

Rozdział 6

Elementarne mechanizmy formowania wielofazowej struktury powłoki typu Fe-Al w warunkach natryskiwania detonacyjnego

Specyficzne cechy formowania struktury powłok ochronnych z wykorzystaniem obydwu rozpatrywanych technologii gazotermicznej metalizacji naddźwiękowej DGS oraz HVOF, to bardzo duża energia kinetyczna i zróżnicowana energia cieplna (w zależności od zastosowanej metody i parametrów natryskiwania), skumulowane w dwufazowym (gazowo-proszkowym) strumieniu metalizacyjnym. Efektem takich uwarunkowań procesu natryskiwania jest duże odkształcenie objętościowe cząstek proszku ogrzanych do temperatury ich przetopienia (HVOF¹) lub bliskiej przetopienia (*stan mięknięcia cząstek materiału powłokowego typowy dla DGS*) i uderzających, w zależności od etapu procesu natryskiwania, w podłoże lub też w sekwencyjnie formowane warstwy materiału powłokowego. Sprzyja to tworzeniu z natury niejednorodnej, wielofazowej struktury systemu powłokowego stanowiącej swoistego rodzaju kompozyt in situ ze względu na złożoność budowy fazowej, a przede wszystkim znaczny udział błonek tlenkowych tworzących się immanentnie w warunkach natryskiwania oraz obecność mikroporów, istotnych pomimo faktu, że ich udział przy dobrze dobranych parametrach nie przekracza 1% [PW: 292, 314] oraz [282, 326, 330, 337, 340].

Jak już wykazano w *podrozdziałach 5.2 do 5.6* o przebiegu procesu gazotermicznej metalizacji naddźwiękowej metodą detonacyjną decyduje charakterystyka energetyczna produktów strumienia metalizacyjnego, tj. jego temperatura, prędkość i ciśnienie gazów ze spalanej mieszaniny paliwowo-tlenowej. Produkty gazowe, oddziałując w bardzo krótkim czasie na cząstki proszku, stanowią o zmianie ich właściwości fizykochemicznych i mechanicznych. Zmiana ta wynika zarówno ze stopnia ogrzania cząstek, jak i stanu ich odkształcenia plastycznego. Podczas transportu materiału proszkowego w strumieniu gorących produktów detonacji poszczególne cząstki mogą (zależnie od stopnia ich ogrzania i właściwości proszku), podlegać przemianom fazowym, zmiękczeniu, nadtopianiu i/lub nawet przetopieniu, parowaniu

¹ W procesie HVOF, przy ciągłym spalaniu paliwowo-tlenowej mieszaniny gazowej, przetapianie cząstek proszku jest typowym stanem dla „klasycznych” materiałów powłokowych, co jednak – jak pokazują wyniki badań prezentowane w podrozdz. 5.8 – nie przekłada się jednoznacznie na stan cząstek proszkowego materiału powłokowego FeAl pozostającego na granicy mięknięcia/przetopienie.

i sferoidyzacji, rozpadowi lub koagulacji przy zderzeniu z twardym podłożem, a także utlenianiu czy nawet wręcz spaleniu w przypadku wystąpienia reakcji egzotermicznej [PW 314]. Należy zauważyć, iż dynamika zjawisk termo-gazo-kinetycznych towarzyszących detonacji gazowej, którą autor przedstawił w *podrozdziałach* 5.4 ÷ 5.7, stwarza możliwość wyraźnego zróżnicowania przebiegu procesu ogrzewania się cząstek w warunkach natryskiwania DGS, a także HVOF (*podrozdział* 5.8). Silna zależność przebiegu zjawisk fizycznych od morfologii cząstek proszku, w tym od proporcji ich rozmiaru liniowego do powierzchni i do objętości sprawia, iż większość z wymienionych wyżej zjawisk występuje równocześnie. Możliwość taka jest szczególnie realna dla cząstek wykazujących skrajne wartości parametrów rozkładu granulometrycznego, gdyż parametry te warunkują przestrzenne usytuowanie cząstek w przewodzie lufy działu detonacyjnego, a tym samym i stopień ich ogrzania. Zatem opis procesu formowania pojedynczej podwarstwy powłoki w każdym jednostkowym cyklu roboczym wymaga kompleksowej analizy co najmniej kilku zjawisk, związanych z mechanizmem odkształcenia i umocnienia struktury intermetalicznej powłoki, dziedziczeniem przez nią fazy tlenkowej z materiału proszkowego oraz zakresem przemian fazowych i stopniem utleniania struktury, a także formowaniem porów w warunkach procesu DGS.

W świetle przedstawionych powyżej uwarunkowań, podejmując próbę opisanie elementarnych mechanizmów formowania struktury powłoki intermetalicznej typu Fe-Al, przeprowadzono kompleksowe badania: struktury geometrycznej powierzchni powłoki, porowatości w określonych strefach jej objętości, budowy fazowej, mikrotekstury morfologicznej i krystalograficznej, a także dziedziczenia nadstruktury FeAl z cząstek proszku, z uwzględnieniem mechanizmów umacniania struktury powłoki oraz ewolucji stopnia jej utlenienia i tworzenia się ceramiki tlenkowej in situ w określonych warunkach procesu DGS.

Próby modelowego opisu elementarnych mechanizmów formowania intermetalicznej powłoki ochronnej bazującej na aluminkach żelaza – natryskiwanej z nadźwiękowego strumienia metalizacyjnego – skłoniły autora do realizacji dwóch cząstkowych eksperymentów wspomagających.

Celem pierwszego – polegającego na skierowaniu strumienia metalizacyjnego na lustro wody, była przede wszystkim próba wyodrębnienia dwufazowego strumienia metalizacyjnego (*oddzielenia go w powtarzanym cyklicznie procesie DGS*) – od chwili jego wygenerowania, poprzez propagację, aż do zderzenia z lustrem wody. Takie podejście, stanowi eksperymentalną ocenę wpływu wyznaczonych wcześniej modelowo parametrów termo-gazo-kinetycznych gazowego strumienia detonacyjnego na geometrię i stan warstwy wierzchniej poszczególnych cząstek proszku – w fazie ich dolotu do przeszkody, a także na budowę ziarnową oraz jednorodność chemiczną i fazową ich struktury.

Drugi eksperyment – wytworzenia modelowej powłoki stacjonarnej (natryskiwanej bez względnego przemieszczenia działa detonacyjnego i podłoża), miał przede wszystkim na celu ocenę jednorodności przestrzennej rozkładu cząstek materiału powłokowego w strumieniu, gdyż parametr ten oddziałuje pośrednio na przebieg i efekty większości zjawisk towarzyszących formowaniu powłoki.

6.1. Stabilność cech materiałowych intermetalicznej cząstki proszku FeAl w modelowej próbie natryskiwania DGS „do wody”

Rozważania na temat dziedziczenia składu chemicznego (fazowego) ziaren w strukturze powłoki FeAl oraz ewolucji stopnia ich utlenienia zachodzącego przy zbilansowanych wcześniej warunkach procesu DGS, poprzedzono oceną porównawczą morfologii i budowy fazowej ziaren w cząstkach proszku, przed ich transformacją w procesie DGS, jak i po natryskaniu do wody – zgodnie z eksperymentem autora, opisanym w *podrozdziale 5.7*.

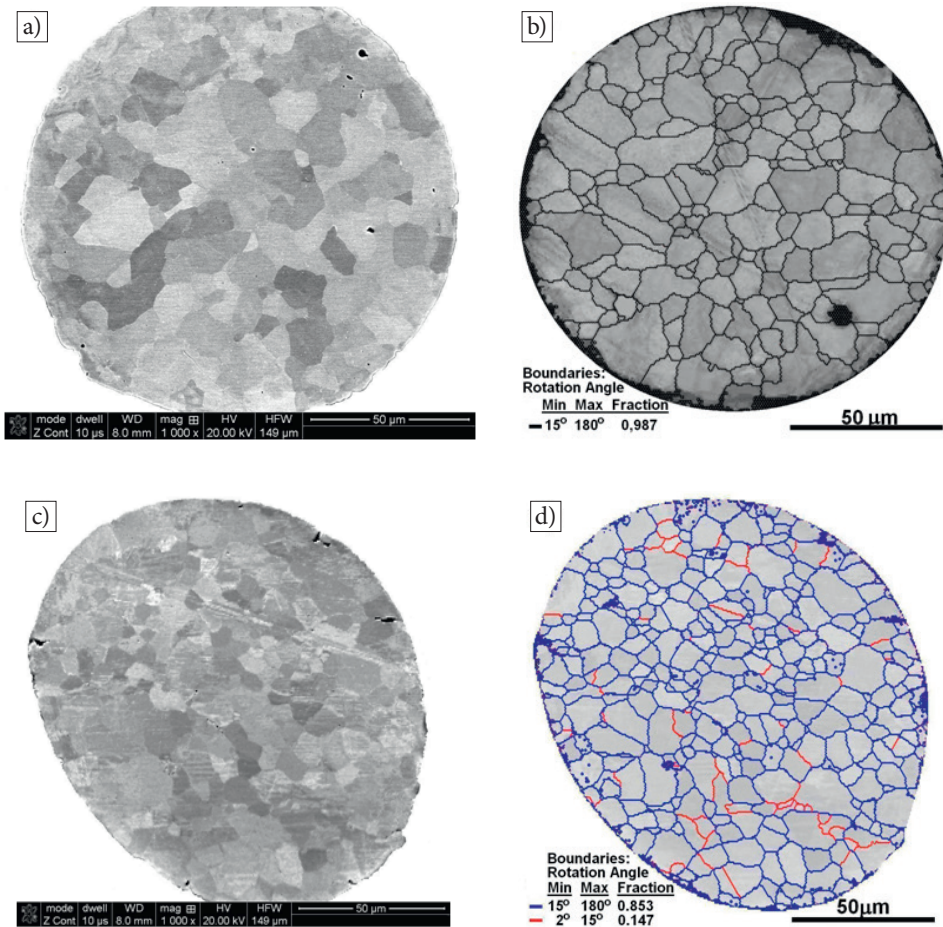
Standardową analizę wyników badań morfologii, stanu warstwy wierzchniej, składu chemicznego (EDS) oraz budowy fazowej (XRD) i stopnia utlenienia materiału cząstek proszku FeAl (B2) wytworzonego metodą VIGA, przedstawiono w *podrozdziale 3.2.2*. Szczegółową weryfikację budowy strukturalnej cząstek tego proszku, zarówno w stanie wyjściowym (po dostawie) oraz po natryskaniu do wody, wykonano metodą dyfrakcji elektronów wstecznie rozproszonych (EBSD), dokonując oceny morfologii i budowy fazowej ziaren oraz analizy stanu ich granic, ocenianego na podstawie stopnia dezorientacji krystalograficznej pomiędzy ziarnami fazy FeAl. Przykładową mikrostrukturę SEM (BSE) reprezentatywnych cząstek oraz odpowiadające jej obrazy FSE z wybranego do analizy EBSD obszaru na przekroju poprzecznym cząstki, przedstawiono na rys. 6.1.1.

Obrazy FSE (rys. 6.1.1b, d) z nałożeniem wyróżnionych granic ziaren szeroko i wąskokątowych rozpoznanych dyfrakcyjnie z użyciem detektora EBSD, wykazują względnie równoosiowe ziarna o dość zróżnicowanej wielkości, zarówno dla cząstek wyjściowych, jak i cząstek natryskanych do wody (rys. 6.1.2). Współczynnik kształtu α analizowanych ziaren jest na podobnym poziomie o wartości $\alpha = 0,81 \pm 0,11$.

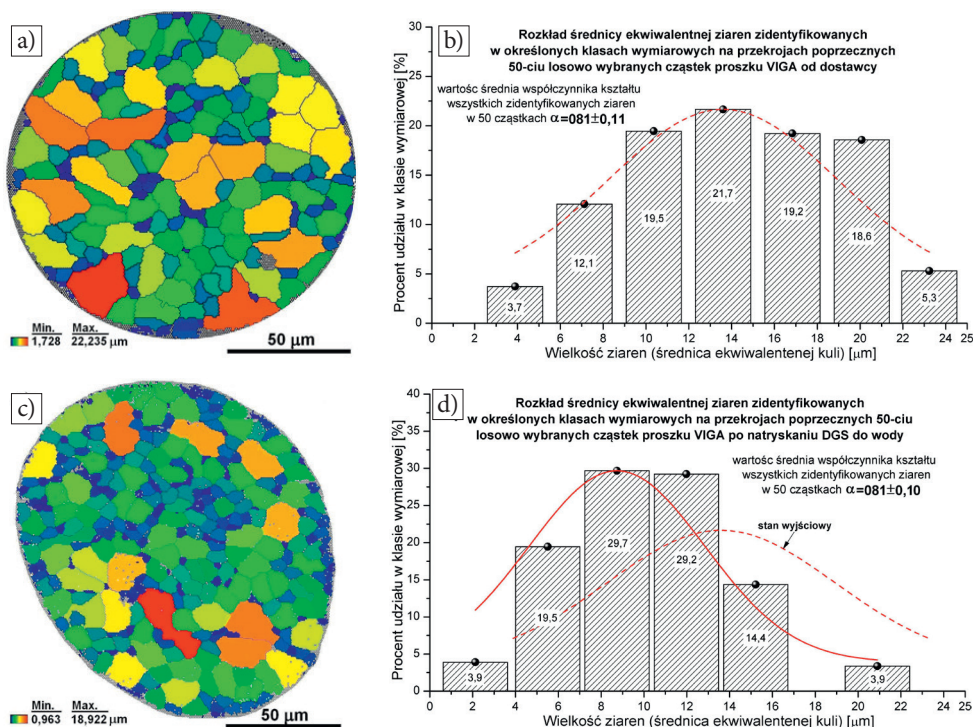
Uzyskane histogramy wielkości co najmniej 10 tys. ziaren badanych na przekrojach poprzecznych 50-ciu losowo wybranych cząstek każdego stanu proszku (rys. 6.1.2b, d) wykazują, że:

- średnia średnica ekwiwalentna ziaren (ECD) w cząstkach VIGA od dostawcy wynosi $13,6 \mu\text{m}$ z odchyleniem standardowym $3,6 \mu\text{m}$, co świadczy o ok. 30% zmienności wymiarowej ziaren formowanych w cząstkach proszku rozpylanego w argonie,

- znacznie większe rozdrobnienie i zmienność wymiarową ziaren (o współczynniku zmienności średnicy ekwiwalentnej $> 50\%$) wykazują cząstki natryskane DGS do wody, dla których wartość średnicy ekwiwalentnej ziaren (ECD) wynosi $8,7\text{ }\mu\text{m}$, z odchyleniem standardowym $4,5\text{ }\mu\text{m}$.



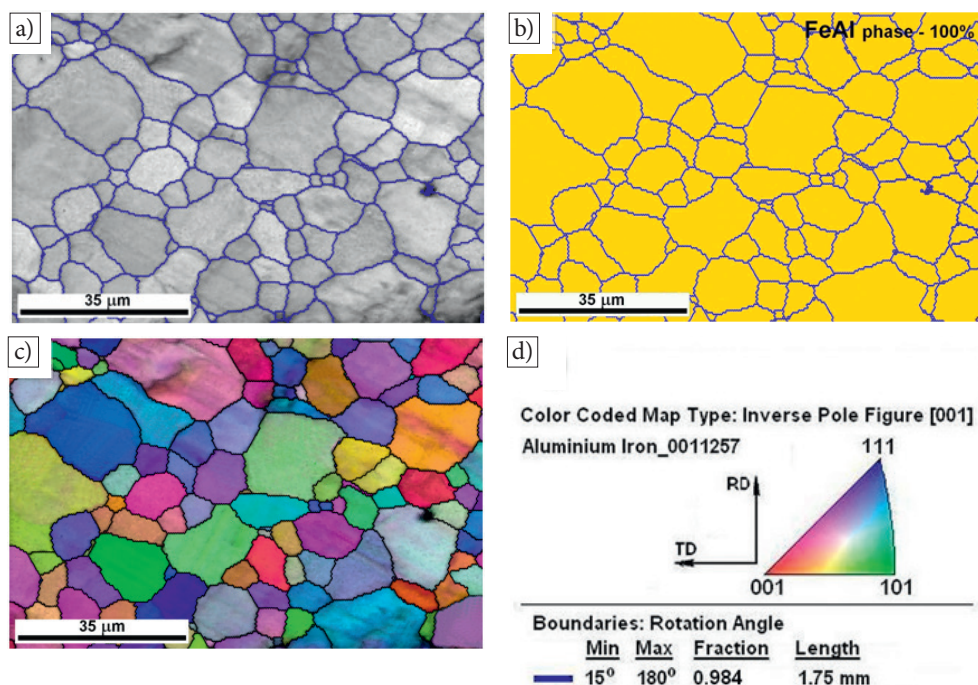
Rys. 6.1.1. Przykładowa mikrostruktura SEM – BSE (a, c) oraz obrazy FSE (b, d) z nałożeniem granic ziaren rozpoznanych dyfrakcyjnie z użyciem detektora EBSD, na przekroju poprzecznym cząstek proszku typu VIGA w stanie od producenta (a, b) oraz po natryskaniu DGS do wody (c, d) – pokazano pełne przekroje analizowanych cząstek



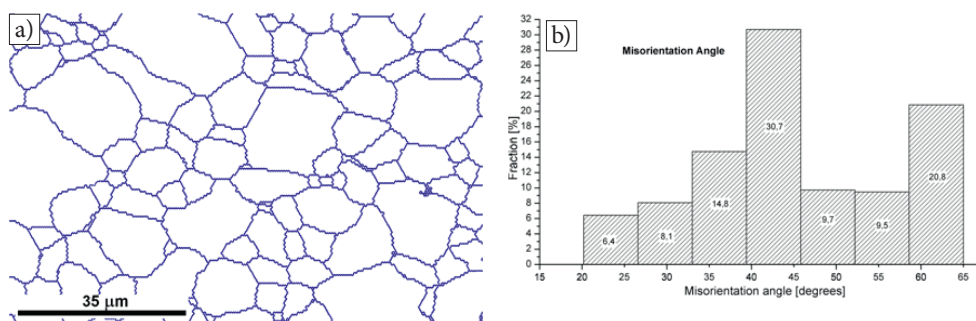
Rys. 6.1.2. Rozkład wielkości ziaren na przekrojach poprzecznych cząstek proszku w stanie od producenta (a, b) oraz po natryskaniu DGS do wody (c, d) – na podstawie analizy EBSD dla reprezentatywnej liczby 50-ciu cząstek proszku danego stanu (realnie powyżej 10 tys. ziaren na stan – po pominięciu „artefaktów”)

W opinii autora monografii jest to ewidentnie bezpośredni i silny dowód przebudowy konfiguracji granic ziaren w wyniku dynamicznej rekryształizacji ziaren w cząstkach podczas ich silnego ogrzania w trakcie dołotu, odkształcenia postacowego na gorąco w zderzeniu z lustrem wody i zamrożenia uzyskanego stanu struktury. Taka przebudowa struktury polikrystalicznej cząstki ma miejsce pomimo faktu, że lustro wody jest względnie mało sztywną przeszkodą i przejście cząstki przez granicę ośrodków nie wywołuje znaczącej zmiany kształtu cząstki (rys. 6.1.1) – szczególnie nie powoduje jej przejścia do postaci splatu, typowej po uderzeniu cząstki w metaliczne podłoże lub w poprzedzającą podwarstwę powłoki ochronnej. Dokonując weryfikacji budowy fazowej oraz zmian wzajemnej orientacji krystalograficznej sąsiadujących ziaren w cząstkach proszku od dostawcy, w badaniach EBSD stwierdzono (rys. 6.1.3), że mają one jednofazową budowę odpowiadającą fazie FeAl, bez wyraźnie wykształczonej tekstury krystalograficznej ziaren (brak jednoznacznie uprzywilejowanych płaszczyzn krystalograficznych zorientowanych równolegle do płaszczyzny obserwacji – zgodnie z kolorystyką trójkąta podstawowego

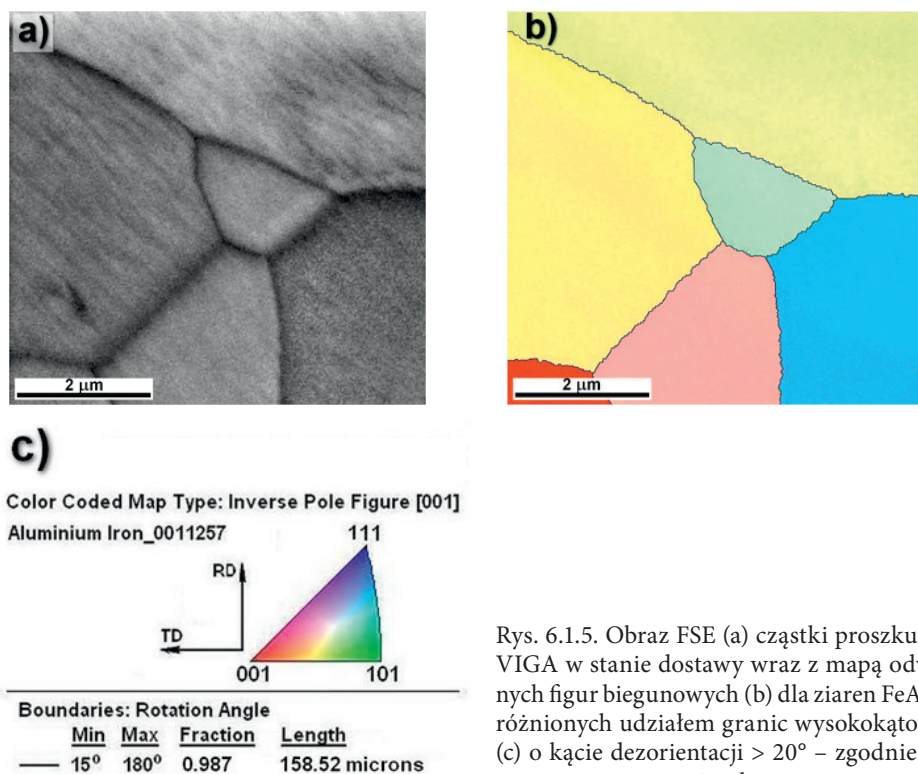
na rys. 6.1.3d). Uzyskane obrazy EBSD zmian orientacji krystalograficznej ziaren, z nałożonym rozróżnieniem stopnia dezorientacji krystalograficznej granic ziaren w cząstkach proszku VIGA, uformowanych w warunkach krystalizacji podczas rozpylania roztopionego FeAl w argonie, wykazują obecność jedynie granic szerokokątowych o typowej średniej dezorientacji ok. 45° , szczególnie dobrze widocznych przy zastosowaniu większego powiększenia (rys. 6.1.4 i rys. 6.1.5). Uzyskane w badaniach półilościowych EDS mapy rozkładu głównych pierwiastków stopowych (Fe i Al) oraz tlenu, wykonane na powierzchni zglądu poprzecznego cząstek VIGA (przykładowe na rys. 6.1.6), korelują z wcześniejszymi wynikami składu chemicznego cząstek tego proszku (analizowanymi w *podrozdziale 3.2.2*), potwierdzając jednorodność składu chemicznego ziaren na osnowie fazy FeAl, bez szczególnej mikrosegregacji Fe i Al, przy jednocześnie niskim stopniu utlenienia, na poziomie maksymalnie 3,6% at. udziału tlenu.



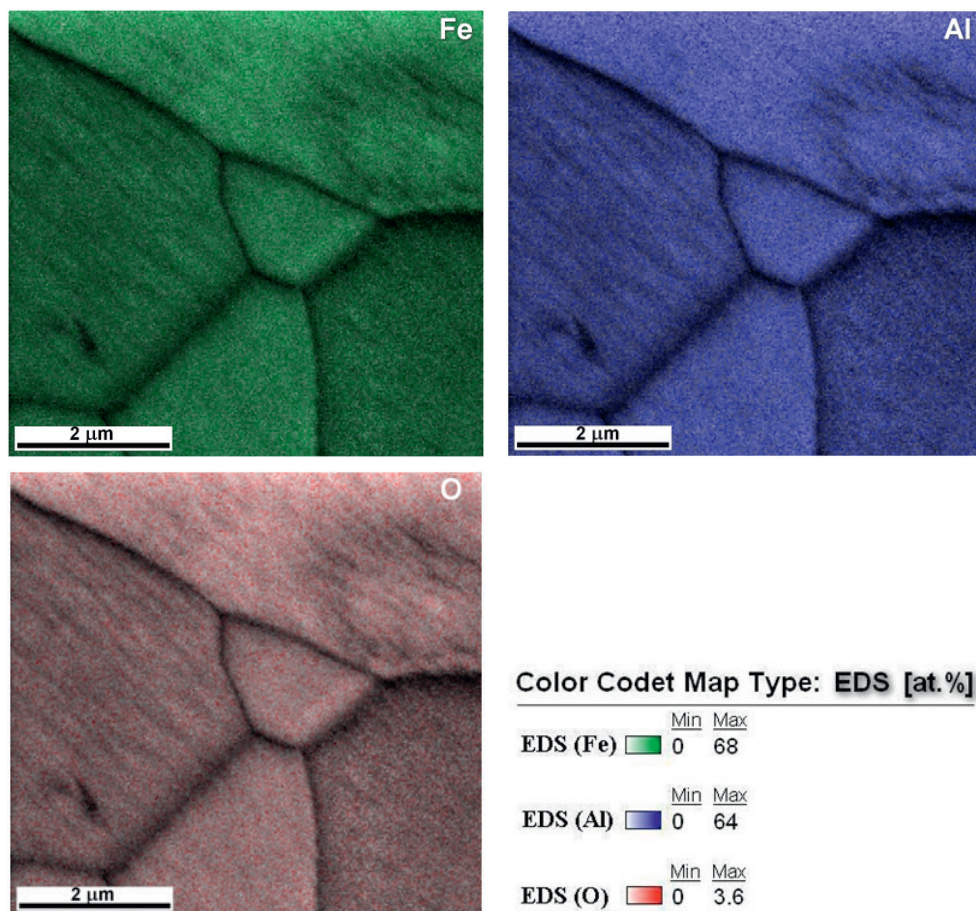
Rys. 6.1.3. Przykładowy obraz FSE cząstki proszku typu VIGA w stanie od dostawcy (a) wraz z mapą udziału fazy FeAl zidentyfikowanej dyfrakcyjnie metodą EBSD (b) oraz mapą odwrotnych figur biegunowych (IPF) odzwierciedlającą zmiany orientacji krystalograficznej ziaren FeAl (c), zgodnie z kolorami trójkąta podstawowego projekcji stereograficznej kryształu o sieci regularnej dla kierunku [001] (d)



Rys. 6.1.4. Mapa szerokokątowych granic ziaren FeAl w cząstce VIGA w stanie od dostawcy (a) wraz z histogramem udziału granic o danym kącie dezorientacji (b)



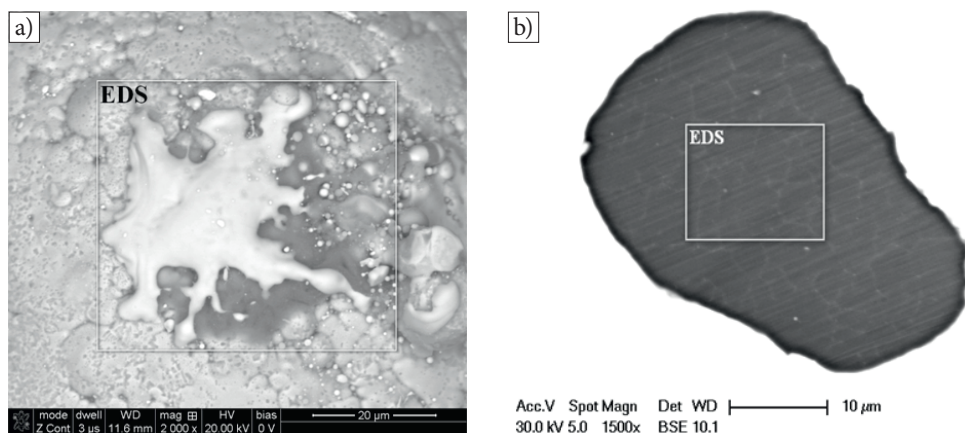
Rys. 6.1.5. Obraz FSE (a) cząstki proszku typu VIGA w stanie dostawy wraz z mapą odwrotnych figur biegunowych (b) dla ziaren FeAl wyróżnionych udziałem granic wysokokątowych (c) o kącie dezorientacji $> 20^\circ$ – zgodnie z histogramem na rys. 6.1.4b



Rys. 6.1.6. Obraz FSE cząstki proszku typu VIGA w stanie od dostawcy, z nałożonymi mapami rozkładu pierwiastków stopowych Fe i Al oraz tlenu, zidentyfikowanych w badaniach mikroanalizy powierzchniowej EDS

Adekwatnie, jak dla przedstawionych powyżej wyników badań cząstek w stanie wyjściowym (od producenta), dokonano weryfikacji budowy strukturalnej cząstek proszku natryskanych do wody. Reprezentatywne wyniki badań SEM odzwierciedlające morfologię cząstek oraz stan ich warstwy wierzchniej przedstawiono w *podrozdziale 5.7* (rys. 5.7.2, rys. 5.7.4, rys. 5.7.5) przy okazji oceny podatności do nadtapiania i topienia oraz stopnia odkształcenia cząstek proszku FeAl, w określonych (kontrolowanych) warunkach natryskiwania detonacyjnego. Dla przypomnienia – wykazano w tym stanie duży stopień zmiany kształtu i umocnienia cząstek, związanego z wpływem nadmiarowych wakansów przesycanych podczas dynamicznego nagrzewania i równie dynamicznego chłodzenia cząstek w stanie stałym. Wyniki badań składu

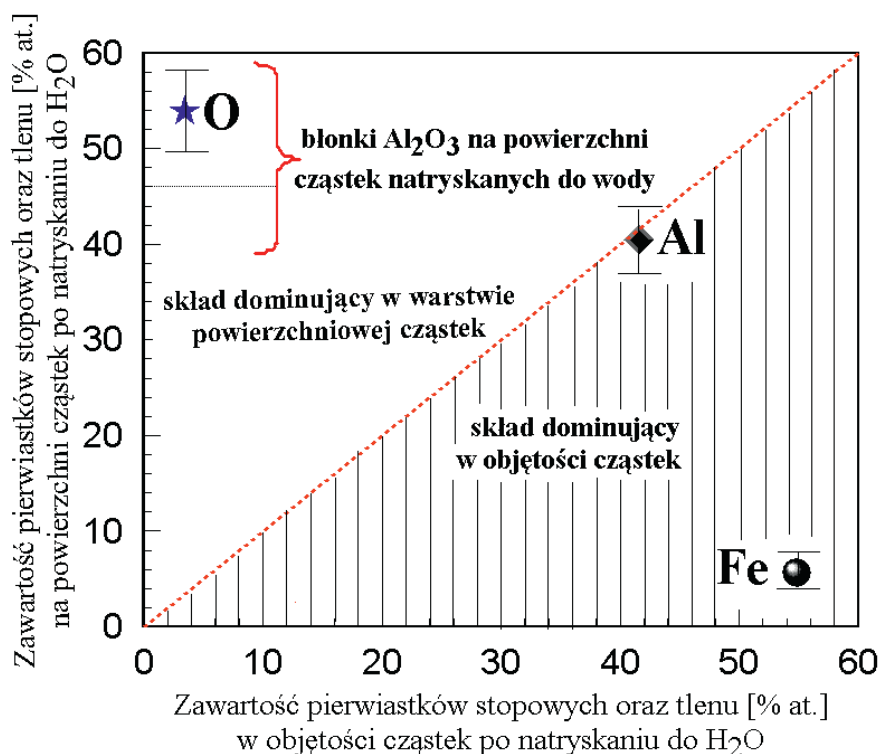
chemicznego EDS, uśrednionego z pomiarów 10 indywidualnych, losowo wybranych cząstek proszku (przykładowa na rys. 6.1.7) wykazują, że nominalna zawartość Fe, Al i tlenu na ich powierzchni zawiera się w przedziałach pokazanych w tab. 6.1.1 i wskazuje na dominację warstewek Al_2O_3 pokrywających te cząstki. Jednocześnie, wyniki mikroanalizy składu chemicznego na przekrojach poprzecznych tych samych cząstek (reprezentatywny przykład na rys. 6.1.7b) wykazują, że podobnie jak w przypadku cząstek w stanie wyjściowym (od producenta – *podrozdział 3.2.2*) zawartość tlenu nie przekracza $4,5 \pm 1,6\%$ at., a osnowa cząstek natryskanych do wody ma budowę roztworu wtórnego o rozpiętości zmian zawartości Al ($36,4 \div 43,9\%$) at., odpowiadającej fazie FeAl (tab. 6.1.1).



Rys. 6.1.7. Obrazy SEM (BSE) cząstek proszku typu VIGA w stanie po natryskaniu DGS „do wody”, z lokalizacją reprezentatywnych obszarów powierzchniowej mikroanalizy składu chemicznego EDS na powierzchni (a) i na przekroju poprzecznym cząstki (b)

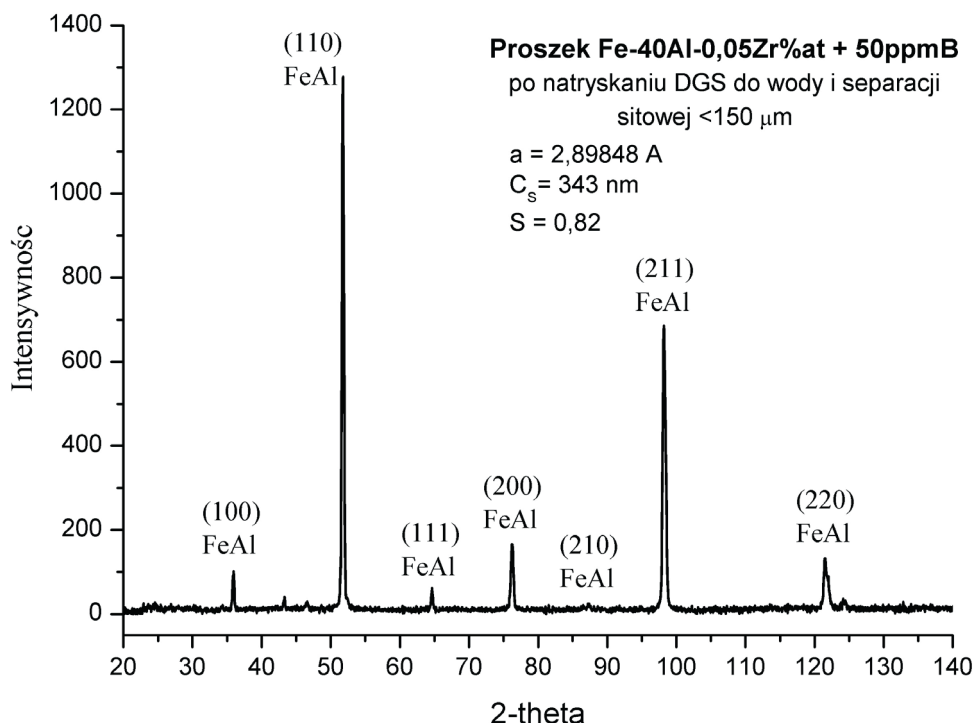
Tabela 6.1.1. Zestawienie wyników powierzchniowej mikroanalizy składu chemicznego EDS cząstek proszku p7 (VIGA) natryskanych DGS „do wody”. Wartości uśrednione z dziesięciu pomiarów dla dziesięciu losowo wybranych cząstek (przykład wyboru na rys. 6.1.7)

Średnia z określonych powierzchni analizowanych na 10 obrazach SEM	Udział pierwiastków stopowych [% at.]			Skład fazowy w oparciu o wynik analizy (EDS)
	Fe	Al	O	
Powierzchnia cząstek	$5,6 \pm 3,1$	$40,5 \pm 8,8$	$53,9 \pm 10,3$	warstewki Al_2O_3 pokrywające cząstki na osnowie fazy FeAl
Przekrój poprzeczny cząstek	$55,3 \pm 3,4$	$40,2 \pm 3,8$	$4,5 \pm 1,6$	słabo utleniona faza FeAl o dużej rozpiętości zawartości Al



Rys. 6.1.8. Korelacja zawartości tlenu, Fe i Al na podstawie wyników powierzchniowej mikroanalizy składu chemicznego EDS na powierzchni i w objętości cząstek proszku typu VIGA po natryskaniu DGS „do wody”, zgodnie z warunkami przedstawionymi w podrozdziale 5.7

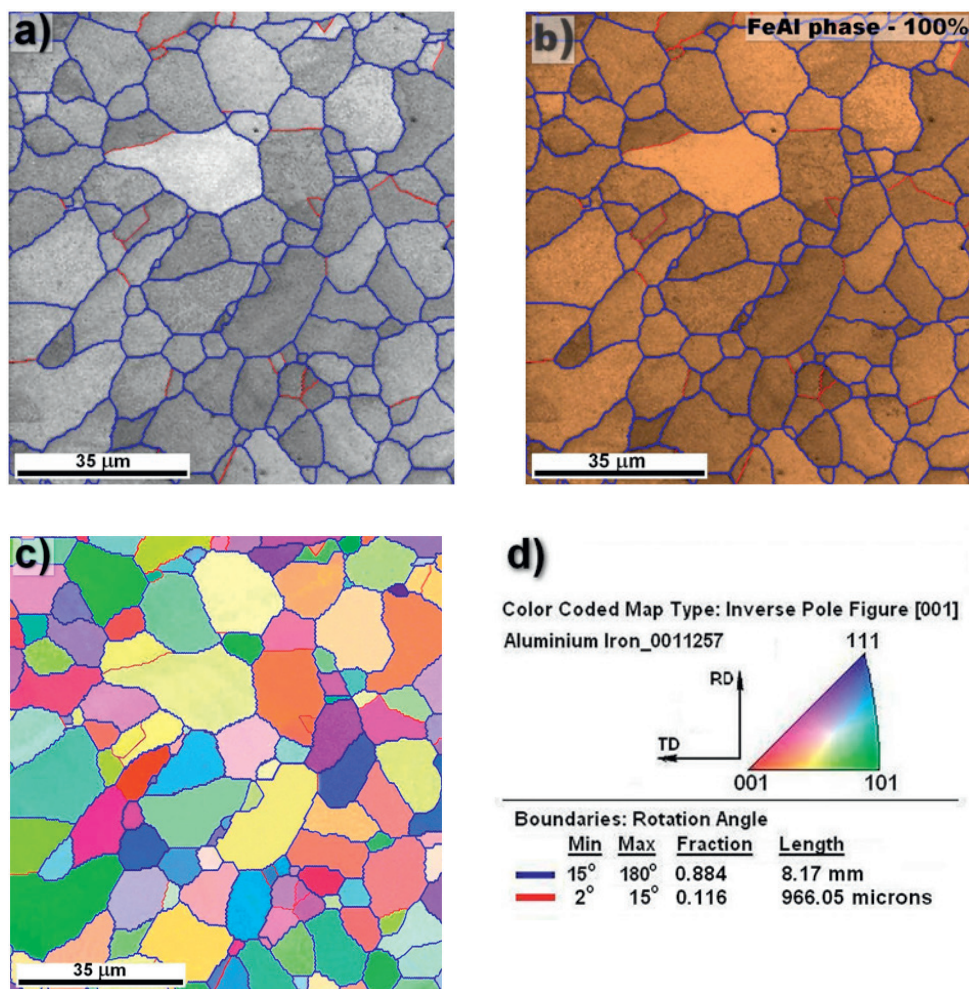
Opinii o formowaniu się filmów tlenkowych na powierzchni cząstek FeAl natryskanych do wody, nie zmienia nawet wynik analizy ich budowy fazowej, który wykazuje jednofazową strukturę na osnowie fazy FeAl z refleksem {100} od nadstruktury B2 – bez rejestrowanego udziału fazy tlenkowej (rys. 6.1.9). Jest to jednak zapewne efekt częściowej fragmentacji filmów tlenkowych zrywanych po zderzeniu cząstek z wodą i ich minimalnej grubości w warstwie powierzchniowej cząstek proszku, a także przede wszystkim, niewykluczonej amorfizacji fazy tlenkowej. Na podstawie obliczeń parametru S , dokonanych zgodnie z zależnością {3.1} – *podrozdział 3.2.1*, stwierdzono dla cząstek po natryskaniu DGS „do wody” praktycznie taki sam (wysoki) stopień uporządkowania struktury fazy FeAl (B2) – na poziomie $S \approx 0,82$ – względem tego samego proszku w stanie wyjściowym, gdzie parametr $S \approx 0,84$ (*podrozdział 3.2.2*).



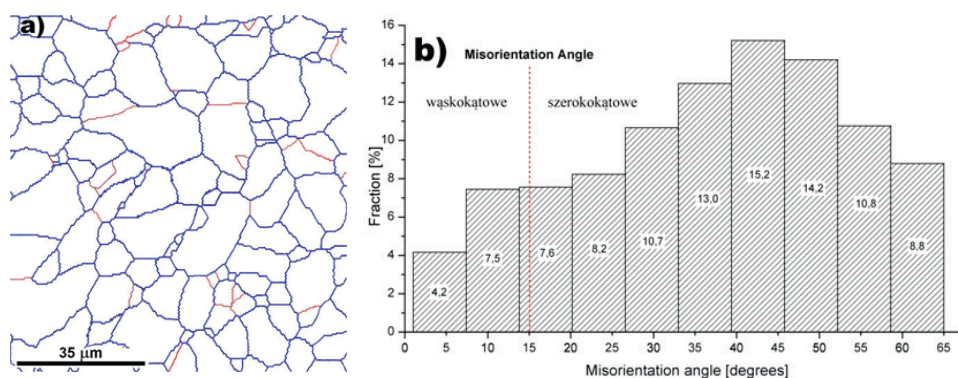
Rys. 6.1.9. Dyfraktogram XRD cząstek proszku typu VIGA w stanie po natryskaniu DGS „do wody”

Analiza uzyskanych wyników EBSD wykazuje, iż w objętości pojedynczych cząstek natryskanych DGS „do wody”, identycznie jak dla cząstek w stanie wyjściowym, występuje jednofazowa budowa ziaren zidentyfikowanych jako faza FeAl, bez oznak tekstury krystalograficznej (rys. 6.1.10), pomimo mierzalnej przebudowy polikrystalicznej budowy ziarnowej cząstek przy zderzeniu z wodą (rys. 6.1.2c).

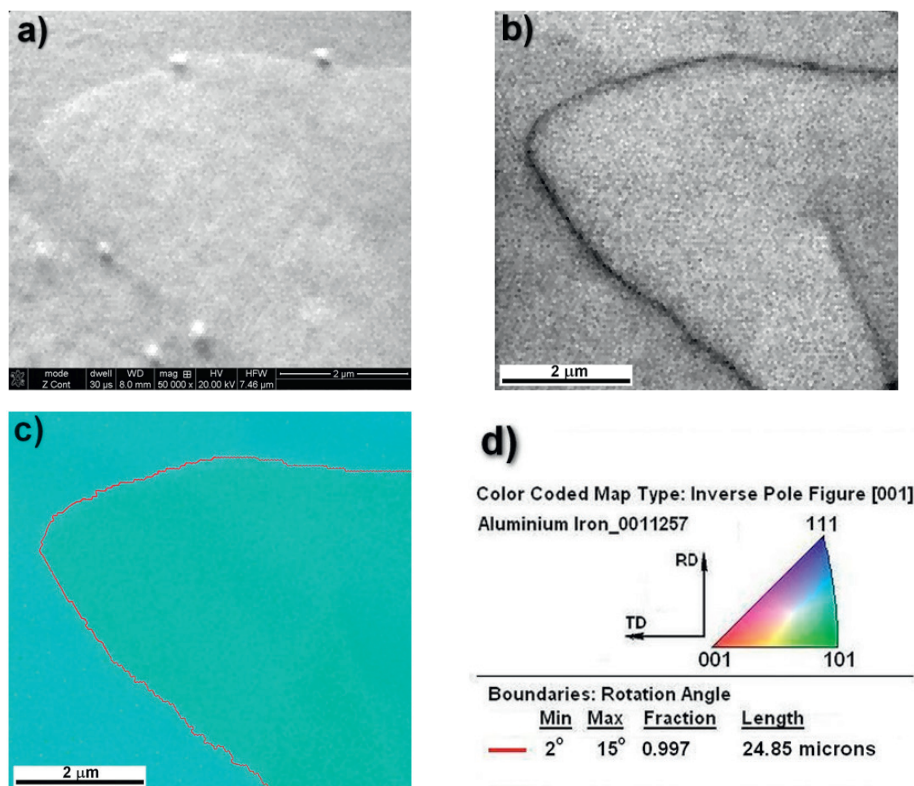
Natomiast analiza EBSD stopnia dezorientacji sieci krystalicznej sąsiadujących ziaren FeAl umożliwiła ujawnienie, w stanie cząstek po natryskaniu do wody, istotnego udziału granic wąskokątowych, w odróżnieniu od braku takich granic w strukturze cząstek proszku w stanie wyjściowym (rys. 6.1.10a, d i rys. 6.1.11). W cząstkach po natryskaniu do wody, blisko 20% populacji granic stanowią granice wąskokątowe o dezorientacji < 20°, co potwierdza dynamikę przebudowy struktury ziarnowej, nawet w tym „łagodnym” eksperymencie natryskiwania, zwracając jednocześnie uwagę na mechanizmy kształtowania struktury podziarnowej.



Rys. 6.1.10. Przykładowy obraz FSE cząstki proszku typu VIGA w stanie po natryskaniu do wody (a) wraz z mapą udziału fazy FeAl zidentyfikowanej dyfrakcyjnie metodą EBSD (b) oraz mapą odwrotnych figur biegunowych (IPF) odzwierciedlającą zmiany orientacji krystalograficznej ziaren FeAl (c), zgodnie z kolorami trójkąta podstawowego projekcji stereograficznej kryształu o sieci regularnej dla kierunku [001] (d)

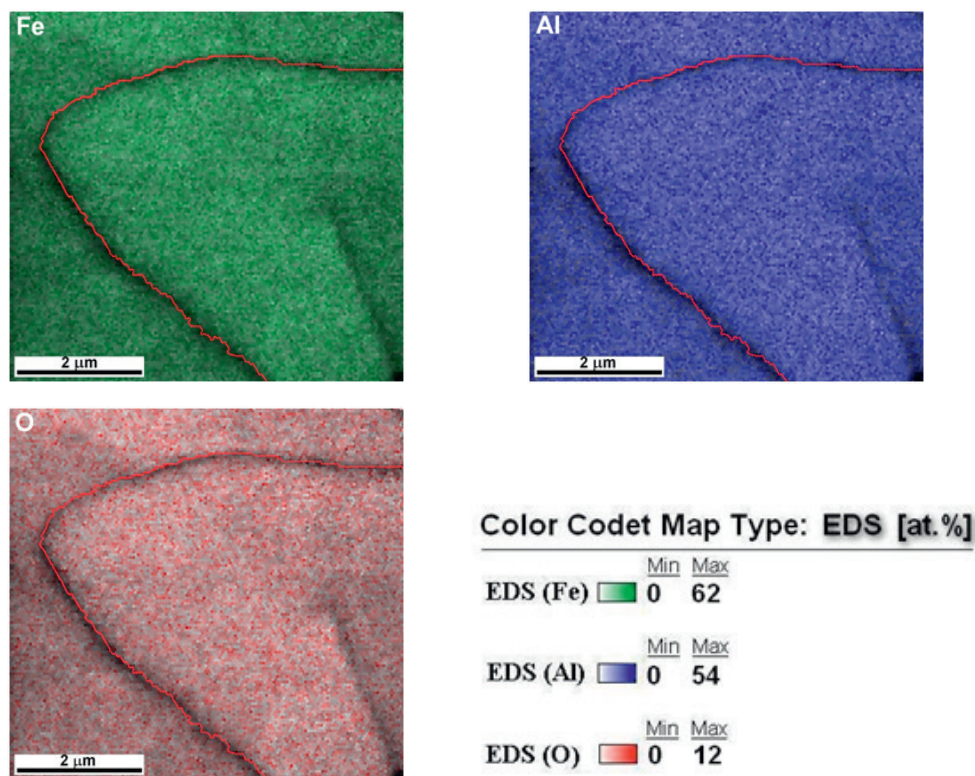


Rys. 6.1.11. Lokalizacja szeroko i wąskokątowych granic ziarn FeAl w cząstce VIGA w stanie po natryskaniu do wody (a) wraz z histogramem udziału granic o danym kącie dezorientacji (b) – zgodnie z legendą granic ziarn przedstawioną na rys. 6.1.10d



Rys. 6.1.12. Subtelne obrazowanie SEM-BSE (a) oraz obraz FSE (b) cząstki proszku typu VIGA w stanie po natryskaniu do wody wraz z mapą odwrotnych figur biegunowych (c) dla ziarna FeAl z wyróżnionym udziałem granicy niskokątowej o kącie dezorientacji < 15° – zgodnie z legendą trójkąta podstawowego projekcji stereograficznej kryształu o sieci regularnej dla kierunku [001] (d)

Istotny jest również fakt, iż w analizowanym obszarze struktury podziarnowej stanowiącej ewidentnie wtórny roztwór stały na osnowie fazy FeAl (bez widocznej mikrosegregacji Fe i Al), stwierdzono lokalnie podwyższony (w mikroobszarach) udział tlenu (maksymalnie do 12% at.). Dowodzą tego mapy rozkładu Fe i Al oraz tlenu otrzymane w badaniach półilościowych EDS i nałożone na obraz FSE, stanowiący w tym konkretnym przypadku idealne narzędzie analityczne do charakteryzacji jednorodności składu chemicznego w mikroobszarze struktury podziarnowej i stopnia jej utlenienia, który osiąga średnio 5,6% at. tlenu. Obserwacja losowo wybranego subobszaru obejmującego fragment granicy wąskokątowej (rys. 6.1.12) potwierdza, iż oddziela ona podziarna różniące się jedynie bardzo subtelną zmianą orientacji krystalograficznej (rys. 6.1.12c, d), przy absolutnym zachowaniu tożsamości roztworu wtórnego na osnowie fazy FeAl (rys. 6.1.12a, b) oraz zachowaniu jednorodności chemicznej udziału Fe, Al i O (rys. 6.1.13).



Rys. 6.1.13. Obraz FSE subobszaru w objętości cząstki proszku typu VIGA w stanie po natryskaniu DGS do wody, z nałożonymi mapami rozkładu Fe i Al oraz tlenu, zidentyfikowanych w badaniach mikroanalizy powierzchniowej EDS