknięcie niekorzystnego wpływu temperatury na cząstki materiału powłokowego i podłoże, który ma miejsce w konwencjonalnych metodach natryskiwania cieplnego. Dlatego też właściwości

Dr inż. Anna Góral – Instytut Metalurgii i Inżynierii Materiałowej PAN, dr hab. inż. Wojciech Żórawski – Politechnika Świętokrzyska.

Autor korespondencyjny/Corresponding author: a.goral@imim.pl

powłok natryskanych zimnym gazem są nieosiągalne innymi metodami. W procesie tym powłoka jest formowana w wyniku uderzenia z naddźwiękową prędkością ( $500\div 1200\text{ ms}^{-1}$ ) cząstek proszku w powierzchnię podłoża, ich bardzo dużej deformacji, co w konsekwencji powoduje ściste przyleganie odkształconych cząstek do siebie [16÷19].

Cząstki proszku osadzają się w wyniku ich silnego odkształcenia plastycznego zachodzącego poniżej temperatury topnienia metalu, w momencie uderzenia w podłoże i wzajemnego ich łączenia [20,21]. W ten sposób w trakcie natryskiwania powłoki eliminowane są szkodliwe procesy związane z utlenianiem cząstek, przemianami fazowymi, rozrostem ziaren i innymi problemami pojawiającymi się podczas tradycyjnych procesów natryskiwania cieplnego [22,23]. Zdolność cząstek do odkształcenia plastycznego zależy od ich mechanicznych (np. wytrzymałość na rozciąganie) oraz termicznych (np. temperatura topnienia) właściwości, jak również parametrów procesu natryskiwania (prędkość, temperatura proszku) [24]. Warto również podkreślić, że stosunkowo niska temperatura procesu pozwala również na zachowanie oryginalnego składu chemicznego i fazowego cząstek w utworzonej powłoce. Dodatkowo powłoki charakteryzują się znikomą porowatością.

Biorąc pod uwagę wyszczególnione zalety procesu natryskiwania powłok zimnym gazem oraz fakt, iż w literaturze znajduje się niewiele prac [1,22,25÷27] dotyczących kompozytowych powłok  $\text{Ni-Al}_2\text{O}_3$  wytwarzanych tą techniką, podjęcie tej tematyki badań wydaje się uzasadnione. Szczególnie istotne znaczenie ma określenie wpływu zawartości cząstek  $\text{Al}_2\text{O}_3$  na mikrostrukturę powłok kompozytowych, która determinuje ich właściwości mechaniczne oraz tribologiczne.

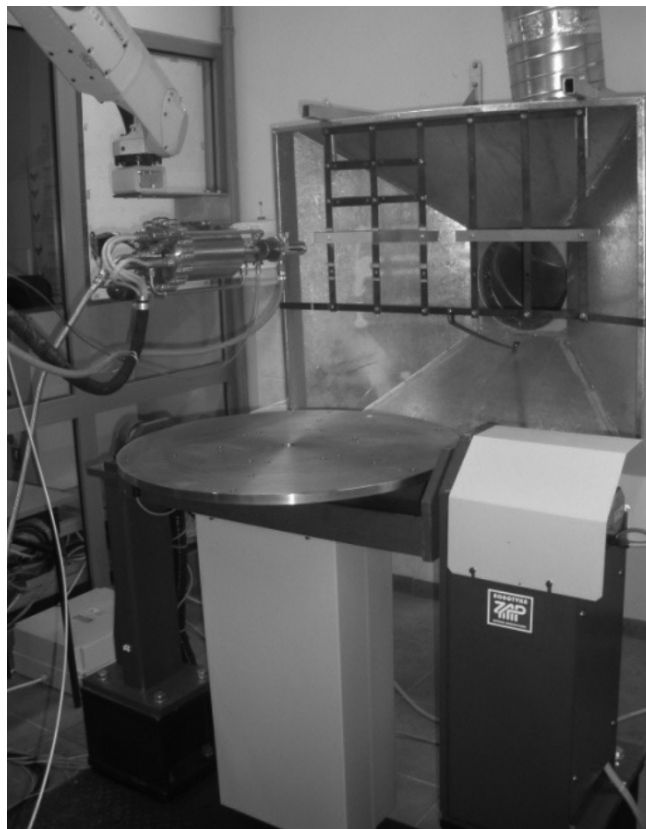
## Metodyka badań

Kompozytowe powłoki  $\text{Ni-Al}_2\text{O}_3$  zostały utworzone z różnych mieszanin proszków  $\text{Ni}$  ( $-45 + 11\ \mu\text{m}$ ) oraz  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ( $-31 + 5,5\ \mu\text{m}$ ) o wielkości mikrometrycznej w procesie natryskiwania zimnym gazem za pomocą unikatowego w skali światowej wysokociśnieniowego systemu do natryskiwania zimnym gazem Impact Innovations 5/8 (rys. 1). Podłoże stanowił stop aluminium o wysokich właściwościach mechanicznych (Al 7075). Zastosowano następujące mieszaniny proszków:  $\text{Ni} + 20\ \text{wag.}\ \text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Ni} + 40\ \text{wag.}\ \text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Ni} + 60\ \text{wag.}\ \text{Al}_2\text{O}_3$ . Parametry procesu natryskiwania powłok przedstawiono w tabeli I.

**Tablica I.** Parametry natryskiwania zimnym gazem powłok  
**Table I.** Parameters of cold spraying of  $\text{Ni-Al}_2\text{O}_3$  coatings

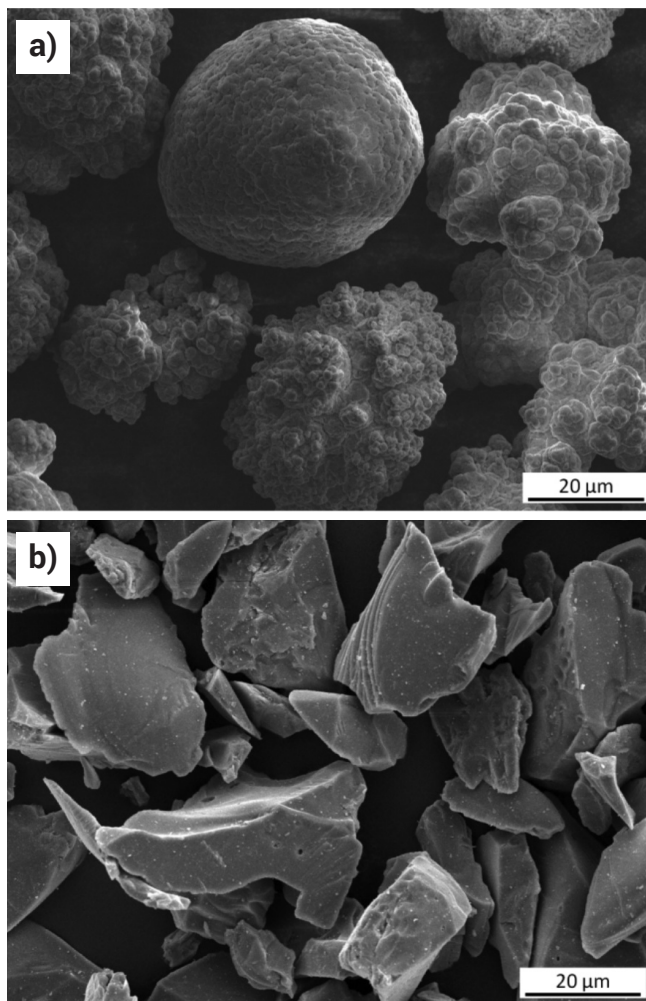
Parametr	Wartość
Ciśnienie, MPa	3,0
Temperatura, °C	500
Odległość natryskiwania, mm	40
Wydatek proszku, skala podajnika	3
Przesuw ramienia robota, m/s	500

Kształt cząstek proszku wyznaczono metodą opisową, w odniesieniu do PN-EN ISO 3252:2002 [28]. Morfologia stosowanych proszków, jak również mikrostruktura uzyskanych powłok, zarówno na powierzchni, jak i przekrojach poprzecznych badania była za pomocą skaningowej mikroskopii elektronicznej (Jeol JSM-7100 F, E-SEM FEI XL 30). Jakościową analizę fazową powłok wykonano za pomocą dyfraktometru Bruker D8 Discover (promieniowanie  $\text{Co K}\alpha$ ).



**Rys. 1.** Stanowisko do natryskiwania zimnym gazem Impact Innovations 5/8

**Fig. 1.** Position for cold spraying Impact Innovations 5/8



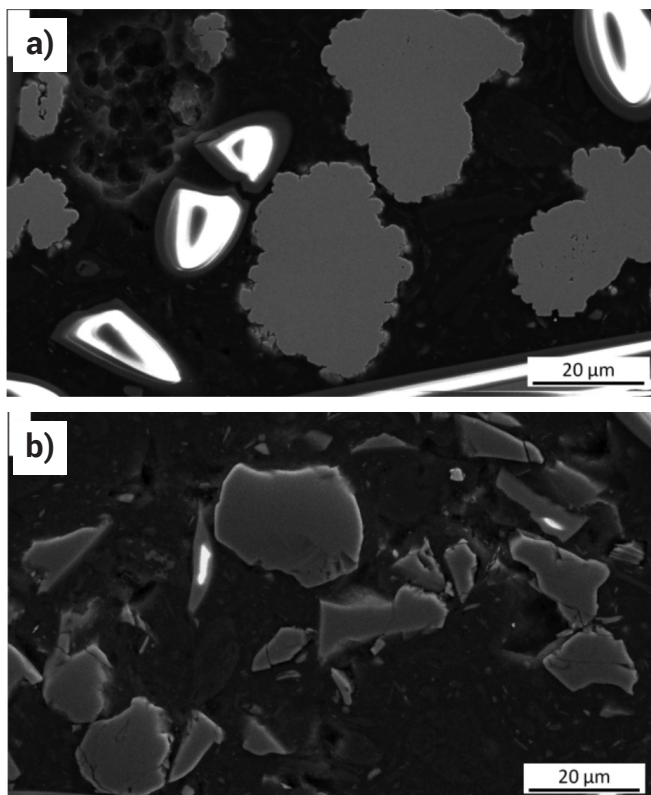
**Rys. 2.** Morfologia proszków: a)  $\text{Ni}$ , b)  $\text{Al}_2\text{O}_3$

**Fig. 2.** Morphology of powders: a)  $\text{Ni}$ , b)  $\text{Al}_2\text{O}_3$

## Wyniki badań i dyskusja

### Charakterystyka proszków Ni oraz Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

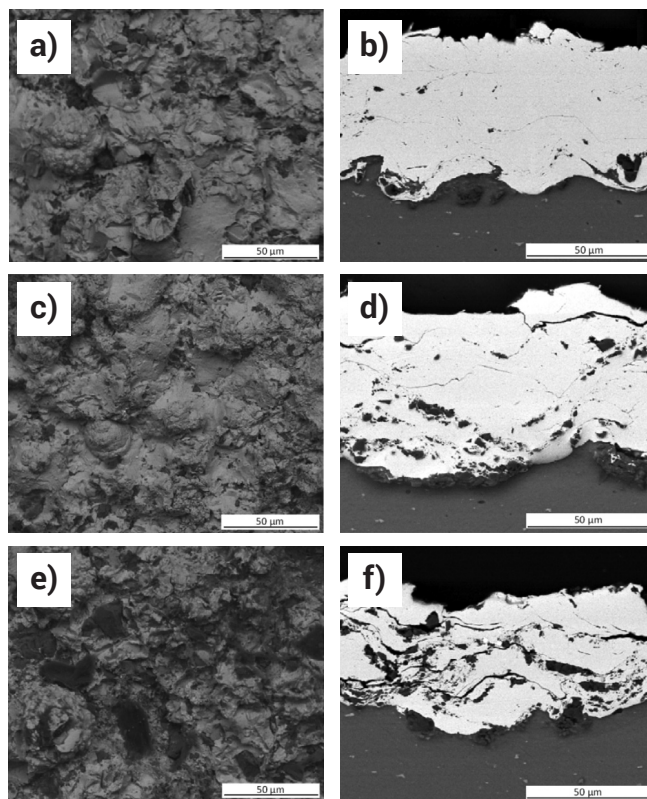
Morfologię proszków Ni oraz Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> przedstawiono na rysunku 2. Ziarna proszku Ni (rys. 2a) w przeważającej większości miały kształt granulowy, jednak kształt zbliżony do kulistego był również obserwowany. Ich kształt jest wynikiem aglomeracji proszków o mniejszej wielkości. Z kolei ziarna Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (rys. 2b) charakteryzowały się kształtem zbliżonym do wielościennego i różną wielkością, co jest rezultatem procesu ich topienia a następnie kruszenia. Na rysunku 3a i 3b przedstawiono zgłady metalograficzne zastosowanych proszków. Ziarna obydwóch proszków nie wykazują żadnej porowatości oraz wtrąceń.



Rys. 3. Zgład metalograficzny proszków: a) Ni, b) Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>  
Fig. 3. Microstructure of cross section of powders: a) Ni, b) Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

### Charakterystyka powłok Ni-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

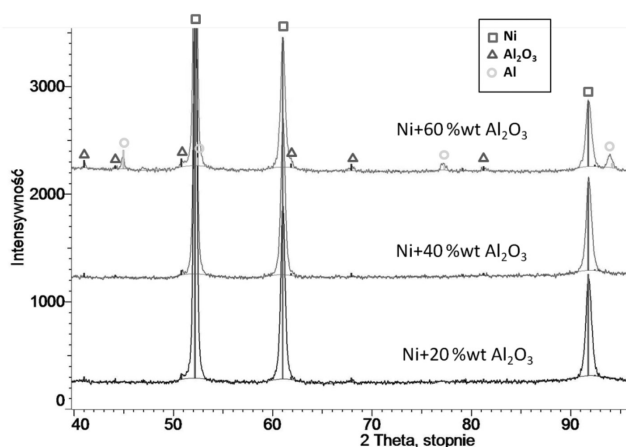
Powłoki kompozytowe Ni-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> natryskano zimnym gazem z proszków mikrometrycznych zawierających różne ilości (20 - 60 %wag.) cząstek fazy Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Obserwacje mikrostruktury za pomocą skaningowego mikroskopu elektronowego zarówno powierzchni, jak i przekrojów poprzecznych uzyskanych powłok wykazały, że dodatek Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ma istotny wpływ na mikrostrukturę powłok. Zauważono, że wraz ze wzrostem zawartości fazy ceramicznej w mieszaninie proszków jej ilość w osnowie również wzrastała (rys. 4d, 4f). Mikrostruktura powłok składała się z przylegających do siebie plastycznie odkształconych cząstek niklu, na granicach których zostały wbudowane cząstki Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Zaobserwowano również, że cząstki ceramiczne ulegały częściowej fragmentacji, na skutek silnego uderzenia o cząstki Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> wbudowane już w osnowę. Powłoka Ni+40%wag. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> charakteryzowała się mikrostrukturą, w której zachowana została najlepsza, w porównaniu do pozostałych badanych powłok, równowaga pomiędzy ilością wbudowanych cząstek Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> i porowatością powłoki. Najwięcej fazy ceramicznej zaobserwowano w powłoce Ni+60%wag. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, jednakże charakteryzowała



Rys. 4. Morfologia powierzchni i mikrostruktura powłok kompozytowych natryskanych zimnym gazem z mieszanin proszków zawierających: a-b) 20 %wag. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; c-d) 40 %wag. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; e-f) 60 %wag. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>  
Fig. 4. Surface morphology and microstructure of Ni-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> composite coatings cold sprayed from mixtures of powders containing: a-b) 20 %wt. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; c-d) 40 %wt. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; e-f) 60 %wt. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

się ona dużą porowatością i słabą adhezją pomiędzy odkształconymi cząstkami Ni. Również sprawność procesu w tym przypadku była mniejsza w porównaniu do pozostałych, grubość natryskanej powłoki była mniejsza, o czym świadczy również obecność pików dyfrakcyjnych Al pochodzących od podłoża (rys. 5).

Na podstawie analizy morfologii powierzchni natryskanych powłok (rys. 4a,c,e) można stwierdzić ich bardzo dużą chropowatość, co jest spowodowane zarówno szerokim rozkładem granulometrycznym zastosowanych proszków, jak i zróżnicowanym oddziaływaniem cząstek ceramicznych o różnej wielkości na natryskiwaną powierzchnię.



Rys. 5. Dyfraktogramy powłok Ni-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> natryskanych zimnym gazem z różnych mieszanin proszków Ni oraz Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>  
Fig. 5. XRD patterns of Ni-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> coatings cold sprayed from different mixtures of Ni and Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> powders

## Wnioski

Zastosowana do natrysku zimnym gazem mieszanina proszków Ni i  $Al_2O_3$  pozwoliła na otrzymanie powłoki kompozytowej o znikomej porowatości zawierającej obydwa składniki, których skład fazowy nie uległ zmianie.

Podczas procesu natryskiwania następuje duża deformacja plastyczna ziaren Ni, natomiast cząstki  $Al_2O_3$  na skutek silnego uderzenia ulegały częściowej fragmentacji.

Wraz ze wzrostem zawartości fazy ceramicznej w mieszaninie proszków jej ilość w osnowie również wzrastała.

Powierzchnia powłoki wykazuje bardzo dużą chropowatość, co jest spowodowane zarówno szerokim rozkładem granulometrycznym zastosowanych proszków, jak i zróżnicowanym oddziaływaniem cząstek  $Al_2O_3$  o różnej wielkości na natrykiwaną powierzchnię.

## Literatura

- [1] F. Sevillano, P. Poza, C. J. Munez, S. Vezzu, S. Rech, A. Trentin, Cold-Sprayed Ni-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Coatings for applications in power generation industry, *J. Therm. Spray Technol.* 22(5) (2012) 772-782.
- [2] S. Hogmark, S. Jacobson, M. Larsson, Design and evaluation of tribological coatings, *Wear* 246 (2000) 20-33.
- [3] L. Chen, L. Wang, Z. Zeng, J. Zhang, Effect of surfactant on the electrodeposition and wear resistance of Ni-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> composite coatings, *Mat Sci Eng A-Struct* 434 (2006) 319-325.
- [4] H. Gul, F. Kilic, S. Aslan, A. Alp, H. Akbulut, Characteristics of electroco-deposited Ni-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nano-particle reinforced metal matrix composite (MMC) coatings, *Wear* 267 (2009) 976-990.
- [5] A. Góral, M. Nowak, K. Berent, B. Kania, Influence of current density on microstructure and properties of electrodeposited nickel-alumina composite coatings, *J Alloy Compd* (2014).
- [6] E.A. Pavlatou, M. Stroumbouli, P. Gyftou, N. Spyrellis, Hardening effect induced by incorporation of SiC particles in nickel electrodeposits, *J Appl Electrochem* 36 (2006) 385-394.
- [7] L. Benea, E. Danaïla, J-P. Celis, Influence of electroco-deposition parameters on nano-TiO<sub>2</sub> inclusion into nickel matrix and properties characterization of nanocomposite coatings obtained, *Mat Sci Eng A-Struct* 610 (2014) 106-115.
- [8] N.S. Qu, D. Zhu, K.C. Chan, Fabrication of Ni-CeO<sub>2</sub> nanocomposite by electrodeposition, *Scripta Mater* 54 (2006) 1421-1425.
- [9] H. Y. Lee, S. H. Jung, S. Y. Lee, Y. H. You, K. H. Ko, Correlation between Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> particles and interface of Al-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> coatings by cold spray, *Appl Surf Sci* 252 (2005) 1891-1898.
- [10] H.K. Kang, S.B. Kang, Thermal decomposition of silicon carbide in a plasma-sprayed Cu/SiC composite deposit, *Mat Sci Eng A-Struct* 428 (2006) 336-345.
- [11] M. Miguel, J.M. Guilemany, S. Dosta, Effect of the spraying process on the microstructure and tribological properties of bronze-alumina composite coatings, *Surf Coat Tech* 205 (2010) 2184-2190.
- [12] H.S. Grewal, H. Singh, A. Agrawal, Microstructural and mechanical characterization of thermal sprayed nickel-alumina composite coatings, *Surf Coat Tech* 216 (2013) 78-92.
- [13] D. Zhao, F. Luo, W. Zhou, D. Zhu, Effect of critical plasma spray parameter on complex permittivity and microstructure by plasma spraying Cr/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> coatings, *Appl Surf Sci* 264 (2013) 545-551.
- [14] L. Wang, D. Yan, Y. Dong, J. Zhang, X. Chen, Nanostructured ceramic composite coating prepared by reactive plasma spraying micro-sized Al-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> composite powders, *Ceramics International* 39 (2013) 2437-2442.
- [15] C.-J. Li, G.-J. Yang, Relationships between feedstock structure, particle parameter, coating deposition, microstructure and properties for thermally sprayed conventional and nanostructured WC-Co, *Int. J. Refract Met H* 39 (2013) 2-17.
- [16] M. Grujicic, J.R. Saylor, D.E. Beasley, W.S. DeRosset, D. Helfrich, Computational analysis of the interfacial bonding between feed-powder particles and the substrate in the cold-gas dynamic-spray process *Appl. Surf. Sci.* 219 (2003) 211-227.
- [17] R.S. Lima, J. Karthikeyan, C.M. Kay, J. Lindemann, C.C. Berndt, Microstructural characteristics of cold-sprayed nanostructured WC-Co coatings, *Thin Solid Films* 416 (2002) 129-135.
- [18] T.H.V. Steenkiste, J.R. Smith, R.E. Teets, Aluminum coatings via kinetic spray with relatively large powder particles, *Surf. Coat. Tech.* 154 (2002) 237-252.
- [19] T.H.V. Steenkiste, J.R. Smith, R.E. Teets, J.J. Moleski, D.W. Gorkiewicz, R.P. Tison, D.R. Marantz, K.A. Kowalsky, W.L. Riggs II, P.H. Zajchowski, B. Pilsner, R.C. McCune, K.J. Barnett, Kinetic spray coatings, *Surf. Coat. Tech.* 111 (1999) 62-71.
- [20] R.C. Dykhuizen, M.F. Smith, D.L. Gilmore, R.A. Neiser, X. Jiang, S. Sampath, Impact of high velocity cold spray particles, *J Therm Spray Technol* 8 (1999) 559-564.
- [21] J. Vlcek, L. Gimeno, H. Huber, E. Lugscheider, A systematic approach to material eligibility for the cold-spray process, *J Thermal Spray Tech* 14 (2005) 125-133.
- [22] W-Y Li, C. Zhang, H. Liao, J. Li, C. Coddet, Characterizations of cold-sprayed Nickel-Alumina composite coating with relatively large Nickel-coated Alumina powder, *Surf Coat Tech* 202 (2008) 4855-4860.
- [23] A. Papyrin, Cold spray technology, *Adv. Mater. Process* 159 (2001) 49-51.
- [24] T. Schmidt, F. Gärtner, H. Assadi, H. Kreye, Development of a generalized parameter window for cold spray deposition, *Acta Mater* 54 (3) (2006) 729-742.
- [25] W. Li, C. Huang, M. Yua, D. Liuc, Y. Fenga, H. Liao, Investigation of high temperature oxidation behavior and tribological performance on cold sprayed nickel-alumina composite coating, *Surf Coat Tech* 239 (2014) 95-101.
- [26] H. Koivuluoto, P. Vuoristo, Effect of Ceramic Particles on Properties of Cold-Sprayed Ni-20Cr+ Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Coatings, *J Therm Spray Technol* 18(4) (2009) 555-562.
- [27] H.X. Hu, S.L. Jiang, Y.S. Tao, T.Y. Xiong, Y.G. Zheng, Cavitation erosion and jet impingement erosion mechanism of cold sprayed Ni-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> coating, *Nucl Eng Des* 241 (2011) 4929-4937. PN-EN ISO 3252:2002 - Metalurgia proszków - Słownictwo.
- [28] PN-EN ISO 3252:2002 - Metalurgia proszków - Słownictwo.