

VILNIAUS GEDIMINO TECHNIKOS UNIVERSITETAS

Raimonda LUKAUSKAITĖ

DAUGIAFUNKCIŲ NIKELIO-ALIUMINIO DANGŲ ANT ALIUMINIO-MAGNIO LYDINIŲ TYRIMAI

DAKTARO DISERTACIJA

TECHNOLOGIJOS MOKSLAI,
MEDŽIAGŲ INŽINERIJA (08T)



Vilnius LEIDYKLA TECHNICA 2015

Disertacija rengta 2010–2015 metais Vilniaus Gedimino technikos universitete.

Mokslinis vadovas

prof. habil. dr. Algirdas Vaclovas VALIULIS (Vilniaus Gedimino technikos universitetas, medžiagų inžinerija – 08T).

Vilniaus Gedimino technikos universiteto Medžiagų inžinerijos mokslo krypties disertacijos gynimo taryba:

Pirmininkas

dr. Valentin ANTONOVIČ (Vilniaus Gedimino technikos universitetas, medžiagų inžinerija – 08T).

Nariai:

dr. Martynas AUDRONIS (Šefildo universitetas, Jungtinė Karalystė, medžiagų inžinerija – 08T),

prof. habil. dr. Rimantas BELEVIČIUS (Vilniaus Gedimino technikos universitetas, mechanikos inžinerija – 09T),

dr. Rimantas LEVINSKAS (Lietuvos energetikos institutas, medžiagų inžinerija – 08T),

prof. dr. Donatas Jonas SIDARAVIČIUS (Vilniaus Gedimino technikos universitetas, medžiagų inžinerija – 08T).

Disertacija bus ginama viešame Medžiagų inžinerijos mokslo krypties disertacijos gynimo tarybos posėdyje **2015 m. lapkričio 26 d. 10 val.** Vilniaus Gedimino technikos universiteto posėdžių salėje.

Adresas: Saulėtekio al. 11, LT-10223 Vilnius, Lietuva

Tel. (8 5) 274 4956; faksas (8 5) 270 0112; el. paštas doktor@vgtu.lt

Pranešimai apie numatomą ginti disertaciją išsiųsti 2015 m. spalio 23 d.

Disertaciją galima peržiūrėti VGTU talpykloje <http://dspace.vgtu.lt/> ir Gedimino technikos universiteto bibliotekoje (Saulėtekio al. 14, LT-10223 Vilnius, Lietuva).

VGTU leidyklos TECHNIKA 2338-M mokslo literatūros knyga
ISBN 978-609-457-848-9

© VGTU leidykla TECHNIKA, 2015

© Raimonda Lukauskaitė, 2015

raimonda.lukauskaite@vgtu.lt

VILNIUS GEDIMINAS TECHNICAL UNIVERSITY

Raimonda LUKAUSKAITĖ

THE INVESTIGATION OF
MULTIFUNCTIONAL NICKEL-ALUMINIUM
COATINGS ON ALUMINIUM-MAGNESIUM
ALLOYS

DOCTORAL DISSERTATION

TECHNOLOGICAL SCIENCES,
MATERIALS ENGINEERING (08T)



LEIDYKLA
Vilnius TECHNIKA 2015

Doctoral dissertation was prepared at Vilnius Gediminas Technical University in 2010–2015.

Supervisor

Prof. Dr Habil Algirdas Vaclovas VALIULIS (Vilnius Gediminas Technical University, Materials Engineering – 08T).

The Dissertation Defense Council of Scientific Field of Materials Engineering of Vilnius Gediminas Technical University:

Chairman

Dr Valentin ANTONOVIČ (Vilnius Gediminas Technical University, Materials Engineering – 08T).

Members:

Dr Martynas AUDRONIS (Sheffield University, United Kingdom, Materials Engineering – 08T),

Prof. Dr Habil Rimantas BELEVIČIUS (Vilnius Gediminas Technical University, Mechanical Engineering – 09T),

Dr Rimantas LEVINSKAS (Lithuanian Energy Institute, Materials Engineering – 08T),

Prof. Dr Donatas Jonas SIDARAVIČIUS (Vilnius Gediminas Technical University, Materials Engineering – 08T).

The dissertation will be defended at the public meeting of the Dissertation Defense Council of Materials Engineering in the Senate Hall of Vilnius Gediminas Technical University at **10 a. m. on 26 November 2015.**

Address: Sauletekio al. 11, LT-10223 Vilnius, Lithuania

Phone +370 5 274 4956; fax +370 5 270 0112; e-mail doktor@vgtu.lt

A notification on the intend defending of the dissertation was sent on 23 October 2015.

A copy of the doctoral dissertation is available for review at the VGTU repository <http://dspace.vgtu.lt> and at the Library of Vilnius Gediminas Technical University (Saulėtekio al. 14, LT-10223 Vilnius, Lithuania).

Reziumė

Disertacijoje nagrinėjamas nikelio-aliuminio dangų ant aliuminio-magnio lydinių substrato formavimas. Disertacijos tikslas – ištirti skirtingų substrato valymo būdų ir plazminio purškimo proceso parametrų įtaką nikelio-aliuminio dangų ant aliuminio-magnio lydinių ($Mg \approx 2,6\text{--}3,6\%$) formavimosi procesui ir dangų fizikinėms bei eksploatacinėms savybėms. Darbe sprendžiami šie pagrindiniai uždaviniai: nustatyti aliuminio-magnio lydinių substrato paviršiaus charakteristikas pritaikius skirtingus paviršiaus valymo būdus ir įvertinti šių veiksnių bei substrato kaitinimo temperatūros poveikį dangos tiškalų formavimosi procesui; optimizuoti plazminio purškimo proceso parametrus ir suformuoti dilimui bei korozijai atsparią dangą aliuminio-magnio lydinio paviršiuje; ištirti nikelio-aliuminio purkštinių dangų mikrostruktūros fazines dedamąsias, jų eksploatacines savybes.

Disertaciją sudaro įvadas, trys skyriai, rezultatų apibendrinimas, literatūros ir autorės publikacijų disertacijos tema sąrašai ir 6 priedai. Įvadiniame skyriuje aptariama tiriamoji problema, darbo aktualumas, aprašomas tyrimų objektas, formuluojamas darbo tikslas bei uždaviniai, aprašoma tyrimų metodika, darbo mokslinis naujumas, darbo rezultatų praktinė reikšmė, ginamieji teiginiai. Įvado pabaigoje pristatomos disertacijos tema autorės paskelbtos publikacijos ir pranešimai konferencijose bei disertacijos struktūra. Pirmajame skyriuje apžvelgiamos terminio purškimo technologijos, plazminiu būdu purkštos dangos ant aliuminio lydinių ir jų formavimosi ypatumai. Taip pat analizuojami aliuminio lydinių paviršiaus valymo būdai, jų poveikis tiškalų formavimui ir įvairių veiksnių įtaka purkštų dangų adhezijai ir kohezijai. Antrajame skyriuje pateikiami aliuminio-magnio lydinio valymo būdai, aprašomos tyrimui naudotos medžiagos ir įrenginiai, darbe taikomi medžiagų ir jų savybių tyrimo metodai. Trečiajame skyriuje pateikiami ir analizuojami purškiamųjų miltelių sandaros tyrimų rezultatai, pateikiami substrato katodinio valymo ir plazminio purškimo parametrų optimizavimo tyrimo rezultatai, valytų aliuminio-magnio substratų paviršiaus charakteristikų tyrimai, nikelio-aliuminio tiškalų formavimosi ypatumai ir užpurkštos dangos mikrostruktūros fazinių dedamųjų ir savybių tyrimų rezultatai.

Disertacijos medžiaga paskelbta 9 moksliniuose straipsniuose, o tyrimų rezultatai pristatyti 13 mokslinių konferencijų Lietuvoje ir užsienyje.

Abstract

The formation of nickel-aluminium coatings on aluminium-magnesium alloys substrate is discussed in the dissertation. The aim of the dissertation is to examine the influence of different methods for the substrate cleaning and the parameters of the plasma spraying process on the process of formation of nickel-aluminium coatings on aluminium-magnesium alloys ($\text{Mg} \approx 2.6\text{--}3.6\%$) as well as on the physical properties and performance of the coatings. In the work, the following principal objectives are tackled: to establish the characteristics of the surface of Al-Mg alloy substrate after application of different surface cleaning methods and to assess the influence of the mentioned factors and the substrate heating temperature on the splats formation process; to optimize the parameters of plasma spraying process and to form the wear- and corrosion-resistant coating on the surface of Al-Mg alloy; to analyze the phases of the microstructure and performance of sprayed nickel-aluminium coatings.

The dissertation includes the introduction, three chapters, generalization of the results, the list of references, the lists of the scientific publications by the author on the subject of the dissertation and 6 annexes. In the introduction, the problem under examination and the relevance of the work are discussed upon, the object of research is described, the aim and objectives of the work are formulated, the methods of research are described, the scientific novelty of the work is substantiated, and the practical importance of its results and the statements under defence are described. In the end of the introduction, the author's publications, reports at conferences related to the subjects and the structure of the dissertation are presented. In the Chapter 1, the peculiarities of the thermal spray technologies as well as the plasma sprayed coatings onto Al alloys and their formation are reviewed. In addition, methods for cleaning the surface of Al-Mg alloys, their influence on formation of the splats and the impact of various factors upon adhesion and cohesion of the sprayed coatings are analyzed. In the Chapter 2, the methods for cleaning the surface of Al-Mg alloys are presented, the materials and equipment used for research are described and the methods of investigation of the used materials and their properties are provided. In the Chapter 3, the investigation of the used materials, the results of the research on parameters optimization of the substrate cathodic cleaning and plasma spraying, the investigation of the characteristics of the cleaned surfaces of Al-Mg alloys substrates, the peculiarities of formation of nickel-aluminium splats, the results of investigation of the phasic components of the microstructure of the sprayed coating and its properties are provided and analyzed. The materials of the dissertation were published in 9 scientific articles and the results of the research were presented at 13 scientific conferences in Lithuania and abroad.

Žymenys

Simboliai

A_{ad} – tempiamasis (adhezinis) stipris, MPa;
 D – kristalitų dydis, Å;
 E_{kor} – korozijos potencialas, V;
 E_{pas} – pasyvacijos potencialas, V;
 F – jėga, užfiksuota tempimo bandymo metu, kai specialus bandinys nutrūksta nuo substrato, N;
HV – kietis pagal Vikersą;
 j – korozijos srovė, A/cm²;
 l – slydimo kelias, m;
 m_a – bandinio masė ore, g;
 m_l – bandinio masė vandenyje, g;
 n – imties dydis;
 R_a – paviršiaus mikrošiurkščio parametras, vidutinis aritmetinis profilio nuokrypis, μm;
 R_{a_n} – paviršiaus nanošiurkščio parametras, vidutinis aritmetinis profilio nuokrypis, nm;
 S – specialaus bandinio, priklijuoto prie dangos, plotas, mm²;
 v_w – dilimo greitis, mm³/m;
 w – atsparumas dilimui, m/mm³;
 x_i – i-tojo matavimo metu gauta reikšmė;
 $\bar{x}$ – imties vidurkis;
 y_i – absoliutusias nuokrypis nuo vidurinės profilio linijos;
 β – difrakcijos smailės išplitimas, rad;
 γ_k – kietojo paviršiaus laisvoji energija, mJ/m²;
 γ_k^d – kietojo paviršiaus dispersinio komponento paviršiaus laisvoji energija, mJ/m²;
 γ_k^p – kietojo paviršiaus polinio komponento paviršiaus laisvoji energija, mJ/m²;
 γ_{ks} – kietojo paviršiaus ir skysčio sandūros laisvoji paviršiaus energija, mJ/m²;
 γ_s – skysčio paviršiaus laisvoji energija, mJ/m²;
 γ_s^d – skysčio dispersinio komponento paviršiaus laisvoji energija, mJ/m²;
 γ_s^p – skysčio polinio komponento paviršiaus laisvoji energija, mJ/m²;
 Δm – bandinio masės nuostoliai, g;
 ΔV – bandinio tūrio nuostoliai, mm³;
 θ – vilgymo kampas tarp lašo ir kietojo paviršiaus, °;
 λ – rentgeno spindulių bangos ilgis, Å;
 ρ – bandinio tankis, g/cm³;

ρ_1 – vandens tankis, g/cm³;

σ – standartinis nuokrypis;

φ – smailės maksimumą atitinkantis difrakcijos kampas, rad.

Santrumpos

Al-Mg – aliuminio-magnio lydinys;

DG, D – gan arba DGS – detonacinis purškimas;

DTA – diferencinė terminė analizė;

EDS – energijos dispersijos spektrometras;

HVAF – didelio greičio orinis purškimas (angl. *High-Velocity-Air-Fuel*);

HVOF – didelio greičio deguoninis purškimas (angl. *High-Velocity-Oxygen-Fuel*);

KCP – kubinė centruoto paviršiaus kristalinė gardelė;

80Ni-20Al – nikelio-aliuminio milteliai;

PP – plazminis purškimas;

RFS – rentgeno fotoelektroninė spektroskopija;

RMA – rentgeno mikroanalizė;

SEM – skenuojanti elektroninė mikroskopija (angl. *Scanning electron microscopy*);

TGA – termogravimetrinė analizė;

XPS – rentgeno fotoelektroninė spektroskopija (angl. *X-ray photoelectron spectroscopy*);

XRD – rentgeno spindulių difrakcija (angl. *X-ray diffraction*).

Turinys

IVADAS	1
Problemos formulavimas	1
Darbo aktualumas	2
Tyrimo objektas	2
Darbo tikslas	3
Darbo uždaviniai	3
Tyrimų metodika	3
Darbo mokslinis naujumas	4
Darbo rezultatų praktinė vertė	5
Ginamieji teiginiai	5
Darbo rezultatų aprobavimas	5
Disertacijos struktūra	6
1. TERMINIO PURŠKIMO TECHNOLOGIJŲ IR DANGŲ FORMAVIMO ANT ALIUMINIO LYDINIŲ ANALIZĖ	7
1.1. Terminio purškimo technologija	7
1.1.1. Terminio purškimo technologijų klasifikacija ir plazminis purškimas	9
1.1.2. Plazminio purškimo procesų dinamika	11
1.1.3. Plazminiu būdu purkštos dangos ant aliuminio lydinių substratų	13
1.1.4. Terminiškai purkštų dangų formavimosi ypatumai	15
1.1.5. Aliuminio lydinių paviršiaus valymo būdai	18

1.1.6. Plazminiu būdu purkštų tiškų formavimasis ant skirtingais būdais valytų aliuminio lydinių paviršių	24
1.1.7. Veiksniai, turintys įtakos termiškai purkštų dangų adhezijai ir kohezijai. 27	
1.2. Pirmojo skyriaus išvados ir disertacijos uždavinių formulavimas	29
2. ALIUMINIO-MAGNIO LYDINIŲ PAVIRŠIAUS VALYMO BŪDŲ METODIKA, PLAZMINIO PURŠKIMO ĮRANGA, DARBE TAIKOMI TYRIMO METODAI IR MEDŽIAGOS	31
2.1. Tyrimams naudotos medžiagos	32
2.1.1. Purškimo medžiagų parinkimas	32
2.1.2. Substratas	33
2.2. Aliuminio-magnio lydinių paviršiaus valymo būdai	34
2.3. Aliuminio-magnio lydinių katodinio valymo tyrimai	35
2.4. Plazminio purškimo bandymai	36
2.5. Nikelio-aliuminio tiškų formavimas	38
2.6. Darbe taikomi tyrimų metodai	39
2.6.1. Nuskaitančioji elektroninė mikroskopija ir rentgeno mikroanalizė	39
2.6.2. 3D optinė profilometrija	40
2.6.3. Atominės jėgos mikroskopija	40
2.6.4. Rentgeno fotoelektroninė spektroskopija	41
2.6.5. Paviršiaus laisvosios energijos matavimas	41
2.6.6. Rentgeno spindulių difrakcijos analizė	44
2.6.7. Diferencinė terminė analizė	44
2.6.8. Dangos akytumo matavimai	45
2.6.9. Kietumo matavimai	45
2.6.10. Dangos adhezijos matavimai	45
2.6.11. Dilimo bandymai	46
2.6.12. Profilometrija	47
2.6.13. Termogravimetrinė analizė	48
2.6.14. Korozinio atsparumo bandymai	48
2.7. Antrojo skyriaus išvados	48
3. NIKELIO-ALIUMINIO DANGOS ANT ALIUMINIO-MAGNIO SUBSTRATO FORMAVIMOSI PROCESŲ IR EKSPLOATACINIŲ SAVYBIŲ TYRIMAI	51
3.1. Purškiamosios medžiagos tyrimai	52
3.2. Substrato katodinio valymo ir plazminio purškimo parametrų optimizavimas ..	55
3.3. Valytų aliuminio-magnio lydinių paviršiaus mikrostruktūra	58
3.4. Valytų aliuminio-magnio lydinių paviršiaus mikrotopografija ir mikrošiurkštis	61
3.5. Valytų aliuminio-magnio lydinių paviršiaus nanotopografija ir nanošiurkštis ..	63
3.6. Valytų aliuminio-magnio lydinių cheminės sudėties tyrimas rentgeno fotoelektronine spektroskopija	66
3.7. Valytų aliuminio-magnio lydinių paviršiaus vilgumas ir laisvoji energija	73
3.8. Nikelio-aliuminio dangos tiškų formavimas ant skirtingais būdais valytų ir termiškai apdorotų aliuminio-magnio lydinių	76
3.9. Nikelio-aliuminio dangos fazinė analizė	82

3.10. Nikelio-aliuminio dangos mikrostruktūros tyrimas	84
3.11 Nikelio-aliuminio dangos adhezijos matavimai	87
3.12. Nikelio-aliuminio dangos ir aliuminio-magnio lydinio atsparumas dilimui....	89
3.13. Nikelio-aliuminio dangos atsparumas aukštatemperatūrei oksidacijai	94
3.14. Nikelio-aliuminio dangos ir aliuminio-magnio lydinio substrato atsparumas elektrocheminei korozijai.....	96
3.15. Trečiojo skyriaus išvados	97
BENDROSIOS IŠVADOS	101
LITERATŪRA IR ŠALTINIAI.....	103
AUTORĖS MOKSLINIŲ PUBLIKACIJŲ DISERTACIJOS TEMA SĄRAŠAS.....	113
SUMMARY IN ENGLISH.....	115
PRIEDAI ¹	131
A priedas. Aliuminio lydinių cheminiai paviršiaus valymo būdai	132
B priedas. Plazminiu būdu purkštos nikelio-chromo dangos tiškai ant įvairiais valymo būdais apdorotų aliuminio lydinių.....	134
C priedas. Skirtingų rūšių nikelio-chromo tiškų charakteristikos ant poliruoto, poliruoto-pakaitinto ir poliruoto-kaitinamo aliuminio lydinio substrato paviršiaus (Tran <i>et al.</i> 2011)	136
D priedas. Skirtingais valymo būdais valytų aliuminio-magnio lydinių aliuminio Al2p smailių rentgeno fotoelektronų spektrai	137
E priedas. Bendraautorių sutikimai teikti publikacijoje skelbtą medžiagą mokslo daktaro disertacijoje	140
F priedas. Autorės mokslinių publikacijų disertacijos tema kopijos	148

¹ Priedai pateikiami pridėtoje kompaktinėje plokštelėje

Contents

INTRODUCTION	1
Formulation of the problem	1
The relevance of the thesis	2
The object of the research	2
The aim of the work	3
The objectives of the work	3
Research methodology	3
The scientific novelty of the thesis	4
The practical value of the research findings	5
The defended statements	5
The approval of the research findings	5
The structure of the dissertation	6
1. THE ANALYSIS OF THE THERMAL SPRAY TECHNOLOGIES AND THE FORMATION OF THE COATINGS ON ALUMINIUM ALLOYS	7
1.1. The thermal spray technology	7
1.1.1. Classification of thermal spraying technologies and the plasma spray	9
1.1.2. The dynamics of plasma spraying processes	11
1.1.3. Coatings applied onto aluminium alloy substrates by plasma spray	13
1.1.4. The peculiarities of formation of thermally sprayed coatings	15
1.1.5. Methods for cleaning the surface of aluminium alloys	18

1.1.6. Formation of splats sprayed by the plasma spraying method onto surfaces of aluminium alloys cleaned by different cleaning methods	24
1.1.7. Factors that affect adhesion and cohesion of thermally sprayed coatings	27
1.2. The conclusions of the first chapter and formulation of the objectives of the dissertation	29
2. THE METHODOLOGY OF THE SURFACE CLEANING METHODS OF ALUMINIUM-MAGNESIUM ALLOYS, THE PLASMA SPRAY EQUIPMENT, THE RESEARCH METHODS AND THE MATERIALS USED IN THE WORK	31
2.1. Materials that have been used for the research	32
2.1.1. Selection of spraying materials	32
2.1.2. The substrate	33
2.2. Methods for cleaning the surface of aluminium-magnesium alloys	34
2.3. Investigation of aluminium-magnesium alloys cathodic cleaning	35
2.4. Plasma spraying experiments	36
2.5. Formation of nickel-aluminium splats	38
2.6. The research methods applied in the work	39
2.6.1. Scanning electron microscopy and X-ray microanalysis	39
2.6.2. 3D optical profilometry	40
2.6.3. Atomic force microscopy	40
2.6.4. X-ray photoelectron spectroscopy	41
2.6.5. Surface free energy measurement	41
2.6.6. X-ray diffraction analysis	44
2.6.7. Differential thermal analysis	44
2.6.8. Coating porosity measurements	45
2.6.9. Microhardness measurements	45
2.6.10. Coating adhesion measurements	45
2.6.11. Wear tests	46
2.6.12. Profilometry	47
2.6.13. Thermogravimetric analysis	48
2.6.14. Corrosion-resistance tests	48
2.7. The conclusions of the second chapter	48
3. THE INVESTIGATION OF THE FORMATION PROCESS AND THE PERFORMANCE OF THE NICKEL-ALUMINIUM COATING ON THE ALUMINIUM-MAGNESIUM SUBSTRATE	51
3.1. Investigation of the sprayed material	52
3.2 Optimization parameters of cathodic cleaning of the substrate and the plasma spraying	55
3.3 The microstructure of cleaned aluminium-magnesium alloys surfaces	58
3.4. The microtopography and microroughness of cleaned aluminium-magnesium alloys surfaces	61
3.5. The nanotopography and nanoroughness of cleaned aluminium-magnesium alloys surfaces	63

3.6. Investigation of the chemical composition of cleaned aluminium-magnesium alloys by X-ray photoelectron spectroscopy	66
3.7. The surface wettability and free energy of cleaned aluminium-magnesium alloys.....	73
3.8. Formation of nickel-aluminium coating splats on cleaned by different methods and thermally processed aluminium-magnesium alloys	76
3.9. Phasic analysis of a nickel-aluminium coating	82
3.10. Investigation of the microstructure of a nickel-aluminium coating.....	84
3.11. Measurements of adhesion of a nickel-aluminium coating	87
3.12. Wear resistance of a nickel-aluminium coating and aluminium-magnesium alloy	89
3.13. High temperature oxidation resistance of a nickel-aluminium coating	94
3.14. Electrochemical corrosion resistance of a nickel-aluminium coating and aluminium-magnesium alloy substrate	96
3.15. The conclusions of the third chapter	97
GENERAL CONCLUSIONS	101
REFERENCES	103
THE LIST OF SCIENTIFIC PUBLICATIONS BY THE AUTHOR ON THE SUBJECT OF THE DISSERTATION	113
SUMMARY IN ENGLISH.....	115
ANNEXES ¹	131
Annex A. Chemical methods for cleaning the surface of aluminium alloys.....	132
Annex B. Plasma sprayed nickel-chrome coating splats on aluminium alloys processed by different cleaning methods	134
Annex C. The characteristics of nickel-chrome splats, when the aluminium alloy substrate surface is: polished; polished and preheated; polished and being heated (Tran <i>et al.</i> 2011)	136
Annex D. X-ray photoelectron spectrums of aluminium Al2p peak after processing aluminium-magnesium alloys surfaces by different methods	137
Annex E. The co-authors agreements for providing the materials of the joint publications in the doctoral dissertation.....	140
Annex F. Copies of the scientific publications by the author on the subject of the dissertation	148

¹The annexes are provided in the enclosed compact disk

Ivadas

Problemos formulavimas

Nusidėvėjimas ir korozijos procesai yra pagrindinės mašinų detalių ir metalo konstrukcijų gedimo priežastys. Dėl nusidėvėjimo sugenda iki 70 % mašinų elementų. Norint padidinti detalių ir įvairių metalo konstrukcijų atsparumą nusidėvėjimui ir korozijai, dažnai naudojamos apsauginės dangos. Vienas iš efektyviausių dangos formavimo būdų yra plazminis purškimas. Šiuo purškimo metodu pagerinamos įvairių mašinų, detalių ir įrenginių paviršiaus savybės (atsparumas karščiui, atmosferinei korozijai, nusidėvėjimui ir kt.).

Dengiant aliuminio-magnio lydinius dangomis iškyla gerokai daugiau problemų negu dengiant plieno lydinius. Daugelio termiškai purkštų dangų ant aliuminio-magnio lydinių adhezija yra silpna. Didelį poveikį dangos adhezijai turi paties substrato paviršiaus būseną, nes ji nulemia pirminių tiškųjų formavimosi procesą, dangų kokybę, fizikines ir eksploatacines savybes. Adheziją lemia du pagrindiniai veiksniai: paviršiaus cheminiai junginiai ir paviršiaus topografija. Kita vertus, aliuminio-magnio lydiniams būdingi dideli šiluminio plėtimosi ir šiluminio laidumo koeficientai, kurie dažnai labai skiriasi nuo termiškai purkštų dangų medžiagos šiluminio plėtimosi ir šiluminio laidumo koeficientų. Šių fizikinių parametrų skirtumai dėl vidinių terminių įtempių poveikio labai lemia dangos sukibimo su substratu kokybę.

Yra žinomi aliuminio lydinių substrato cheminiai (NaOH, H₃PO₄ ir kt.), mechaniniai (SiC, Al₂O₃ abrazyviniais milteliais), elektriniai paruošimo būdai. Šiuo metu duomenų apie aliuminio-magnio lydinių valymo metodų efektyvumą prieš terminį purškimą nepakanka, be to, esami duomenys nesusisteminti, todėl remiantis atvirai skelbiama informacija sunku pasirinkti efektyviausią valymo būdą ir suformuoti dangą, pasižyminčią geromis fizikinėmis ir eksploatacinėmis savybėmis.

Darbo aktualumas

Aliuminio-magnio lydiniai dėl mažo tankio, didelio specifinio stiprumo (atsparumo) ir labai gero elektrinio, šiluminio laidumo yra plačiai naudojami aviacijos, naftos, ginklų, automobilių, geležinkelių, mašinų ir kitose pramonės šakose. Vis dėlto žema lydymosi temperatūra, prastas atsparumas karščiui, mažas kietumas ir blogas atsparumas dilimui jų taikymą sunkiomis eksploatacijos sąlygomis labai riboja.

Vienas iš racionalių ir efektyvių būdų apsaugoti aliuminio-magnio lydinių detalių paviršius nuo kenksmingų aplinkos veiksnių, pagerinti eksploatacines savybes ir padidinti gaminių darbinį resursą yra detalių dengimas apsauginėmis dangomis.

Praktikoje aliuminio-magnio lydinių dengimas yra taikomas ribotai dėl nepakankamos dangos ir substrato adhezijos arba galimų taikytinų technologijų brangumo. Tokios purškimo technologijos, kaip šaltasis purškimas ir purškimas vakuume, pasižymi technologijų sudėtingumu ir didele kaina, o tai riboja jų taikymą praktikoje. Todėl šiuolaikinei pramonei reikalingi nauji ir racionalūs, aplinkai nekenksmingi ir ekonomiškai efektyvūs aliuminio-magnio lydinių dengimo sprendimai. Darbe siekiama ištirti ir rasti efektyviausią aliuminio-magnio lydinių valymo būdą prieš purškimą ir nustatyti jo įtaką substrato paviršiaus būsenai, tišką formavimosi procesui ir dangų adhezijai.

Tyrimo objektas

Dilimui ir korozijai atsparių dangų formavimas ant aliuminio-magnio lydinių substrato plazminio purškimo būdu.

Darbo tikslas

Ištirti skirtingų substrato valymo būdų ir plazminio purškimo proceso parametrų įtaką nikelio-aliuminio dangų ant aliuminio-magnio lydinių ($Mg \approx 2,6\text{--}3,6\%$) formavimosi procesui ir dangų fizikinėms bei eksploatacinėms savybėms.

Darbo uždaviniai

1. Nustatyti aliuminio-magnio lydinių substrato paviršiaus charakteristikas (topografiją, paviršiaus cheminius junginius, vilgumą, laisvąją energiją) pritaikius skirtingus paviršiaus valymo būdus (cheminius, mechaninį, mechaninius-cheminius, elektrinį ir mechaninį-elektrinį) ir įvertinti šių veiksnių bei substrato kaitinimo temperatūros poveikį dangos tiškalų formavimosi procesui.
2. Optimizuoti plazminio purškimo proceso parametrus ir suformuoti dilimui bei korozijai atsparią dangą aliuminio-magnio lydinio paviršiuje.
3. Ištirti nikelio-aliuminio purkštinių dangų mikrostruktūros fazines dedamąsias, jų savybes (aktyumą, adheziją, atsparumą dilimui, oksidacijai ir korozijai) ir nustatyti purkštinių dangų sustiprinimo priežastis bei pobūdį.

Tyrimų metodika

Disertacijoje taikomi analitiniai ir eksperimentiniai tyrimo metodai bei lyginamoji analizė.

Darbe buvo tiriami skirtingi aliuminio-magnio lydinių paviršiaus paruošimo būdai ir jų įtaka termiškai purkštų nikelio pagrindo dangų formavimosi procesui ir adhezijai. Bandymams buvo naudojamas aliuminio-magnio lydinys, kuris buvo apdorotas skirtingais paviršiaus apdorojimo būdais: cheminiais, mechaniniu, mechaniniais-cheminiais, katodiniu ir mechaniniu-katodiniu valymu. Naudojant nuskaitančiąją elektroninę mikroskopiją, rentgeno fotoelektroninę spektrinę analizę, 3D optinę profilometriją, atominės jėgos mikroskopiją, terminę gravimetrinę analizę ir paviršiaus vilgymo kampų matavimus buvo nustatytos Al-Mg substrato paviršiaus cheminės, fizikinės ir eksploatacinės savybės. Valyti aliuminio-magnio lydiniai plazminiu būdu buvo dengiami nikelio-aliuminio milteliais. Miltelius sudarė 80 % nikelio ir 20 % aliuminio. Nikelio-aliuminio miltelių savybės buvo tiriamos naudojant nuskaitančiąją elektroninę mikroskopiją, rentgeno spindulių difrakciją bei diferencinę terminę analizę. Nikelio-aliuminio

dangų formavimasis ir suformuotos dangos ant skirtingais būdais valytų aliuminio-magnio lydinų paviršiaus buvo tirtos naudojant nuskaitančiąją elektroninę mikroskopiją, rentgeno mikroanalizę ir programinį paketą „ImageJ“. Plazminiu būdu užpurkštų dangų mikrostruktūra ir fazės buvo tiriamos taikant šiuolaikinius medžiagų tyrimo metodus: nuskaitančiąją elektroninę mikroskopiją, rentgeno mikroanalizę, rentgeno spindulių difrakciją. Fizikinės ir eksploatacinės dangų savybės taip pat buvo tirtos atliekant adhezijos, kietumo, akytumo, dilimo ir korozijos (cheminės ir elektrocheminės) bandymus.

Darbo mokslinis naujumas

Rengiant disertaciją buvo gauti šie medžiagų inžinerijos mokslui nauji rezultatai:

1. Skirtingais aliuminio-magnio lydinio substrato valymo metodais gaunami skirtingi dviejų pagrindinių charakteristikų (substrato paviršiaus topografijos ir paviršiuje susidarančių cheminių junginių) deriniai. Paviršiaus vilgumui, dangos tiškųjų formavimuisi ir dangos adhezijai lemiamą įtaką turi substrato cheminiai junginiai, kurie lemia paviršiaus laisvosios energijos dydį, nuo kurios ir priklauso tiškalo geometrinė forma.
2. Efektyviausias aliuminio-magnio lydinų valymo būdas yra sutapdintas su plazminiu purškimu katodinis valymas, kuris neleidžia iš naujo oksiduotis nuvalytam paviršiui ir turi kompleksinį poveikį substratui. Šis valymo būdas formuoja korėtą paviršiaus morfologiją, skatina hidroksidų skilimą ir magnio segregaciją paviršiuje. Lyginant su kitais tirtais valymo būdais tai užtikrina geresnį paviršiaus vilgumą, didesnę paviršiaus laisvąją energiją, geresnį tiškųjų formavimąsi ir didesnę purškiamų dangų adheziją.
3. Papildomai kaitinant aliuminio-magnio lydinį iki hidroksidų skilimo temperatūros (350 °C), substrato paviršiuje gerėja pavienių dangos tiškųjų formavimosi procesas ir jų sukibimas su substratu.
4. Sukurta kombinuota katodinio valymo ir plazminio purškimo technologija leidžia efektyviai dengti aliuminio-magnio substratą nikelio-aliuminio danga ir užtikrina gerą dangos adheziją (iki 35 MPa) ir mažą dangos akytumą (iki 1,3 %). Suformuota danga didina detalių iš aliuminio-magnio lydinų atsparumą dilimui (iki 14 kartų), elektrocheminei korozijai rūgštinėje terpėje (1,8 karto) ir aukštatemperatūrei oksidacijai (darbinė temperatūra gali siekti 500 °C).

Darbo rezultatų praktinė vertė

Tyrimais patvirtinta, kad nikelio-aliuminio dangų formavimas ant aliuminio-magnio lydinių leidžia gerokai padidinti detalių atsparumą dilimui ir korozijai, praplėsti detalių darbinių temperatūrų diapazoną bei padidinti detalių eksploatacijos resursą. Suformuotos dangos pasižymi geromis fizikinėmis ir eksploatacinėmis savybėmis. Taikant kombinuotą katodinio valymo ir plazminio purškimo technologiją aliuminio-magnio lydiniams dengti, galima pasiekti didžiausią dangos adheziją lyginant su įprastomis aliuminio-magnio valymo ir plazminio purškimo technologijomis.

Ginamieji teiginiai

1. Nikelio-aliuminio dangos pirmojo sluoksnio tiškųjų formavimo pobūdį ant aliuminio-magnio lydinių paviršiaus lemia substrato paviršiuje esančių hidroksidų ir magnio junginių kiekis, kuris priklauso nuo substrato temperatūros.
2. Geriausią nikelio-aliuminio pagrindo plazminio purškimo dangos adheziją užtikrina aliuminio-magnio substrato katodinio valymo technologija.
3. Suformuotos nikelio-aliuminio dangos leidžia iki 14 kartų padidinti aliuminio-magnio lydinių atsparumą dilimui, iki 1,8 karto atsparumą elektrocheminei korozijai rūgštinėje terpėje (0,1 M H_2SO_4) ir praplėsti darbinių temperatūrų intervalą iki 500 °C temperatūros.

Darbo rezultatų aprobavimas

Disertacijos tema yra išspausdinti 9 moksliniai straipsniai: šeši – recenzuojamuose tarptautinių duomenų bazių leidiniuose (Lukauskaitė *et al.* 2012a, Lukauskaitė *et al.* 2012b, Lukauskaitė *et al.* 2013, Lukauskaitė *et al.* 2014a, Lukauskaitė *et al.* 2014b, Lukauskaitė *et al.* 2015), trys – recenzuojamoje konferencijos pranešimų medžiagoje (Lukauskaitė *et al.* 2012c, Lukauskaitė *et al.* 2014c, Černašėjus *et al.* 2014d).

Disertacijoje atliktų tyrimų rezultatai buvo paskelbti trylikoje mokslinių konferencijų Lietuvoje ir užsienyje:

- Jaunųjų mokslininkų konferencijoje „*Mokslas – Lietuvos ateitis*“ 2011 m., 2012 m. ir 2013 m., Vilniuje;

- Tarptautinėje konferencijoje „*Mechatronic Systems and Materials*“ 2013 m. Vilniuje ir 2014 m., Opolėje;
- Tarptautinėse konferencijose „*Advanced Materials and Technologies*“ 2011 m. ir 2012 m., Palangoje;
- Respublikinėje konferencijoje „*Technologijos mokslo darbai Vakarų Lietuvoje*“ 2012 m., Klaipėdoje;
- Respublikinėje konferencijoje „*Medžiagų inžinerija*“ 2012 ir 2013 m., Kaune;
- Tarptautinėje konferencijoje „*3rd World Conference on Technology and Engineering Education*“ 2014 m., Graikijoje;
- Tarptautinėje konferencijoje „*Ресурсо- и энергосберегающие технологии и оборудование, экологически безопасные технологии*“ 2014 m., Baltarusijoje;
- Tarptautinėje konferencijoje „*Science, Education and Production as a Leading Factors in Strategy „Kazakhstan-2050“*“ 2014 m., Kazakstane.

Disertacijos struktūra

Disertaciją sudaro įvadas, 3 skyriai, rezultatų apibendrinimas, literatūros šaltinių ir autorių publikacijų sąrašai ir 6 priedai.

Darbo apimtis yra 130 puslapių, neskaitant priedų, tekste panaudotos 32 numeruotos formulės, 41 paveikslas ir 19 lentelių. Rašant disertaciją buvo panaudoti 136 literatūros šaltiniai.

Terminio purškimo technologijų ir dangų formavimo ant aliuminio lydinių analizė

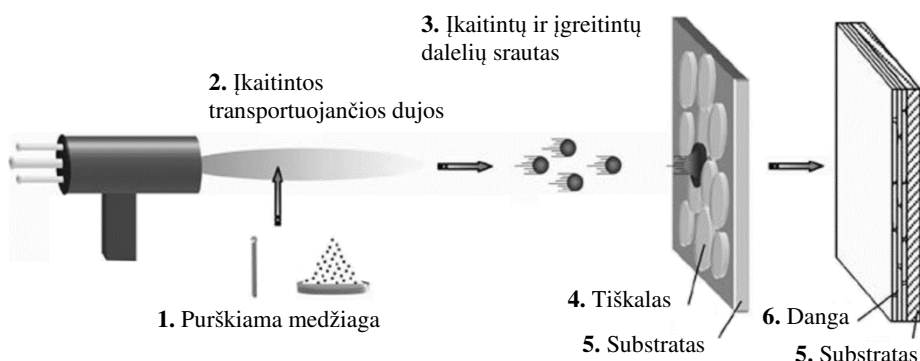
Skyriuje apžvelgiama terminio purškimo technologija, plazminio purškimo proceso dinamika ir purkštos dangos ant aliuminio lydinių. Analizuojami termiškai purkštų dangų formavimosi ypatumai ir veiksniai, turintys įtakos dangų adhezijai ir kohezijai. Apžvelgiamos aliuminio lydinių paviršiaus valymo ir apdorojimo technologijos, analizuojamos jų taikymo galimybės ir efektyvumas, jų įtaka purkštų tiškalo formavimosi procesui.

Skyriaus tematika paskelbti 4 autorės straipsniai (Lukauskaitė *et al.* 2012a; Lukauskaitė *et al.* 2012b; Lukauskaitė *et al.* 2012c; Lukauskaitė *et al.* 2014b).

1.1. Terminio purškimo technologija

Terminis purškimas yra vienas iš paviršiaus apdorojimo būdų. Šis būdas yra plačiai naudojamas siekiant apsaugoti įvairius paviršius nuo dilimo, korozijos, erozijos, aukštatemperatūros korozijos, oksidacijos ir t. t. (Bach *et al.* 2006; Ivosevic *et al.* 2006; Zirari *et al.* 2010; Pasandideh-Fard *et al.* 2002). Terminio purškimo technologijos yra taikomos įvairiose pramonės srityse: mechanikoje,

aeronautikoje, kosmose, chemijoje ir perdirbant naftą, automobilių pramonėje, medicinoje, elektronikoje, atominėje energetikoje, laivyboje ir kasyboje (Valiulis 2005; Alavi *et al.* 2012; Chang-Wen, Qiang 2011). Tai paprastas, našus, universalus ir nebrangus paviršių dengimo būdas, kuris užtikrina galimybę procesą atlikti lauko sąlygomis ir leidžia padengti įvairaus dydžio ir formos paviršius, padengiant tiek visą, tiek lokalinę gaminio vietą. Terminis purškimas pasižymi plačiu dengimo medžiagų pasirinkimu (metalu, keramikos, kmetų, plastikų), dideliu dangos medžiagų nusodinimo greičiu, plačiu suformuotos dangos storio diapazonu (nuo 20 μm iki kelių milimetrų) ir nedideliais terminiais substrato įtempiais (Bach *et al.* 2006; Valiulis 2012; Škamat 2013; Valiulis 2005). Terminio purškimo metu danga yra formuojama iš įkaitintų ir įgreitintų mikroninio bei nanodydžio dalelių, kurios yra bloškiamos ant paruošto substrato paviršiaus (Tabbara, Gu 2011). Principinė terminio purškimo schema yra pateikta 1.1 paveiksle.



1.1 pav. Terminio purškimo schema (Dong 2010)

Fig. 1.1. The scheme of thermal spraying: 1 – spraying material; 2 – heated carrier gas; 3 – flow of heated and accelerated particles; 4 – splat; 5 – substrate; 6 – coating

Terminio purškimo procesai naudoja šiluminę energiją, reikalingą terminio purškimo medžiagoms (milteliams, vielai arba strypui) išlydyti, ir kinetinę energiją (plazmos dujų srautą), reikalingą išlydytoms ar aplydytoms dalelėms ar lašeliams įgreitinti ir pernešti nuo purkštuvo prie substrato paviršiaus (Ivosevic *et al.* 2006).

Terminiškai purkštų dangų kokybė vertinama matuojant jos akytumą, oksidų kiekį, kietį, adheziją ir paviršiaus šiurkštį (Abdellah El-Hadja *et al.* 2010; Zirari *et al.* 2010). Dangų kokybę lemia atsitrenkusių į substratą dalelių būseną (dydis, greitis, temperatūra ir savybės), taip pat ir substrato būvis (fizikinės ir

mechaninės savybės, paviršiaus šiurkštis, paviršiaus laisvoji energija, temperatūra ir t. t.). Kuriant dangas, labai svarbu žinoti ir suprasti svarbiausius fizikinius principus, kurie lemia termiškai purkštų dalelių bloškimą ir kietėjimą ant substrato. Visa tai yra glaudžiai siejama su proceso parametrais (dujų greičiu ir temperatūra, substrato temperatūra ir jo termofizikinėmis savybėmis, miltelių dalelių dydžiu ir jų chemine sudėtimi) ir tiškalių savybėmis (Zhang *et al.* 2001; Abdellah El-Hadja *et al.* 2010).

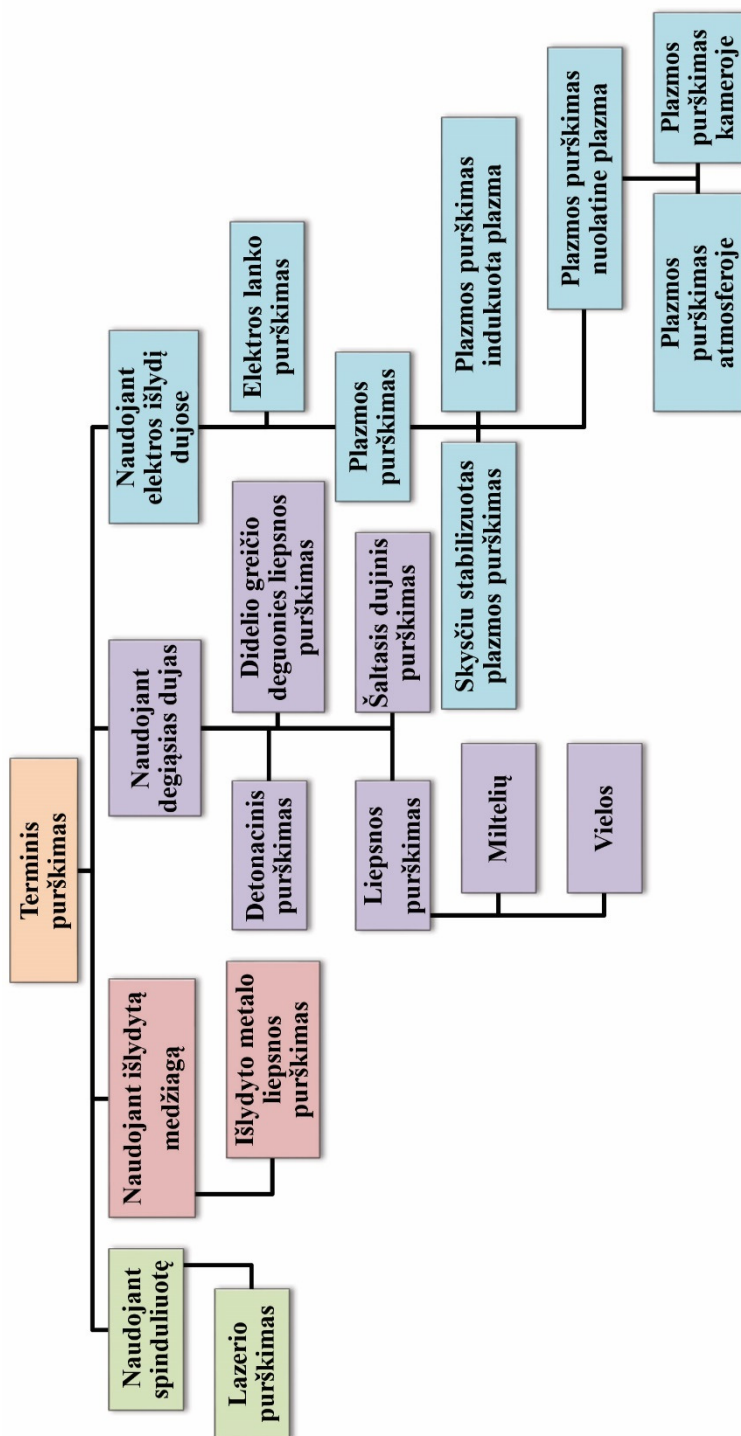
Dauguma purškimo parametrų (purškimo įrangos galia, miltelių tiekimo greitis, atstumas tarp purškimo įrangos ir substrato ir kt.) parenkami ir optimizuojami eksperimentiniu būdu (Pasandideh-Fard *et al.* 2002).

1.1.1. Terminio purškimo technologijų klasifikacija ir plazminis purškimas

Terminio purškimo technologijos dažniausiai yra klasifikuojamos pagal energijos šaltinį, kuris reikalingas įkaitinti ir įgreitinti purškiamas medžiagas. Pagal Europos standartą EN 657, kuris atitinka tarptautinį standartą ISO 14917, terminio purškimo procesai yra skirstomi į keturias pagrindines grupes, kurios yra pateiktos 1.2 paveiksle. Labiausiai paplitę terminio purškimo būdai yra šie: liepsninis purškimas, didelio greičio dujinis liepsninis purškimas, elektrolankinis purškimas ir plazminis purškimas. Vienas iš naujausių terminio purškimo būdų yra šaltasis purškimas (Bach *et al.* 2006). Terminis purškimas pagal proceso srauto energetines charakteristikas yra klasifikuojamas į dvi kategorijas: aukštos ir žemos energijos procesus. Prie žemų energijos procesų yra priskiriamas liepsninis ir elektrolankinis purškimas, o prie aukštų energijos procesų – didelio greičio dujinis purškimas (HVOF arba HVOF), detonacinis purškimas (DG, D-gan arba DGS) ir plazminis purškimas (PP) (Grainger, Blunt 1998).

Apsauginių daugiafunkčių dangų formavimas didelės energijos (kinetinės ir šiluminės) purškimo procesais (DG, HVOF, PP) gali padidinti aliuminio lydinių patvarumą, atsparumą dilimui ir korozijai.

Plazminis purškimas pradėtas naudoti 1960 m. (Pawlowski 2008). Plazminio purškimo metu į plazmotrono antgalį kartu su dujomis tiekiami dangos medžiagos milteliai. Tarp nelydaus katodo ir vandeniui aušinamos varinės tūtos, atliekančios anodo funkciją, degantis elektros lankas įkaitina į tūtą patenkančias dujas, kurios iš jos išteka plazmos srauto pavidalu. Miltelinė medžiaga, specialiu kanalu įpurkšta į labai aukštos temperatūros plazmos srautą, greitai įkaista ir išsilydo. Smulkūs lašeliai dujų srauto nunešami prie substrato paviršiaus. Atsitraukę į dengiamąjį paviršių lašeliai ataušta ir suformuoja dangą. Plazminiam purškimui gali būti naudojamos argono arba azoto dujos, argono ir H_2 ar He dujų mišiniai. Šis padengimo būdas atliekamas ore arba vakuume.



1.2 pav. Terminio purškimo metodų klasifikacija pagal europinį standartą EN 657 (Schneider *et al.* 2006)

Fig. 1.2. Classification of thermal spray methods according to the European standard EN 657

Plazminis purškimas taikomas nusodinant metalų, keramikos, polimerų ir kompozicines dangas. Pastaruoju metu tokios dangos naudojamos automobilių ir dujų turbinų detalėse, celiuliozės ir popieriaus pramonėje, plieno pramonėje, biomedicinos implantuose, elektros energijos gamyboje, aeronautikoje ir t. t. (Mariaux, Vardelle 2005; Guo *et al.* 2015; Bobzin *et al.* 2011). Plazminis purškimas labai našus ir lengvai automatizuojamas, leidžia padengti įvairios formos bei įvairių matmenų detales, gauti norimo storio ir įvairių medžiagų dangas, kurios pasižymi dideliu tankiu ir geromis adhezinėmis savybėmis (Vilys *et al.* 2007; Dong 2010; Grainger, Blunt 1998; Schneider *et al.* 2006; Davis 2009; Fauchais 2004).

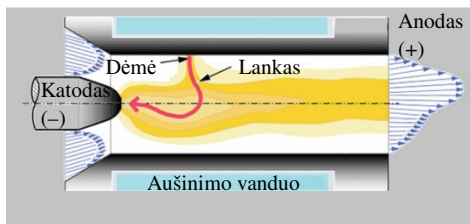
Inertinių dujų panaudojimas plazminio purškimo metu, formuojant dangas ant aliuminio-magnio lydinių, sumažina greitą substrato ir purškiamos medžiagos oksidavimąsi ir padeda išvengti kitų nepageidaujamų cheminių procesų.

1.1.2. Plazminio purškimo procesų dinamika

Nuolatinės srovės plazmos lankas yra plačiai naudojamas pramonėje: plazminiam purškimui, dalelių sintezei, metalų suvirinimui ir pjovimui, metalurgijoje, apdorojant atliekas, biodujų gavyboje. Ši plazmos technologija leidžia atlikti medžiagos modifikaciją arba apdorojimą, kurio dažnai negalima pasiekti su kita įranga. Atskiras elektros lanko plazmos fakelo taikymo atvejis yra plazminis purškimas. Tai viena iš plačiai taikomų technologijų, kuri proceso metu leidžia formuoti dilimui, erozijai, oksidacijai, korozijai ir aukštai temperatūrai atsparias dangas (Trelles *et al.* 2009; Trelles *et al.* 2006; Huang *et al.* 2013; Selvan *et al.* 2010; Chen, Li 2003; Guo *et al.* 2015; Bobzin *et al.* 2011; Li, Pfender 2007; Huang *et al.* 2012).

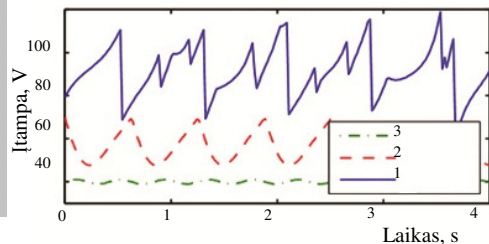
Nepaisant plazminio purškimo universalumo, platesnį jo pritaikomumą labai riboja plazmos srauto degimo proceso nestabilumas. Pagrindinis veiksnys, ribojantis plazmos degimo proceso stabilumo užtikrinimą, yra žinių apie lanko dinamiką purškimo srauto viduje ir erozijos proceso įtaką anodo vidiniam paviršiui trūkumas, veikiant plazmos srautui (Trelles *et al.* 2006; Huang *et al.* 2013; Selvan *et al.* 2010; Moreau *et al.* 2006; Huang *et al.* 2012). Nors plazminis purškimas žinomas kaip viena iš pagrindinių dangų formavimo technologijų, tačiau temperatūros ir greičio svyravimai plazmos sraute dėl lanko dinamikos plazmotrono viduje gali neišlydyti purškiamų dalelių ir tokiu būdu sumažinti purškimo proceso efektyvumą bei dangos kokybę. Šie reiškiniai daugiausia yra susiję su elektros lanko dėmės judėjimu plazmotrono anodo sienelėmis, o tai lemia lanko ilgio ir įtampos svyravimus, šilumos mainus proceso metu, plazmos srauto nestabilumą ir elektrodų naudojimo trukmę (Selvan, Ramachandran 2009; Selvan *et al.* 2010; Mariaux, Vardelle 2005; Bobzin *et al.* 2011).

Nuolatinės srovės plazmos lanką sudaro trys pagrindinės sritys: katodinė sritis, jonizuotų dujų srautas ir anodinė sritis. Plazmotrono viduje plazmą formuojančių (darbinių) dujų srautas „apiplauna“ volframinį katodą ir išeina pro varinį anodo antgalį, kuris aušinamas vandeniu. Įprastai plazmos srautas formuojamas naudojant didelės įtampos impulsą (išlydį), kuris sukuria elektros lanką tarp katodo ir anodo. Darbinės dujos elektros lanku yra įkaitinamos iki aukštos temperatūros (daugiau nei 10 000 °K), disocijuoja, jonizuojasi ir formuoja plazmos srautą (1.3 pav.) (Trelles *et al.* 2009, Trelles *et al.* 2006, Huang *et al.* 2013, Mariaux and Vardelle 2005, Bobzin *et al.* 2011, Li and Pfender 2007, Alaya *et al.* 2014, Moreau *et al.* 2006, Huang *et al.* 2012).



1.3 pav. Nuolatinės srovės lanko plazmos fakelo srautas (Trelles *et al.* 2009)

Fig. 1.3. Direct current arc plasma torch flow



1.4 pav. Skirtingų režimų įtampos svyravimų signalai lanko plazmos fakelo procesuose (Trelles *et al.* 2006)

Fig. 1.4. Voltage oscillation signals of different modes in arc plasma torch processes

Lanko elgsena plazmos sraute pagal įtampos svyravimo pobūdį leidžia identifikuoti tris skirtingus degimo proceso režimus: statinį (steady), dinaminį (takeover) ir pasikartojančio uždegimo (restrike) (Selvan *et al.* 2010; Alaya *et al.* 2014). Statiniam plazmos degimo režimui būdingas nežymus lanko įtampos svyravimas ir nejudanti lanko dėmė anodo paviršiuje (1.4 pav., 1 kreivė). Šis režimas terminiam purškime dėl greito anodo paviršiaus suardymo yra nepageidaujamas. Dinaminiam plazmos degimo režimui būdingas periodinis arba kvaziperiodinis lanko ilgio ir įtampos svyravimas (1.4 pav., 2 kreivė). Šis režimas yra labiau pageidautinas plazminio purškimo procese, tačiau naudojant šį režimą gali būti pasiektos tik vidutinės srovės ir vidutiniai plazmos srauto greičiai. Dinaminis plazmos degimo režimas leidžia tolygiau paskirstyti šilumą anodo paviršiuje. Šis režimas gali būti pasiektas naudojant sukurtą plazmą formuojančių dujų tiekimą ir esant nuolatiniam lanko anodinės dėmės judėjimui anodo paviršiumi. Plazmos proceso pasikartojančio uždegimo režimą charakterizuoja dideli kvaziperiodiniai įtampos svyravimai su labai nestabilia lanko elgsena

(1.4 pav., 3 kreivė). Šis režimas būdingas terminiam purškimui nuolatine srove. Visi šie trys plazmos srauto degimo režimai yra naudojami šiluminiam proceso parametrui arba plazmos srauto greičiui valdyti (Trelles *et al.* 2006; Li, Pfender 2007; Alaya *et al.* 2014; Bolot *et al.* 2011).

Tiek eksperimentiniai, tiek ir skaitinio modeliavimo darbai, tiriantys plazmos procesų įtaką purškiamų miltelių dalelės elgsenai ir dangos formavimui, rodo, kad stabilus plazmos lanko degimo režimas užtikrina geresnę dangos kokybę (mažesnis akytumas, mažesnis neišlydytų dalelių kiekis ir didesnis dangos nusodinimo efektyvumas) (Moreau *et al.* 2006).

1.1.3. Plazminiu būdu purškta dangos ant aliuminio lydinių substratų

Vienos iš populiariausių dangų, purškiamų ant aliuminio lydinių, yra nikelio ir geležies pagrindo dangos.

Nikelio ir chromo lydinių plazminio purškimo dangos yra naudojamos, siekiant padidinti aliuminio paviršiaus kietumą ir atsparumą temperatūrai. Ni-Cr-B-Si lydiniai turi didelę lydymosi temperatūrą ir pasižymi metalurginiu sukibimu su aliuminio substratu terminio purškimo metu. Ni-Cr-B-Si-WC dangos, užpurškta plazminiu būdu ant aliuminio lydinių, suteikia geresnę atsparumą dilimui negu dangos be WC (Liang *et al.* 2000).

Geležies pagrindo Fe-C-Ni-Cr-Cu-V-B milteliai naudojami dyzelinių variklių cilindų blokų iš aliuminio lydinių kanalų paviršiams dengti (Uozato *et al.* 2005). Fe-C-Si-Mo-B lydinių dangos, plazminiu būdu užpurškta ant aliuminio lydinių, pasižymi geru atsparumu dilimui, trinties porai dirbant terpėje su varikline alyva ir alyva, turinčia 3,6 % sieros rūgšties. Atsparumą didina legiravimas molibdeno ir perlitinė dangos struktūra (Uozato *et al.* 2003).

Plazminiu būdu ant aliuminio lydinio substrato purškiant ketaus miltelius, kuriuose yra didelis Al ir Si kiekis, yra gaunamos dangos (dėl dangoje susidariusio grafito) pasižyminčios geru atsparumu trinčiai ir dilimui. Didėjant Al ir Si elementų kiekiui ketaus dangoje, anglies kiekis grafito pavidalu didėja. Šios dangos dėl gero atsparumo dilimui yra naudojamos automobilių variklių stūmokliuose (Morks *et al.* 2006; Kim *et al.* 2005).

Metalo matricos kompozicinės dangos, sustiprintos keraminėmis arba karbidinėmis dalelėmis, pasižymi didesniu kietumu ir atsparumu dilimui negu metalinės dangos. Kietosios dalelės (WC, TiC, Al₂O₃ ir kt.) gerina nikelio pagrindo lydinių dangų atsparumą dilimui, tačiau tokių dalelių gamyba yra brangi, o dangų adhezija nėra didelė (Yefa *et al.* 2014; Song *et al.* 2012; Long *et al.* 2013).

Purškiant plazminiu būdu ant aliuminio lydinių substratų aliuminio hibridines kompozicines dangas, turinčias SiC ir grafito dalelių, nustatyta, kad SiC dalelės dangoje pasiskirsto tolygiai, o grafito dalelės dėl blogo vilgumo išlydytame

aliuminyje pasiskirsto nehomogeniškai. Tai lemia dangos savybių anizotropiškumą. Nustatyta, kad plazminiu būdu užpurškus aliuminio matricos kompozicines dangas su 20–75 % SiC, labai pagerėja atsparumas abrazyviniam dilimui (Gui, Kang 2001).

Siekiant padidinti aliuminio lydinių patvarumą, ant aliuminio lydinių substratų plazminiu būdu yra purškiamos hipereutektinės Al-Si binarinių lydinių dangos su skirtingu Si kiekiu (20–70 masės %) ir Al-Si/B₄C kompozicinės dangos. Al-Si dangos pasižymi dideliu tankiu, mažu akytumu, atsiskuostavimu tarp dangos ir substrato bei įtrūkių susidarymu. Dangos kietumas didėja didinant Si kiekį dangoje, o atsparumas dilimui didėja didinant Si kiekį daugiau negu 40 proc. Al-Si/B₄C kompozicinės dangos akytumas kinta nuo 7,2 iki 9,0 % (Nakata, Ushio 2001, 2003; Sarikaya *et al.* 2007).

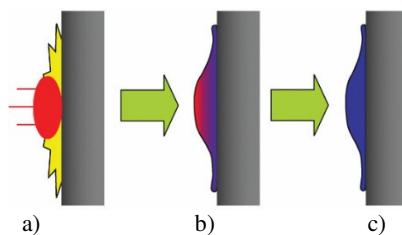
Pastaruoju metu mokslininkai daug dėmesio skiria retųjų metalų oksidams (CeO₂, Y₂O₃ ir La₂O₃). Plazminiu būdu užpurkštose Al₂O₃-CeO₂-Ni pagrindo lydinių kompozicinėse dangose CeO₂ dalelės mažina dangų akytumą, neišlydytų Al₂O₃ dalelių kiekį ir smulkina dangos grūdelius. Taip pat CeO₂, esantis WC-CeO₂/Ni pagrindo kompozicinėse dangose, mažina WC irimą ir anglies netekimą. WC-CeO₂/Ni pagrindo kompozicinės dangos yra tankios, be matomų porų ir mikroįtrūkių (Long *et al.* 2014a, 2014b).

Dvigubos termobarjerinės plazminės NiCoCrAlY/8Y₂O₃-ZrO₂ dangos izoliuoja aliuminio lydinis nuo aukštos temperatūros dyzelinių variklių komponentuose (stūmoklių ir cilindų paviršiai). Termobarjerinės dangos gerina aliuminio lydinių atsparumą dilimui ir korozijai, ypač aukštos temperatūrose. Tačiau tokių dangų adhezijos jėga nėra didelė ir svyruoja nuo 7,32 iki 15,12 MPa, kai dangos storis kinta nuo 250 iki 1000 μm. Nustatyta, kad irimo tūsumas (*fracture toughness*) sandūroje tarp tarpinės ir keraminės dangų mažėja, kai keraminės dangos storis viršija ~250 μm, o keraminės dangos kohezijos jėga yra bloga, kai dangos storis yra daugiau kaip 750 μm (Gu *et al.* 2012).

Viena iš purkštų dangų ant aliuminio lydinių blogos adhezijos ir kohezijos priežasčių yra liekamieji įtempiai dangoje ir didelis fizikinių savybių skirtumas tarp dangos ir substrato. Nikelio ir geležies temperatūrinio plėtimosi koeficientai yra 1,8–2,2 karto mažesni negu aliuminio substrato. Tai kartu su temperatūros gradientu dangoje lemia liekamųjų įtempių dydį dangos ir substrato sandūros srityje. Formuojant patvarias aukštoje temperatūroje, atsparias dilimui ir korozijai daigafunkces dangas, labiau tinka nikelio pagrindo dangos. Siekiant padidinti tokių dangų atsparumą dilimui ir sumažinti lydymosi temperatūrą, dangos legiruojamos nuo 5 iki 20 % aliuminiu. Legiravimas aliuminiu ne tik leidžia formuoti dangoje dispersines aliuminidų daleles, kurios didina dangos kietumą, bet leidžia sumažinti fizikinių savybių skirtumą tarp dangos ir aliuminio substrato bei liekamųjų įtempių dydį (Danlos *et al.* 2011; Cinca *et al.* 2013; Cinca, Guilemany 2012).

1.1.4. Termiškai purkštų dangų formavimosi ypatumai

Termiškai purkštos dangos yra formuojamos iš išlydytų arba iš dalies išlydytų lašelių ar dalelių, kurios yra įgreitinamos dujų sraute nuo 50 iki > 1000 m/s greičiu ir bloškiamos ant substrato. Atsitrenkusios į substratą dalelės, veikiant dinaminei smūgio jėgai, deformuojasi ir kristalizuojasi ant paviršiaus (1.5 pav.). Šių procesų metu substrato paviršiuje suformuojami ploni tiškai. Tiškalo deformacijos procesas tęsiasi iki tol, kol dalelės, atsitrenkusios į paviršių, kinetinė energija virsta potencine (tąsąja) energija ir paviršiniais įtempiais (Ivosevic *et al.* 2006; Dong 2010).



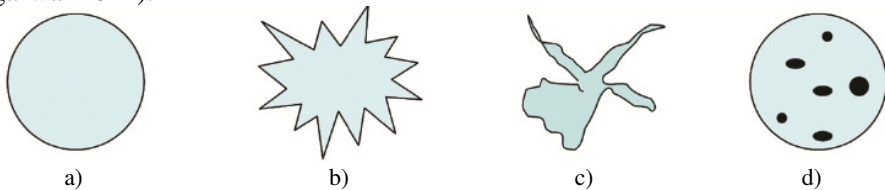
1.5 pav. Purškiamųjų miltelių tiškalo formavimosi procesas (Yang *et al.* 2013):

a) atsitrenkimas; b) pasklidimas; c) kristalizacija

Fig. 1.5. The process of formation of a sprayed powder splat:

a) ejection; b) spread; c) crystallization

Terminio purškimo metu ant substrato paviršiaus formuojasi keturių tipų tiškai: apvalūs (1.6 pav., a), išsitaškę (1.6 pav., b), netaisyklingai išsitaškę (fragmentiniai) (1.6 pav., c) ir apvalūs su tuštumomis (1.6 pav., d) (Keshri, Agarwal 2011).



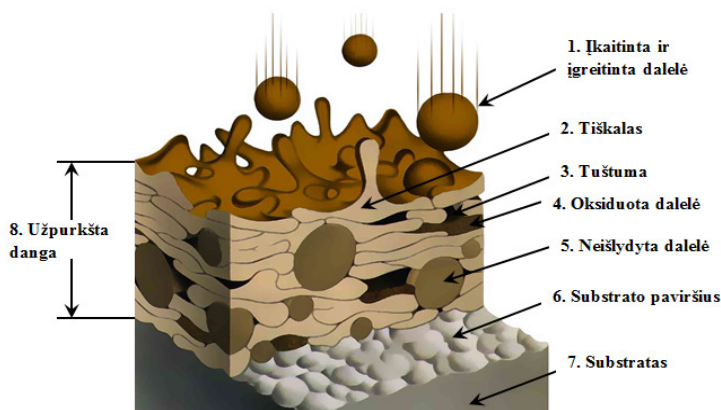
1.6 pav. Termiškai purkštų tiškalo tipai: (Keshri and Agarwal 2011): a) apvalūs; b) išsitaškę; c) netaisyklingai išsitaškę (fragmentiniai); d) apvalūs su tuštumomis

Fig. 1.6. Types of thermally sprayed splats: a) disk; b) fingered; c) irregular / fragmental; d) doughnut

Koncentruotos šilumos energijos įvedimą į purškiamą dalelę, taip pat tų dalelių judėjimą dujinėje terpėje lydi procesai, lemiantys purškiamų dangų sudėtį ir struktūrą: selektyvus komponentų garavimas; cheminės reakcijos; nelakių metalų junginių

formavimasis (oksidų, nitridų, hidridų) deguonies, azoto ir vandenilio aplinkoje. Labai svarbus reiškinys yra purškiamų metalo dalelių dalinė oksidacija. Besiformuojantys oksidai veikia plokštelinės dangos struktūros formavimosi procesą. Jie iš dalies gali padidinti dangos kietumą, atsparumą dilimui, bet gali pabloginti dangos adheziją. Atliekant terminio purškimo procesą inertinių dujų aplinkoje (azoto, argono – priklausomai nuo purškiamos medžiagos rūšies) yra išvengiama metalų oksidų formavimosi. Terminio purškimo metu danga suformuojama iš daugelio vienas ant kito sugulusių tiškų (1.7 pav.) (Ivosevic *et al.* 2006; Zhang *et al.* 2008; Raessi *et al.* 2006; Tabbara, Gu 2011; Tran, Hyland 2010; Chang-Wen, Qiang 2011; Zirari *et al.* 2010; Tran *et al.* 2008). Dangos formavimas terminiu purškimu parodytas 1.7 paveiksle.

Terminiškai purkštų dangų savybės priklauso nuo pavienių tiškų formavimosi proceso ir tiškų sukibimo vienas su kitu kokybės. Dangos adhezija, kohezija ir termofizikinės savybės tiesiogiai susijusios su atskirų tiškų morfologija ir sukibimo tarp tiškų ir substrato kokybės. Tiškalo formavimasis priklauso nuo dalelės parametrų (jos dydžio, greičio, temperatūros, išlydymo būsenos atsitraukiant į substratą ir termofizikinių savybių) ir nuo substrato charakteristikų bei būvio (jo fizikinių ir mechaninių savybių, vidinių įtempių, pakaitinimo temperatūros, paviršiaus morfologijos, paviršiaus cheminės sudėties, paviršiaus švarumo ir šiluminių mainų tarp tiškalo ir substrato) (Abdellah El-Hadja *et al.* 2010; Salimijazi *et al.* 2007; Xue *et al.* 2007; Chang-Wen, Qiang 2011; Pasandideh-Fard *et al.* 2002; Zirari *et al.* 2010; Keshri, Agarwal 2011).



1.7 pav. Dangos formavimas terminiu purškimu (Bach *et al.* 2006)

Fig. 1.7. Formation of thermal spray coating: 1 – heated and accelerated particle; 2 – splat; 3 – cavity; 4 – oxide inclusion; 5 – unmelted particle; 6 – substrate surface; 7 – substrate; 8 – as-sprayed layer

Dangų savybės ir mikrostruktūra labai priklauso nuo dalelės skrydžio laiko, t. y. nuo miltelių įpurškimo į degiklio kaitinimo zoną iki jų atsitrenkimo į substratą. Priklausomai nuo miltelių dalelių dydžio, savybių ir purškimo technologinių parametrų (temperatūra ir greitis) dalelės į substratą gali atsitrenkti išlydytos, kietos ar iš dalies išlydytos būsenos. Nepakankamai įkaitintos, pusiau išlydytos dalelės labai didina dangos akytumą, mažina dangos adheziją ir koheziją, blogina mechanines, šilumines ir elektrines dangos savybes (Alavi *et al.* 2012; Zirari *et al.* 2010; Keshri, Agarwal 2011).

Terminiškai purškiant dangas rekomenduojama substratą pakaitinti. Pakaitinant substrato paviršių nuo paviršiaus išgarinami adsorbuoti teršalai, užtikrinamas geras kontaktas tarp atskriejančių dalelių ir substrato, sumažinamas lašelių aušinimo greitis ir prailginamas kristalizacijos laikas, leidžiantis lašeliams geriau patekti į paviršiaus ertmes prieš jiems sukietėjant. Visi šie veiksniai didina dangos ir substrato mechaninį sukibimą. Kai terminio purškimo metu purškiamos dalelės nusėda ant nepakaitinto paviršiaus, dalelės išsitaško, suformuodamos fragmentinius tiškalus su netaisyklingais kraštais. Didinant purškiamo paviršiaus temperatūrą, tiškalo forma keičiasi. Atsitrenkę į substratą lašeliai yra apvalūs, disko formos ir be išsitaškymų (Fukanuma *et al.* 2009, Pasandideh-Fard *et al.* 2002; Abedini *et al.* 2006; Zirari *et al.* 2010).

Paviršiaus temperatūra nėra vienintelis veiksnys, lemiantis tiškalų formą. Nustatyta, kad ant paviršiaus esantis kondensatas ar adsorbatas gali padidinti terminiškai purškiamų dalelių išsitaškymą (Abedini *et al.* 2006). Kai lašeliai atsitrenkia į įkaitintą substratą, substrato paviršiuje vyksta adsorbatų desorbcija. Tokiu būdu yra suformuojamas dujų barjeras tarp tiškalo ir substrato, ir tiškalas suardomas formavimosi proceso metu. Pakaitinus substratą prieš purškimą galima pašalinti adsorbuotą vandenį ir pagerinti kontakto plotą tarp tiškalo ir substrato. Taigi, pašalinus adsorbuotus lakius junginius nuo substrato paviršiaus galima sumažinti dalelių išsitaškymą ir tokiu būdu padidinti apvalios formos tiškalų formavimąsi (Tran, Hyland 2010; Abedini *et al.* 2006).

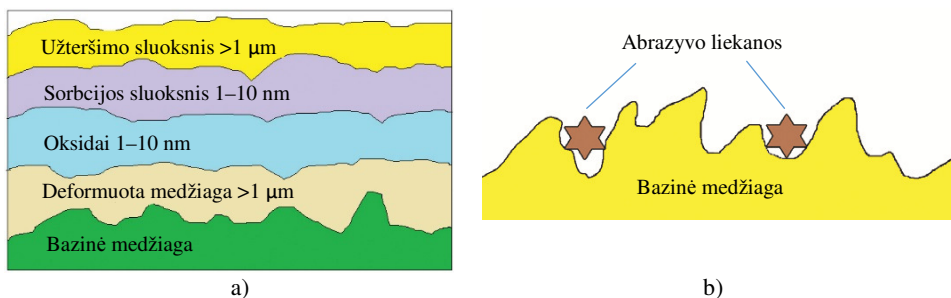
Tiškalo ir substrato sąveika terminio purškimo dangos sandūroje yra labai svarbi dangos mechaninėms, šiluminėms ir elektrinėms savybėms. Išlydytoms dalelėms atsitrenkiant į substratą, galimas vietinis substrato išlydymas. Sukibimą tarp tiškalo ir substrato galima pagerinti, kai substratas yra išlydomas. Tačiau substrato išlydymas gali keisti jo mechanines ir chemines savybes. Kitahara *et al.* nustatė, kad substratas gali išsilydyti, kai nikelis, chromas, molibdenas, volframas plazminiu būdu yra purškiami ant aliuminio lydinių substratų. Tokiu būdu substrato ir dangos sandūroje susidaro intermetalinių junginių sluoksnis. Substrato išlydymas priklauso nuo purškiamos medžiagos lašelių šiluminių ir fizikinių savybių, kontakto temperatūros ir kietėjimo laiko (Tran *et al.* 2009).

Siekiant padidinti adheziją tarp atsitrenkusių lašelių ir substrato, dengiamas paviršius yra apdorojamas tam, kad būtų gautas tam tikro šiurkščio substrato

paviršius. Substrato paviršiaus šiurkštis turi didelę įtaką išlydytos dalelės pasklidimui, kuris lemia galutinę tiškalo formą ir storį. Didėjant paviršiaus šiurkščiui, yra skatinamas atsitrenkusių išlydytų dalelių taškymasis, kuris, savo ruožtu, didina dangos sluoksnių šiurkštį. Pradinis paviršiaus šiurkštis taip pat gali turėti įtakos termiškai purkštos dangos akytumui ir adhezijai (Parizi *et al.* 2007).

1.1.5. Aliuminio lydinių paviršiaus valymo būdai

Aliuminio gaminių paviršius yra padengtas oksidų plėvele, be to, gamybos procesų metu paviršiai dažnai užteršiami aplinkoje esančiomis medžiagomis. Paviršių taršą galima suskirstyti į plėvelinę (oksidai, sorbcijos ir užteršimo sluoksniai) (1.8 pav., a) ir taršą kietosiomis dalelėmis (1.8 pav., b). Užterštas sluoksnis gali būti toliau klasifikuojamas pagal kilmę, sudėtį, pavidalą, chemines ir fizikines savybes (Ralyš *et al.* 2012).



1.8 pav. Aliuminio gaminių paviršiaus tarša: a) plėvelinė; b) kietosiomis dalelėmis (Ralyš *et al.* 2012)

Fig. 1.8. Pollution of the surface of aluminium products: a) by a film; b) by solid particles

Geros kokybės dangas, turinčias gerą sukibimą su substratu, galima užpurkšti tik tinkamai paruošus gaminio paviršių. Dėl drėgmės, riebalų ir kitų teršalų dangoje atsiranda defektų, blogėja jos sukibimas su substratu. Paruošimo metu nuo paviršiaus nuvalomi oksidai ar hidroksidai, tepalai, riebalai, rūdys ir kiti teršalai, pašalinama drėgmė. Valant paviršių pakinta paviršiaus fizikinės ir cheminės savybės ir morfologija, nes valant pažeidžiama nusistovėjusi termodinaminė pusiausvyra, nutraukiami metalo paviršinių atomų tarpatominiai ryšiai ir paviršius chemiškai suaktyvinamas. Dangos kokybei didelę įtaką turi ir paviršiaus šiurkštis. Didelis šiurkštis gerina dangos sukibimą, nes didėja realus dangos ir paviršiaus sąlyčio plotas. Šiurkštaus paviršiaus mikronelygumų viršūnės, veikiamos išlydytų dalelių srauto, įkaista labiau nei lygus paviršius. Tai didina sąveikos laipsnį, gerina sukibimą. Tačiau tyrimai (Lamraoui *et al.* 2010) rodo, kad

didžiausias paviršiaus šiurkštis ne visada suteikia geriausią dangos su substratu sukibimą. Todėl siekiant gauti geriausią dangos adheziją, yra ieškoma optimalaus paviršiaus valymo būdo ir tinkamiausio paviršiaus šiurkščio (Bargeris *et al.* 2008; Lamraoui *et al.* 2010).

Substrato paviršiaus paruošimo (valymo) būdas parenkamas atsižvelgiant į dengimo būdą, substrato cheminę sudėtį ir jo eksploatacijos sąlygas, paskesnę dangų apdorojimo būdą ir kitus veiksnius. Esant vienodoms dengimo sąlygoms ir režimams, skirtingi paruošimo būdai suteikia nevienodą dangos ir substrato sukibimo stiprumą. Prieš purškiamą apdorotas substrato paviršius greitai praranda savo gerąsias savybes, nes aktyvuotas paviršius absorbuoja dujas (oksiduojasi), drėgmę, todėl laikas tarp paruošimo ir padengimo turi būti minimalus. Šiuolaikinėje gamyboje griežtėja ir paviršių paruošimo kokybės reikalavimai. Dažnai reikiamas paviršiaus švarumas gaunamas tik naudojant toksiškus tirpiklius, freoną, aktyviasias paviršiaus medžiagas ir kt. Todėl griežtėjant aplinkos apsaugos reikalavimams, tampa sudėtingiau taikyti tradicinius paviršių paruošimo metodus (Ralyš *et al.* 2012). Paprastai nuo dengiamų gaminių paviršių prieš padengimą visų pirma pašalinami riebalai (cheminiais tirpikliais, ultragarsu ir t. t.), o paskui apdorojami mechaniniais, terminiais, cheminiais, elektrocheminiais ir fizikiniais būdais. Ypač efektyviai paviršiai nuvalomi, kai šie būdai taikomi kartu (Vilys *et al.* 2007).

Mechaniniai paviršiaus paruošimo būdai. Norint gauti reikiamą metalinio gaminio paviršiaus šiurkštį bei siekiant pašalinti įvairius metalo paviršiaus defektus (išlajas, nelygumus, įbrėžimus, nuodegas, korozijos produktus), plačiai taikomi įvairūs metalinių gaminių paviršiaus mechaninio apdorojimo būdai: šveitimas; šlifavimas abrazyviniais ratais ir juostomis; apdorojimas besisukančiuose būgnuose ir vibraciniuose įrenginiuose; poliravimas elastiniais ratais ir juostomis, naudojant poliravimo pastas; apdorojimas abrazyvinių dalelių srautu. Rūdys, nuodegos, seni dažai, metalo atplaišos, ėsdinimo nuosėdos ir kiti dideli metalinio gaminio paviršiaus defektai šalinami šveičiant šepečiais.

Abrazyviniam valymui naudojamas kvarcinis smėlis, smulkūs plieno, ketaus, stiklo šratai, keraminės arba karbidinės dalelės. Dideliu greičiu lekiančių kietų abrazyvo dalelių srautas atsitrenkia į metalo paviršių ir šalina rūdžių, nuodegų, senų atsisluoksniavusių dažų ar metalinių dangų sluoksnį. Pagal abrazyvinių dalelių dydį bei jų srauto greitį formuojamas įvairaus mikrodubų dydžio ir gylio švaraus paviršiaus mikroreljefas. Smulkios metalinės detalės šlifuojamos uždaruose besisukančiuose būgnuose ir vibraciniuose įrenginiuose, pripildytuose abrazyvų miltelių (sausų arba skystoje terpėje), akmenukų, granito ir marmuro skaldos, porceliano ar šlifavimo akmenų duženų (Griškonis, Šulčius 2008; Tričys, Ulozas 2004; Vilys *et al.* 2007; Fauchais *et al.* 2014; Critchlow, Brewis 1996; Grainger, Blunt 1998).

Paviršius taip pat gali būti valomas sausojo ledo dalelių srautu. Šis valymo būdas yra aplinkai nekenksmingas, bet pasižymi brangumu. Dėl savo silpno abrazyvinio poveikio valomam paviršiui jis yra mažai efektyvus, kai reikia pašalinti substrato metalo oksidinį sluoksnį nuo paviršiaus (Dong *et al.* 2011; Dong *et al.* 2012; Elbing *et al.* 2003; Danlos *et al.* 2011; Fauchais *et al.* 2014).

Mechaninis paviršiaus valymas keičia paviršiaus morfologiją, cheminį paviršiaus būvį ir didina sąveikos plotą. Substrato paviršiaus šiurkščio didėjimas didina dangos adheziją su substratu, tačiau abrazyvo likučiai ant paviršiaus ir substrato mechaniniai pažeidimai (mikrotrūkiai ir kt.) atlikus valymą gali neišvengiamai veikti dangos adheziją, mažinti atomų difuziją tarp dangos ir substrato bei keisti purškiamų dalelių vilgumą ant paviršiaus. Kartu su mechaniniu valymu gali būti naudojami ir kiti valymo būdai: ėsdinimas rūgštimis, šarmais, apdorojimas elektros išlydžiu ir t. t. (Lamraoui *et al.* 2010; Coddet *et al.* 1999; Prolongo, Urena 2009; Danlos *et al.* 2011; Critchlow *et al.* 2006). Mechaninis substrato valymas priskiriamas prie triukšmingų procesų, taip pat valymo metu atsiranda daug dulkių ir kitų teršalų, kurie gali sukelti grėsmę žmonių sveikatai.

Ultragarsinis paviršiaus valymas. Ultragarsiniu būdu nuvalomi riebalai ir kitokie teršalai nuo sudėtingos konfigūracijos detalių, turinčių valymui sunkiai prieinamų vietų. Šis būdas tinka tiek plaunant metalų paviršius organiniais tirpikliais, tiek ir karštais šarminiais tirpalais. Šio būdo efektyvumą lemia kavitacija: aukšto dažnio mechaninių virpesių veikiamame skystyje susidaro mažesnio ir didesnio slėgio sritys. Jose atsiranda ir susprogsta tirpale ištirpusių dujų (šiuo atveju oro) smulkūs burbuliukai. Jiems sprogdant sklinda stiprūs hidrauliniai smūgiai, kurie nuplėšia nuo valomo metalo paviršiaus tvirtai prikibusias riebalų, mineralinių alyvų ir kietųjų teršalų daleles. Ypač didelę reikšmę turi tai, kad ultragarsiniai virpesiai gali prasiskverbti į valomų paviršių siaurus plyšius, uždaras ertmes ir gerokai padidinti riebalų šalinimo nuo šių vietų efektyvumą (Tričys, Ulozas 2004; Vilys *et al.* 2007; Griškonis, Šulčius 2008; Fauchais *et al.* 2014).

Aliuminio lydinių paviršiuje natūraliai susiformuoja tvirta, tanki oksidinė plėvelė, kuriai būdinga gera adhezija su metalu. Todėl aliuminio lydinių ultragarsinis paviršiaus valymas leidžia pašalinti nuo substrato paviršiaus tik organinius ir neorganinius teršalus.

Cheminiai paviršiaus valymo būdai. Atliekant cheminį paviršiaus valymą, paviršius veikiamas skystų organinių tirpiklių arba/ir neorganinių tirpalų. Cheminiai paviršiaus valymo būdai ne tik pašalina riebalus nuo paviršiaus, bet metalo paviršiuje sukelia korozijos procesus dėl rūgštinės, šarminės aplinkos poveikio, ištirpdo natūraliai susidariusį aliuminio oksido sluoksnį, valo ir aktyvina paviršių, suformuoja poras paviršiaus sluoksnyje, kurios suteikia geresnę dangos sukibimą su substratu. Taip pat cheminis ėsdinimas suformuoja ploną, tolygią oksidinę plėvelę ant substrato paviršiaus, turintį tam tikrą mikrošiurkštį.

Norint nuo metalinių gaminių paviršiaus pašalinti riebalus, pirmiausia jie plaunami organiniais tirpikliais, o paskui šarminiais tirpalais. Dauguma organinių tirpiklių turi mažą paviršiaus įtempimo koeficientą, todėl gerai vilgo apdorojamą paviršių, lengvai prasiskverbia į sunkiai pasiekiamas ertmes ir gerai pašalina riebalinius teršalus tiek nuo paprasto, tiek nuo sudėtingo profilio detalių paviršiaus. Metalų paviršiams valyti naudojami organiniai tirpikliai skirstomi į degius (acetonas, etanolis, metanolis, izobutanolis, toluenas, benzinai, žibalas, vaitspiritas) ir nedegius (tetrachlormetanas CCl_4 , dichloretenas $\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$, trichloretenas C_2HCl_3 , tetrachloretenas C_2Cl_4 , trifluorchloretenas $\text{C}_2\text{H}_2\text{ClF}$ (Griškonis, Šulčius 2008; Lamraoui *et al.* 2010; Coddet *et al.* 1999; Prolongo, Urena 2009; Bellonci *et al.* 2007; Danlos *et al.* 2011; Critchlow *et al.* 2006; Fauchais *et al.* 2014; Critchlow, Brewis 1996; Tričys, Ulozas 2004).

Norint pašalinti oksido sluoksnį nuo aliuminio lydinio paviršiaus, substratas valomas rūgštiniais (sieros, druskos, azoto, fosforo rūgščių vandeniniais tirpalais ir kt.) ir šarminiais reagentais. Substrato metalo ir jo oksidinės plėvelės tirpimo greitis priklauso nuo ėsdinimo tirpalo temperatūros, sudėties ir koncentracijos. Įvairūs aliuminio lydinių cheminiai valymo būdai pateikti A priede (Spadaro *et al.* 2007; Prolongo, Urena 2009; Joshi *et al.* 2011; Sorrentino, Carrino 2009a; Vilys *et al.* 2007; Critchlow *et al.* 2006).

Šarminis aliuminio paviršiaus ėsdinimas pašalina nuo metalo paviršiaus oksido plėvelę ir selektyviai išėsdina grūdo ribas, kur yra intermetaliniai junginiai. Prieš atliekant šarminį ėsdinimą nuo bandinių iš anksto pašalinami riebalai acetonu ir etanoliu (Prolongo, Urena 2009). Aliuminio lydinių ėsdinimas fosforo rūgštimi ištirpina absorbuotas daleles, chemiškai modifikuoja paviršių, suformuoja mikroduobutes, sumažina šiurkštį, nusodina įvairius fosfatus ant substrato paviršiaus, pašalina magnį. Tyrimai su skenuojančiu elektroniniu mikroskopu parodė, kad fosforo rūgštis ištirpina tik dalį oksido sluoksnio (Cherepy *et al.* 2005; Mizuno *et al.* 2001). Aliuminį apdorojus sieros rūgšties ir geležies sulfato tirpalu substrato paviršinio sluoksnio akytumas padidėja, o dangos adhezija pagerėja labiau negu ėsdinant vien tik sieros rūgštimi (Prolongo, Urena 2009).

Vienas iš cheminių valymo būdų trūkumų yra pavojus aplinkai ir žmonių sveikatai. Europos Bendrijos direktyvos RoHS (*The Restriction of Hazardous Substances*) 2002/95/EC ir 2000/53/EC riboja pavojingų medžiagų naudojimą įvairiose pramonės srityse. Šios direktyvos užtikrina, kad draudžiamos medžiagos negalėtų patekti į aplinką. Naudojamų cheminių tirpalų perdirbimas ir utilizavimas yra gana brangus procesas, kuris labai padidina valymo būdo savikainą. Dėl šios priežasties ieškoma alternatyvių paviršiaus valymo būdų, nenaudojančių pavojingų medžiagų.

Anodinis valymas – tai elektrolitinis procesas, kai aliuminis oksiduojamas taikant išorinį elektros šaltinį, siekiant bandinių paviršiuje suformuoti porėtą, inertinę oksido plėvelę. Porėtos plėvelės storis priklauso nuo naudojamo

elektrolito rūšies (sieros, fosforo arba chromo rūgšties), temperatūros, srovės tankio, mirkymo laiko ir gali kisti nuo 2 iki 100 μm . Tyrimai parodė, kad aliuminio terminis apdorojimas prieš anodavimą stipriai veikia anodavimo proceso kinetiką ir gerina anodavimo efektyvumą. Plačiausiai yra taikomos dvi anodavimo metodikos: anodavimas fosforo rūgštimi ir anodavimas chromo rūgštimi. Atliekant anodavimą fosforo rūgštimi, metalo paviršiuje susidaro porėtesnė oksido plėvelė negu anodavimo chromo rūgštimi metu. Porėta oksido plėvelė turi pakankamą šiurkštį dangos mechaniniam sukibimui su substratu ir padidina adheziją (Bellonce *et al.* 2007; Tsangaraki-Kaplanoglou *et al.* 2006; Critchlow, Brewis 1996, Erdogan *et al.* 2012, Aerts *et al.* 2010; Bjorgum *et al.* 2003; Critchlow *et al.* 2006). Elektrolitų naudojimas anodavimo proceso metu sukelia daug problemų: cheminiai tirpalai turi būti saugiai šalinami ir perdirbami, o žmonės ir aplinka turi būti apsaugoti.

Paviršiaus valymas lazerio spinduliuote. Valymas lazerio spinduliuote grindžiamas teršalų išgarinimu, kai teršalai veikiami didelės energijos koncentruoto šviesos srauto – lazerio spinduliuotės. Spinduliuotės paveikti teršalai intensyviai garuoja, be to, dėl skirtingo teršalų ir valomo paviršiaus šiluminio plėtimosi koeficientų tampa trapūs. Atsisluoksniavę nuo paviršiaus teršalai dažniausiai šalinami oro ar kitų inertinių dujų srautu (Ralys *et al.* 2012). Po lazerio abliacijos aliuminio paviršius yra nehomogeninės morfologijos, jame yra daug mikrokraterių. Didesnis lazerio abliacijos energijos tankis lemia didesnę mikrokraterių skaičių ir geresnę valymo efektyvumą. Abliacija lazeriu pašalina oksidus, organinius ir neorganinius paviršiaus teršalus, taip pat sukuria paviršiaus morfologiją (tam tikros cheminės sudėties), kuri didina užpurkštos dangos adheziją su substratu (Coddet *et al.* 1999). Tyrimai rodo, kad veikiant aliuminio paviršių 1 ir 2 mm skersmens, 0,5–10 J/cm² energijos tankio lazerio spinduliuote, dėl paviršiuje esančio vandens dehidratacijos gaunamas didelio porėtumo paviršius (Spadaro *et al.* 2007). Valant aliuminio paviršių ir naudojant 4,42·10¹¹ W/m² galios impulsinio lazerio spinduliuotę, elementinis aliuminio kiekis substrato paviršiuje padidėja iki 18,7 % (Rechner *et al.* 2010).

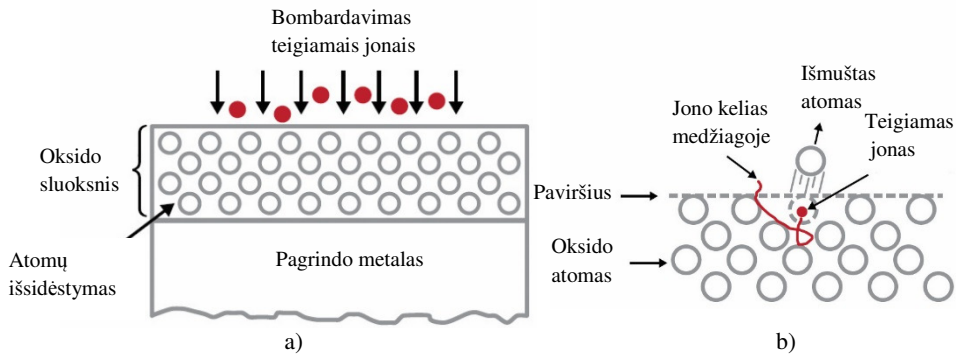
Paviršiaus valymo lazerio spinduliuotės parametrai (bangos ilgis, dažnis, spinduliuotės judėjimo greitis, energijos tankis ir kt.) parenkami pagal taršos rūšį ir valomo paviršiaus savybes. Kontroliuojant šiuos parametrus galima užtikrinti valomo paviršiaus kokybę. Paviršiaus valymas lazerio spinduliuote plačiai taikomas pramonėje, siekiant pašalinti nuo gaminio paviršiaus organinius nešvarumus, senų dažų sluoksnį, korozijos produktus ir t. t. Dažniausiai šis būdas taikomas valant gaminių paviršius prieš dažymą, litavimą ir klijavimą. Per paskutinį dešimtmetį atsirado nemažai mokslinių tyrimų apie substrato paviršiaus valymą lazeriu prieš dengimą dangomis, bet apie šios substrato valymo technologijos platų pritaikymą pramonėje duomenų nėra. Paviršiaus valymas lazerio spinduliuote praktiškai neteršia gamtos, bet pasižymi proceso brangumu,

mažu našumu ir labai mažu valymo zonos pločiu (Coddet *et al.* 1999; Danlos *et al.* 2011; Rechner *et al.* 2010; Spadaro *et al.* 2007; Lamraoui *et al.* 2010).

Substrato paviršiaus valymas plazma. Medžiagos plazminis valymas vyksta dėl plazmos jonų bombardavimo proceso mechaninio poveikio substrato paviršiui ir krūvį turinčių dalelių cheminės sąveikos su teršalais. Apdorojus metalo paviršių plazmos srautu, pasikeičia paviršiaus sluoksnio fizikinės ir cheminės savybės, paviršiaus morfologija ir pašalinami organiniai teršalai. Šis substrato paviršiaus apdorojimo būdas yra aplinkai nekenksmingas, jį lengvai galima integruoti į technologinę liniją. Tačiau šis būdas yra mažai efektyvus ir brangus (Prysiashnyi *et al.* 2012a; Diaz-Benito, Velasco 2013).

Plazminio valymo proceso metu naudojamos įvairios dujos: argonas, azotas, helis, jų mišiniai ir kt. Valymo proceso parametrai, nuo kurių priklauso plazmos savybės ir paviršiaus apdorojimo efektyvumas, yra reaktoriaus geometrija, plazmos srauto galia, darbinių dujų rūšis, įvedamos energijos į paviršiaus vienetą dydis ir kt. Mažinant plazmos slėgį, didinant įtampą arba ilginant plazmos veikimo trukmę, gerinamas paviršiaus vilgumas. Taip yra todėl, kad didėja plazmos jonizacijos laipsnis valymo metu ir krūvį turinčių dalelių skaičius plazmoje, dėl to padidėja paviršiaus aktyvavimas (Prysiashnyi *et al.* 2012a; Prysiashnyi *et al.* 2012b; Diaz-Benito, Velasco 2013; Sorrentino, Carrino 2009a; Polini, Sorrentino 2003; Sorrentino, Carrino 2009b). Substrato paviršiaus valymas plazma plačiai taikomas valant automatikos ir elektronikos komponentus prieš dengimą polimerinėmis dangomis. Taip pat šis valymo būdas naudojamas valant puslaidininkines, kvarcines ir kitas dielektrines medžiagas vakuume. Valant tiesioginio poliškumo Ar plazma, aliuminio paviršiuje sumažėja angliavandenilių kiekis, bet padidėja aliuminio oksido ir hidroksidų kiekis. Hidroksidų kiekio didėjimas rodo, kad paviršius labai aktyvus ir greitai hidratuojasi drėgnoje aplinkoje. Naudojant Ar/O₂ plazminį valymą, aliuminio paviršius yra papildomai oksiduojamas, tačiau deguonies įvedimas į Ar plazmą mažina angliavandenilių ir adsorbuoto vandens kiekį aliuminio substrato paviršiuje (Prysiashnyi *et al.* 2012a, Prysiashnyi *et al.* 2012c; Diaz-Benito, Velasco 2013).

Katodinis paviršiaus valymas. Katodinio valymo proceso esmė yra katodo medžiagos paviršinio oksido sluoksnio suardymas vykstant elektros išlydžiui tarp elektrodų (1.9 pav.). Išlydžio lanke vyksta dujų atomų ir molekulių jonizacijos procesas. Susiformavę teigiamieji jonai skrieja neigiamo lanko poliaus link ir atsitrenkia į katodo paviršių. Katodinio bombardavimo metu paviršinio sluoksnio dalelės atomizuojamos ir palieka medžiagos paviršių. Dalis išmuštų atomų nusėda ant bandinio paviršiaus šalia katodinės srities, o kita jų dalis dėl susidūrimų su dujų molekulėmis grįžta į katodinę bandinio zoną.



1.9 pav. Katodinio valymo mechanizmo schema: a) metalo paviršiaus girdelės bombardavimas jonais; b) paviršiaus sluoksnio atomų išmušimas jonais (Sarraf, Kovacevic 2010)

Fig. 1.9. Schematic drawing of cathodic cleaning mechanism: a) bombarding process of metal surface lattice with the ions; b) ejection of a surface atom by an ion

Aliuminio lydinių katodinio valymo metu daugiausia naudojama kintamoji srovė. Priklausomai nuo proceso parametrų, atlikus katodinį valymą, kinta paviršiaus topografija, šiurkštis, cheminė sudėtis (keičiasi deguonies, aliuminio ir magnio kiekiai). Dėl padidėjusio paviršiaus šiurkščio, pašalinto organinio sluoksnio ir sumažinto oksido sluoksnio aliuminio lydinio klijuotos jungties šlyties adhezijos jėga atlikus katodinį valymą padidėja nuo ~9,9 MPa iki ~19 MPa. Šis valymo būdas priskiriamas sausų ir aplinką neteršiančių valymo būdų grupei ir laikomas viena iš aplinkai nekenksmingų gamybinių technologijų (Anagreh, Robaidi 2010; Sarraf, Kovacevic 2010; Sarraf *et al.* 2009). Literatūros analizė parodė, kad šiuo metu šis aliuminio lydinių valymo būdas netaikomas terminia-me purškime, bet dėl savo numatomų efektų gali būti gera alternatyva plačiausiai taikomiems mechaniniams, cheminiams bei mechaniniams ir cheminiams valymo būdams.

1.1.6. Plazminių būdų purkštų tiškalo formavimasis ant skirtingais būdais valytų aliuminio lydinių paviršių

Siekiant patobulinti terminio purškimo technologiją ir pagerinti dangų eksploatacines savybes, svarbu suprasti ir žinoti tiškalo formavimosi procesą, tiškalo ir substrato sąveiką ir substrato paviršiaus būsenos įtaką tiškalo elgsenai. Purškimo metu susiduriama su tokiais nepageidaujamais procesais: atsitrenkusių dalelių į substratą išsitaškymas, tiškalo oksidacija formavimosi metu, tuštumų (porų) atsiradimas, įtrūkiai ir atsisluoksniavimas užpurkštoje dangoje. Dangos mikrostruktūra ir tokios savybės, kaip akytumas ir adhezija, stipriai priklauso nuo kiekvieno

išsitaškiusio tiškalo, kadangi pirmasis tiškalo sluoksnis nulemia dangos ir substrato adheziją, o dangos koheziją lemia vidinių tiškalo kontaktas. Nustatyta (Brossard *et al.* 2010a; Yang *et al.* 2013), kad dangos adhezija yra glaudžiai susijusi su tiškalo forma. Tiškalo formavimosi procesą stipriai veikia substrato temperatūra, adsorbuotų dujų desorbcijos ir kondensacijos procesai, paviršiaus būvis (šiurkštis, paviršiuje esantys cheminiai junginiai), tiškalo ir substrato paviršiaus kontakto šiluminė varža. Nustatyta, kad tiškalo išsitaškymas labai priklauso nuo pasklidusių išlydytų dalelių pirminės kristalizacijos ir skysto lašelio vilgumo ant substrato paviršiaus. Vandens pašalinimo procesas nuo substrato paviršiaus dehidratacijos metu turi įtaką tiškalo morfologijai. Įvairūs substrato paviršiaus valymo būdai, kaitinimas prieš purškimą ir purškimo metu keičia paviršiaus būseną ir veikia tiškalo savybes ir formavimąsi (Brossard *et al.* 2010a; Yang *et al.* 2013).

Purškiant plazminiu būdu nikelio-chromo tiškalus ant lygaus ($R_a = [1,2 \pm 0,2] \mu\text{m}$) ir smėliuoto ($R_a = [6,9 \pm 0,2] \mu\text{m}$) aliuminio lydinio paviršiaus, gaunami netaisyklingos formos tiškai (B priedas). Skersinis tiškalo vaizdas ant smėliuoto substrato parodė, kad tiškalo struktūra yra nehomogeniška, kontaktas tarp tiškalo ir substrato yra blogas, o tiškalo ir substrato sandūra yra netaisyklingos formos ir su tuštumomis. Tuštumų ir oksidų susidarymas gali turėti neigiamą efektą dangų savybėms: tankiui, šiluminiui ir elektriniui laidumui ir t. t. Įvairios studijos rodo, kad didelis šiurkštis skatina išsitaškiusių tiškalo formavimąsi plazminio purškimo metu, dėl to susidaro netaisyklingos formos tiškai arba tuštumos. Eksperimentiniai darbai rodo, kad plazminio purškimo metu šiurkštesni substrato paviršiai yra labiau linkę išsilydyti negu lygūs substratai. Taigi, aliuminio substrato šiurkščio padidėjimas didina substrato išlydymo laipsnį, dangos oksidų ir tuštumų koncentraciją, taip pat labai lemia išlydytų tiškalo išsitaškymą ant aliuminio substrato paviršiaus (Brossard *et al.* 2010d).

Plazminiu būdu užpurškus nikelio-chromo tiškalus ant ėsdintų 10 % HF ir 15 % H_2SO_4 rūgštimis aliuminio lydinio substratų ($R_a = [444 \pm 100] \text{nm}$), yra gaunami fragmentiškesni tiškai. Purškiamos dalelės nelimpa prie aliuminio lydinio substrato paviršiaus suformuodamos kai kur mažus lašelius, turinčius sferinę morfologiją (B priedas). Nustatyta, kad tokia tiškalo forma atsiranda dėl paviršiaus įtempto būvio efekto. Aliuminio bandiniai, kurie buvo ėsdinami 10 % HF ir 15 % H_2SO_4 rūgštimis, turi santykinai mažą šiurkštį, lyginant su smėliuotu aliuminio lydinio substratu, tačiau paviršiuje susiformuoja taisyklingesnės formos tiškai. Tiškai, užpurkšti ant 10 % HF ir 15 % H_2SO_4 rūgštimis ėsdinto ir termiškai apdoroto aliuminio lydinio substrato ($R_a = [626 \pm 88] \text{nm}$), yra ne tokios taisyklingos formos, tačiau mažesnio dydžio, lyginant su tiškais ant šiurkščių ir smėliuotų aliuminio lydinio paviršių (B priedas). Nustatyta, kad nikelio-chromo tiškai lokaliai išlydo substratą, sudarydami metastabilias fazes.

Tokių metastabilių fazių formavimasis gali turėti įtakos dangos adhezijai. Nikelio-chromo dalelių tiškųjų nanoadhezija ant 10 % HF ir 15 % H_2SO_4 rūgštimis ęsdinto ir termiškai apdoroto aliuminio lydinio paviršiaus yra didesnė negu tik ant 10 % HF ir 15 % H_2SO_4 rūgštimis ęsdinto aliuminio lydinio paviršiaus. Taip yra todėl, kad valant rūgštimis susidaro nuosėdų, kurios adsorbuojasi ant aliuminio lydinio substrato paviršiaus. Šios susidariusios nuosėdos terminio apdorojimo metu yra išgarinamos ir tokiu būdu yra pagerinama purškiamų dalelių adhezija ant aliuminio lydinio substrato (Brossard *et al.* 2010d).

Atlikti tyrimai (Brossard *et al.* 2010a; Tran *et al.* 2008) parodė, kad plazminiū būdu purškiant ant virtų ir virtų bei termiškai apdorotų aliuminio lydinio substratų, nebuvo rasta nikelio-chromo tiškųjų (B priedas). Tiriant virtus aliuminio bandinius, buvo nustatyta, kad bandinių paviršiuje susidaro storas (>200 nm) boehmito (AlOOH) sluoksnis. Tokio sluoksnio formavimasis ant aliuminio lydinio paviršiaus mažina nikelio-chromo tiškųjų vilgumo galimybes ir užpurkštų tiškųjų adheziją (Brossard *et al.* 2010a; Tran *et al.* 2008).

Eksperimentiniai tyrimai (Tran *et al.* 2011; Brossard *et al.* 2010a) rodo, kad, plazminiū būdu formuojant nikelio-chromo tiškalus ant poliruotų, poliruotų ir pakaitintų bei poliruotų ir kaitintų aliuminio bandinių, substrato apdorojimo pobūdis lemia apvalių išsitaškiusių tiškųjų koncentraciją paviršiuje. Kaitinti aliuminio lydinio bandiniai turėjo didesnę apvalių išsitaškiusių tiškųjų (100 proc.) koncentraciją su didžiausiu vidutiniu skersmeniu 225,75 μm , o ant poliruoto aliuminio lydinio bandinio buvo mažiau apvalių išsitaškiusių tiškųjų (70 proc.) su mažiausiu vidutiniu skersmeniu 137,25 μm . Nustatyta, kad terminis apdorojimas labai sumažina netaisyklingų ir apvalių su tuštumomis tiškųjų kieki ant pakaitinto aliuminio lydinio bandinio. Skirtingų rūšių tiškųjų charakteristikos ant poliruoto, poliruoto ir pakaitinto bei poliruoto ir kaitinamo aliuminio lydinio substrato paviršiaus parodytos C priede. Tiškalo morfologija kinta dėl paviršiaus būsenos ir skirtingos hidroksido koncentracijos substrato paviršiuje. Kaitinamo aliuminio substrato paviršiuje yra apie 17 kartų mažiau hidroksidų negu poliruotame aliuminio paviršiuje. Taip yra dėl substrato paviršiaus dehidratavimo proceso, kai aliuminio lydinys yra kaitinamas. Kaitinimo metu susiformavę apvalūs tiškai pagerina dangos kokybę, kuri pasižymi aukšta adhezija ir kohezija, mažu akytumu ir mažiausiais nusodinamos medžiagos nuostoliais. Išsitaškę tiškai pasižymi bloga adhezija, kohezija ir dideliu akytumu. Tyrimai parodė, kad tarp apvalių tiškųjų ir substrato paviršiaus atsiranda medžiagos maišymasis, kai aliuminio lydinio substratas yra pakaitinamas arba kaitinamas. Tai patvirtina, kad aliuminio lydinio substrato paviršius pasiekė lydymosi temperatūrą, dėl to atsiranda geras sukibimas tarp tiškalo ir substrato. Taigi, paviršiaus būseną yra svarbus tiškųjų bei tiškalo ir substrato sandūros formavimo veiksnys (Tran, Hyland 2009; Tran *et al.* 2008; Brossard *et al.* 2010a; Brossard *et al.* 2010b; Tran *et al.* 2011; Brossard *et al.* 2010c; Brossard *et al.* 2010d).

1.1.7. Veiksniai, turintys įtakos termiškai purkštų dangų adhezijai ir kohezijai

Termiškai purkštų dangų technologinės charakteristikos labai priklauso nuo dangos adhezijos su substratu ir užpurkštų tiškųjų kohezijos. Sukibimas tarp purškiamų dalelių ir substrato lemia dangos kokybę. Dangos adhezijos stipris su substratu priklauso nuo dangos ir substrato medžiagos tarpusavio fizikinės ir cheminės sąveikos, vykstančios paviršių sąlyčio zonoje, taip pat ir nuo dangos mikrostruktūros. Blogas dangos adhezijos stipris atsiranda dėl struktūrinio medžiagų nesuderinamumo, nepakankamo metalurginio ryšio, didelių vidinių įtempių, netinkamai parinktų purškimo režimo parametrų (Valiulis 2012; Valiulis 2005). Dangos adheziją gali lemti dėl vietinės plastinės deformacijos vykstanti įtempių relaksacija ir iš dalies išlydytų dalelių persitvarkymas. Įtrūkiai dangoje ir dangos atšokimas nuo substrato rodo blogą dangos kokybę, todėl struktūros vientisumas yra vienas iš svarbiausių rodiklių, leidžiančių užtikrinti dangos ilgamžiškumą ir patikimumą (Azizpour *et al.* 2012; Krishnamurthy *et al.* 2009).

Terminio purškimo procese tarp dangos ir substrato skiriami trys skirtingi adhezijos mechanizmai: mechaninis, fizikinis ir cheminis-difuzinis sukibimas (Wang *et al.* 2005; Khan *et al.* 2003; Balic *et al.* 2009; Baldan 2012; Krishnamurthy *et al.* 2009). Mechaninis ryšys atsiranda dėl tiškųjų deformavimo proceso ir jų mechaninio užstrigimo paviršiaus nelygumuose (susidaro be tarp-molekulinių sąveikų); cheminį ryšį sukelia cheminės reakcijos ir difuzijos procesai tarp dangos ir substrato; fizikinis ryšys atsiranda dėl Van der Valso jėgos sąveikos (Balic *et al.* 2009).

Mechaninis dangų sukibimas su substratu priklauso nuo substrato paviršiaus šiurkščio, smūgio jėgos dalelėms atsitrengiant į substratą ir tiškųjų kietėjimo greičio (Era *et al.* 1998; Sobolev *et al.* 1997). Taip pat mechaninį dangų sukibimą labai lemia oksidacijos procesai, tiškųjų morfologija ir liekamieji įtempiai. Siekiant padidinti mechaninį sukibimą tarp dangos ir substrato, naudojant tradicinius terminio purškimo procesus, reikia didinti dalelių įkaitinimo temperatūrą (Wang *et al.* 2005; Sobolev *et al.* 1997).

Fizikinis sukibimas susidaro esant artimam dangos ir substrato paviršių kontaktui, kai atsiranda ryšiai tarp polinių molekulių. Susidariusio ryšio stiprumas yra labai nedidelis lyginant su cheminiu-difuziniu ryšiu. Ryšio energijos dydį lemia dipolinių molekulių erdvinė orientacija. Dėl dipolinės sąveikos susidarantys ryšiai formuojasi labai greitai, bet lengvai suyra veikiant temperatūrai (Griškonis, Šulčius 2008; Wang *et al.* 2005).

Cheminis-difuzinis ryšys tarp dangos ir substrato atsiranda tada, kai dangos medžiaga turi aukštesnę lydymosi temperatūrą ir yra nusodinama ant substrato, turinčio žemesnę lydymosi temperatūrą (Wang *et al.* 2005). Substratas su danga gerai sukimba tada, kai substrato ir dangos metalų atomų matmenys yra artimi ir metalai gerai tirpsta vienas kitame, t. y. sudaro lydinį. Jei dėl nevienodu greičiu

vykstančios abipusės difuzijos substrato ir dangos sąlyčio riboje susidaro trapi intermetalinė fazė, adhezija susilpnėja, dangoje atsiranda mikroporų, pasikeičia dangos sudėtis ir savybės (Griškonis, Šulčius 2008). Atomų difuzijos procesai dangos ir substrato sandūroje atsiranda tada, kai yra aukšta substrato temperatūra ir naudojamos žemo slėgio ar vakuumo plazmos purškimo technologijos (Wang *et al.* 2005).

Dangų adhezija priklauso nuo substrato savybių, dangos medžiagos rūšies, dangų dengimo proceso, jo parametrų ir aplinkos sąlygų (Sobolev *et al.* 1997). Pavyzdžiui, purškimo kampas, substrato pakaitinimo temperatūra, dalelių greitis, purškiamų miltelių dalelių dydis ir t. t. labai veikia dangos adhezijos stiprumą (Khan *et al.* 2003). Terminis paviršiaus apdorojimas purškimo metu pagal Brossard *et al.* 2010a; Brossard *et al.* 2010c; Tran, Hyland 2009; Tran *et al.* 2008; Tran *et al.* 2011 nuo aliuminio paviršiaus pašalina hidroksidus dehidratavimo proceso metu, kurie labai lemia tiškųjų išsitaikymą, jų fragmentaciją ir prastą sukibimą su substratu. Tokiu būdu yra padidinamas paviršiaus nanošiuurkštis, kontakto plotas ir vilgumas. Dėl to padidėja apvalių tiškųjų formavimasis, tiškalo tankis ir jo skersmuo. Taip pat yra sumažinamas tiškųjų išsitaikymas, oksidų, tuštumų formavimasis tiškaluose ir pailginamas tiškųjų kristalizacijos laikas. Jei yra naudojama pakankamai didelė substrato kaitinimo temperatūra, substratas gali išsilydyti dėl atskriejančių išsilydusių dalelių. Taip yra gaunama geresnė adhezija tarp tiškalo ir substrato. Kitas svarbus veiksnys yra individualių tiškųjų kohezija, kurią lemia momentinis tiškųjų išsitaikymo laipsnis dangos formavimo metu, purškiamų dalelių temperatūra, jų greitis ir substrato temperatūra (Krishnamurthy *et al.* 2009). Vidinis dangos sukibimas (kohezija) didėja didėjant dangos tankiui ir dalelių, atsitrenkusių į substratą, greičiui. Dangos kohezija mažėja didėjant substrato-tiškalo sandūros įtempimams. Oksidų plėvelės, korozijos produktai ir kitokie paviršiaus teršalai blogina dangos sukibimą su substratu. Substrato paruošimas labai lemia dangos adheziją, jos kokybę ir ilgaamžiškumą (Griškonis, Šulčius 2008; Montay *et al.* 2004).

Kitas lemiamas dangos adhezijos veiksnys yra dengiamojo metalo šiuurkštis. Šiuurkštesnio paviršiaus tikrasis plotas yra didesnis negu lygaus, dėl to pagrindo ir dangos sąlyčio plotas, kuriame vyksta abipusė metalų atomų difuzija, taip pat yra didesnis. Didėjant substrato paviršiaus šiuurkščiui, didėja dangos su substratu sukibimo patvarumas. Tai priklauso nuo gniuždymo įtempių dangoje, kurie yra susiję su paviršiaus šiuurkščiu, purškimo proceso temperatūra ir plazmos stulpo slėgiu. Šiuurkštesnė sandūra trukdo įtrūkių atsiradimui lyginant su lygiu paviršiumi. Tačiau net jei sandūros sukibimo patvarumas didėja didėjant R_a , storų dangų liekamieji tempimo įtempiai yra vieni iš svarbiausių veiksnių, lemiančių dangų adhezijos mažėjimą (Griškonis, Šulčius 2008; Khan *et al.* 2003).

Liekamuosius įtempius dangoje ir substrate lemia šie veiksniai: substrato pobūdis, purškimo temperatūra, dangos sluoksnio storis, temperatūros gradientas

dangoje, substrato paruošimas ir tiškųjų greitis (Montay *et al.* 2004; Godoy *et al.* 2002). Dangos ir substrato sukibimo pobūdis ir dangos mikrostruktūra labai stipriai lemia liekamųjų įtempčių pasiskirstymą. Paprastai yra žinoma, kad liekamieji įtempčiai gali sukelti atsiluoksniavimą sandūroje tarp dangos ir substrato, o blogiausiu atveju dangoje gali atsirasti trūkių ir nuolaužų (Clyne, Gill 1996; Azizpour *et al.* 2012). Tempimo įtempčiai, kurie viršija medžiagos stiprumo ribą, sukelia įtrūkius dangos paviršiuje arba sandūroje tarp dangos ir substrato. Gniuždomieji liekamieji įtempčiai sandūroje tarp dangos ir substrato apsaugo nuo įtrūkių atsiradimo dangoje, pagerina adheziją, atsparumą nuovargiui ir paviršiaus patvarumą dangos eksploatacijos metu (Clyne, Gill 1996; Montay *et al.* 2004).

1.2. Pirmojo skyriaus išvados ir disertacijos uždavinių formulavimas

1. Aliuminio-magnio lydiniai dėl mažo tankio ir didelio specifinio stiprio plačiai taikomi pramonėje, tačiau žema lydymosi temperatūra, prastas atsparumas karščiui, mažas kietis, blogas atsparumas dilimui ir cheminis paviršiaus aktyvumas esant aukštoms temperatūroms riboja jų taikymą sunkiomis eksploatacijos sąlygomis. Apsauginių daugiafunkčių dangų formavimas didelės energijos (kinetinės ir šiluminės) purškimo procesais (DG, HVOF, PP) didina aliuminio gaminių patvarumą, atsparumą dilimui ir korozijai. Plazminis purškimas leidžia realizuoti padengimo procesą naudojant inertines dujas ir tokiu būdu sumažinti greitą aliuminio substrato ir purškiamos medžiagos oksidavimąsi bei kitus cheminius procesus. Tyrimų analizė parodė, kad plazminiam purškimui būdingas procesų dinamiškumas ir parametrų svyravimai labai lemia dangos kokybę, todėl kuriant padengimo technologiją būtina optimizuoti purškimo proceso parametrus.
2. Pagrindinė technologinė problema dengiant aliuminio-magnio lydinius yra nuolat vykstantis tankios aliuminio oksido plėvelės ir hidroksido formavimasis ant dengiamo gaminio paviršiaus. Visa tai trukdo sudaryti gerą dangos sukibimą su substratu. Aliuminio pagrindo lydinių paviršiams valyti plačiai naudojami mechaniniai, terminiai, cheminiai, elektrocheminiai ir fizikiniai būdai. Efektyvi ir nebrangi alternatyva galėtų būti katodinis valymas. Katodinis valymas elektros išlydžiu ardo paviršinę oksidinę plėvelę ir pakaitina veikiamą medžiagą proceso metu. Galima prognozuoti, kad pritaikius katodinį valymą aliuminio-magnio lydinių substratams taip pat bus skatinamas drėgmės ir teršalų pašalinimas bei magnio difuzija į substrato paviršių, tokiu būdu gerinant pirmųjų

tiškalų formavimąsi ir didinant adheziją. Šis valymo būdas priskiriamas prie aplinkai nekenksmingų gamybinių technologijų.

3. Šiuo metu turimi duomenys apie aliuminio pagrindo substratų paruošimą nesusisteminti, publikacijose teikiami rezultatai neišsamūs, o substrato paviršiaus valymo būdų poveikis substrato paviršiaus būsenai ir dangų adhezijai ištirtas nepakankamai. Literatūros šaltinių analizė rodo, kad šiuo metu pramonėje dažniausiai naudojamas srautinimas skirtingos rūšies abrazyvais, cheminis ėsdinimas natrio šarmu, fosforo bei azoto rūgštimi ir įvairios šių būdų kombinacijos. Nėra duomenų, kad katodinio valymo efektas, plačiai naudojamas suvirinant aliuminį ir jo lydinius, būtų taikomas purškimo technologijose. Todėl tikslinga, siekiant užtikrinti pakankamą apsauginių dangų sukibimą su substratu, kartu su dažniausiai naudojamais valymo būdais ištirti aliuminio-magnio lydinių katodinį valymą, įvertinti jo efektyvumą prieš dengimą ir pasiūlyti geriausią technologinį sprendimą.

Darbo tikslui pasiekti, darbe reikia spręsti šiuos uždavinius:

1. Nustatyti aliuminio-magnio lydinių substrato paviršiaus charakteristikas (topografiją, paviršiaus cheminius junginius, vilgumą, laisvąją energiją) pritaikius skirtingus paviršiaus valymo būdus (cheminius, mechaninį, mechaninius-cheminius, elektrinį ir mechaninį-elektrinį) ir įvertinti šių veiksnių bei substrato kaitinimo temperatūros poveikį dangos tiškalų formavimosi procesui.
2. Optimizuoti plazminio purškimo proceso parametrus ir suformuoti dilimui bei korozijai atsparią dangą aliuminio-magnio lydinio paviršiuje.
3. Ištirti nikelio-aliuminio purkštinių dangų mikrostruktūros fazines dedamąsias, jų savybes (aktyumą, adheziją, atsparumą dilimui, oksidacijai ir korozijai) ir nustatyti purkštinių dangų sustiprinimo priežastis bei pobūdį.

Aluminio-magnio lydinių paviršiaus valymo būdų metodika, plazminio purškimo įranga, darbe taikomi tyrimo metodai ir medžiagos

Darbe taikomi tyrimo metodai, kurie parinkti siekiant išsiaiškinti aluminio-magnio lydinių paviršiaus valymo būdų įtaką plazminiu būdu purkštų dangų formavimosi procesams ir adhezijai. Taip pat šiame skyriuje pateikti kiti tyrimo metodai plazminiu būdu užpurkštų dangų savybėms tirti. Prieš atliekant eksperimentinius bandymus nuo visų aluminio-magnio bandinių buvo pašalinti riebalai acetonu ir valomi įvairiais paviršiaus valymo būdais, siekiant pakeisti paviršiaus fizikinę ir cheminę būseną. Buvo sukurtas kombinuoto katodinio valymo ir plazminio purškimo stendas. Ištirta valytų aluminio-magnio lydinių paviršiaus mikrostruktūra, topografija, mikro- ir nanošiurkštis, cheminė sudėtis, vilgumas ir laisvoji paviršiaus energija. Tolesniuose bandymuose buvo atliekamas plazminis purškimas su pasirinktais 80Ni-20Al milteliais. Atliekant tyrimus skenuojančiu elektroniniu mikroskopu, buvo ištirta plazminiu būdu užpurkštų 80Ni-20Al tiškalių forma bei dangos ir substrato sandūros sritis. Taip pat ištirta plazminiu būdu užpurkštų dangų adhezija, akytumas, mikrostruktūra, dangos fazinė sudėtis, kietumas, atsparumas dilimui, aukštatemperatūrei ir elektrocheminei korozijai.

Skyriaus medžiaga paskelbta trijuose autorės straipsniuose (Lukauskaitė *et al.* 2013; Lukauskaitė *et al.* 2014a; Lukauskaitė *et al.* 2014c).

2. 1. Tyrimams naudotos medžiagos

2.1.1. Purškimo medžiagų parinkimas

Apsauginės dangos plazminio purškimo būdu formuojamos Ni, Co, Fe ir Cr pagrindu. Lyginant nikelio, kobalto, geležies ir chromo plėtimosi koeficientus su aliuminiu, matyti, kad plėtimosi koeficientai atitinkamai 1,80; 1,94; 2,04; 2,91 kartų mažesni (2.1 lentelė). Toks didelis fizikinių savybių skirtumas labai lemia didelius dangos liekamuosius įtempius ir blogina adheziją.

Nikelio pagrindo miltelių plėtimosi koeficientas yra tik 1,8 karto mažesnis negu aliuminio substrato plėtimosi koeficientas, todėl fizikinių savybių skirtumas tarp šių medžiagų yra mažiausias. Panašiai skiriasi ir Ni bei Al šiluminis laidumas. Siekiant labiau sumažinti fizikinių savybių skirtumus tarp šių metalų, plazminiam purškimui buvo parinkti nikelio pagrindo milteliai su 20 % aliuminio. Nikelį legiravus aliuminiu, sumažėja dangos lydymosi temperatūra, nes tai labai svarbu atliekant terminį purškimą, kai siekiama gauti lydytos medžiagos dangą.

2.1 lentelė. Įvairių metalų fizikinių savybių palyginimas

Table 2.1. The comparisons of physical properties of metals

Medžiagos	Linijinio plėtimosi koeficientas, $1/^{\circ}\text{C}$	Lydymosi temperatūra, $^{\circ}\text{C}$	Šiluminis laidis, $\text{W/m}\cdot\text{K}$
Al	$23,9 \cdot 10^{-6}$	660	343
Ni	$13,3 \cdot 10^{-6}$	1453	90,1
Co	$12,3 \cdot 10^{-6}$	1493	69,1
Fe	$11,7 \cdot 10^{-6}$	1539	74,0
Cr	$8,2 \cdot 10^{-6}$	1890	67,0

Darbe buvo pasirinkti *Sulzer Metco* bendrovės 80 % nikelio ir 20 % aliuminio plazminio purškimo milteliai (2.2 lentelė). Žinoma, kad nikelio pagrindo dangos pasižymi geru atsparumu aukštatemperatūrei korozijai ir dilimui, o aliuminio-magnio lydinys (dengiamasis substratas) pasižymi žema lydymosi temperatūra (660 $^{\circ}\text{C}$) ir blogu atsparumu dilimui.

2.2 lentelė. Eksperimentams naudojamų 80Ni-20Al purškiamųjų miltelių cheminė sudėtis ir bendroji charakteristika pagal gamintojo duomenis

Table 2.2. Chemical composition and performance of 80Ni-20Al thermal sprayed powders used for experiments (data provided by the manufacturer)

Miltelių cheminė sudėtis (masės %)	Bendroji miltelių charakteristika
80 % Ni, 20 % Al	Dalelių dydis 53–90 μm . Miltelių tankis 2,5–3,5 g/cm^3

Eksperimentinio tyrimo metu buvo ištirta šių miltelių forma, morfologija, mikrostruktūra, fazinė sudėtis, nustatytos lydymosi temperatūros, kurios yra svarbios atliekant plazminį purškimą ir siekiant gauti kokybiškas dangas.

2.1.2. Substratas

Eksperimentiniams tyrimams kaip substratas buvo naudojamas AW 5754 markės aliuminio-magnio lydinys.

2.3 lentelė. Substrato medžiagos cheminė sudėtis, masės % (LST EN 573-3)

Table 2.3. Chemical composition (in wt. %) of substrate material (LST EN 573-3)

Medžiaga	Al	Mg	Mn	Fe	Si	Kiti
Aliuminio-magnio lydinys AW 5754	Likęs (~ 94,2–95,2)	2,6–3,6	0,5	0,4	0,4	0,9

2.4 lentelė. Aliuminio-magnio lydinio AW 5754 fizikinės ir mechaninės savybės

Table 2.4. Physical and mechanical properties of aluminium magnesium alloy AW 5754

Savybės	Reikšmės
Tankis, g/cm^3	2,66
Lydymosi temperatūra, $^{\circ}\text{C}$	600
Tamprumo modulis, GPa	68
Elektrinė varža, $\Omega \cdot \text{m}$	$0,049 \cdot 10^{-6}$
Šilumos laidumas, $\text{W/m} \cdot \text{K}$	147
Šiluminis plėtimasis, K^{-1}	$24 \cdot 10^{-6}$
Sąlyginė takumo riba, MPa	185–245
Tempimo stiprumo riba, MPa	245–290
Pailgėjimas, %	10–15

Šios markės aliuminio-magnio lydiniai yra plačiai naudojami laivų statyboje, transporto priemonėse, žvejybos pramonės įrangoje, maisto pramonėje, suvirinant chemijos ir atominės pramonės konstrukcijas.

Eksperimentiniams tyrimams buvo naudojami 140×20×4 mm dydžio bandiniai, kurie mechanškai buvo išpjauti iš karštai valcuoto 1500×1250×4 mm dydžio lakšto. Aliuminio-magnio lydinio cheminė sudėtis ir fizikinės savybės pateiktos 2.3 ir 2.4 lentelėse.

2.2. Aliuminio-magnio lydinų paviršiaus valymo būdai

Atliekant terminį purškimą ant aliuminio-magnio lydinų, yra labai svarbu tinkamai paruošti substratus, kad būtų užtikrinamas geras dangos sukibimas su substratu. Tam yra naudojami įvairūs paviršiaus valymo būdai. Atlikus literatūros analizę, eksperimentiniams tyrimams buvo pasirinkti įvairūs aliuminio-magnio lydinų paviršiaus valymo būdai, kurie yra pateikti 2.5 lentelėje.

2.5 lentelė. Aliuminio-magnio lydinų paviršiaus valymo būdai

Table 2.5. Pretreatment methods of aluminium-magnesium alloys

Bandinio žymuo	Paviršiaus valymo būdai
B1	Riebalų šalinimas acetonu ir džiovinimas ore.
B2	Riebalų šalinimas acetonu, ėsdinimas 30 % H_3PO_4 tirpalu (pH = 0,7), 30 min., kambario temperatūroje, plovimas distiliuotu vandeniu ir džiovinimas ore.
B3	Riebalų šalinimas acetonu, ėsdinimas 89 ml H_3PO_4 + 7 ml HNO_3 + 40 ml H_2O + 0,5 g $CuSO_4$ tirpalu, 2 min., esant 80 °C, plovimas distiliuotu vandeniu ir džiovinimas ore.
B4	Riebalų šalinimas acetonu, ėsdinimas 10 % NaOH tirpalu (pH = 13,7) esant 60 °C, 1 min., valymas 50 % HNO_3 tirpalu (pH = 0,9) (kambario temperatūroje) 1 min., plovimas distiliuotu vandeniu, džiovinimas ore.
B5	Riebalų šalinimas acetonu, srautinimas Al_2O_3 (vidut. grūdelių dydis 600–850 μm), riebalų ir nešvarumų šalinimas acetonu.

2.5 lentelės pabaiga

Bandinio žymuo	Paviršiaus valymo būdai
B6	Riebalų šalinimas acetonu, srautinimas Al_2O_3 (vidut. grūdelių dydis 600–850 μm), ėsdinimas 10 % NaOH tirpalu (pH = 13,7) esant 60 °C, 1 min., valymas 50 % HNO_3 tirpalu (pH = 0,9) 1 min., kambario temperatūroje, plovimas distiliuotu vandeniu, džiovinimas ore.
B7	Riebalų šalinimas acetonu, srautinimas Al_2O_3 (vidut. grūdelių dydis 600–850 μm), ėsdinimas 30 % H_3PO_4 tirpalu (pH = 0,7), 30 min., kambario temperatūroje, plovimas distiliuotu vandeniu ir džiovinimas ore.
B8	Riebalų šalinimas acetonu, katodinis valymas.
B9	Riebalų šalinimas acetonu, srautinimas Al_2O_3 (vidut. grūdelių dydis 600–850 μm), katodinis valymas.

2.3. Aliuminio-magnio lydinių katodinio valymo tyrimai

Prenkant ir nustatant terminiam purškimui tinkamus aliuminio-magnio lydinių katodinio valymo optimalius parametrus, darbe buvo atliekami katodinio valymo eksperimentiniai bandymai. Aliuminio-magnio lydinių katodiniams valymui buvo naudojamas *MasterTig 2300ACDC* suvirinimo įrenginys ir apsauginės argono dujos. Eksperimentinio tyrimo metu buvo keičiami tokie proceso parametrai: srovės stipris, dažnis, atstumas tarp katodo ir bandinio plokštelės (t. y. lanko ilgis). Katodinio valymo proceso bandymų parametrai pateikti 2.6 lentelėje.

2.6 lentelė. Katodinio valymo proceso parametrai

Table 2.6. Parameters of cathodic cleaning process

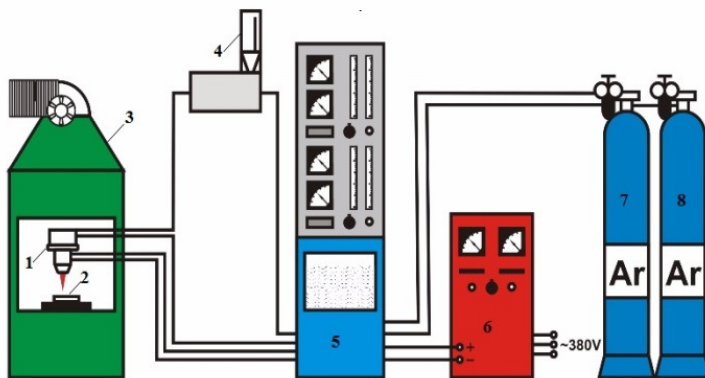
Bandinio nr.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Srovės stipris, A	40	60	80	40	60	80	40	60	80	80	80	80
Dažnis, Hz	50	50	50	150	150	150	250	250	250	50	150	250
Lanko ilgis, mm	2	2	2	2	2	2	2	2	2	4	4	4

Remiantis literatūros šaltinių analize ir praktine patirtimi, buvo pasirinkti ir kiti katodinio valymo proceso parametrai: katodinio valymo proceso greitis 25 cm/min, nelydžiojo elektrodo skersmuo 2,4 mm, kintamosios srovės forma

stačiakampė, srovės balansas 0 %, degiklio apsauginių dujų išeiga (debitas) 13 l/min, papildomos apsaugos dujų išeiga (debitas) 15 l/min. Eksperimentiniams bandymams buvo naudojamos aliuminio-magnio lydinio plokštelės nuo kurių paviršių acetonu buvo pašalinti riebalai.

2.4. Plazminio purškimo bandymai

Terminis purškimas buvo atliekamas naudojant gamybinę plazminio purškimo UPU-3D įrangą. Purškimo stendo schema pateikta 2.1 paveiksle.



2.1 pav. Plazminio purškimo stendo schema: 1 – plazminio purškimo degiklis; 2 – bandinys; 3 – traukos spinta; 4 – miltelių tiektuvas; 5 – valdymo spinta; 6 – maitinimo šaltinis; 7 – plazmą formuojančių argono dujų balionas; 8 – miltelių tiekimo argono dujų balionas

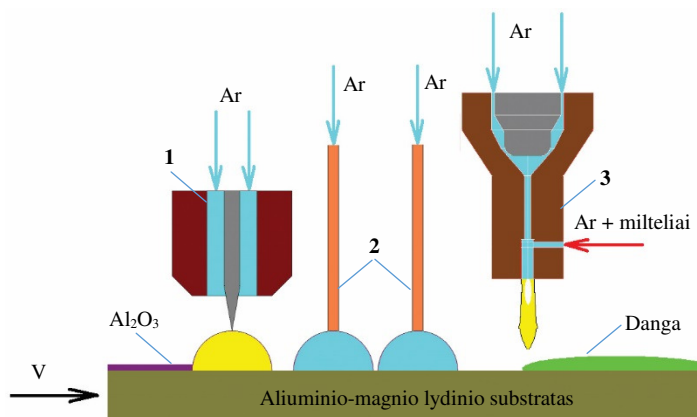
Fig. 2.1. Schematic drawing of plasma spray stand: 1 – plasma spray torch; 2 – specimen; 3 – exhaust hood; 4 – powder feeder; 5 – control cabinet; 6 – power supply; 7 – argon gas cylinder for plasma formation; 8 – argon gas cylinder for powder feeding

Darbe purškimo parametrai buvo parenkami atliekant eksperimentinius bandymus ant acetonu pašalintų riebalų ir Al_2O_3 srautu apdorotų aliuminio-magnio bandinių. Šie bandymai leido parinkti geriausią purškimo režimą, kuris buvo naudojamas purškiant ant skirtingais būdais valytų aliuminio-magnio lydinų. Purškimo režimo optimizavimas esant skirtingiems purškimo režimams (srovės, įtampos, purškimo atstumo) buvo atliekamas įvertinus užpurkštų 80Ni-20Al dangų akytumą ir neperlydytų dalelių skaičių dangoje. Kiti purškimo parametrai, tokie kaip plazmą formuojančių ir miltelių tiekimo dujų debitai, bandinio pastūmos greitis ir purškimo sluoksnių skaičius, buvo pastovūs. Eksperimentiniai plazminio purškimo parametrai pateikti 2.7 lentelėje.

2.7 lentelė. Plazminio purškimo parametrai**Table 2.7.** Parameters of plasma spraying process

Bandinio nr.	Srovė, A	Įtampa, V	Purškimo atstumas, mm
I	360	45	110
II	360	45	90
III	360	45	70
IV	360	45	50
V	440	47	110
VI	440	47	90
VII	440	47	70
VIII	440	47	50
IX	520	49	110
X	520	49	90
XI	520	49	70
XII	520	49	50

Siekiant atlikti kombinuotą katodinių valymą ir plazminį purškimą ant aliuminio-magnio lydinio, buvo sukurtas specialus stendas (2.2 pav.).



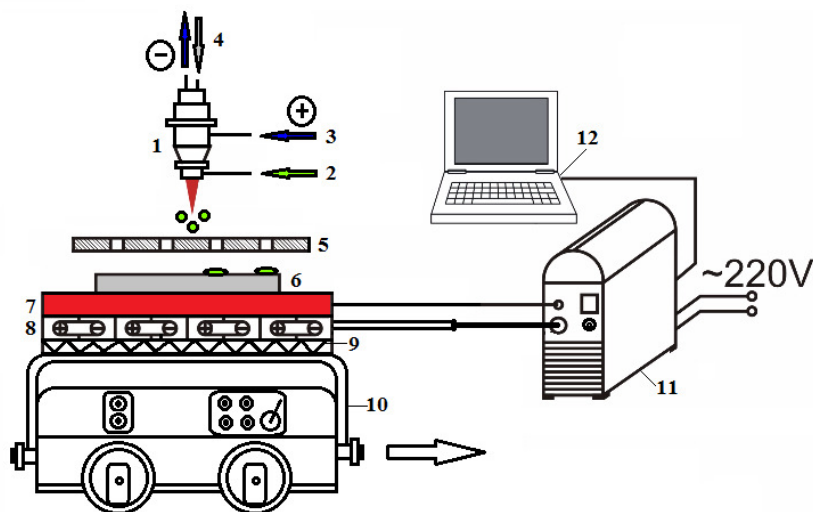
2.2 pav. Katodinio valymo ir plazminio purškimo stendas: 1 – katodinio valymo degiklis; 2 – apsauginių dujų (argono) tiekimo sistema; 3 – plazminio purškimo degiklis
Fig. 2.2. The cathodic cleaning and plasma spray stand: 1 – a cathodic cleaning torch; 2 – a protective gas (argon) feeding system; 3 – a plasma spray torch

Stendą sudarė: katodinio valymo degiklis, apsauginių dujų (argono) tiekimo sistema, plazminio purškimo degiklis. Plazminis purškimas ant aliuminio-magnio bandinių buvo atliekamas iš karto atlikus katodinių valymą. Siekiant

apsaugoti katodiniu būdu valytą Al-Mg paviršių nuo aplinkos poveikio, buvo naudojama papildoma apsauginių dujų tiekimo sistema.

2.5. Nikelio-aluminio tiškųjų formavimas

Siekiant atlikti 80Ni-20Al miltelių tiškųjų formavimą ant skirtingais būdais valytų aliuminio-magnio lydinių paviršiaus, buvo sukurtas stendas, kuris pateiktas 2.3 paveiksle.



2.3 pav. 80Ni-20Al dangos tiškųjų ant aliuminio-magnio lydinių formavimo stendo schema: 1 – plazminio purškimo degiklis; 2 – miltelių tiekimas argonu; 3 – aušinimo sistema; 4 – plazmą formuojančios dujos; 5 – ekranas; 6 – bandinys; 7 – vario padėklas; 8 – keraminis kaitinimo kilimėlis; 9 – izoliacinė medžiaga; 10 – savaeigis mechanizmas; 11 – kaitinimo įrenginys; 12 – kompiuteris

Fig. 2.3. Schematic drawing of the stand for formation of 80Ni-20Al coating splats on aluminium-magnesium alloys: 1 – plasma spray torch; 2 – powder feeding by argon; 3 – cooling system; 4 – plasma forming gas feeding; 5 – screen; 6 – specimen; 7 – copper tray; 8 – ceramic heating mat; 9 – insulating material; 10 – self-moving mechanism; 11 – heating equipment; 12 – computer

Stendą sudarė: plazminio purškimo degiklis, kaitinimo įrenginys *Heatmasters HM31*, valdomas kompiuteriu, keraminis kaitinimo kilimėlis, vario padėklas, izoliacinė medžiaga, ekranas, savaeigis mechanizmas. Vario padėklas buvo naudojamas, siekiant sumažinti temperatūros svyravimus ir padidinti kaitinimo sistemos inertiškumą. Ekranas buvo pagamintas iš nerūdijančio plieno plokštės.

Ekrane buvo pragręžtos 1 mm skersmens skylutės 1 cm atstumu viena nuo kitos. Atstumas tarp aliuminio-magnio bandinio ir ekrano buvo apie 25 mm. Siekiant įvertinti substrato temperatūros poveikį tiškalų formavimui, buvo naudojamos dvi skirtingos Al-Mg substrato temperatūros (20 °C ir 350 °C). Substrato kaitinimo temperatūra (350 °C) buvo pasirinkta atliekant substrato termogravimetrinę analizę, o jo kaitinimo temperatūros kontrolei buvo naudojamos termoporos.

2.6. Darbe taikomi tyrimų metodai

2.6.1. Nuskaitančioji elektroninė mikroskopija ir rentgeno mikroanalizė

Termiškai purškiamų 80Ni-20Al miltelių forma buvo tiriama naudojant SEM SU HITACHI-8000 nuskaitančiosios elektroninės mikroskopijos prietaisą su antrinių elektronų SE detektoriumi, didinant vaizdą nuo $\times 200$ iki $\times 1000$. Elektroninės mikroskopijos parametrai: 5 kV ir 10 kV įtampa, 9,2 ir 16 mm atstumas iki bandinio paviršiaus. Miltelių struktūros dedamųjų cheminė sudėtis buvo analizuojama taškinės rentgeno mikroanalizės metodu (RMA) kartu naudojant SEM SU HITACHI-8000 nuskaitančiosios elektroninės mikroskopijos prietaisą.

Skirtingais būdais valytų aliuminio-magnio lydinių paviršiaus mikrostruktūra buvo tirta naudojant SEM PHENOM PRO-X DESKTOP nuskaitančiosios elektroninės mikroskopijos (SEM) prietaisą, kai įtampa buvo 10 kV. Aliuminio-magnio lydinių paviršiaus mikrostruktūra buvo tiriama SEM metodu, naudojant antrinių elektronų SE detektorių, didinant vaizdą iki $\times 1000$.

Atliekant 80Ni-20Al tiškalų paviršiaus ir nikelio-aliuminio dangos skersinių mikrošlifų vaizdų analizę, buvo naudojamas SEM JEOL JSM-7600F nuskaitančiosios elektroninės mikroskopijos prietaisas su antrinių elektronų SE detektoriumi, didinant vaizdą nuo $\times 250$ iki $\times 500$. Elektroninės mikroskopijos parametrai: įtampa – 10 kV, atstumas iki bandinio paviršiaus nuo 13 iki 17 mm.

Termiškai purkštos 80Ni-20Al dangos mikrostruktūra, taip pat dangos ir Al-Mg lydinio išdilimo takeliai skirtingose terpėse, kartu analizuojant dedamųjų cheminę sudėtį taškinės rentgeno mikroanalizės metodu (RMA), buvo tiriami naudojant SEM JEOL JSM-7600F nuskaitančiosios elektroninės mikroskopijos prietaisą. Elektroninės mikroskopijos parametrai: 10 kV ir 20 kV įtampa, 9 mm ir 14 mm atstumas iki bandinio paviršiaus. Dangos ir Al-Mg lydinio išdilimo takeliai skirtingose terpėse, taip pat 80Ni-20Al dangos mikrostruktūra buvo tiriami SEM metodu, naudojant antrinių elektronų SE

detektorių, didinant vaizdą iki $\times 1000$ kartų. Atliekant 80Ni-20Al dangos mikrostruktūros analizę, dangos paviršius buvo padengtas plonu aukso sluoksniu garinant aukso elektrodą. Tyrimams atlikti buvo naudojami ėsdinti skersiniai dangų mikrošlifai. Užpurkštų dangų skersiniai mikrošlifai buvo paruošti juos užpilant epoksidine derva, šlifuojant, poliruojant ir ėsdinant cheminiu ėsdikliu. Mikrošlifų poliravimas buvo atliekamas naudojant deimantinę poliravimo pastą (grūdėtumas iki $1\ \mu\text{m}$). Bandiniams ėsdinti buvo naudojamas tirpalas: 30 ml HNO_3 , 30 ml CH_3COOH ir 40 ml acetonas.

2.6.2. 3D optinė profilometrija

Skirtingais būdais valytų aliuminio-magnio lydinių 3D paviršiaus topografija ir šiurkštis buvo nustatomi naudojant bekontaktį optinį prietaisą VEECO NT9300. Bandymams buvo naudojami $20\times 20\ \text{mm}$ dydžio bandiniai. Pagrindiniai bandymų parametrai: darbinis atstumas 4,7 mm, optinė raiška $0,67\ \mu\text{m}^3$, skaitmeninė apertūra 0,4, praktinis maksimalus nuolydis 18,9 laipsnių. Tyrimams buvo naudojamas MIRAU interferometrinis objektyvas, kuris vaizdą didina 20 kartų. Skirtingais būdais valytų Al-Mg paviršių mikrošiurkštis buvo vertinamas pagal vidutinį Ra parametą, kuris buvo skaičiuojamas iš 11 skirtingų paviršiaus plotų Ra reikšmių, atmetus didžiausią ir mažiausią mikrošiurkščio reikšmes.

2.6.3. Atominės jėgos mikroskopija

Skirtingais paviršiaus valymo būdais valytų aliuminio-magnio lydinių paviršiaus nanotopografijos tyrimai buvo atliekami skenuojančio zondo atominės jėgos mikroskopu BRUKER MULTIMODE NANOSCOPE 8.

Paviršiaus topografinis vaizdas esant virpančio zondo režimui (TAPPING MODE) sukuriamas pagal svirties atsilenkimą vertikaliajoje plokštumoje. Z koordinatė registruojama pjezoskenierių. Tokiu būdu zondų „stuksenant“ bandinį beveik visiškai eliminuojamos horizontaliosios adhezijos jėgos, sumažėja vandens kondensato ant bandinio paviršiaus įtaka, bandinys beveik nėra pažeidžiamas, nes nėra horizontaliųjų jėgų.

Piramidės formos Si smaigalys, dengtas iš visų pusių aliuminio danga (aukštis 14–16 μm), yra pritvirtintas prie 160 μm ilgio, 24 μm pločio, 3 μm storio ir stačiakampio formos svirties (konsolės). Smaigalys priartinamas prie bandinio paviršiaus tokiu atstumu, kad tarp jo ir paviršiaus atomų pradeda veikti Van der Valso jėgos.

Kompiuterinė programa pagal registruojamus svirties atsilenkimus sukuria paviršiaus „elektrinį“ topografinį vaizdą. Duomenys apdoroti specialia *NanoScopeAnalysis* programa. Bandymams buvo naudojami bandiniai, kurių dydis $5\times 5\ \text{mm}$. Visi matavimai atlikti kambario temperatūroje.

Paviršiaus nanošiurkštis buvo vertinamas pagal Ra_n (vidutinis aritmetinis profilio nuokrypis) parametro vertes:

$$Ra_n = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n |y_i|, \quad (2.1)$$

čia y_i – absoliutus nuokrypis nuo vidurinės profilio linijos, n – imties dydis.

Skirtingais būdais valytų Al-Mg paviršių vidutinis nanošiurkštis buvo skaičiuojamas iš 15 skirtingų paviršiaus plotų Ra_n reikšmių, atmetus didžiausią ir mažiausią nanošiurkščio reikšmes.

2.6.4. Rentgeno fotoelektroninė spektroskopija

Rentgeno fotoelektroninės spektroskopijos matavimai skirtingais būdais valytiems aliuminio-magnio bandiniams buvo atliekami vakuuminio ESCALAB MKII spektrometru su XR4 dvigubu anodu. Nemonochromatizuotas MgK_{α} rentgeno šaltinis dirbo naudojant rentgeno spindulių energiją $h\nu = 1253,6$ eV esant 300 W galiai (20 mA/15 kV). Analizuojamos kameros slėgis buvo žemiau $5 \cdot 10^{-7}$ Pa. Spektras buvo gautas naudojant elektronų analizatorių, kurio perdavimo energija siauram skenavimui buvo 20 eV (rezoliucija 0,05 eV), o bendram apžvalginiam spektrui buvo 100 eV. Visi spektrai buvo užrašomi esant 90° kampui, o kalibravimas nuo organinių nešvarumų buvo atliekamas naudojant C1s piką esant 284,6 eV ryšio energijai. Spektrams kalibruoti ir apdoroti buvo naudojamas *Avantage 5.918* programinis paketas (*Thermo VG Scientific*). Al2p, Mg2p pagrindiniai spektrų pikai buvo analizuojami naudojant nelinijinį Širlei pagrindą, o valytų paviršių elementinė cheminė sudėtis buvo apskaičiuojama naudojant Skofildo santykinius jautrumo faktorius. Al2p, Mg2p pagrindiniai spektrų pikai buvo palyginti su standartiniais etalonais, siekiant nustatyti valytuose Al-Mg paviršiuose esančius cheminius junginius (Wagner *et al.* 1979).

2.6.5. Paviršiaus laisvosios energijos matavimas

Valytų aliuminio-magnio lydinių paviršiaus laisvoji energija buvo nustatoma naudojant „nejudraus lašo“ metodą (*Sessile drop method*). „Nejudraus lašo“ metodas yra optinis matavimo metodas, kurio pagrindą sudaro vilgymo (kontakto) kampo matavimas tarp skysčio ir kietojo paviršiaus, kuris leidžia įvertinti kietojo paviršiaus vilgumą. Žinant vilgymo kampą tarp skysčio ir kietojo paviršiaus, pagal Jungo lygtį galima apskaičiuoti paviršiaus laisvąją energiją (Baldan 2012, Mazzola *et al.* 2012, Rudawska and Jacniacka 2009):

$$\gamma_k = \gamma_{ks} + \gamma_s \cdot \cos \theta, \quad (2.2)$$

čia γ_k – kietojo paviršiaus laisvoji energija, γ_{ks} – kietojo paviršiaus ir skysčio sandūros energija, γ_s – skysčio paviršiaus laisvoji energija ir θ – vilgymo kampas tarp lašo ir kietojo paviršiaus.

Įvertinus skysčio ir kietojo paviršiaus laisvosios energijos dispersinius ir polinius komponentus, skysčio ir kietojo paviršiaus laisvosios energijos gali būti išreikštos taip (Tan, Guo 2013):

$$\gamma_s = \gamma_s^d + \gamma_s^p, \quad (2.3)$$

$$\gamma_k = \gamma_k^d + \gamma_k^p, \quad (2.4)$$

čia γ_s – skysčio paviršiaus laisvoji energija; γ_k – kietojo paviršiaus laisvoji energija; γ_s^d – skysčio dispersinio komponento paviršiaus laisvoji energija; γ_s^p – skysčio polinio komponento paviršiaus laisvoji energija; γ_k^d – kietojo paviršiaus dispersinio komponento paviršiaus laisvoji energija; γ_k^p – kietojo paviršiaus polinio komponento paviršiaus laisvoji energija.

Dispersinio komponento paviršiaus laisvoji energija susideda iš Kisomo orientacinės jėgos, Debei indukcinės jėgos, Londono dispersinės jėgos. Polinio komponento paviršiaus laisvoji energija susideda iš dipolinio-dipolinio ir vandens ryšių sąveikos (Baldan 2012, Tan and Guo 2013).

Ovensas ir Vendtas pasiūlė paviršiaus laisvosios energijos skaičiavimo metodiką, kuri leido įvertinti skysčio ir kietojo paviršių laisvosios energijos dispersinius ir polinius komponentus. Taigi, skysčio ir kietojo paviršiaus sandūros laisvoji energija gali būti išreikšta priklausomybe (Tan and Guo 2013):

$$\gamma_{ks} = \gamma_k + \gamma_s - 2\sqrt{\gamma_k^d \gamma_s^d} - 2\sqrt{\gamma_k^p \gamma_s^p}. \quad (2.5)$$

Ovensas ir Vendtas apskaičiavo paviršiaus laisvąją energiją, naudojant skysčio ir kietojo paviršiaus laisvosios energijos dispersinius ir polinius komponentus pagal 2.6 lygtį iš 2.2, 2.5 lygčių (Baldan 2012, Tan and Guo 2013):

$$1 + \cos \theta = 2\sqrt{\gamma_k^d} \left(\frac{\sqrt{\gamma_s^d}}{\gamma_s} \right) + 2\sqrt{\gamma_k^p} \left(\frac{\sqrt{\gamma_s^p}}{\gamma_s} \right). \quad (2.6)$$

2.6 lygtis gali būti pateikta kita matematine išraiška (2.7 lygtis):

$$\frac{1 + \cos \theta}{2} \frac{\gamma_s}{\sqrt{\gamma_s^d}} = \sqrt{\gamma_k^p} \times \sqrt{\frac{\gamma_s^p}{\gamma_s^d}} + \sqrt{\gamma_k^d}. \quad (2.7)$$

Naudojant „nejudraus lašo“ metodą dviejų skirtingų skysčių ir tiriamo paviršiaus vilgymo kampams nustatyti, ir sprendžiant 2.7 lygtį sistemą galima

apskaičiuoti kietojo paviršiaus laisvosios energijos reikšmę γ_k (Mazzola *et al.* 2012; Tan, Guo 2013).

Vilgymo kampo θ matavimai buvo atlikti naudojant tyrimų stendą. Stendą sudarė optinė vaizdo sistema, stereomikroskopas, matavimo stalas, optinis iluminatorius. Naudojant kompiuterinę vaizdų analizės programą *Scion Image* buvo išmatuoti lašo vilgymo kampai.

Nustatant skirtingais būdais valytų aliuminio-magnio lydinių laisvą paviršiaus energiją, bandymams buvo naudojamas distiliuotas vanduo ir formamidas. Šie skysčiai turi didelę paviršiaus laisvąją energiją, skirtingas dispersinio ir polinio komponentų laisvasias energijas ir yra netirpūs aliuminio lydiniuose. Cheminių tirpalų paviršiaus laisvoji energija ir jų dispersinio ir polinio komponentų paviršiaus laisvosios energijos yra pateikti 2.8 lentelėje.

2.8 lentelė. Skysčių paviršiaus laisvoji energija esant 25 °C

(Baldan 2012, Sperandio *et al.* 2010).

Table 2.8. The surface free energy components of test liquid (25 °C)

Skysčiai	Paviršiaus laisvoji energija, mJ/m ²		
	γ_s	γ_s^d	γ_s^p
Distiliuotas vanduo	72,8	21,8	51,0
Formamidas	58,2	39,5	18,7

Bandiniai buvo tvirtinami ant matavimo stalo. 5 μ l tūrio tirpalo lašai buvo užlašinami ant bandinių paviršiaus naudojant mikropipetę. Ant kiekvieno bandinio buvo užlašinami 6 tirpalo lašai ir matuojami vilgymo kampai iš abiejų lašo pusių ir skaičiuojami abiejų lašo pusių kampų vidurkiai. Atmetus mažiausią ir didžiausią vilgymo kampo reikšmę, buvo skaičiuojamas vidurkis iš keturių kontakto kampo reikšmių. Žinant distiliuoto vandens, formamido lašo vilgymo kampus ant matuojamo paviršiaus, pagal 2.7 lygtį buvo apskaičiuojama skirtingais būdais valytų aliuminio-magnio lydinių paviršiaus laisvoji energija.

Darbe pateikti aliuminio-magnio lydinių paviršiaus laisvosios energijos reikšmių vidurkiai, gauti iš kiekvieno bandinio 6 lašų kampų nuotraukų analizės rezultatų ir skaičiavimų. Gautų rezultatų standartinis nuokrypis σ buvo apskaičiuotas pagal formulę:

$$\sigma = \sqrt{\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}, \quad (2.8)$$

čia x_i – i -tojo matavimo metu gauta reikšmė, $\bar{x}$ – imties (reikšmių) vidurkis ir n – imties dydis (reikšmių skaičius).

2.6.6. Rentgeno spindulių difrakcijos analizė

Terminiškai purkštų nikelio-aliuminio miltelių kokybinė fazinės sudėties analizė buvo atlikta BRUKER D2 rentgeno difraktometru. Rentgeno spinduliuotės $\text{CuK}\alpha$ spektrui išskirti naudotas grafito monochromatorius (difrakcijos plokštuma $\lambda = 0,1541837$ nm). Bandymų parametrai: 30 kV įtampa; 10 mA srovė; difrakcijos kampo 2θ intervalas nuo 20 iki 120° ; nuskaitymo žingsnis – $0,05^\circ$; išlaikymo laikas per žingsnį – 2 s; temperatūra – 25°C .

Terminiškai purkštos 80Ni-20Al dangos kokybinė fazinės sudėties analizė buvo atlikta BRUKER D8 ADVANCE rentgeno difraktometru. Rentgeno spinduliuotės $\text{CuK}\alpha$ spektrui išskirti naudotas grafito monochromatorius (difrakcijos plokštuma $\lambda = 0,1541837$ nm). Difraktograma užrašyta 80Ni-20Al dangai $1^\circ/\text{min}$. greičiu, $0,02^\circ$ nuskaitymo žingsniu 2θ kampų intervale $20^\circ \leq 2\theta \leq 80^\circ$. Bandymas atliktas 25°C temperatūroje.

Tyrimai su terminiškai purkštais milteliais ir 80Ni-20Al danga buvo atliekami ant šlifuotų ir poliruotų paviršių. Visi analizės rezultatai yra pateikiami rentgenogramoje – kreivėje, kuri rodo atsispindėjusių rentgeno spindulių intensyvumo priklausomybę nuo detektoriaus kampo. Fazių identifikavimas atliktas dešifruojant rentgenogramas su EVA (Bruker AXS) programine įranga.

80Ni-20Al dangos fazių kristalinių dydžiai buvo apskaičiuoti, panaudojant Šerero sąryšį (Long *et al.* 2013):

$$D = \frac{0,9\lambda}{\beta \cos \varphi}, \quad (2.9)$$

čia D – kristalinių dydis angstromais (Å); λ – rentgeno spindulių bangos ilgis angstromais (Cu $\text{K}\lambda 1$ spinduliuotei $\lambda = 1,54051$ Å); β – difrakcijos smailės išplitimas radianais; φ – smailės maksimumą atitinkantis difrakcijos kampas radianais.

2.6.7. Diferencinė terminė analizė

Terminiškai purškiamų nikelio-aliuminio miltelių diferencinės terminės analizės bandymai buvo atlikti DTA/DSC SETARAM LABSYS prietaisu. Aliuminio oksido tiglio su 50 mg supresuotų bandomųjų miltelių buvo kaitinamas 5 N grynumo argono atmosferoje nuo kambario temperatūros iki 1500°C temperatūros. Kaitinimo ir aušinimo greitis buvo $400^\circ\text{C}/\text{min}$. Temperatūros skirtumas tarp kaitinamųjų (aušinamųjų) miltelių ir etalono buvo matuojamas ir užrašomas kaip priklausomybė nuo kaitinimo (aušinimo) temperatūros.

2.6.8. Dangos akytumo matavimai

Terminiškai purkštų nikelio-aliuminio dangų akytumui nustatyti buvo daromos bandinių skersinių mikrošlifų skaitmeninės nuotraukos su optiniu mikroskopu NICON ECLIPSE MA200 ir skaitmenine kamera LUMENERA INFINITY 2. Užpurkštų dangų akytumas buvo tiriamas programiniu paketu SCION IMAGE, pasitelkiant optinio mikroskopo vaizdus, padidintus 100 kartų. Kiekvienam bandiniui buvo analizuojami 15 vienodo dydžio skersinių dangų plotai. Žinant bendrą porų plotą ir analizuojamo mikrošlifo plotą, buvo apskaičiuojamas dangos akytumas. Visi gauti rezultatai buvo apdoroti programiniu paketu MICROSOFT OFFICE EXCEL 2010.

2.6.9. Kietumo matavimai

Terminiškai purkštos nikelio-aliuminio dangos ir Al-Mg lydinio kietumo matavimai buvo atlikti poliriuotuose skersiniuose mikrošlifuose su *Zwick Roell ZHμ* universaliu automatizuotu kietmačiu su 1 % matavimo paklaida. Matavimai atlikti Knopo metodu su 300 g apkrova ir 15 s išlaikymo laiku. Matuota lygiagrečiai substrato paviršiui. Buvo skaičiuojamas dangos ir Al-Mg substrato kietumo vidurkis iš 10 matavimo rezultatų, atmetant mažiausią ir didžiausią reikšmę.

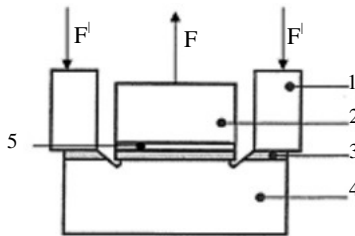
2.6.10. Dangos adhezijos matavimai

Tyrimo metu buvo atliktas kiekybinis 80Ni-20Al dangų ir Al-Mg substrato adhezijos matavimas tempimo bandymo būdu. Adhezijos matavimo schema pateikta 2.4 paveiksle. Specialaus bandinio (2) paviršius nuvalomas mechaniniu ir ultragarsiniu valymo būdais ir iš karto tolygiai ant jo užtepami klijai. Kliais (5) padengtas specialus bandinys klijuojamas ant danga padengto bandinio (4) ir laikomas nustatytą laiką, kad polimerizuotųsi klijai. Pasibaigus klijų polimerizacijai, danga (3) apie aplinkui priklijuotą specialų bandinį apipjaunama iki substrato paviršiaus. Dedamas išorinis žiedas (1), kuriuo prispaudžiamas tiriamasis bandinys jėga F' . Paskui priklijuotas specialus bandinys nutraukiamas jėga F .

Tempiamasis (adhezinis) stipris A_{ad} (MPa) yra apskaičiuojamas pagal formulę:

$$A_{ad} = \frac{F}{S}, \quad (2.10)$$

čia F – jėga, užfiksuota tempimo bandymo metu, kai specialus bandinys nutrūksta nuo substrato, N; S – specialaus bandinio, priklijuoto prie dangos, plotas, mm^2 .



2.4 pav. Adhezijos matavimo schema: 1 – išorinis žiedas, prispaudžiantis bandinį;
2 – specialus bandinys, priklijuotas prie dangos; 3 – danga;
4 – danga padengtas substratas; 5 – klijų sluoksnis

Fig. 2.4. Scheme of adhesion measurement: 1 – external ring for pressing the specimen;
2 – special specimen glued to the coating; 3 – coating; 4 – substrate covered
by the coating; 5 – the adhesive layer

Dangos adhezijai matuoti buvo naudojamas *PosiTest* matavimo įrenginys, leidžiantis gauti realias skaitines reikšmes 0,01 MPa tikslumu. Bandymams atlikti pasirinkti 5 mm skersmens klijuojami specialūs *Dolly* bandiniai. Dengtų aliuminio-magnio lydinių plokštelių ir pašiurkštintų *Dolly* bandinių paviršiai buvo suklijuoti vienas su kitu *Araldite 2011* klijais. Suklijuoti paviršiai 14 val. buvo laikomi 40 °C temperatūroje ir 24 val. kambario temperatūroje (Elmoursi and Patel 2004, Malek *et al.* 2013). Siekiant sumažinti mechaninį poveikį 80Ni-20Al dangai ir padidinti matavimo rezultatų tikslumą dangai apipjauti buvo naudojamas 4 W galios impulsinis lazeris.

2.6.11. Dilimo bandymai

80Ni-20Al dangos ir Al-Mg lydinio atsparumas dilimui buvo nustatomas *CSM Instruments* tribotesteriu, naudojant tokius eksperimento režimus: slydimo kelias – 120 m, slydimo greitis – 6 cm/s, kameros temperatūra – 25 °C, aplinkos drėgnis – 30 %. Aliuminio-magnio bandinys su 80Ni-20Al danga arba Al-Mg bandinys buvo tvirtinamas prie apatinės prietaiso dalies. Buvo naudojamas Al₂O₃ 6 mm skersmens korundo rutuliukas. Bandymai buvo atliekami sausoje ir tepamoje terpėje. Atliekant tepamąjį slydimą buvo naudojama sintetinė alyva (5W-30, API:SL/CF), 95A markės benzinas ir dyzelinas. Bandinys buvo veikiamas 10 N jėga, o slydimo amplitudė buvo 4 mm. Visi bandymai buvo atliekami laikantis ASTM G-99 ir ASTM G-133 standartų reikalavimų. Atsparumas dilimui buvo apskaičiuojamas pagal masės nuostolius. Sverimui naudotos elektroninės analitinės KERN firmos svarstyklės, matuojančios 0,00001 g tikslumu. 80Ni-20Al dangos arba Al-Mg lydinio tūrio nuostoliai, tankis, dilimo

greitis, atsparumas dilimui buvo apskaičiuojami pagal 2.11–2.14 formules (Parthasarathi *et al.* 2012).

Bandinio tūrio nuostoliai apskaičiuojami taip:

$$\Delta V = \frac{\Delta m}{\rho} \cdot 1000, \quad (2.11)$$

čia ΔV – bandinio tūrio nuostoliai, mm^3 ; Δm – bandinio masės nuostoliai, g; ρ – bandinio tankis, g/cm^3 .

Bandinio tankis apskaičiuojamas taip:

$$\rho = \rho_1 \cdot \left(\frac{m_a}{m_a - m_1} \right), \quad (2.12)$$

čia ρ – bandinio tankis kambario temperatūroje, g/cm^3 ; ρ_1 – vandens tankis kambario temperatūroje, g/cm^3 ; m_a – bandinio masė ore, g; m_1 – bandinio masė vandenyje, g.

Bandinio dilimo greitis ir atsparumas dilimui apskaičiuojami pagal (2.13) ir (2.14) formules:

$$v_w = \frac{\Delta V}{l}, \quad (2.13)$$

$$w = \frac{l}{\Delta V}, \quad (2.14)$$

čia ΔV – bandinio tūrio nuostoliai, mm^3 ; l – slydimo kelias, m; v_m – bandinio dilimo greitis, mm^3/m ; w – bandinio atsparumas dilimui, m/mm^3 .

2.6.12. Profilometrija

Naudojant kontaktinį profilometrą (SURTRONIC S25 ir SURFTEST SJ-210) buvo atlikta išdilusių bandinių (80Ni-20Al dangos ir Al-Mg lydinio) dilimo takelių analizė. Matavimai remiasi adatos kontaktine sąveika su substrato paviršiumi horizontalioje padėtyje. Paviršiuje esantys nelygumai sukelia vertikalius adatos poslinkius, kurie interpretuojami kaip paviršiaus nelygumai. Kompiuteriu apdorojus duomenis gaunama linija, atvaizduojanti paviršiaus reljefą. Buvo nustatyti plazminiu būdu purkštos 80Ni-20Al dangos ir aliuminio-magnio lydinų paviršiuose esančių griovelių gyliai, nudilusio profilio skerspjūvio plotas, nudilusio profilio tūris bei dilimo sparta po 15 000 trinties ciklų. Matavimai buvo atliekami keturiose išdilusio bandinio paviršiaus vietose. Darbe pateiktos vidutinės išmatuotos reikšmės.

2.6.13. Termogravimetrinė analizė

Aliuminio-magnio lydinio ir 80Ni-20Al dangos termogravimetrinė analizė buvo atlikta su LINSEIS STA PT-1600 prietaisu. Platinos tiglis su 10 mg bandinio buvo kaitinami oro aplinkoje iki 1000 °C temperatūros. Kaitinimo greitis buvo 100 °C/min. Masės skirtumas tarp kaitinamų bandinių buvo matuojamas ir užrašomas kaip masės pokyčio priklausomybė nuo kaitinimo temperatūros.

2.6.14. Korozinio atsparumo bandymai

Plazminiu būdu purkštos nikelio-aliuminio lydinių dangos ir aliuminio-magnio lydinio korozinis atsparumas buvo įvertinti potenciodinaminės poliarizacijos matavimais. Eksperimentiniai bandymai buvo atliekami naudojant potenciostatą PGSTAT302 AUTOLAB (Olandija). Matavimai atlikti naudojant trijų elektrodų elektrocheminę celę. Platinos viela buvo naudojama kaip pagalbinis elektrodas, o lyginamuoju elektrodu buvo Ag/AgCl/KCl. Bandomieji paviršiai buvo šlifuoti-poliruota (pastos dalelių dydis iki 1 μm) nikelio-aliuminio danga ir šlifuoti-poliruotas (pastos dalelių dydis iki 1 μm) Al-Mg lydinio substratas.

Darbe tiriamų 80Ni-20Al dangų atsparumą korozijai užtikrina Ni pagrindo metalinė matrica ir nikelio aluminidų fazės. Geras dangos antikorozinės savybės lemia nikelio geba pasyvuotis ir paviršiuje suformuoti įvairios rūšies nikelio oksidus. Nikelio-aliuminio dangoje esančios aliuminio fazės skatina 80Ni-20Al dangos sluoksnio pažeidimus dėl šių fazių anodinio tirpimo – korozijos. Aktyvi korozija vyksta agresyviose terpėse. Viena iš agresyviausių terpių, kuri skatina vandenilinę koroziją, yra rūgštinė terpė. Atsižvelgiant į tai, korozijos bandymai buvo atlikti 0,1 M H₂SO₄ tirpale, kai pH = 1,19, esant 21 °C temperatūrai. Elektrolitas buvo 30 min. deaeruojamas Ar dujomis. Šis rūgštinis tirpalas dažniausiai taikomas panašių medžiagų potenciodinaminės poliarizacijos matavimams (Kim *et al.* 2005, Uozato *et al.* 2003, Uozato *et al.* 2005).

Elektrocheminiai matavimai buvo atliekami po 15 min., nusistovėjus korozijos potencialui, skleidžiant potencialą į anodinę ir katodinę pusę. Potencialo sklidimo greitis buvo 1,0 mV/s. Elektrocheminiai parametrai, tokie kaip korozijos potencialas ($E_{kor.}$) ir korozijos srovė (j), buvo nustatyti naudojant atitinkamą duomenų apdorojimo programinę įrangą.

2.7. Antrojo skyriaus išvados

1. Siekiant nustatyti aliuminio-magnio lydinių substrato katodinio valymo prieš plazminį purškimą efektyvumą, sudaryta nuoseklaus substrato paviršiaus valymo elektros išlydžiu ir plazminio purškimo metodika.

2. Sudaryta pavienių tiškalų formavimo ant skirtingos temperatūros substrato paviršiaus tyrimo metodika, leidžia atlikti nikelio-aliuminio plazminės dangos tiškalų formavimosi pobūdžio analizę ir nustatyti veiksnius lemiančius tiškalų formą bei jų pasklidimą substrato paviršiuje.
3. Siekiant visapusiškai įvertinti paviršiaus savybes atlikus įvairias valymo procedūras ir įvertinti jų efektyvumą buvo pasirinkta atitinkama grupė tiriamųjų metodų: paviršiaus topografijos vertinimo, cheminės sudėties nustatymo, laisvosios energijos matavimo. Šie duomenys, analizuojami greta nustatytos dangų adhezijos, leidžia paaiškinti atitinkamo valymo būdo poveikį substrato ir dangos sąveikai.
4. Skenuojančios elektroninės mikroskopijos ir rentgeno spindulių difrakcijos metodai, dangų akytumo ir adhezijos stiprio nustatymas, kietumo matavimai ir dilimo bandymai, termogravimetrinė analizė ir atsparumo korozijai bandymai bei substrato paviršiaus savybių tyrimai atlikus valymą, leidžia kompleksiškai įvertinti sukurtos padengimo technologijos efektyvumą.

Nikelio-aliuminio dangos ant aliuminio-magnio substrato formavimosi procesų ir eksploatacinių savybių tyrimai

Skyriuje pateikiamas ir analizuojamas purškiamosios medžiagos charakteristikų (morfologijos, cheminės ir fazinės sudėties, terminių virsmų), aliuminio-magnio lydinio katodinio valymo ir plazminio purškimo režimų optimizavimas, įvairiais būdais valytų aliuminio-magnio lydinių paviršiaus charakteristikos (mikrostruktūros, topografijos, šiurkščio, paviršiaus cheminės sudėties, laisvosios energijos), atskirų tiškųjų formavimosi proceso ir daugiafunkcės nikelio-aliuminio dangos fizikinių bei eksploatacinių savybių tyrimų rezultatai. Atlikus lyginamąją analizę, padarytos išvados apie aliuminio-magnio lydinių paviršiaus valymo būdų ir plazminio purškimo proceso parametrų įtaką dangų fizikinėms ir eksploatacinėms savybėms. Skyriaus medžiaga paskelbta trijuose autorės straipsniuose (Lukauskaitė *et al.* 2014a; Lukauskaitė *et al.* 2014d; Lukauskaitė *et al.* 2015).

3.1. Purškiamosios medžiagos tyrimai

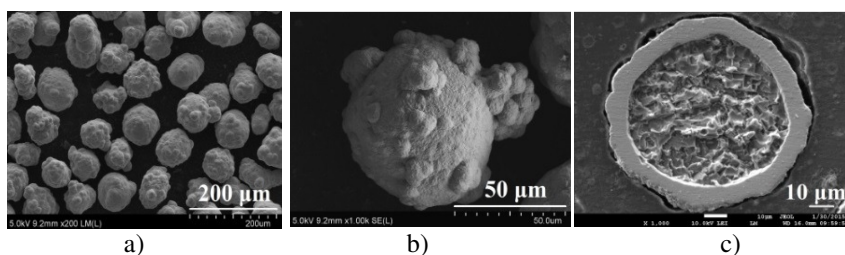
3.1 lentelėje pateikti pasirinktų 80Ni-20Al miltelių paviršinės rentgeno mikroanalizės (RMA) rezultatai, iš kurių galima matyti, kokios cheminės sudėties yra miltelių dalelės. Be gamintojo nurodytų cheminių elementų (Ni ir Al), miltelių sudėtyje aptikta ir deguonies. Tai rodo, kad nikelis paviršiuje gali būti oksiduotos būsenos. Atlikus 80Ni-20Al miltelių skersinę rentgeno mikroanalizę, nustatyta, kad miltelių išorinį apvalkalą sudaro nikelis, o branduolį – aliuminis.

3.1 lentelė. Miltelių paviršinė cheminė sudėtis, nustatyta RMA

Table 3.1. Powders chemical composition determined by X-ray microanalysis (EDS)

80Ni-20Al milteliai		
Elementas / Spektro linija	Masės %	Atomų %
O K	2,37	8,16
Al K	0,18	0,37
Ni K	97,44	91,47
Iš viso	100,00	100,00

Nikelio-aliuminio lydinių milteliai yra gaminami moderniu hidrometalurginio proceso metu chemiškai juos plakiruojant. Plakiravimo proceso metu yra naudojamas organinis rišiklis (polivinilo alkoholis arba karboksimetil celiuliozė) tam, kad mažos dalelės būtų suklijuotos į didelę dalelę. Rišiklio suspensija, šerdies medžiagos, plakiruojamasis komponentas ir vanduo yra maišomi kaitinimo kameroje (Schneider *et al.* 2006).



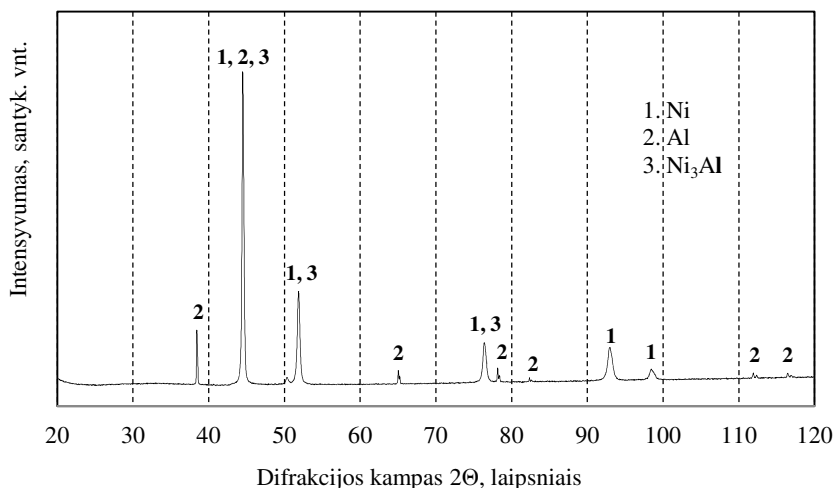
3.1 pav. Purškimo miltelių 80Ni-20Al morfologija ir mikrostruktūra: a) ir b) miltelių dalelių vaizdas (didinimas $\times 60$ ir $\times 290$); c) miltelių dalelės skersinis pjūvis (didinimas $\times 320$)

Fig. 3.1. The morphology and microstructure of 80Ni-20Al powder:

a) and b) image of sprayed powders (magnification $\times 60$ ir $\times 290$); c) cross-section of sprayed powders particle (magnification $\times 320$)

Miltelių mikrostruktūros tyrimais nustatyta, kad dalis sferinių miltelių dalelių yra netaisyklingų sferų, suaugusių sferų arba kitos netaisyklingos formos (3.1 pav., a, b, c). Skersiniai miltelių vaizdai parodė, kad sferos pavidalo milteliai sudaryti iš aliuminio branduolio (šerdies), inkapsuluoto į nikelio apvaskalą (3.1 pav., c). Terminio purškimo metu nikelis ir aliuminis chemiškai susijungia egzoterminės reakcijos metu, suformuodami nikelio aluminidus. Tokiu būdu papildomai išsiskyrusi šiluma leidžia dalelėms išsilydyti. Žinoma, kad intermetaliniai junginiai pasižymi geromis savybėmis esant aukštai temperatūrai.

3.2 paveiksle pateikta 80Ni-20Al miltelių rentgeno difrakcinė kreivė. Nustatyta, kad rentgeno difrakcinėje kreivėje pagrindinės smailės priklauso Ni ir Al elementams ir intermetaliniam junginiui Ni_3Al .



3.2 pav. 80Ni-20Al miltelių difrakcinė kreivė

Fig. 3.2. XRD pattern of 80Ni-20Al powder

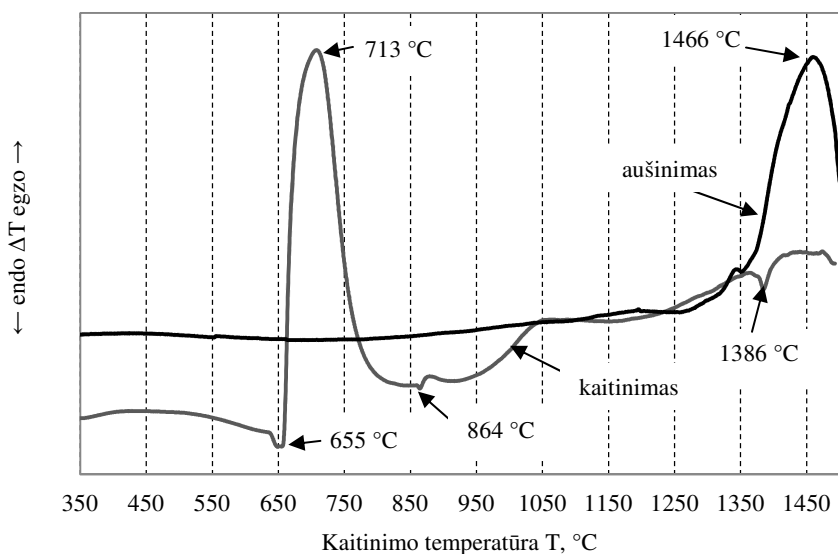
Siekiant nustatyti miltelių lydymosi taškus ir temperatūrą, kurioje vyksta egzoterminės ir endoterminės reakcijos tarp nikelio ir aliuminio, 80Ni-20Al milteliai buvo kaitinami argono aplinkoje 400 °C/min greičiu iki 1500 °C, taikant diferencinę terminę analizę (DTA). Temperatūros skirtumas tarp kaitinamųjų miltelių ir etalono buvo matuojamas ir užrašomas kaip priklausomybė nuo kaitinimo temperatūros. Rezultatai pateikti 3.3 paveiksle ir 3.2 lentelėje. Kaip matyti iš 3.3 paveikslo, stipri egzoterminė reakcija, lydima aliuminio lydymosi, pasiekama labai nedideliame temperatūrų intervale (659–784 °C). Reakcija aukščiau aliuminio lydymosi taško gali būti apibūdinama kaip skysto Al ir kieto Ni

difuzijos reakcija. Taigi, egzoterminė reakcija yra lydima nikelio aluminido (NiAl_3) susidarymo, kuris formuojasi purškiant plazminiu būdu nikelio-aluminio miltelius, įkaitinant aliuminį arti jo lydymosi taško, kai vyksta difuzijos procesas tarp aluminio ir nikelio (Deevi *et al.* 1997; Косицын, Косицына 2008). Vienintelis susidaręs egzoterminis efektas aušinimo metu greičiausiai susijęs su nikelio aluminido fazės kristalizacija (tikėtina, kad NiAl) (Косицын, Косицына 2008).

3.2 lentelė. Purškiamų miltelių terminių virsmų temperatūros, nustatytos DTA

Table 3.2. Transition temperatures determined by DTA of spraying powders

Milteliai	Terminių virsmų temperatūros: smailė / (virsmo pradžia ir pabaiga)	
	Kaitinimas	Aušinimas
80Ni-20Al	655 °C / (640–659) °C	1466 °C (1500–1357) °C
	713 °C / (659–784) °C	
	864 °C / (861–879) °C	
	1386 °C / (1359–1420) °C	



3.3 pav. 80Ni-20Al miltelių DTA kreivės

Fig. 3.3. Curves of DTA for 80Ni-20Al powders

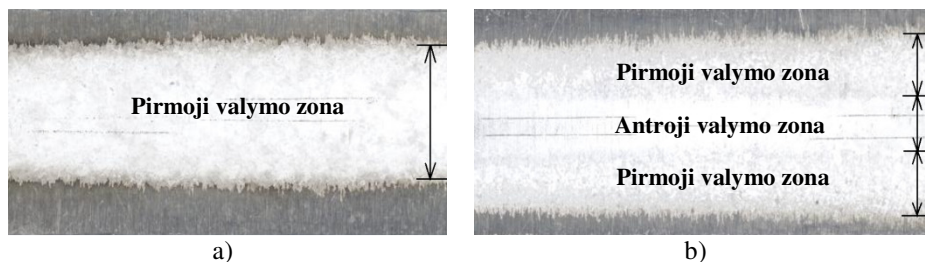
Kaitinant 80Ni-20Al miltelius temperatūrų intervale nuo kambario iki 1500 °C, nustatyti trys endoterminiai efektai. Endoterminiai pikai rodo

temperatūras, kuriose miltelių fazės pradeda lydysis. Nustatytos temperatūros 655 °C, 864 °C ir 1386 °C atitinka Al, NiAl₃, Ni₃Al fazių lydymosi temperatūras (Косицын, Косицына 2008). Taigi, kaitinimo ir aušinimo kreivės leidžia pagal egzoterminius ir endoterminius efektus įvertinti 80Ni-20Al milteliuose vykstančius procesus ir virsmus. Visa tai lemia nikelio-aliuminio dangos mikrostruktūras, nuo kurios priklauso dangos fizikinės ir eksploatacinės savybės, formavimą.

3.2. Substrato katodinio valymo ir plazminio purškimo parametrų optimizavimas

Eksperimentinio tyrimo metu buvo pastebėta, kad katodiniam valymui naudojant 40 A srovės, nepriklausomai nuo naudojamos srovės dažnio, ant katodiniu būdu nuvalytų aliuminio-magnio bandinių paviršiaus atsiranda tik viena valymo zona – pirmoji valymo zona (3.4 pav., a). Tačiau katodiniam valymui naudojant 60 ir 80 A srovės, nepriklausomai nuo srovės dažnio ir lanko ilgio, ant katodiniu būdu nuvalytų aliuminio-magnio bandinių atsiranda dvi valymo zonos – pirmoji ir antroji valymo zonos (3.4 pav., b).

Pirmojoje aliuminio-magnio lydinio paviršiaus valymo zonoje *Rough zone* yra tik dalinis oksidinės plėvelės suardymas, o antrojoje aliuminio-magnio lydinio paviršiaus valymo zonoje *Shiny zone* yra intensyvesnis oksidinės plėvelės suardymas (Sarraf, Kovacevic 2010).



3.4 pav. Katodiniu būdu nuvalyto aliuminio-magnio bandinio paviršius: a) srovės stipris 40 A, dažnis 50 Hz, lanko ilgis 2 mm; b) srovės stipris 80 A, dažnis 150 Hz, lanko ilgis 4 mm (didinimas $\times 1,5$)

Fig. 3.4. The surface of aluminium-magnesium specimen after cathodic cleaning: a) when the strength of current is 40 A, frequency 50 Hz, and length of arc 2 mm; b) when the strength of current is 80 A, frequency 150 Hz, length of arc 4 mm (magnification $\times 1,5$)

Atlikus aliuminio-magnio bandinių katodinį valymą (2.6 lentelė), buvo matuojamas valymo ruožo plotis. Atmetant tiriamųjų bandinių valymo ruožo

pradžią ir pabaigą bei naudojant programinį paketą „Scion Image“, buvo matuotas ir apskaičiuotas vidutinis valymo ruožo pirmosios ir antrosios zonos plotis. 1, 4 ir 7 bandiniuose, atlikus katodinį valymą, susiformavo tik viena valymo ruožo zona – pirmoji valymo zona, o 2, 3, 5, 6, 8, 9, 10, 11, 12 bandiniuose susiformavo dvi valymo ruožo zonos – pirmoji ir antroji valymo zonos (3.3 lentelė).

3.3 lentelė. Tiriamųjų bandinių nuvalyto ruožo zonų matmenys

Table 3.3. Geometrical sizes of the zones of the cleaned area of specimens

Bandinio nr.	Pirmosios valymo zonos vidutinis plotis, mm	Antrosios valymo zonos vidutinis plotis, mm	Pirmosios ir antrosios valymo zonos vidutinis plotis, mm
1	12,32	-	-
2	7,45	5,15	12,60
3	7,38	5,23	12,61
4	10,79	-	-
5	8,89	3,38	12,27
6	8,46	4,21	12,67
7	10,04	-	-
8	9,76	3,30	13,06
9	10,04	3,90	13,94
10	10,16	5,16	15,32
11	10,37	5,20	15,57
12	9,32	5,12	14,44

Iš 3.3 lentelėje pateiktų tyrimo rezultatų galima teigti, kad didinant katodinio valymo srovės stiprį ir esant tam pačiam srovės dažniui valymo ruožo antrosios valymo zonos ir suminis pirmosios, antrosios valymo zonų vidutinis plotis didėja. Eksperimento rezultatai parodė, kad katodinio valymo srovės dažnis, esant trumpesniai lankui (2 mm), taip pat veikia valymo ruožo antrosios zonos vidutinį plotį. Didinant katodinio valymo srovės dažnį nuo 50 iki 250 Hz, valymo ruožo antrosios zonos vidutinis plotis mažėja. Aliuminio-magnio bandinių katodinio valymo srovės dažnis, esant ilgesniai lankui (4 mm), neturi aiškos įtakos valymo ruožo antrosios zonos ir suminiam pirmosios, antrosios zonų vidutiniam plotiui, o matuotų vidutinio pločio reikšmių svyravimas yra nedidelis. Tai rodo, kad esant 80 A srovei katodinio valymo režimas yra nusistovėjęs ir mažiau priklauso nuo proceso parametrų svyravimo. Įvertinus katodinio valymo tyrimo rezultatus, buvo parinkti optimalūs aliuminio-magnio lydinio katodinio

valymo režimo parametrai (80 A srovė; 150 Hz dažnis; 4 mm lanko ilgis), kurie leidžia pasiekti didžiausią valymo ruožo antrosios zonos ir suminį pirmosios, antrosios zonų vidutinį plotį.

Užpurkštų 80Ni-20Al dangų akytumo ir neperlydytų dalelių skaičiaus dangoje tyrimų rezultatai, esant skirtingiems purškimo režimams (2.7 lentelė), pateikti 3.4 lentelėje.

3.4 lentelė. Plazminio purškimo dangų charakteristikos

Table 3.4. Characteristics of plasma sprayed coatings

Bandinio nr.	Akytumas, %	Neperlydytų dalelių sk., 48,4 mm ² dangos plote
I	11,7	138
II	8,8	156
III	6,7	145
IV	3,9	126
V	8,2	79
VI	6,1	67
VII	5,5	80
VIII	2,7	60
IX	5,5	47
X	2,8	35
XI	1,3	40
XII	4,4	40

Iš lentelės matyti, kad mažiausias dangos akytumas buvo gautas esant 520 A srovei, 49 V įtampai ir 70 mm purškimo atstumui. Taip pat rezultatai parodė, kad esant 520 A ir 49 V, nepriklausomai nuo purškimo atstumo, dangoje neperlydytų dalelių skaičius svyruoja nuo 35 iki 40 tam tikrame dangos plote (48,4 mm²). Dangos ir substrato sulydymo linija su geriausiu perėjimu, be porų, buvo gauta esant 520 A srovei, lyginant su mažesnėmis plazminio purškimo srovėmis (360 ir 440 A). Dangos storio matavimai parodė, kad didžiausi dangos storiai buvo gauti esant 520 A srovei. Įvertinus dangos akytumą, neperlydytų dalelių skaičių dangoje, dangos storį ir dangos sulydymo liniją esant skirtingiems purškimo režimams, tolesniam plazminiam purškimui ant skirtingais būdais valytų aliuminio-magnio lydinių buvo pasirinktas toks purškimo režimas: 520 A srovė, 49 V įtampa, 70 mm purškimo atstumas. Kiti optimizuoto purškimo parametrai yra pateikti 3.5 lentelėje. Atlikus plazminio purškimo bandymus su 80Ni-20Al milteliais ant skirtingais būdais valytų aliuminio-magnio bandinių, buvo tiriamos dangos ir jų savybės: adhezija, atsparumas dilimui, aukštatempertūrei oksidacijai ir elektrocheminei korozijai. Atliktų tyrimų pagrindu buvo

įvertinta aliuminio-magnio valymo būdų įtaka dangos formavimosi procesui ir adhezijai.

3.5 lentelė. Optimizuoti plazminio purškimo parametrai

Table 3.5. Optimized plasma spray parameters

Pavadinimas	Apibūdinimas
Srovė, A	550
Įtampa, V	49
Substrato temperatūra, °C	20 ir 350
Plazmą formuojančios dujos	Ar
Plazmą formuojančių dujų debitas, l/min	40
Miltelių tiekimo dujos	Ar
Tiekimų miltelių dujų debitas, l/min	4,5
Miltelių tiekimo kampas	Statmenai plazmos srautui
Purškimo atstumas, mm	70
Bandinio judėjimo linijinis greitis, cm/min	50
Purškimo sluoksniai	4 sluoksniai
Užpurkštos dangos storis, mm	0,7–1,1

3.3. Valytų aliuminio-magnio lydinių paviršiaus mikrostruktūra

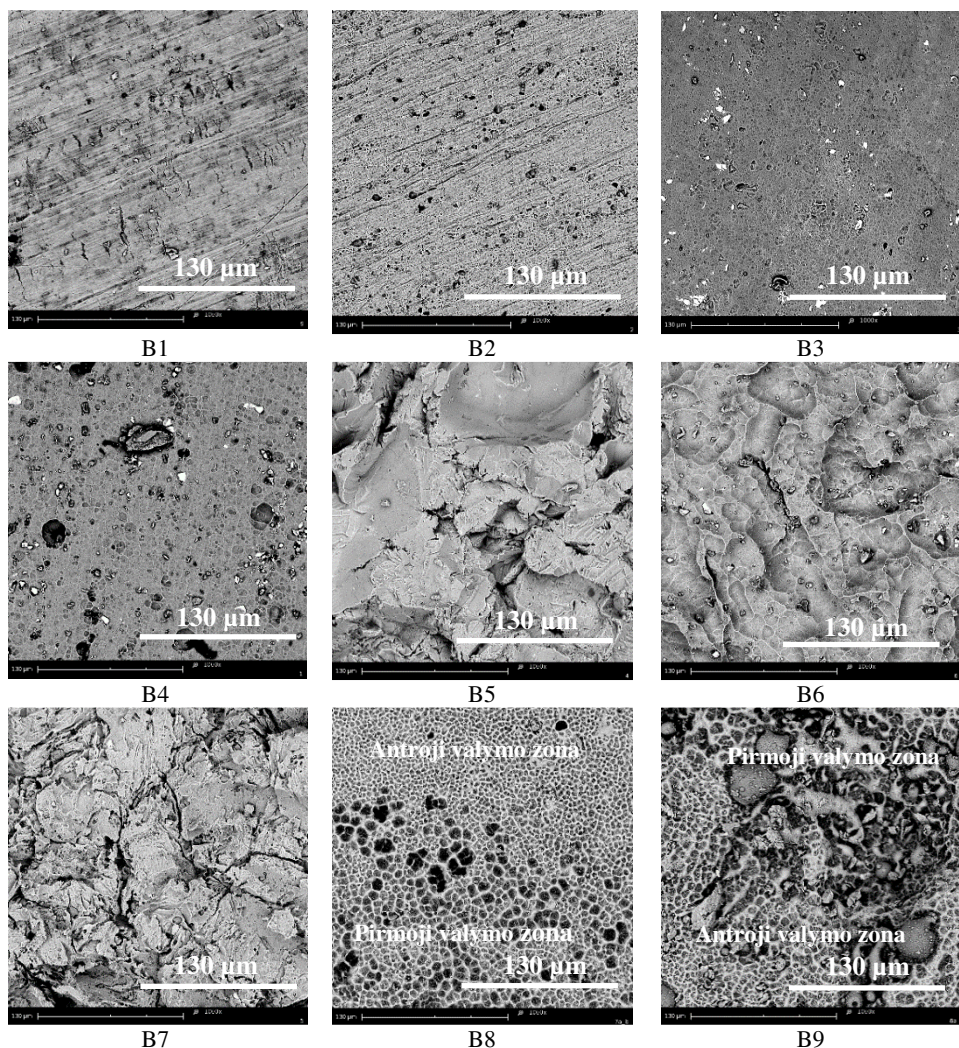
Skenuojančiu elektroniniu mikroskopu ištyrus įvairiais būdais (2.5 lentelė) valytų aliuminio-magnio bandinių paviršių nustatyta, kad skirtingi substrato valymo būdai nevienodai veikia tiriamųjų bandinių paviršių. Analizuojant paviršiaus nuotraukas pastebėta, kad kai nuo aliuminio-magnio bandinio riebalai pašalinami acetonu, jo paviršiuje aiškiai matomos valcavimo žymės, įbrėžimai, mikroįtrūkiai ir paviršinės oksidinės plėvelės pleišėjimai (3.5 pav., B1). Tokie substrato paviršiaus pažeidimai gali turėti įtakos įtrūkių atsiradimui dangos ir substrato sandūroje ir termiškai purkštų dangų adhezijos atžvilgiu yra nepageidaujami. Rūgštinis ir šarminis-rūgštinis aliuminio-magnio bandinių paviršiaus valymas chemiškai ėsdina substratą ir ištirpina natūraliai paviršiuje susiformavusį aliuminio oksido sluoksnį (3.5 pav., B2–B4).

Aliuminio-magnio lydinių paviršiui, ėsdintam fosforo rūgštimi, būdingas smulkus reljefas ir matomi išlikę valcavimo pėdsakai. Paviršiuje susidaro nedidelės, gilios, netaisyklingos formos duobutės (~ 1 μm skersmens). Taip pat pastebėta, kad nuvalius šiuo valymo būdu paviršius atrodo korėtesnis negu nuvalius su fosforo, azoto ir vario sulfato tirpalu bei valant natrio šarmu ir azoto

rūgšties tirpalais. Valant aliuminio-magnio lydinio paviršių fosforo, azoto ir vario sulfato tirpalu, paviršius yra lygesnis ir jame susidaro negilios, smulkios, apie 1 μm skersmens duobutės (3.5 pav., B3). Lyginant du skirtingus rūgštinius valymo būdus (3.5 pav., B2 ir B3) nustatyta, kad valant vien tik fosforo rūgštimi formuojasi didesni paviršiaus nelygumai, didesnis duobučių skaičius, negu valant fosforo, azoto ir vario sulfato tirpalu. Labiau suardytas, akytas paviršinis substrato sluoksnis gali padidinti dangos ir substrato kontakto plotą ir suteikti dangai geresnį mechaninį sukibimą su substratu.

Tyrimų metu nustatyta, kad šarminio-rūgštinio valymo metu aliuminio-magnio lydinio paviršiuje susiformuoja negilios, sferos pavidalo, vidutinio dydžio, apie 10 μm skersmens duobutės (3.5 pav., B4). Nustatyta, kad šarmas ir azoto rūgštis ėsdina aliuminio-magnio lydinio grūdo ribas selektyviai, labiau ten, kur yra intermetališkųjų junginių. Taigi, eksperimentiniai tyrimo rezultatai patvirtina, kad atlikus cheminį ėsdinimą aliuminio-magnio substrato paviršius yra grublėtesnis, nelygus negu acetonu pašalinus riebalus nuo bandinio paviršiaus. Tai rodo, kad atlikus cheminį valymą oksido sluoksnis yra višišškai arba iš dalies suardytas, o bandinių paviršius yra akytesnis, negu natūraliai paviršiuje susiformavęs aliuminio oksido sluoksnis. Nuvalius bandinių paviršių Al_2O_3 dalelių srautu, nustatyta, kad nuvalytas aliuminio-magnio lydinio paviršius yra grublėtas, stambaus reljefo, šiurkštus, su netolygiais ir aštriais kampais (3.5 pav., B5). Tačiau atlikus aliuminio-magnio lydinį šarminį-rūgštinį valymą, mechanškai apdorojus, pastebėta, kad aliuminio-magnio lydinio paviršiaus nelygumai sumažėjo, reljefo kraštai suapvalėjo, o paviršiuje susiformavo stambios, gilios duobutės (3.5 pav., B6). Tai rodo, kad mechanškai apdorojus aliuminio-magnio lydinį, šarminis-rūgštinis valymas vyksta daug intensyviau negu be mechaninio bandinių apdorojimo. Tai lemia bandinio paviršinės oksidinės plėvelės pašalinimas ir paviršiaus metalo aktyvumo padidėjimas mechaninio apdorojimo metu. Mechanškai nuvalytą aliuminio-magnio lydinį papildomai nuvalius fosforo rūgštimi, bandinio paviršiui būdingas stambus reljefas, atkartojantis mechaninio valymo reljefą, tačiau mažiau šiurkštus ir su suapvalėjusiomis mechaninio valymo reljefo briaunomis, be to, lydinio paviršiuje formuojasi gilios ir smulkios duobutės (3.5 pav., B7).

Po katodinio ir mechaninio-katodinio valymo atlikta Al-Mg paviršiaus analizė skenuojančiu elektroniniu mikroskopu rodo, kad šie aliuminio-magnio lydinio valymo būdai labai veikia aliuminio-magnio bandinių paviršiaus mikrostruktūrą (3.5 pav., B8 ir B9).



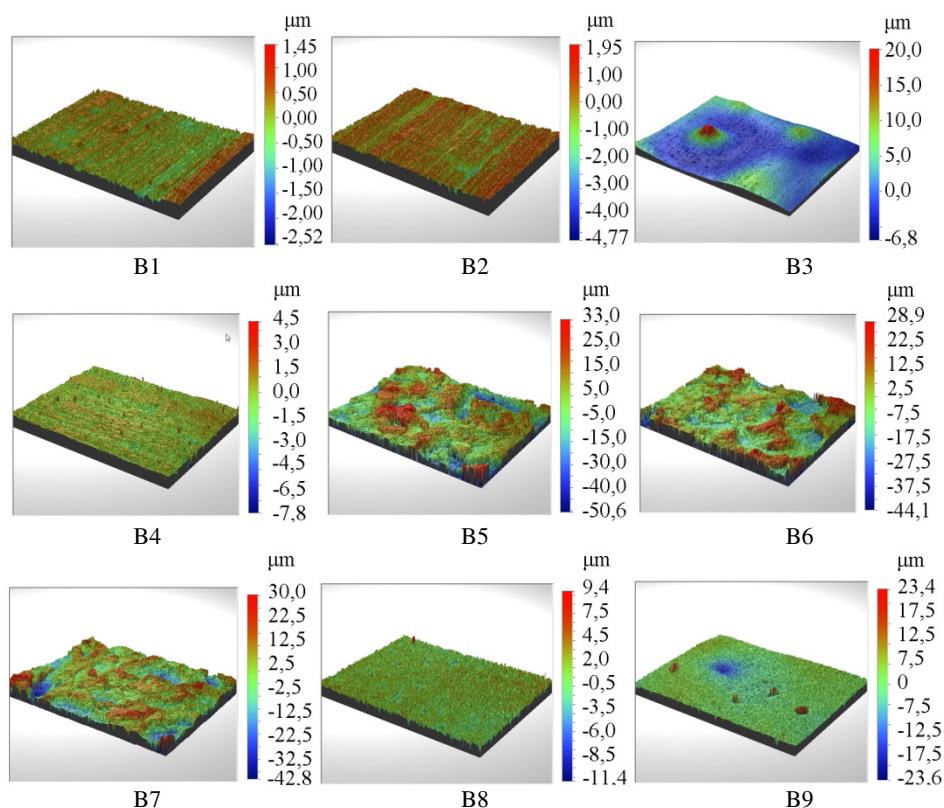
3.5. pav. Aliuminio-magnio lydinų paviršiai nuvalius įvairiais valymo būdais
Fig. 3.5. The surfaces of aluminium-magnesium alloys after their processing by different cleaning methods

Tiek atlikus katodinių valymą, tiek ir mechaninį-katodinių valymą, aliuminio-magnio bandinių paviršiuje susidaro dvi skirtingos valymo zonos. Pirmojoje (periferinėje) aliuminio-magnio lydinio paviršiaus valymo zonoje matomas stambiai korėtas paviršius su iš dalies suardyta oksidine plėvele. Antrajai (centrinei) paviršiaus valymo zonai būdingas labiau paveiktas, smulkiai korėtas paviršius. Tai rodo, kad antrojoje valymo zonoje vyksta intensyvesnis aliuminio oksido

plėvelės suardymas. Tokio savito, korėto substrato paviršiaus susidarymas atlikus katodinį ir mechaninį-katodinį valymą gali padidinti dangos ir substrato mechaninę adheziją.

3.4. Valytų aliuminio-magnio lydinių paviršiaus mikrotopografija ir mikrošiurkštis

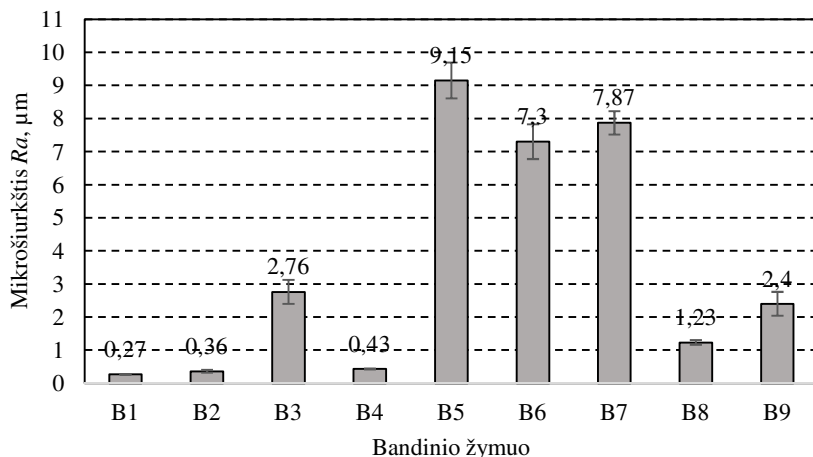
Atlikti tyrimai ir 3D topografijos analizė parodė, kad skirtingi aliuminio-magnio paviršiaus valymo būdai (2.5 lentelė) turi įtakos paviršiaus mikrotopografijai ir mikrošiurkščiui (3.6 ir 3.7 pav.).



3.6 pav. Valytų aliuminio-magnio lydinių paviršiaus 3D topografija

Fig. 3.6. 3D topography of cleaned aluminium-magnesium alloys surfaces

Nustatyta, kad aliuminio-magnio lydiniai, kai nuo jų riebalai pašalinti acetonu, valyti fosforo rūgštimi, natrio šarmu ir azoto rūgšties tirpalais, pasižymi tolygia paviršiaus mikropopografija (3.6 pav., B1, B2, B4). Šie valymo būdai bandinio paviršiuje formuoja $R_a = 0,27\text{--}0,43\text{ }\mu\text{m}$ mikrošiurkščio mikroreljefą (3.7 pav.). Tyrimų rezultatai taip pat parodė, kad pašalinus riebalus ir pritaikius cheminius valymo būdus, aliuminio-magnio lydinų paviršiuje matyti valcavimo pėdsakų žymės ir įbrėžimai. Nuvalius Al-Mg lydinio paviršių fosforo rūgšties, azoto rūgšties ir vario sulfato tirpalu, buvo gautas didesnis, lyginant su kitais chemiškai valymo būdais, paviršiaus mikrošiurkštis $R_a = 2,76\text{ }\mu\text{m}$ (3.7 pav., B3). Tokį didesnį paviršiaus mikrošiurkštį galėjo lemti bandinio paviršiuje tolygiai pasiskirsčiusios pavienės, apvalios, didesnio mikrošiurkščio reljefo viršūnės. Valant Al-Mg lydinio paviršių fosforo rūgšties, azoto rūgšties ir vario sulfato tirpalu, paviršiaus mikrošiurkštis padidėjo ~ 7 kartus lyginant su kitais chemiškai valymo būdais. Didžiausias paviršiaus mikrošiurkštis buvo gautas ($R_a = 9,15\text{ }\mu\text{m}$) (3.7 pav. B5) atlikus mechaninį Al-Mg paviršiaus valymą. Valant aliuminio-magnio lydinio paviršių Al_2O_3 dalelėmis, išnyksta bandinio valcavimo žymės, o paviršiuje sukurama grublėta mikropopografija (3.6 pav.). Aliuminio-magnio bandinių, valytų mechaniniais-chemiškai paviršiaus valymo būdais, paviršiaus mikrošiurkštis buvo mažesnis iki 1,2 kartų (3.7 pav., B6 ir B7). Tai lemia aktyvus bandinio paviršiaus ėsdinimas cheminio valymo metu mechaniškai pašalinus oksidinę plėvelę Al-Mg paviršiuje. Nepaisant mikrošiurkščio sumažėjimo, pritaikius mechaninius-cheminius paviršiaus valymo būdus, paviršiuje išlieka netaisyklinga, grublėta mikropopografija, kuriai būdingas įvairaus dydžio paviršiaus mikrošiurkštis (3.6 ir 3.7 pav.).



3.7 pav. Valytų aliuminio-magnio lydinų paviršiaus mikrošiurkštis
Fig. 3.7. The microroughness of cleaned aluminium-magnesium alloys surfaces

Taigi, aliuminio-magnio lydinių mechaninis ir mechaniniai-cheminiai valymo būdai suformuoja bandinių paviršiaus mikroreljefą su didžiausiu mikrošiurkščiu, kuris lemia didesnę bendrą paviršiaus plotą (3.6 pav., B5–B7). Yra žinoma, kad labai šiurkštus substrato paviršius lemia didesnę defektų (tuštumų, porų) skaičių dangoje, o tai mažina dangos ir substrato kontakto plotą (Schwankl *et al.* 2013). Visa tai turi įtakos dangos eksploatacinėms savybėms (pvz., dangos adhezijai).

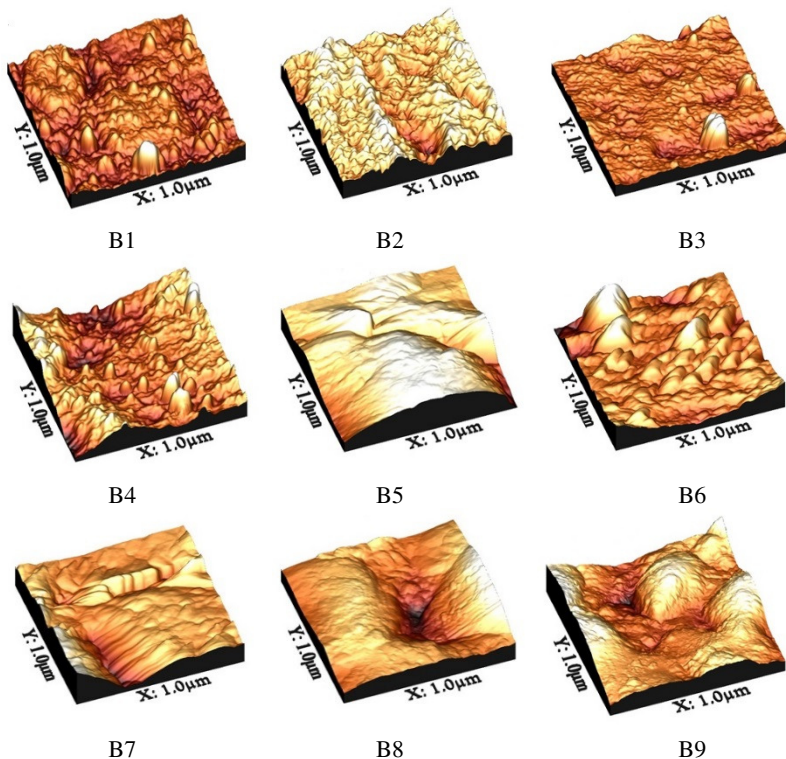
Tyrimų rezultatai parodė, kad naudojant mechaninį ir mechaninius-cheminius Al-Mg lydinio valymo būdus, vidutinės paviršiaus mikrošiurkščio reikšmės padidėjo ~ 6,9 karto lyginant su vidutinėmis paviršiaus mikrošiurkščio reikšmėmis, kai buvo naudojami cheminiai aliuminio-magnio lydinio valymo būdai. Katodinis ir mechaninis-katodinis valymo būdai (antroji valymo zona) suformavo tolygesnį, su mažesniu paviršiaus mikrošiurkščio svyravimu bandinio paviršių (3.6 ir 3.7 pav., B8, B9). Pastebėta, kad esant mechaniniam-katodiniam Al-Mg paviršiaus valymui, paviršiuje matyti atskiros, pavienės, didesnio mikrošiurkščio viršūnės, kurios galėjo susidaryti dėl mechaninio paviršiaus poveikio prieš katodinį Al-Mg valymą. 3D topografijos tyrimai parodė, kad naudojant katodinį ir mechaninį-katodinį Al-Mg lydinio valymo būdus, vidutinės paviršiaus mikrošiurkščio reikšmės sumažėjo apie 78 % lyginant su vidutinėmis Al-Mg lydinio paviršiaus mikrošiurkščio reikšmėmis, kai buvo naudojami mechaninis ir mechaniniai-cheminiai aliuminio-magnio lydinio valymo būdai. O lyginant katodinio ir mechaninio-katodinio Al-Mg lydinio valymo būdų tyrimo rezultatus su rezultatais, gautais, kai buvo naudojami cheminiai aliuminio-magnio lydinio valymo būdai, nustatyta, kad vidutinės paviršiaus mikrošiurkščio reikšmės padidėjo apie 53 % (3.7 pav.).

Al-Mg lydinių 3D topografijos analizė parodė, kad cheminiai aliuminio-magnio lydinių valymo būdai lemia mažiausią paviršiaus mikrošiurkštį, o mechaninis ir mechaniniai-cheminiai valymo būdai lemia didžiausią aliuminio-magnio paviršiaus mikrošiurkštį. O katodinis ir mechaninis-katodinis valymo būdai lemia vidutinės aliuminio-magnio paviršiaus mikrošiurkščio reikšmes.

3.5. Valytų aliuminio-magnio lydinių paviršiaus nanotopografija ir nanošiurkštis

Atominės jėgos mikroskopijos tyrimai leido nustatyti, kad skirtingi aliuminio-magnio lydinių valymo būdai (2.5 lentelė) turi nevienodą poveikį substrato paviršiaus nanotopografijai ir nanošiurkščiui (3.8 ir 3.9 pav.). Tyrimų rezultatų analizė parodė, kad cheminiai valymo būdai lemia smulkesnės nanotopografijos aliuminio-magnio lydinių paviršius (3.8 pav., B1, B2 ir B4). Pastebėta, kad kai nuo paviršiaus riebalai pašalinti acetonu, valant fosforo rūgšties, natrio šarmo ir

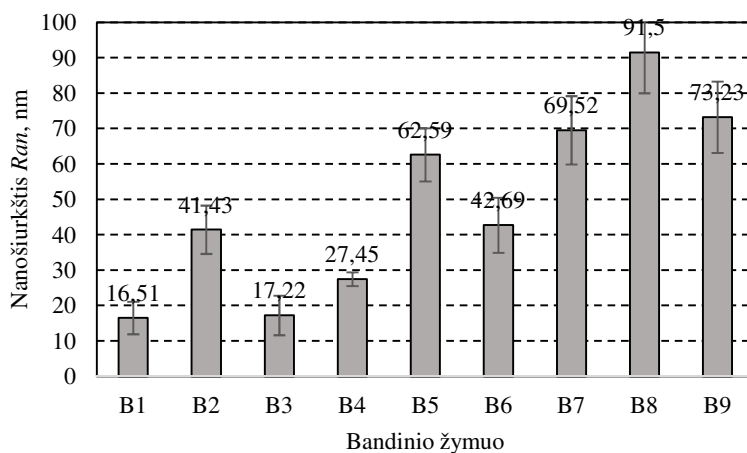
azoto rūgšties tirpalais, gaunamas tolygesnis Al-Mg lydinio nanotopografijos paviršius su skirtingomis nanošiurkščio reikšmėmis (3.9 pav., B1, B2 ir B4). Al-Mg lydinio cheminio valymo rezultatai parodė, kad mažiausias paviršiaus nanošiurkštis $R_a = 16,51$ nm buvo gautas, kai nuo paviršiaus riebalai pašalinti acetonu (3.9 pav., B1).



3.8 pav. Valytų aliuminio-magnio lydinių paviršiaus nanotopografija
Fig. 3.8. Nanotopography of cleaned aluminium-magnesium alloys surfaces

Didžiausias nanošiurkštis ($R_a = 41,43$ nm) buvo gautas valant paviršių fosforo rūgšties tirpalu (3.9 pav., B2). Valant fosforo rūgšties, azoto rūgšties ir vario sulfato tirpalu paviršiuje susidaro daug didesnio nanošiurkščio atskiros, pavienės iškilusios zonos (3.8 pav. ir 3.9 pav., B3). Tokių zonų formavimasis neturi didesnės įtakos Al-Mg lydinio nanošiurkščio didėjimui lyginant su kitais cheminiais aliuminio-magnio lydinių valymo būdais. Aliuminio-magnio lydinio mechaninis valymas ir mechaninis-cheminis valymas su fosforo rūgšties tirpalu parodė, kad abiem Al-Mg substrato paviršiams yra būdinga stambi nanotopografija (3.8 pav., B5, B7). Pastebėta, kad Al-Mg lydinio

mechaninis-cheminis valymas fosforo rūgšties tirpalu labai nekeičia paviršiaus nanomorfologijos, tačiau papildomas cheminis ėsdinimas sukuria didžiausio nanošiurkščio ($R_a = 69,52$ nm) paviršių (3.8 ir 3.9 pav., B7). O mechaninis-cheminis aliuminio-magnio valymas su natrio šarmo ir azoto rūgšties tirpalais pakeitė paviršiaus nanotopografiją į smulkesnę (3.8 pav., B6). Tyrimo metu nustatyta, kad atlikus šį Al-Mg lydinio valymą, paviršiaus nanošiurkštis sumažėjo apie 1,6 kartų lyginant su mechaniniu ir mechaniniu-cheminiu valymu su fosforo rūgšties tirpalu.



3.9 pav. Valytų aliuminio-magnio lydinų paviršiaus nanošiurkštis

Fig. 3.9. Nanoroughness of cleaned aluminium-magnesium alloys surfaces

Rezultatų analizė rodo, kad naudojant mechaninį ir mechaninį-cheminį Al-Mg lydinio valymo būdus, vidutinės paviršiaus nanošiurkščio reikšmės padidėjo 2 kartus lyginant su vidutinėmis Al-Mg lydinio paviršiaus nanošiurkščio reikšmėmis, kai buvo naudojami cheminiai aliuminio-magnio lydinio valymo būdai. Atominės jėgos mikroskopijos tyrimai leido nustatyti, kad katodinis ir mechaninis-katodinis aliuminio-magnio lydinio paviršiaus valymai paviršiams suteikė stambesnį pobūdžio nanotopografiją su didžiausiais paviršiaus nanošiurkščiais (3.8 ir 3.9 pav., B8, B9). Naudojant katodinį ir mechaninį-katodinį Al-Mg lydinio valymo būdus, vidutinės paviršiaus nanošiurkščio reikšmės padidėjo 1,4 karto lyginant su vidutinėmis Al-Mg lydinio paviršiaus nanošiurkščio reikšmėmis, kai buvo naudojami mechaninis ir mechaniniai-cheminiai aliuminio-magnio lydinio valymo būdai. O lyginant katodinio ir mechaninio-katodinio Al-Mg lydinio valymo būdų tyrimo rezultatus su rezultatais, gautais cheminiais aliuminio-magnio lydinio valymo būdais, nustatyta, kad vidutinės paviršiaus nanošiurkščio reikšmės padidėjo 2,9 karto.

Atominės jėgos mikroskopijos tyrimai su aliuminio-magnio lydiniais parodė, kad cheminiai aliuminio-magnio lydinių valymo būdai lemia mažiausią nanošiurkštį, o katodinis ir mechaninis-katodinis valymo būdai lemia didžiausią aliuminio-magnio paviršiaus nanošiurkštį. Mechaninis ir mechaniniai-cheminiai valymo būdai lemia vidutinės aliuminio-magnio paviršiaus nanošiurkščio reikšmes.

3.6. Valytų aliuminio-magnio lydinių cheminės sudėties tyrimas rentgeno fotoelektronine spektroskopija

Siekiant įvertinti skirtingų aliuminio-magnio lydinių valymo būdų (2.5 lentelė) poveikį substrato paviršinio sluoksnio (3 nanoatominiai sluoksniai) cheminei sudėčiai, buvo pritaikytas rentgeno fotoelektroninės spektroskopijos (RFS) metodas. Šiuo metodu buvo užrašomi skirtingais būdais valytų aliuminio-magnio lydinio bandinių paviršiaus spektrai. Aliuminio-magnio lydinio paviršiaus spektrai leido identifikuoti paviršiuje esančius cheminius elementus ir nustatyti cheminius junginius pagal ryšio energijas.

Iš eksperimentinių rezultatų matyti, kad tiriamųjų bandinių, valytų skirtingais valymo būdais, paviršinį sluoksnį pagrinde sudaro deguonis, aliuminis ir mažesni kiekiai magnio ir silicio. Taip pat skirtingais būdais valytuose Al-Mg bandiniuose kai kur buvo nustatytas nežymus kiekis cinko ir vario. Visų nustatytų cheminių elementų kiekis pateiktas 3.6 lentelėje.

3.6 lentelė. Valytų aliuminio-magnio lydinių paviršiaus cheminė sudėtis

Table 3.6. Chemical composition of cleaned aluminium-magnesium alloy surfaces

Bandinio žymuo	Cheminių elementų kiekis, atomų % (RFS)					
	O1s	Al2p	Mg2p	Si2p	Zn2p3	Cu2p3
B1	73,02	20,81	5,37	0,8	-	-
B2	57,92	38,87	-	1,43	0,59	1,20
B3	56,74	41,99	0,83	-	0,18	0,26
B4	56,78	42,25	0,80	-	0,17	-
B5	64,17	31,78	2,35	1,04	0,64	-
B6	53,86	44,85	1,09	-	0,22	-
B7	62,87	33,37	1,43	1,70	0,26	0,37
B8	57,41	15,51	26,04	1,03	-	-
B9	63,09	13,89	22,03	0,99	-	-

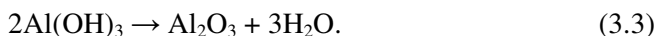
Tyrimo rezultatai parodė, kad riebalus pašalinus vien tik acetonu bandinių paviršiniame sluoksnyje deguonies kiekis yra pats didžiausias (73,02 %) (3.6 lentelė). Aliuminio-magnio lydiniai valyti naudojant cheminius, mechaninį, mechaninius-cheminius, katodinį ir mechaninį-katodinį valymo būdus, substrato paviršinio sluoksnio deguonies kiekis sumažėja, o aliuminio padidėja.

Atlikus aliuminio-magnio lydinių valymą fosforo rūgštimi ir fosforo, azoto bei vario sulfato tirpalu, nustatyta, kad abu valymo būdai kaip ir šarminis-rūgštinis valymo būdas selektyviai veikia aliuminio-magnio lydinio mikrostruktūros fazes ir Al, Mg, Fe, Mn, Si, Zn, Cu junginius. Pagrindinis šių rūgštinių valymo būdų skirtumas yra selektyvus magnio, silicio arba silicio ir vario išdėsinimas. RFS tyrimai parodė, kad išdėsinant fosforo rūgštimi aliuminio-magnio lydinio paviršiuje yra visiškai pašalinamas magnis, o išdėsinant fosforo, azoto bei vario sulfato tirpalu iš aliuminio-magnio lydinio paviršiaus pasišalina silicis, o magnio kiekis sumažėja.

Kai aliuminio-magnio substratas yra valomas NaOH tirpalu, reakcijos metu susidaro vandenyje tirpi druska (natrio aluminatas) ir vandenilio dujos pagal šią reakciją:



Toliau natrio aluminatas hidrolizuoja vandenyje ir tirpale susidaro aliuminio hidroksidas ir natrio hidroksidas pagal tokias reakcijas (Saleema *et al.* 2012):



Bandinių papildomas azoto rūgšties valymas atlikus šarminį (NaOH) Al-Mg lydinio valymą neutralizuoja šarmą, pašalina suardytos aliuminio oksido plėvelės likučius, o tuo pačiu labiau nuvalo ir suaktyvina Al-Mg lydinio paviršius.

Šarminis-rūgštinis ir mechaninis-šarminis aliuminio-magnio lydinio valymo būdai selektyviai pašalina silicį, o magnio kiekį sumažina atitinkamai 6,7 ir 4,9 karto lyginant su aliuminio-magnio lydinio bandiniu, kai nuo jo paviršiaus riebalai pašalinami acetonu. Mechaninio apdorojimo metu Al-Mg bandinio paviršiuje Mg kiekis sumažėja daugiau kaip 2 kartus, o silicio padidėja apie 1,3 karto lyginant su aliuminio-magnio lydinio bandiniu, kai nuo jo paviršiaus riebalai pašalinami acetonu. Mechaninis-rūgštinis valymo būdas sumažina Mg kiekį 3,8 karto, o silicio kiekį padidina 2,1 karto lyginant su aliuminio-magnio lydinio bandiniu, kai nuo jo paviršiaus riebalai pašalinami acetonu. Atlikus katodinio ir mechaninio-katodinio bandinių valymą, RFS tyrimai parodė labai padidėjusį magnio kiekį aliuminio-magnio bandinių paviršiuje (3.6 lentelė). Tyrimų rezultatai rodo, kad atlikus katodinį aliuminio-magnio lydinio valymą magnio kiekis padidėja

~5 kartus, o mechaninio-katodinio valymo būdu nuvalius Al-Mg lydinio paviršių magnio padidėja ~4 kartus lyginant su aliuminio-magnio lydinio bandiniu, kai nuo jo paviršiaus riebalai pašalinami acetonu. Mg kiekio padidėjimas Al-Mg bandiniuose atlikus katodinį ir mechaninį-katodinį valymą yra susijęs su terminiu poveikiu katodinio ir mechaninio-katodinio valymo metu.

Tiriamų Al-Mg bandinių paviršinio sluoksnio cheminių junginių analizė leido identifikuoti susiformavusius cheminius junginius. Nustatyta, kad Al-Mg substrato paviršinį sluoksnį sudaro įvairūs aliuminio, magnio oksidai ir hidroksidai (3.7 lentelė).

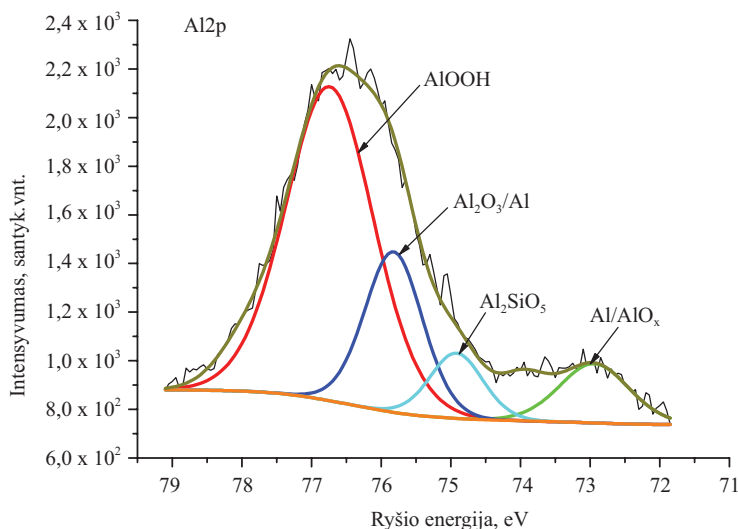
3.7 lentelė. Al-Mg lydinio paviršiaus cheminiai junginiai pagal Al2p spektrų pikų užimamą plotą, %

Table 3.7. Al-Mg alloy surface chemical compounds according to Al2p spectral peaks spaces, %

Bandinio žymuo	Al-Mg paviršiaus cheminiai junginiai pagal Al2p spektrų pikų užimamą plotą, %							
	Al ₂ O ₃ /Al	Al/AIO _x	Aluminio hidroksidai	Al ₂ O ₃	Al ₂ SiO ₅	AlO _x /Al	MgAl _{2,2} O _{4,75}	MgAl ₂ O ₄
B1	21	9	62	-	8	-	-	-
B2	59	23	10	8	-	-	-	-
B3	39	24	12	11	14	-	-	-
B4	35	22	5	14	24	-	-	-
B5	66	20	14	-	-	-	-	-
B6	45	24	9	10	-	12	-	-
B7	48	23	8	8	-	13	-	-
B8	54	14	-	12	-	-	20	-
B9	51	16	-	13	14	-	-	6

Įvairūs šaltiniai (Tran *et al.* 2008; Tran *et al.* 2011) rodo, kad dangos tiškųjų formą ir dangos kokybę lemia paviršiuje esantys įvairūs hidroksidai. Hidroksidų nebuvimas paviršiuje lemia dangos tiškųjų apskritumą ir geresnės kokybės dangą. RFS tyrimai parodė, kad daugiausia hidroksidų susidaro riebalus pašalinus acetonu (3.7 lentelė, B1), o pritaikius katodinį ir mechaninį-katodinį substrato valymo būdus (3.7 lentelė, B8 ir B9) bandinių paviršiniame sluoksnyje visiškai nelieta aliuminio hidroksidų, o tuo pačiu labai padidėja magnio kiekis (3.6 lentelė). Hidroksidų nebuvimas Al-Mg lydinio paviršiuje rodo, kad dėl terminio-katodinio valymo poveikio bandinių paviršiuje katodinio ir

mechaninio-katodinio valymo metu įvyksta galutinis hidroksidų skilimas. Kiti Al-Mg valymo būdai (cheminiai, mechaniniai ir mechaniniai-cheminiai), lyginant su aliuminio-magnio lydinio bandiniu, kai nuo jo paviršiaus riebalai pašalinami acetonu, taip pat mažina hidroksidų kiekį bandinio paviršiuje. Rentgeno fotoelektroninės spektroskopijos rezultatai parodė, kad pritaikius skirtingus Al-Mg lydinio paviršiaus valymo būdus, išskyrus katodinį ir mechaninį-katodinį valymo būdus, tikėtina, kad bandinių paviršiuje susidaro trijų tipų hidroksidai: AlOOH , $\text{Al}(\text{OH})_3$ ir $\text{Al}_2\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ (3.7 lentelė). Šie hidroksidai yra nepageidaujami termiškai purškiant dangas ant aliuminio-magnio lydinio substratų.



3.10 pav. Aliuminio $\text{Al}2p$ smailės rentgeno fotoelektronų spektras, kai nuo aliuminio-magnio lydinio paviršiaus riebalai pašalinami acetonu

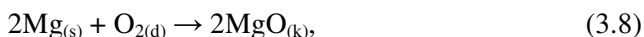
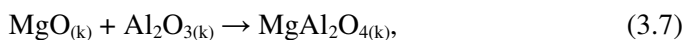
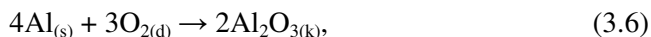
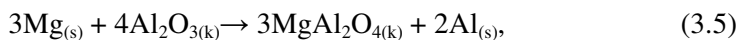
Fig. 3.10. X-ray photoelectron spectrum of aluminium $\text{Al}2p$ peak after processing aluminium-magnesium alloy surface by acetone

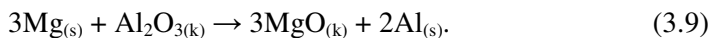
3.10 paveiksle pavaizduotas aliuminio $\text{Al}2p$ smailės rentgeno fotoelektronų spektras nuo aliuminio-magnio lydinio paviršiaus riebalus pašalinus acetonu. $\text{Al}2p$ smailė susideda iš keturių dedamųjų. Šios dedamosios atitinka šiuos cheminius junginius: AlOOH ; $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}$; Al_2SiO_5 ; Al/AlO_x . RFS rezultatai parodė, kad riebalus pašalinus acetonu Al-Mg lydinio paviršiuje didžiausią $\text{Al}2p$ piko spektro dalį sudaro AlOOH (62 proc.), o kitus tris $\text{Al}2p$ spektro pikus sudaro 3 rūšių junginiai su mažesniais pikų užimamais plotais (3.7 lentelė). Al-Mg lydinio paviršiuje riebalus pašalinus acetonu susidaro oksidas Al_2SiO_5 ir du oksidai ($\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}$; Al/AlO_x), kurie yra susijungę su metaliniu aliuminiu. D priede

pavaizduoti aliuminio Al2p smailės rentgeno fotoelektronų spektrai pritaikius cheminius, mechaninį, mechaninius-cheminius aliuminio-magnio lydinio paviršiaus valymo būdus. RFS rezultatai parodė, kad Al-Mg lydinio paviršiuose pritaikius cheminius valymo būdus (3.7 lentelė, B2–B4) susidaro šie cheminiai junginiai: $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}$; Al/AlO_x ; AlOOH ; Al_2O_3 ; $\text{Al}_2\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$; Al_2SiO_5 . Atlikus mechaninį bandinio valymą (3.7 lentelė, B5), nustatyta, kad Al-Mg lydinio paviršių pagal Al2p smailės dedamąsias sudaro trys cheminiai junginiai. Šios dedamosios atitinka šiuos cheminius junginius: $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}$; $\text{Al}(\text{OH})_3$; Al/AlO_x . Didžiausią Al2p smailės piko dedamąją pagal užimamą plotą sudaro $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}$ (66 proc.), o mažiausią – $\text{Al}(\text{OH})_3$ (14 proc.) (3.7 lentelė). Mechaniniai-cheminiai Al-Mg lydinio paviršiaus valymo būdai (3.7 lentelė, B6–B7) paviršiuje suformuoja šiuos cheminius junginius su atitinkamais Al2p spektrų pikų užimamais dedamųjų plotais: $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}$; Al/AlO_x ; Al_2O_3 ; $\text{Al}_2\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$; AlO_x/Al . Didžiausią Al2p smailių pikų dedamąją pagal užimamą plotą sudaro $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}$, o mažiausią – $\text{Al}_2\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ (3.7 lentelė). Nustatyta, kad atlikus mechaninius-cheminius Al-Mg lydinių valymus, bandinių paviršiuje susidaro $\text{Al}_2\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ hidroksidas, o kitų aliuminio-magnio lydinių valymų metu susidaro kitos rūšies hidroksidai: AlOOH ir $\text{Al}(\text{OH})_3$. Visa tai gali nulemti paviršiaus valymo būdas.

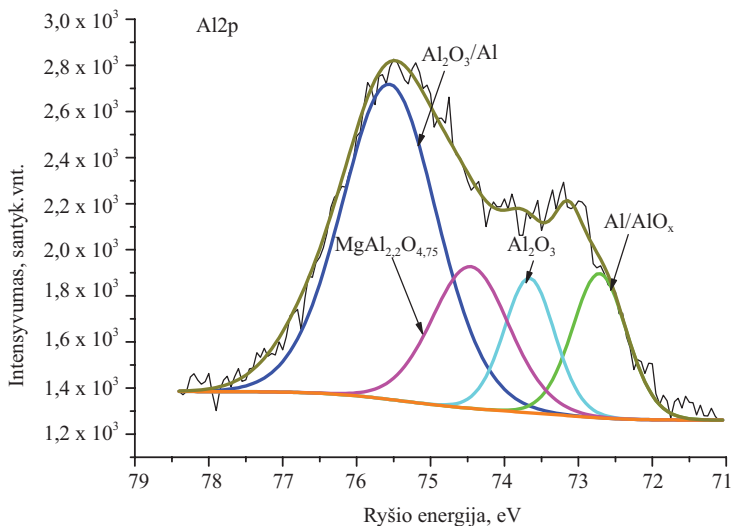
3.11 ir 3.12 paveiksluose pavaizduoti aliuminio Al2p smailių rentgeno fotoelektronų spektrai atlikus katodinį ir mechaninį-katodinį aliuminio-magnio lydinio paviršiaus valymą. RFS tyrimai parodė, kad atlikus katodinį Al-Mg lydinio valymą paviršiuje susidaro $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}$, $\text{MgAl}_{2,2}\text{O}_{4,75}$, Al_2O_3 , Al/AlO_x cheminiai junginiai (3.7 lentelė, B8). Tačiau mechaninio-katodinio Al-Mg lydinio valymo metu paviršiuje susidaro $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}$, MgAl_2O_4 , Al_2O_3 , Al/AlO_x , Al_2SiO_5 cheminiai junginiai (3.7 lentelė, B9). Rezultatai parodė, kad atlikus katodinį ir mechaninį-katodinį Al-Mg lydinio paviršiaus valymą paviršiuje be įvairių aliuminio oksidų susidaro magnio turintys oksidai su skirtingais stochiometriniais santykiais: $\text{MgAl}_{2,2}\text{O}_{4,75}$, MgAl_2O_4 . Magnio oksidai Al-Mg lydinio paviršiuje susidaro dėl paviršiuje padidėjusio magnio kiekio, kuris atsiranda dėl terminio aliuminio lydinio poveikio katodinio valymo metu.

Mokslininkai Zhou *et al.* 2001 savo darbe nustatė, kad Al-Mg lydinio paviršių apdorojus termiškai, jo paviršiuje vyksta įvairios termodinaminės reakcijos, kurių metu be Al_2O_3 susidaro MgO arba MgAl_2O_4 :





Kadangi magnio aktyvumas yra didesnis negu aliuminio ar kitų legiruojančiųjų elementų, magniui būdinga difuzija į paviršių terminio poveikio metu. Dėl to aliuminio lydinio paviršiuje padidėja magnio kiekis.



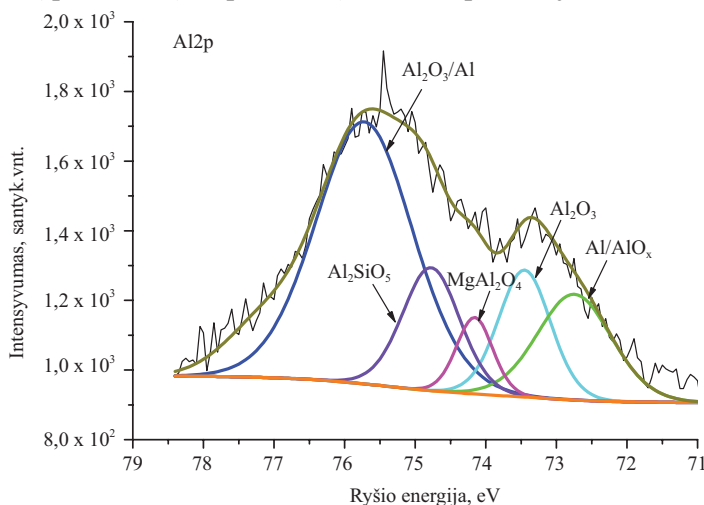
3.11 pav. Aliuminio Al2p smailės rentgeno fotoelektronų spektras nuvalius aliuminio-magnio lydinio paviršių katodiniu būdu

Fig. 3.11. X-ray photoelectron spectrum of aluminium Al2p peak after processing aluminium-magnesium alloy surface by cathodic cleaning

3.13 ir 3.14 paveiksluose pavaizduoti magnio Mg2p smailių rentgeno fotoelektronų spektrai atlikus katodinį ir mechaninį-katodinį aliuminio-magnio lydinio paviršiaus valymą. Šių Mg2p smailių spektrai rodo, kad Al-Mg lydinio paviršiuje atlikus katodinį ir mechaninį-katodinį valymą be $\text{MgAl}_{2.2}\text{O}_{4.75}$, MgAl_2O_4 oksidų, nustatytų iš Al2p smailių rentgeno fotoelektronų spektrų, paviršiuje susidaro ir kitos rūšies magnio oksidai: $(\text{MgO})_2(\text{Al}_2\text{O}_3)_2(\text{SiO}_2)_5$, MgO, MgO/Mg. Nustatyta, kad atlikus katodinį ir mechaninį-katodinį aliuminio-magnio paviršiaus valymą didžiausią Mg2p smailės piko dedamąją pagal užimamą plotą sudaro $(\text{MgO})_2(\text{Al}_2\text{O}_3)_2(\text{SiO}_2)_5$ (55–62 proc.), o mažiausią – MgO (15–17 proc.) ir MgO/Mg (9 proc.).

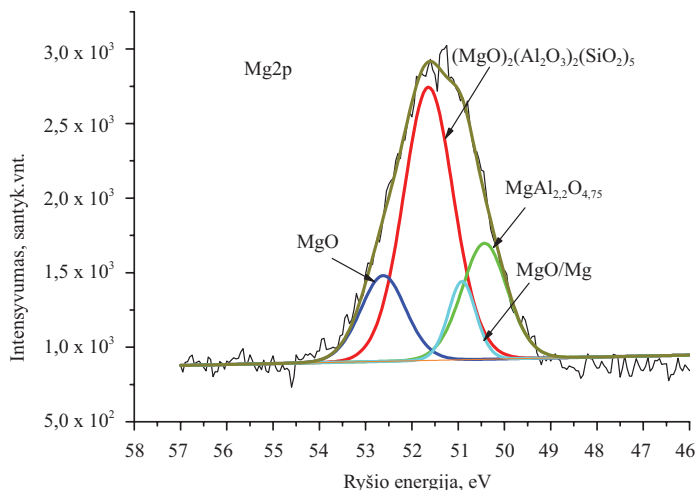
Mokslininkai Tran *et al.* 2008, Tran *et al.* 2011 ir Gonzalez-Martin *et al.* 1999 savo darbuose nustatė, kad magnis ir jo oksidai gerina paviršiaus vilgumą,

todėl jų atsiradimas Al-Mg lydinio substrato paviršiuje gali pagerinti dangos pavienių tiškų pasklidimą ir apskritumą substrato paviršiuje.



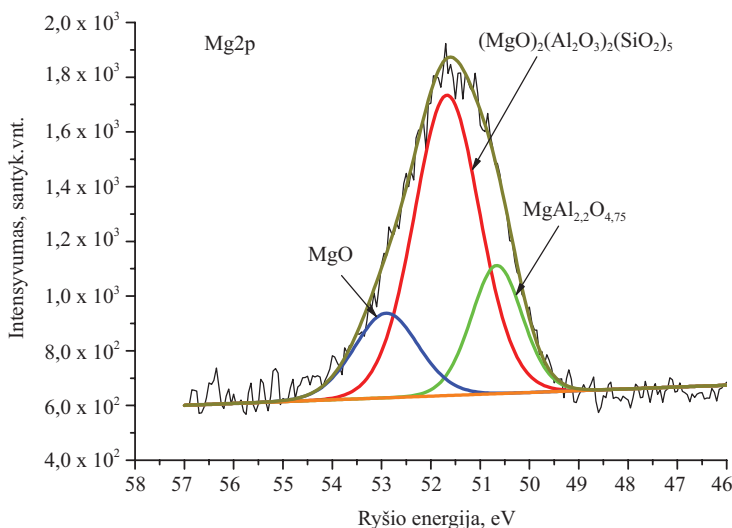
3.12 pav. Aliuminio Al₂p smailės rentgeno fotoelektronų spektras nuvalius aliuminio-magnio lydinio paviršių mechaniniu-katodiniu būdu

Fig. 3.12. X-ray photoelectron spectrum of aluminium Al₂p peak after processing aluminium-magnesium alloy surface by mechanical-cathodic method



3.13 pav. Magnio Mg₂p smailės rentgeno fotoelektronų spektras nuvalius aliuminio-magnio lydinio paviršių katodiniu būdu

Fig. 3.13. X-ray photoelectron spectrum of magnesium Mg₂p peak after processing aluminium-magnesium alloy surface by cathodic cleaning



3.14 pav. Magnio Mg2p smailės rentgeno fotoelektronų spektras nuvalius aliuminio-magnio lydinio paviršių mechaniniu-katodiniu būdu

Fig. 3.14. X-ray photoelectron spectrum of magnesium Mg2p peak after processing aluminium-magnesium alloy surface by mechanical-cathodic method

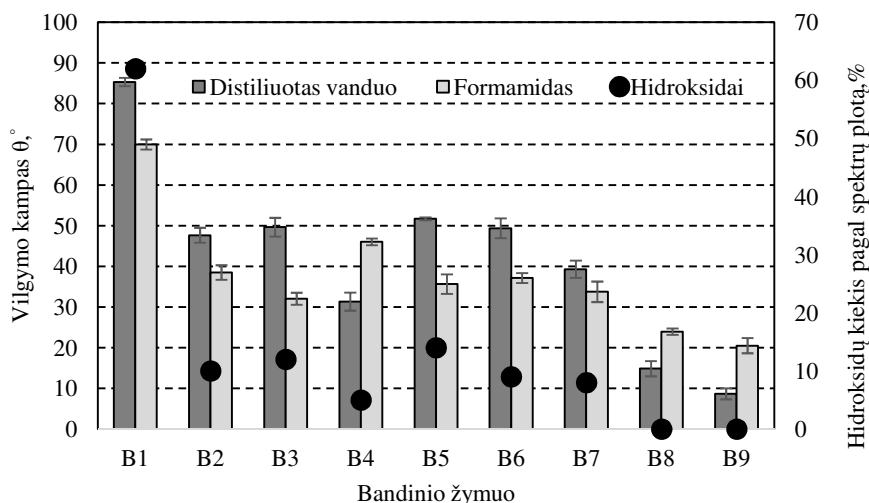
3.7. Valytų aliuminio-magnio lydinių paviršiaus vilgumas ir laisvoji energija

Substrato medžiagos paviršinis sluoksnis yra tarp besiliečiančių skirtingų fazių medžiagų. Šio paviršinio sluoksnio savybės skiriasi nuo medžiagos tūrinių savybių. Pirmiausia šis sluoksnis skiriasi tuo, kad turi laisvosios energijos perteklių – paviršiaus laisvąją energiją, proporcingą tarpfaziniam paviršiaus plotui. Tarpfazinio paviršiaus formavimosi metu turi būti atliktas darbas, kuriuo kompensuojama nepusiausvyrinė, tarpmolekulinė sąveika. Paviršiaus savitoji energija lygi energijai, kuri sunaudojama sudarant vienetinio ploto paviršių.

Dangos mikrostruktūra, akytumas ir adhezija priklauso nuo pavienių tiškų formavimosi proceso. Išlydytų dalelių pirminė kristalizacija ir skysto lašelio pasisklidimas ant substrato paviršiaus lemia tiškų išsitaškymą plazminio purškimo metu. Substrato paviršiuje susidarę cheminiai junginiai turi įtakos tiškalo formavimosi procesui ir substrato paviršiaus savybėms.

Viena iš svarbiausių paviršiaus savybių yra jo vilgumas, t. y. kaip skystis veikia paviršių. Vienas iš metodų, leidžiančių išmatuoti paviršiaus vilgumą, yra lašo vilgymo (arba kontakto) kampo matavimas. Vilgymo kampas suteikia

informaciją apie paviršiaus ir skysčio sąveikos energiją, o jo dydį nulemia skysčio paviršinis įtempis ir paviršinė kietojo kūno energija. Skirtingų fazių skiriamasis paviršinis sluoksnis turi specifinių savybių, kurios priklauso nuo atskirų fazių tarpmolekulinių sąveikos jėgų. Kietojo kūno paviršiaus vilgumas priklauso nuo skysčio ir kietojo kūno molekulių traukos jėgų (adhezijos) ir skysčio tarpmolekulinių traukos jėgų (kohezijos) santykio. Skystis kietąjį kūną suvilgo, kai skysčio molekulių tarpusavio sąveikos jėga silpnesnė už skysčio ir kietojo kūno sąveikos jėgą. Ši savybė priklauso nuo paviršiuje esančių ribinių molekulių sąveikos tipo, kuris gali būti hidrofilinis arba hidrofobinis. Jei vilgymo kampo dydis yra $<90^\circ$, tai paviršius yra hidrofilinis ir skystis kūną suvilgo, o jei $>90^\circ$, tai hidrofobinis ir skystis kūno nevilgo. Jei vilgymo kampas $\sim 0^\circ$, tai superhidrofilinis paviršius (idealus vilgumo atvejis), jei $>140^\circ$ – superhidrofobinis paviršius, o jei $\sim 180^\circ$ – absoliutaus nevilgumo atvejis. Superhidrofobinio paviršiaus atveju skysčio lašas paprasčiausiai remiasi į paviršių ir jo visiškai nevilgo. Kietojo kūno paviršiaus vilgumas priklauso nuo skysčio paviršinio įtempimo jėgų, sąveikaujančių medžiagų prigimties, skystos ir dujinės terpių sudėties, oksidinių, riebalinių plėvelių ir kitokių paviršiaus teršalų (Dudonis 2008).



3.15 pav. Valytų aliuminio-magnio lydinių paviršiaus vilgymo kampas
Fig. 3.15. The wetting angle of cleaned surfaces of aluminium-magnesium alloys

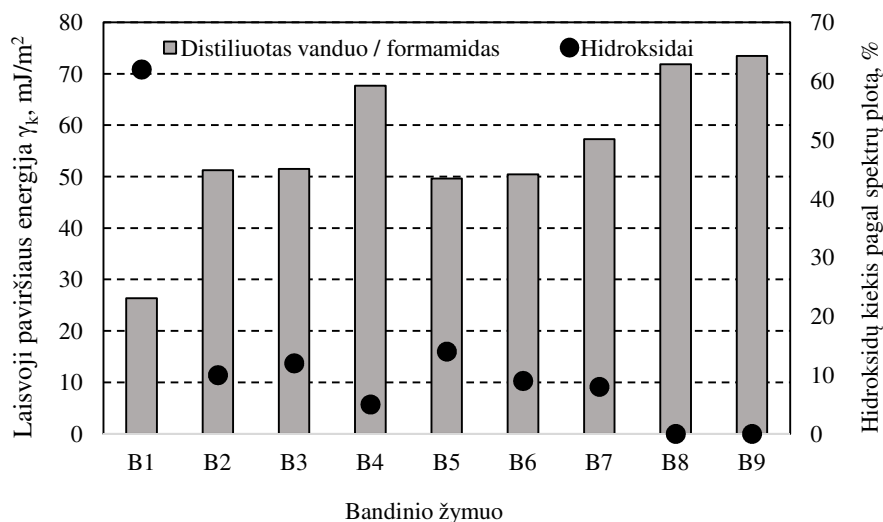
Aliuminio-magnio lydinio paviršiuje esanti aliuminio oksidų plėvelė sumažina kūno ir oro sandūros sąveikos energijos reikšmę ir blogina skysčio vilgumą. Siekiant įvertinti aliuminio-magnio lydinių, valytų skirtingais būdais, paviršiaus vilgumą buvo panaudotas „nejudraus lašo“ metodas (*Sessile drop method*).

Nustatant skirtingais būdais valytų aliuminio-magnio lydinių laisvąją paviršiaus energiją, bandymams buvo naudojami šie bandymo skysčiai: distiliuotas vanduo ir formamidas.

Tyrimo rezultatai parodė, kad didžiausias lašo kampas apie 85° (dist. vanduo) susiformuoja ant substrato, nuo kurio riebalai pašalinti acetonu (3.15 pav.).

Šiam valymo atvejui būdinga mažiausia substrato paviršiaus laisvoji energija, kurios dydis yra $26,34 \text{ mJ/m}^2$ (3.16 pav., B1). Tyrimų metu nustatyta, kad cheminiai aliuminio-magnio lydinio valymo metodai mažina vilgymo kampą iki 2,7 karto, kai tyrimams naudojamas distiliuotas vanduo, ir iki 2,2 karto, kai tyrimams naudojamas formamidas, lyginant su paviršiumi, nuo kurio riebalai pašalinti acetonu (3.15 pav., B2–B4). Didžiausia laisvosios energijos reikšmė buvo gauta valant aliuminio-magnio lydinį natrio šarmo ir azoto rūgšties tirpalais ir siekė $67,66 \text{ mJ/m}^2$ (3.16 pav., B4).

Taikant mechaninį ir mechaninius-cheminius aliuminio-magnio lydinio valymo būdus, substrato paviršiaus vilgymo kampas sumažėjo iki 2,2 karto, kai tyrimams naudojamas distiliuotas vanduo, ir iki 2,1 karto, kai tyrimams naudojamas formamidas, lyginant su paviršiumi, nuo kurio riebalai pašalinti acetonu (3.15 pav., B5–B7). Atlikus aliuminio-magnio lydinio mechaninį valymą ir paskui jį nuvalius fosforo rūgštimi, buvo gauta didžiausia laisvosios energijos reikšmė, kuri siekė $57,27 \text{ mJ/m}^2$ (3.16 pav., B7).



3.16 pav. Valytų aliuminio-magnio lydinių paviršiaus laisvoji energija
Fig. 3.16. The surface free energy of cleaned surfaces of aluminium-magnesium alloys

Aluminio-magnio lydinį valant katodiniu ir mechaninio-katodiniu valymo būdais, bandinio paviršiaus vilgumo savybės yra artimiausios superhidrofilinio paviršiaus savybėms. Šiuo atveju vilgymo kampas yra iki 9,8 karto mažesnis, kai tyrimams naudojamas distiliuotas vanduo, ir iki 3,4 karto mažesnis, kai tyrimams naudojamas formamidas, lyginant su paviršiumi, nuo kurio riebalai pašalinti acetonu (3.15 pav., B8–B9).

Valant aliuminio-magnio lydinius cheminiais, mechaniniu, mechaniniais-cheminiais, katodiniu, mechaniniu-katodiniu valymo būdais, veikiama bandinių paviršiaus sluoksnio būseną bei savybės. Atliekant rentgeno fotoelektroninę spektroskopiją buvo nustatyta, kad skirtingi substrato valymo būdai keičia paviršinio sluoksnio cheminę sudėtį ir cheminių junginių kiekį. Tyrimais buvo įvertintas hidroksidų kiekis valytų bandinių paviršiuje. Rezultatai rodo, kad aliuminio-magnio lydinių paviršiaus hidroksidų kiekio pokytis praktiškai sutampa su valytų paviršių vilgymo kampų pokyčiu (kai bandymo skystis yra distiliuotas vanduo) ir turi atvirkščią priklausomybę su laisvosios energijos pokyčiu (3.15–3.16 pav.). Aliuminio-magnio lydinių, valytų skirtingais valymo būdais, paviršiaus laisvosios energijos analizė parodė, kad didžiausios energijos reikšmės gaunamos valant substratą katodiniu ir mechaniniu-katodiniu valymo būdais ir siekia atitinkamai $71,87 \text{ mJ/m}^2$ ir $73,45 \text{ mJ/m}^2$ (3.16 pav., B8–B9).

Abiejų parametrų pokytis (hidroksidų kiekio mažėjimas ir laisvosios energijos didėjimas) gerina aliuminio-magnio lydinio paviršiaus vilgumą ir dangos tiškalo pasklidimą jame.

3.8. Nikelio-aliuminio dangos tiškalo formavimas ant skirtingais būdais valytų ir termiškai apdorotų aliuminio-magnio lydinių

Atskirų, pavienių tiškalo formavimas ant substrato paviršiaus lemia dangos ir substrato sukibimo stiprumą. Siekiant įvertinti aliuminio-magnio paviršiaus valymo būdo ir substrato terminio apdorojimo įtaką tiškalo formavimui plazminiū būdu, buvo atlikti nikelio-aliuminio dangos tiškalo formavimo tyrimai ant įvairiais būdais valytų aliuminio-magnio lydinių paviršių. Taikant skenuojančią elektroninę mikroskopiją buvo atlikta kokybinė analizė, kurios metu tam tikros formos tiškalo kiekis buvo įvertintas pagal 5 balų sistemą: 1 – labai mažai arba neaptikta; 2 – mažai; 3 – vidutiniškai; 4 – daug; 5 – labai daug. Tyrimams buvo padaryta po 10 ($\times 250$) kiekvieno užpurkšto bandinio nuotraukų. Analizės rezultatai pateikti 3.8 lentelėje.

Dangos tiškalo formavimo procesas ant skirtingais būdais valytų aliuminio-magnio substratų su skirtinga paviršiaus morfologija ir savybėmis labai skiriasi.

3.8 lentelė. Kokybinis tiškalų formų pasiskirstymas balais ant skirtingais būdais valytų aliuminio-magnio lydinių substratų, kai: 1 – labai mažai arba neaptikta; 2 – mažai; 3 – vidutiniškai; 4 – daug; 5 – labai daug; + – įgaubti; # – išsitaškę

Table 3.8. The quality distribution of the splat shapes on aluminium-magnesium alloy substrate surface in scores, when: 1 – very few or none; 2 – few; 3 – moderately; 4 – much; 5 – very much; + – concave, # – splashed

Bandinio žymuo	Substrato temperatūra, °C	Tiškalo forma				
		Fragmentinis	Su tuštuma	Išsitaškęs	Apvaliai išgaubtas	Apvaliai įgaubtas
B1	20	5	2	1	1	1
	350	3	2	2	3	3
B2	20	1	4	1	3	1
	350	3	1	1	2	4
B3	20	1	4	1	3	1
	350	2	1	1	3	4
B4	20	1	4	1	3	2
	350	1	1	3	3	4
B5	20	1	4 [#]	3	1	1
	350	1	2	4	1	1
B6	20	1	4	3	1	1
	350	1	1	4	2	1
B7	20	1	4	3	1	1
	350	1	1	4 ⁺	2	1
B8	20	2	3	2	2	4
	350	1	1	1	1	5
B9	20	2	3	2	2	4
	350	2	1	2	2	5

Tyrimų rezultatai parodė, kad plazminiu būdu purškiant nikelio-aliuminio miltelius ant skirtingais būdais valytų ir termiškai apdorotų aliuminio-magnio lydinių paviršių yra gaunami įvairios formos tiškai: apvalūs (išgaubti ir įgaubti), išsitaškę, su tuštumomis ir fragmentiniai tiškai. Pagal Tran *et al.* (2011) apvalūs tiškai su mažais išsitaškymais tiško kraštuose dažniausiai formuojasi ant kaitinamų substratų paviršių. Nustatyta, kad tokių tiškų nedidelis išsitaškymas yra susijęs su substrato išlydymu. Šie tiškai yra labai gerai sukibę su substratu. Išsitaškę tiškai yra „saulės“ formos ir susiformuoja vykstant intensyviai išsitaškymui tiškams atsitraukus ir kristalizuojantis aliuminio lydinio paviršiuje. Šie tiškai pasižymi vidutiniu sukibimu su substratu. Tiškai su tuštumomis gali turėti iki 8 μm skersmens tuštumas, o fragmentiniai tiškai yra

netaisyklingos formos. Tiek tiškai su tuštumomis, tiek fragmentiniai tiškai pasižymi labai blogu sukibimu su substratu.

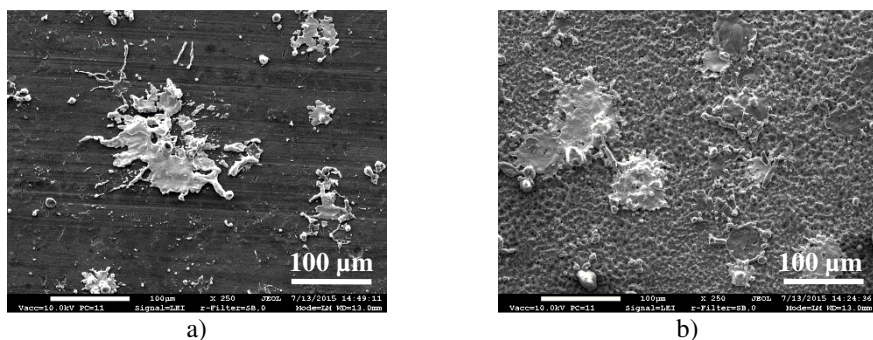
Atliekant tiškų purškimo bandymus ant nekaitinto aliuminio-magnio substrato, buvo nustatyta substrato valymo būdo įtaka besiformuojančių tiškų formai. Tyrimų rezultatai parodė, kad ant aliuminio-magnio paviršiaus, nuo kurio pašalinti riebalai acetonu (3.8 lentelė, B1), susiformavo labai daug fragmentinių tiškų ir tik labai nedidelė dalis tiškų buvo su tuštumomis (3.17 pav., a). Fragmentiniai tiškai susidaro dėl didelio hidroksidų kiekio substrato paviršiuje. Tai yra todėl, kad atsitrenkus išlydytai dalelei vyksta paviršiaus hidroksidų skilimas, dehidratavimas ir vandens garų susidarymo procesas. Dėl šios priežasties blogėja substrato paviršiaus vilgumas, o tarp tiškalo ir substrato susidaro blogas kontaktas. Pagal Brossard *et al.* (2010a) fragmentiniai tiškai taip pat gali susidaryti plazminio purškimo metu, kai dalelių greitis ir temperatūra yra dideli. Išlydytoms miltelių dalelėms atsitrenkus į substratą, įvyksta „sprogimo procesas“, dėl to susidaro fragmentinės formos tiškai. Didelis susidariusių fragmentinių tiškų kiekis gali lemti labai blogą dangos adheziją su substratu. Cheminių aliuminio-magnio substrato valymo būdų atveju (3.8 lentelė, B2–B4) substrato paviršiuje beveik nelieta fragmentinių tiškų, o substrato paviršiuje daugiausia formuojasi tiškai su tuštumomis ir nedidelis kiekis apvaliai išgaubtų tiškų. Mokslininkai Qu, Gouldstone (2008), Tran, Hyland (2009), Tran *et al.* (2011) savo darbuose tuštumų susidarymą tiškale grindžia tuo, kad atsitrenkęs tiškalas sukuria labai didelį slėgį substrato ir tiškalo sandūros srityje, todėl sandūros zonoje intensyviai vyksta substrato paviršiaus dehidratacijos procesas, vandens garų disociacijos procesas ir dujų tirpumo padidėjimas (H_2 ir kt.) skystame tiškale. Mažėjant skysto tiškalo temperatūrai bei tiškalo ir substrato kontakto srities slėgiui, ištirpusių dujų tirpumas skystame metale sumažėja. Tiškalo kristalizacijos proceso metu dujos nespėja pašalinti iš besikristalizuojančio metalo ir suformuoja tuštumas tiškalo paviršiuje ir viduje. Tuštumų dydis ir forma priklauso nuo substrato medžiagos savybių ir tiškalo kristalizacijos greičio. Jeigu substrato šiluminis laidumas yra didelis, tada vyksta intensyvus šilumos nuvedimas nuo tiškalo substrato link, o tai lemia didesnę tiškalo kristalizacijos greitį. Taigi, tuštumų formavimasis tiškale patvirtina, kad išlydytoms dalelėms atsitrenkus į substrato paviršių vyksta substrato paviršinio sluoksnio dehidratacijos procesas. Tokių tiškų su tuštumomis formavimasis ant aliuminio-magnio lydinio substrato lemia prastą dangos adheziją. Tyrimo metu buvo pastebėta, kad naudojant šarminį aliuminio-magnio substrato valymą (3.8 lentelė, B4) ant substrato paviršiaus susiformuoja nedidelis apvaliai išgaubtų tiškų kiekis. Pagal Tran *et al.* (2011) apvaliai išgaubti tiškai susidaro tada, kai dideliu greičiu atsitrenkus išlydytam lašeliui į substratą staigiai sumažėja lašelio greitis, o jo kinetinė energija virsta į potencinę. Tiškalo ir substrato sandūros slėgis sukelia išlydyto lašelio deformaciją ir suformuoja tišką, apvalia forma pasklidusį

substratu. Geras substrato paviršiaus vilgumas ir didelis slėgis tiškalo ir substrato sandūroje sukuria tokias tiškalo deformacijos sąlygas, kurios lemia tiškalo paviršiaus įgaubtą formą. Šio proceso metu šiluma yra tolygiai nuvedama nuo tiškalo substrato link. Eksperimento metu taip pat pastebėta, kad apvalūs (išgaubti ir įgaubti) tiškai turi nedidelius išsitaškymus kraštuose. Tai atsiranda todėl, kad aliuminio substratas yra išlydomas nuo atsitrėkusio įkaitinto tiškalo, kurio lydymosi temperatūra yra aukštesnė negu substrato. Dėl didelio slėgio išlydytas substratas sūkuriojasi, maišosi su tiškalu ir juda tiškalo kraštų link, suformuodamas mažus išsitaškymus apie apvalios formos tiškalus.

Mechaninis (3.8 lentelė, B5) ir mechaniniai-cheminiai (3.8 lentelė, B6–B7) aliuminio-magnio bandinių valymo būdai turi įtakos didesniai aliuminio-magnio substrato paviršiaus šiurkščiui, o tai lemia tiškalo formavimosi procesą. Šiurkštus substrato paviršius lemia didesnę tiškalo išsitaškymo laipsnį. Tyrimų rezultatai parodė, kad naudojant mechaninį (3.8 lentelė, B5) ir mechaninius-cheminius (3.8 lentelė, B6–B7) aliuminio-magnio bandinių valymo būdus, substrato paviršiuje daugiausia formuojasi tiškai su tuštumomis ir išsitaškę tiškai. Įvairios Brossard *et al.* (2010d) studijos rodo, kad didelis substrato šiurkštis skatina „blogų“ tiškalo formavimąsi plazminio purškimo metu, kai susidaro išsitaškę tiškai arba tiškai su tuštumomis. Moksliniai darbai rodo, kad purškimo metu šiurkštesni paviršiai yra labiau linkę išsilydyti negu lygūs substratai. Taigi, substrato šiurkščio didėjimas didina substrato išlydymo laipsnį, oksidų ir tuštumų kiekį, taip pat lemia išlydytų tiškalo išsitaškymo laipsnį ant substrato paviršiaus. Katodinis ir mechaninis-katodinis (3.8 lentelė, B8–B9) aliuminio-magnio bandinių valymo būdai formuoja nedidelio šiurkščio, korėtos morfologijos substrato paviršių. Rentgeno fotoelektroninės spektroskopijos tyrimai parodė, kad katodiniu ir mechaniniu-katodiniu būdu valytų aliuminio-magnio lydinių paviršiuje padidėja magnio kiekis. Mokslininkai Tran *et al.* (2008), Tran *et al.* (2011), Pinc *et al.* (2009), Joshi *et al.* (2011), Gonzalez-Martin *et al.* (1999) savo darbuose nustatė, kad kaitinant aliuminio-magnio substratą įvyksta magnio segregacija ir difuzija į substrato paviršių, kuri turi įtakos aliuminio-magnio substrato vilgumo savybėms. Nustatyta, kad magnis ardo paviršinį aliuminio oksido sluoksnį suformuodamas magnio oksidą, sumažina aliuminio oksido kiekį ir pagerina paviršiaus vilgumą dėl didesnės magnio oksido laisvosios paviršiaus energijos palyginus su aliuminio oksidu. Visa tai gerina tiškalo sukibimą su substratu. Pastebėta, kad daugiausiai apvalios formos tiškalo susiformuoja ant aliuminio-magnio substrato paviršiaus, pasižyminčio didžiausiu magnio kiekiu. Eksperimentiniai tyrimai parodė, kad katodiniu ir mechaniniu-katodiniu būdu valytuose aliuminio-magnio bandinių paviršiuose daugiausia formuojasi apvaliai įgaubti tiškai (3.17 pav., b). Taip pat mažiau susidaro tiškalo su tuštumomis ir nedidelė dalis fragmentuotų, išsitaškiusių ir apvaliai išgaubtų tiškalo. Taigi, didelį kiekį apvaliai įgaubtų tiškalo katodiniu ir mechaniniu-katodiniu būdu

valytuose aliuminio-magnio lydinių paviršiuose galėjo nulėmti savita paviršiaus morfologija ir magnio difuzija į substrato paviršių, o mažą tiškalių su tuštumomis kiekį ir fragmentinių tiškalių susidarymą lemia mažesnė hidroksidų koncentracija aliuminio-magnio substrato paviršiuje.

Visais nekaitinto aliuminio-magnio substrato valymo būdo atvejais (išskyrus riebalų pašalinimą acetonu) bandinių paviršiuje formuojasi didelis tiškalių su tuštumomis kiekis, tačiau esant katodiniam ir mechaniniam-katodiniam substratų valymo būdams jų kiekis sumažėja, o apvaliai įgaubtų tiškalių labiausiai padidėja. O kai nuo Al-Mg bandinio paviršių riebalai buvo pašalinti acetonu, ant jų susiformavo vien tik fragmentiniai tiškai.

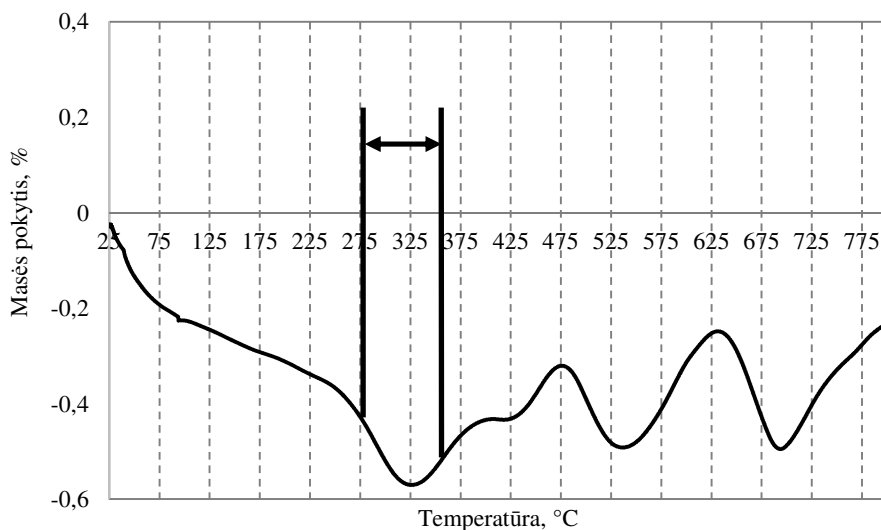


3.17 pav. Nikelio-aliuminio dangos tiškalių formavimas ant aliuminio-magnio paviršiaus kai: a) nuo jo pašalinti riebalai acetonu; b) valytas mechaniniu-katodiniu būdu, esant substrato temperatūrai 20 °C

Fig. 3.17. Formation of nickel-aluminium coating splats on aluminium-magnesium alloy surface cleaned by a) acetone and b) upon applying mechanical-cathodical method, when the temperature of the substrate is 20 °C

Dangos tiškalių forma ir pasklidimo laipsnis priklauso ne tik nuo substrato paruošimo būdo, bet ir nuo substrato temperatūros. Terminiškai apdorojus aliuminio-magnio lydinio paviršių, vyksta hidroksidų skilimo procesas ir paviršiaus dehidratacija. Visa tai lemia tiškalo formą, jo pasklidimą ir sukibimą su substratu. Siekiant įvertinti aliuminio-magnio lydinio substrato kaitinimo temperatūros įtaką substrato paviršiaus būsenai plazminio purškimo metu, buvo atlikta aliuminio-magnio lydinio termogravimetrinė analizė. Atlikus šią analizę buvo nustatyta, kad kaitinant aliuminio-magnio lydinį, bandinio masė mažėja (3.18 pav.). Tai rodo, kad vyksta aliuminio-magnio lydinio paviršiaus dehidratavimo procesas. Pakaitinus substratą iki 275 °C temperatūros, bandinio masės pokytis padidėja, o substrato paviršiaus dehidratavimo proceso intensyvumas labai pagreitėja. Aliuminio lydinio dehidratavimo proceso metu vyksta aliuminio hidroksidų skilimas ir dujinės fazės (vandens garų) išsiskyrimas. Esant kaitinimo

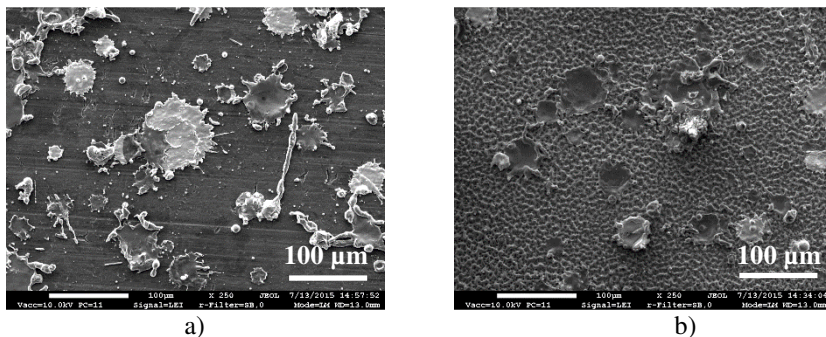
temperatūrai tarp 300 ir 350 °C, praktiškai nebevyksta aliuminio-magnio substrato masės pokytis. Tai leidžia daryti prielaidą, kad aliuminio-magnio lydinio dehidratavimo procesas ir aliuminio hidroksidų skilimas pasiekė ribinį tašką. Taigi, atlikus aliuminio-magnio lydinio termogravimetrinę analizę, buvo nustatyta optimali substrato pakaitinimo 350 °C temperatūra, kuri leidžia pasiekti paviršiaus dehidratavimą.



3.18 pav. Aliuminio-magnio lydinio termogravimetrinė kreivė
Fig. 3.18. Thermogravimetric curve of aluminium-magnesium alloy

Tiškalų purškimo bandymai ant skirtingais būdais valytų ir kaitintų iki 350 °C temperatūros aliuminio-magnio substratų parodė geresnės formos (išsitaškę, apvaliai išgaubti ir įgaubti) tiškalų kiekio didėjimą ant paviršiaus lyginant su bandymais ant nekaitintų substratų (3.8 lentelė). O fragmentinių tiškalų ir tiškalų su tuštumomis kiekis labai sumažėjo. Kai nuo aliuminio-magnio substrato riebalai pašalinami acetonu, fragmentinių, apvaliai išgaubtų ir apvaliai įgaubtų tiškalų kiekiai ant aliuminio-magnio lydinių yra labai panašūs (3.16 pav., a). Tačiau esant aliuminio-magnio substrato cheminiams, katodiniams ir mechaniniams-katodiniams substrato valymo būdams daugiausia ant paviršiaus formuojasi apvaliai įgaubti tiškai (3.19 pav., b), o esant mechaniniams ir mechaniniams-cheminiams aliuminio-magnio substrato valymo būdams daugiausia ant paviršiaus susidaro išsitaškusius tiškalų. Analizės rezultatai parodė, kad substrato kaitinimas hidroksidų skilimo temperatūrų intervale (~350 °C) purškimo metu užtikrina geresnį tiškalo pasklidimą substrato paviršiuje ir

apvalią jo formą. Tai leidžia efektyviai sumažinti fragmentinių tiškalų ir tiškalų su tuštumomis kiekį.

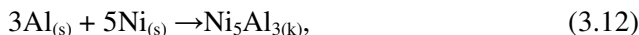
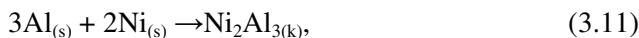


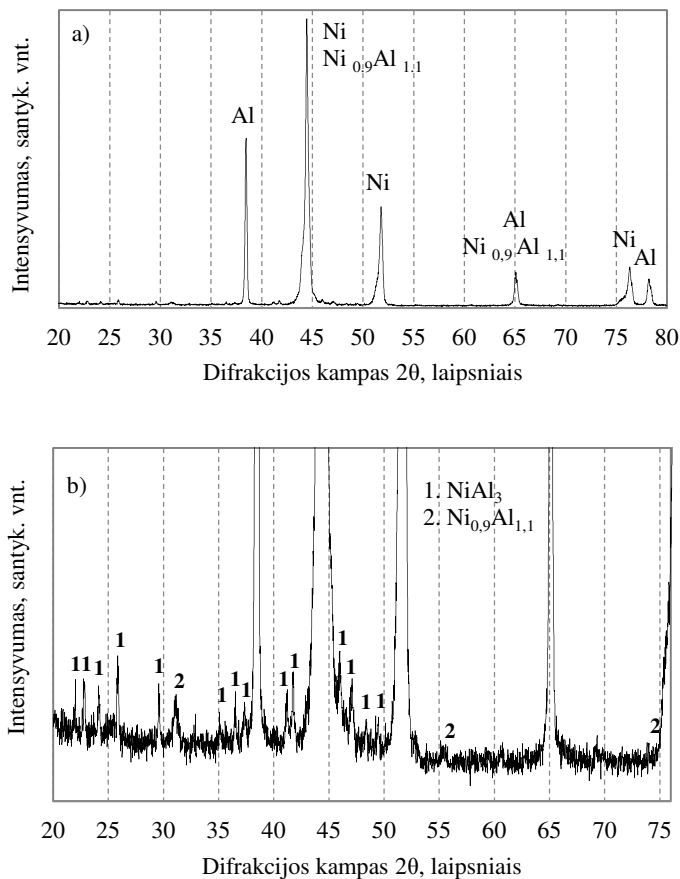
3.19 pav. Nikelio-aliuminio dangos tiškalų formavimas ant aliuminio-magnio paviršiaus, kai: a) nuo jo pašalinti riebalai acetonu; b) mechaniniu-katodiniu valyto būdu, esant substrato temperatūrai 350 °C

Fig. 3.19. Formation of nickel-aluminium coating splats on aluminium-magnesium alloy surface cleaned by a) acetone and b) upon applying mechanical-cathodic method, when the temperature of the substrate is 350 °C

3.9. Nikelio-aliuminio dangos fazinė analizė

Siekiant nustatyti 80Ni-20Al dangos fazinę sudėtį, buvo atlikta rentgeno difrakcinė analizė. Nikelio-aliuminio dangos difrakcinė kreivė ir jos dalis mažesnio intensyvumo smailėms analizuoti pateiktos 3.20 paveiksle. Kreivės pagrindą sudaro didžiausio intensyvumo smailės, kurias galima priskirti prie keleto skirtingų junginių. Difraktogramos parodė, kad tai gali būti Ni, Al ir $\text{Ni}_{0,9}\text{Al}_{1,1}$ junginiai su kubine centruoto paviršiaus KCP kristaline gardele. Pagrindinė mažųjų smailių dalis 80Ni-20Al dangos difraktogramoje (3.20 pav., b) atitinka 2 tipų nikelio aliuminidus: NiAl_3 ir $\text{Ni}_{0,9}\text{Al}_{1,1}$. Kitų galimų fazių santykinis kiekis 80Ni-20Al dangos mikrostruktūroje gali būti labai nedidelis. Todėl kitų smailių nebuvimas difrakcinėje kreivėje neleidžia teigti, kad kitų junginių nėra. Pagal Deevi *et al.* 1997 egzoterminės reakcijos metu priklausomai nuo purškimo parametro nikelio-aliuminio dangoje gali formuotis įvairūs nikelio aliuminidai pagal šias reakcijas:

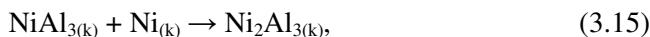


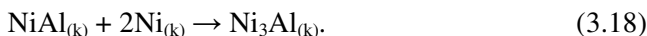
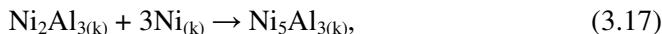
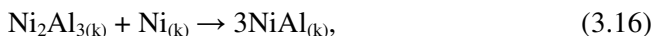


3.20 pav. 80Ni-20Al dangos difrakcinė kreivė (a) ir kreivės dalis mažiau intensyvioms smailėms analizuoti (b)

Fig. 3.20. XRD pattern of 80Ni-20Al coating (a) and part of pattern for small intensive peaks analysis (b)

Įvairios intermetalinės fazės nikelio-aliuminio dangoje gali taip pat susiformuoti dėl antrinių reakcijų tarp aliuminido fazės ir nikelio pagal šias reakcijas (Deevi *et al.* 1997):



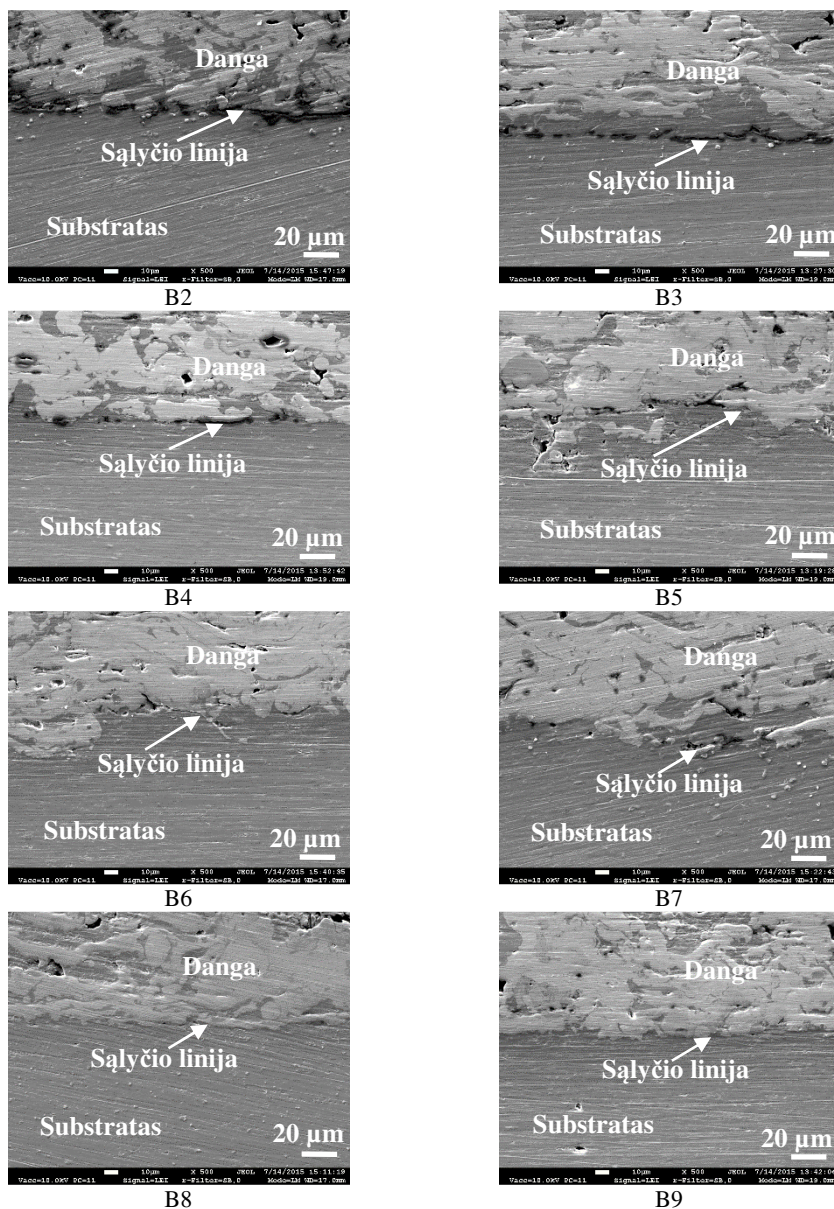


Pagal *Sherrer'o* sąryšį (2.9) buvo nustatyti nikelio-aliuminio dangos fazių kristalitų dydžiai: Ni kristalitų dydis yra 324,6 Å, Al kristalitų dydis – 622,2 Å, NiAl₃ kristalitų dydis – 304,7 Å, o Ni_{0,9}Al_{1,1} kristalitų dydis – 201,3 Å. Nustatyta, kad mažiausius kristalitų dydžius turi nikelio aluminidas Ni_{0,9}Al_{1,1}, o didžiausius – aliuminis.

3.10. Nikelio-aliuminio dangos mikrostruktūros tyrimas

Plazminiu būdu užpurkštos nikelio-aliuminio dangos mikrostruktūra buvo tiriamą skenuojančia elektronine mikroskopija (SEM). Elementinė atskirų fazių sudėtis buvo nustatoma rentgeno mikroanalizės RMA metodu.

3.21 paveiksle pateiktos nikelio-aliuminio dangų skersinių mikrošlifų nuotraukos atlikus purškimą ant skirtingais būdais valytų Al-Mg lydinų bandinių. Nikelio-aliuminio dangų skersinių mikrošlifų vaizdai rodo, kad tarp dangos ir substrato susidaro aiški sąlyčio linija su mikrotarpais tarp dangos ir substrato, kai dangos užpurškiamos ant fosforu ir fosforu, azoto rūgštimi ir vario sulfatu valytų Al-Mg lydinio substratų (3.21 pav., B2 ir B3). Tai rodo, kad tarp dangos ir substrato gero sukibimo nėra. Visa tai nulemia mažesnę dangų adheziją. Valant Al-Mg lydinio substratą natrio šarmu ir azoto rūgšties tirpalais, dangos ir substrato sąlyčio linija yra daug geresnė, nes joje pastebimi tik nedideli mikrotarpai (3.21 pav., B4). Tai rodo, kad šarminis-rūgštinis Al-Mg lydinio valymas leidžia pasiekti geresnį dangos sukibimą su substratu. Naudojant mechaninį ir mechaninius-cheminius Al-Mg paviršių valymo būdus, sąlyčio zona tarp dangos ir substrato nelygi („banguota“) su kai kur esančiomis mikrotušumomis (3.21 pav., B5–B7). „Banguota“ dangos ir substrato sąlyčio zoną lemia didelis Al-Mg lydinio paviršiaus mikrošiurkštis pritaikius mechaninį ir mechaninius-cheminius valymo būdus. Toks dangos ir substrato sąlyčio zonos pobūdis rodo didesnę dangos ir substrato kontakto plotą, o tai gali padidinti nikelio-aliuminio dangos sukibimo stiprį. Brossard *et al.* 2010a atlikti tyrimai leidžia teigti, kad labai šiurkščiuose substratų paviršiuose dominuoja mechaninis dangos ir substrato sukibimo mechanizmas. Nikelio-aliuminio dangų skersinių mikrošlifų vaizdų analizė rodo, kad kai dangos užpurškiamos ant katodiniu ir mechaniniu-katodiniu būdu valytų Al-Mg lydinio substratų, dangos ir substrato sandūros srityje susiformuoja glotnus perėjimas su labai mažu mikrotarpų kiekiu (3.21 pav., B8–B9).



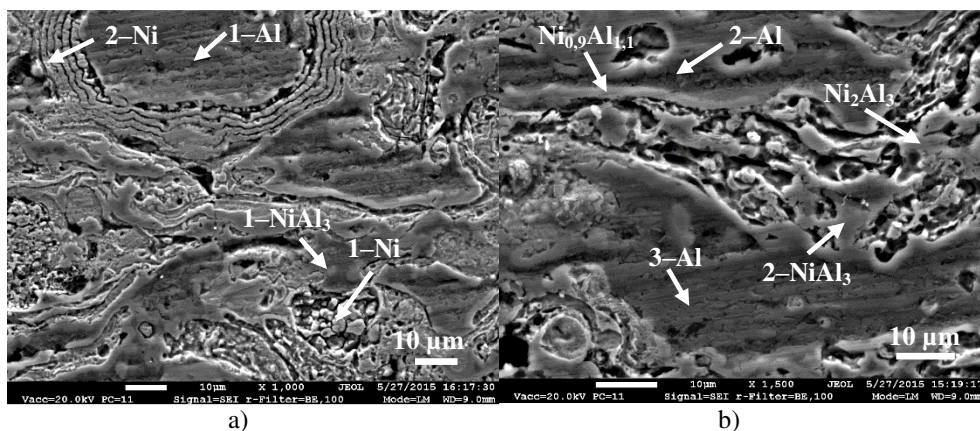
3.21 pav. Nikelio-aliuminio dangų skersinių mikrošlifų nuotraukos ant skirtingais būdais valytų Al-Mg lydinų substratų

Fig. 3.21. Photos of transversal polished microsections of nickel-aluminium coatings on Al-Mg alloy substrates processed by different methods

Dangos ir substrato sąlyčio sritis yra neryški ir matoma tik dėl nedidelio substrato ir dangos kontrasto skirtumo. Tai gali rodyti gerą nikelio-aliuminio dangos ir substrato sukibimą. Tikėtina, kad tarp nikelio-aliuminio dangos ir katodiniu, mechaniniu-katodiniu būdu valyto Al-Mg lydinio paviršiaus, dėl savitos substrato paviršiaus topografijos, šiurkščio (mikro- ir nano-), substrato kaitinimo valymo metu ir paviršiuje esančių cheminių junginių (pvz., magnio junginių) gali susidaryti metalurginis ryšys dangos ir substrato sąlyčio srityje.

Nagrinėjant nikelio-aliuminio dangos mikrostruktūrą, skenuojančiu elektroniniu mikroskopu buvo nustatyta, kad plazminiu būdu purkštos dangos pagrindą sudaro metalinė matrica (nikelis ir aliuminis), kuri yra sustiprinta skirtingos rūšies aluminidų fazėmis. Rentgeno mikroanalizė leido identifikuoti trijų tipų aluminidus dangoje: NiAl_3 , Ni_2Al_3 , $\text{Ni}_{0,9}\text{Al}_{1,1}$ (3.22 pav., 3.9 lentelė). Įvairių nikelio aluminidų susidarymas metalinėje dangos matricoje suteikia dangai geresnių savybių (pvz.: mikrokietumą, atsparumą dilimui ir t. t.). Mokslininkai Cinca *et al.* (2013), Cinca, Guilemany (2012), Dey (2003) savo darbuose rašo, kad aluminidai turi aukštą lydymosi tašką, didelį šiluminį laidumą, mažą tankį, gerą stiprumą ir atsparumą oksidacijai aukštoje temperatūroje (dėl oksidinės plėvelės formavimosi). Nikelio pagrindo intermetalinės dangos pasižymi geru atsparumu oksidacijai ir karbonizacijai; atsparumas nuovargiui geresnis negu nikelio pagrindo lydinų; geras atsparumas dilimui aukštose temperatūrose; geras tempimo ir gniuždymo stiprumas esant 650–1100 °C; geras atsparumas korozijai agresyvioje aplinkoje iki 1000 °C temperatūros.

Mikrokietumo tyrimų rezultatai parodė, kad nikelio-aliuminio dangos vidutinis mikrokietumas yra 110 HV. Tyrimų rezultatai rodo, kad 80Ni-20Al danga yra daugiau kaip du kartus kietesnė negu Al-Mg substratas (51 HV). Mokslininkai Косицын, Косицына (2008) savo darbe rašo, kad tokie nikelio aluminidai kaip Ni_3Al (4600–5600 MPa), $\beta\text{-NiAl}$ (5600–6200 MPa), Ni_2Al_3 (8200–11 200 MPa), NiAl_3 (6100–7700 MPa) pasižymi labai dideliu mikrokietumu. Tikėtina, kad bendrą nikelio-aliuminio dangos kietumą didina įvairių aluminidų formavimasis dangoje. Tokios plazminiu būdu suformuotos nikelio-aliuminio dangos ant aliuminio-magnio lydinų dėl gerų savo savybių gali būti taikomos įvairiose srityse. Pagal Cinca *et al.* (2013), Cinca and Guilemany (2012) nikelio-aliuminio dangos gali būti naudojamos automobilių turbokompresoriuose, stūmokliuose ir vožtuvuose, vairo valdymo hidraulinėse sistemose, naftos ir dujų gavybos įrenginiuose, lėktuvų tvirtinimo detalėse, atominės energetikos įrenginiuose, matavimų prietaisų rotoriuose, korozijai atspariuose pjovimo įrankiuose (laikikliuose ir t. t.), siūlų verpimo staklių velenėliuose, vandens ir vakuumo siurbliuose, reduktoriuose, kompresorių mentėse, polimerų liejimo formose, jungtyse, veikiančiose korozinėse terpėse.



3.22 pav. Plazminių būdu užpurkštos nikelio-aliuminio dangos mikrostruktūra (a–b) su nurodytomis rentgeno mikroanalizės sritimis

Fig. 3.22. The microstructure (a–b) of plasma sprayed nickel-aluminium coating with the specified X-ray microanalysis zones

3.9 lentelė. Plazminių būdu užpurkštos nikelio-aliuminio dangos nurodytų sričių (3.22 pav.) cheminė sudėtis

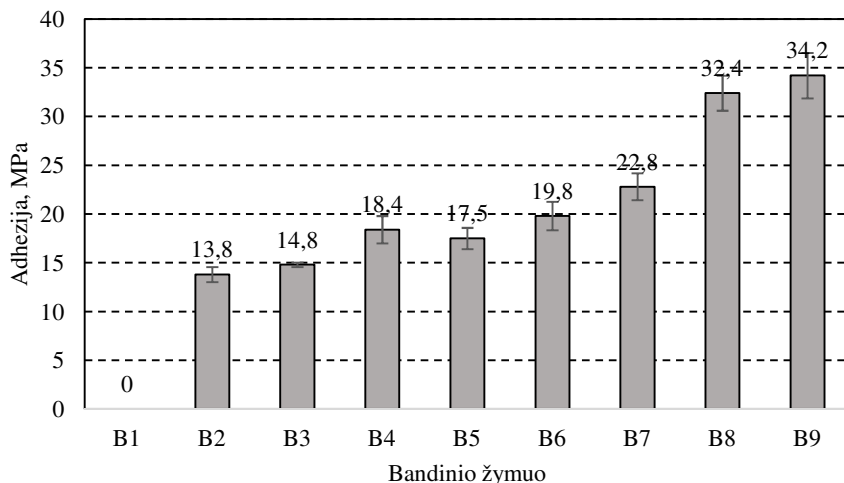
Table 3.9. The chemical composition of the specified zones (Fig. 3.22) of plasma sprayed nickel-aluminium coating

Fazės	Cheminių elementų kiekis EDS, atomų %	Ni–K	Al–K	O–K
1–Ni		94,31	0,25	5,44
1–Al		1,08	93,75	5,17
1–NiAl ₃		22,22	72,88	4,90
2–Ni		76,06	0,35	23,59
2–Al		4,41	88,93	6,67
3–Al		1,07	93,75	5,18
2–NiAl ₃		25,62	70,32	4,05
Ni ₂ Al ₃		37,39	59,99	2,62
Ni _{0,9} Al _{1,1}		43,60	53,54	6,15

3.11. Nikelio-aliuminio dangos adhezijos matavimai

Atlikus užpurkštų nikelio-aliuminio dangų adhezijos matavimus nustatyta, kad Al-Mg substrato paviršiaus valymo būdai turi lemiamą poveikį dangos adhezijai. Tyrimo rezultatai parodė, kad buvo gauta mažiausia 1 bandinio adhezijos jėga (riebalų pašalinimas acetonu), o didžiausios dangos adhezijos reikšmės pasiektos

naudojant katodinį ir mechaninį-katodinį Al-Mg substrato valymo būdą (3.23 pav.). Taikant tik katodinį aliuminio-magnio lydinio valymą 80Ni-20Al dangos adhezija siekė 32,4 MPa, o esant mechaniniam-katodiniam valymui – iki 34,2 MPa (atskirų matavimų rezultatai siekė 40 MPa). Tyrimo metu naudojami cheminiai, mechaninis ir mechaniniai-cheminiai substrato valymo būdai leido pasiekti nikelio-aliuminio dangos ir aliuminio-magnio substrato adheziją nuo 13,8 iki 22,8 MPa. Adhezijos rezultatai parodė, kad naudojant mechaninį ir mechaninius-cheminius Al-Mg lydinio valymo būdus, vidutinės 80Ni-20Al dangos adhezijos reikšmės padidėjo apie 28 % lyginant su vidutinėmis dangos adhezijos reikšmėmis, kai buvo naudojami cheminiai Al-Mg lydinio valymo būdai. Mechaninis ir mechaniniai-cheminiai Al-Mg lydinio valymo būdai suteikia didesnį paviršiaus mikro- ir nanošiurkštį, grublėtesnę paviršiaus morfologiją ir didesnį paviršiaus kontakto plotą lyginant su cheminiais Al-Mg valymo būdais.



3.23 pav. 80Ni-20Al dangos adhezijos matavimo rezultatai

Fig. 3.23. The results of 80Ni-20Al coating adhesion measurement

Galima teigti, kad taikant mechaninį ir mechaninius-cheminius aliuminio-magnio lydinio valymo būdus, dėl didesnio substrato paviršiaus šiurkščio galėjo labiau pasireikšti mechaninis dangos ir substrato adhezijos mechanizmas. O naudojant katodinį ir mechaninį-katodinį Al-Mg lydinio valymo būdus, vidutinės 80Ni-20Al dangos adhezijos reikšmės padidėjo apie 66 % lyginant su vidutinėmis dangos adhezijos reikšmėmis, kai buvo naudojamas mechaninis ir mechaniniai-cheminiai Al-Mg lydinio valymo būdai. Dangos adhezijos reikšmių didėjimą katodiniu ir mechaniniu-katodiniu būdu valytuose Al-Mg lydinuose galėjo nulemti savita, korėta paviršiaus morfologija, geresnis paviršiaus

vilgumas, didesnė paviršiaus laisvoji energija, didesnis nanošiurkštis ir hidrok-sidų kiekio sumažėjimas Al-Mg lydinio paviršiuje.

Siekiant įvertinti substrato kaitinimo temperatūros poveikį 80Ni-20Al dan-gos adhezijai, buvo atlikti dangos ir substrato sukibimo stiprumo bandymai. Substrato kaitinimo temperatūra 350 °C buvo parinkta atsižvelgiant į aliuminio-magnio lydinio dehidratavimo proceso dinamiką. Adhezijos tyrimo rezultatai nedavė aiškaus atsakymo apie suminį pakaitinimo temperatūros ir substrato va-lymo būdo poveikį dangos adhezijai. Visais atvejais 80Ni-20Al dangos adhezija viršijo naudojamų klijų stiprumo ribą (40 MPa).

3.12. Nikelio-aliuminio dangos ir aliuminio-magnio lydinio atsparumas dilimui

Nikelio-aliuminio dangos gali būti taikomos aliuminio-magnio lydinių detalių patvarumo ir atsparumo dilimui gerinti. Siekiant įvertinti 80Ni-20Al dangos ir Al-Mg lydinio atsparumą dilimui „ball on plate“ dilimo bandymais įvairiomis eksploatacijos sąlygomis buvo pasirinktos 4 skirtingos dilimo terpės: sausa, ben-zinas, dyzelinas, alyva.

80Ni-20Al dangos ir Al-Mg lydinio bandinių vidutinis išdilusio takelio centrinės dalies skerspjūvio plotas ir dilimo sparta skirtingomis dilimo sąlygo-mis yra parodyti 3.10 lentelėje.

Dilimo bandymų rezultatai parodė, kad vidutinis išdilusio takelio centrinės dalies skerspjūvio plotas Al-Mg lydinių skirtingose dilimo terpėse yra didesnis (nuo 3 iki 14 kartų) negu plazminiu būdu purkštos nikelio-aliuminio lydinio dangos. Tai gali lemti mažesnis aliuminio-magnio lydinio kietumas (51 HV) ne-gu nikelio-aliuminio dangos (110 HV). Nikelio-aliuminio lydinio ir aliuminio-magnio lydinio dilimo spartos skaičiavimai leido įvertinti, kiek nudyla tiriamojo paviršiaus ploto μm^2 , kai judamas kūnas (Al_2O_3 rutuliukas) nueina 1 dilimo cik-lą. Lyginant visas nikelio-aliuminio dangas skirtingose terpėse, mažiausia nikelio-aliuminio dangos dilimo sparta ($0,04 \mu\text{m}^2/1$ ciklui) buvo nustatyta alyvo-je dėl tampriai plastinių dilimo sąlygų, o didžiausia dangos dilimo sparta ($3,86 \mu\text{m}^2/1$ ciklui) buvo gauta esant sausam dilimui. Dilimo bandymų rezultatai parodė, kad Al-Mg lydinio dilimo sparta yra nuo 3 iki 13,5 kartų didesnė priklausomai nuo dilimo sąlygų negu nikelio-aliuminio dangų (3.10 lentelė).

80Ni-20Al dangos ir Al-Mg lydinio atsparumas dilimui skirtingose terpėse parodo Al_2O_3 rutuliuko dilimo kelio dydį, kai tiriamasis bandinio paviršius pra-randa 1 mm^3 tūrio. O 80Ni-20Al dangos ir Al-Mg lydinio dilimo greičio reikšmė skirtingose terpėse leidžia įvertinti, kiek nudyla tiriamojo bandinio pavir-šiaus mm^3 tūrio, kai Al_2O_3 rutuliuko dilimo kelias yra 1 m ilgio.

3.10 lentelė. Plazminiu būdu purkštos nikelio-aliuminio dangos ir Al-Mg lydinio dilimo parametrai skirtingose dilimo terpėse

Table 3.10. The wear parameters of plasma sprayed nickel-aluminium coating and Al-Mg alloy in different wear media

Tyrimo objektas / dilimo terpė	Tūrio nuostoliai, mm ³	Vidutinis išdilusio takelio centrinės dalies skerspjuvio plotas, μm ²	Dilimo sparta, μm ² /1 ciklui
Ni-Al danga / sausas	0,245	57947,67	3,86
Ni-Al danga / benzinas	0,025	6087,68	0,41
Ni-Al danga / dyzelinas	0,011	2785,10	0,19
Ni-Al danga / alyva	0,003	665,52	0,04
Al-Mg lydinys / sausas	1,130	181600,00	12,11
Al-Mg lydinys / benzinas	0,193	45007,88	3,00
Al-Mg lydinys / dyzelinas	0,164	38378,55	2,56
Al-Mg lydinys / alyva	0,025	5997,67	0,40

Nikelio-aliuminio dangos ir aliuminio-magnio lydinio atsparumas dilimui ir dilimo greičiai skirtingose dilimo terpėse pateikti 3.24 ir 3.25 paveiksluose.

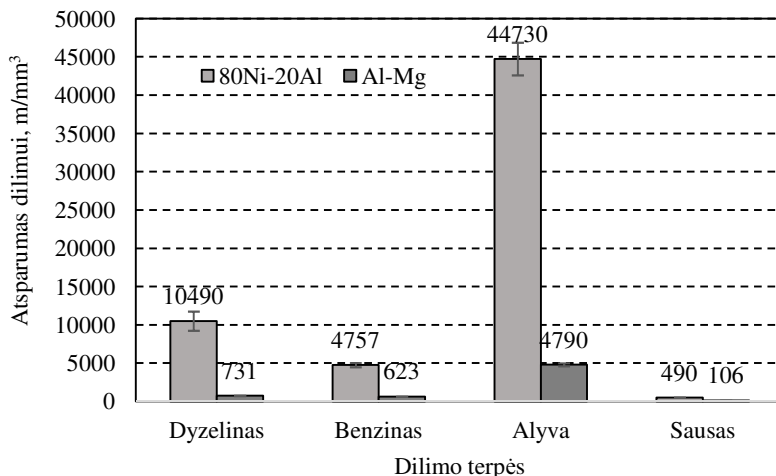
3.11 lentelė. Plazminiu būdu purkštos nikelio-aliuminio dangos ir Al-Mg lydinio dilimo greitis skirtingose dilimo terpėse

Table 3.11. Wear rates of plasma sprayed 80Ni-20Al coating and Al-Mg alloy in different wear media

Tyrimo objektas / dilimo terpė	Dilimo greitis, mm ³ /m
Ni-Al danga / sausas	0,00204
Ni-Al danga / benzinas	0,00021
Ni-Al danga / dyzelinas	0,00010
Ni-Al danga / alyva	0,00002
Al-Mg lydinys / sausas	0,00942
Al-Mg lydinys / benzinas	0,00161
Al-Mg lydinys / dyzelinas	0,00137
Al-Mg lydinys / alyva	0,00021

80Ni-20Al dangos dilimo bandymai parodė, kad padengtų bandinių atsparumas dilimui yra nuo 4,6 iki 14,35 kartų didesnis priklausomai nuo dilimo sąlygų negu aliuminio-magnio lydinio (3.24 pav.). Didžiausias 80Ni-20Al dangos atsparumo dilimui efektas pasiektas esant dilimui alyvoje (44 730 m/mm³), o mažiausias 80Ni-20Al dangos atsparumas dilimui gautas esant sausam dilimui (490 m/mm³). Nikelio-aliuminio dangos dilimo greičių rezultatai skirtingose

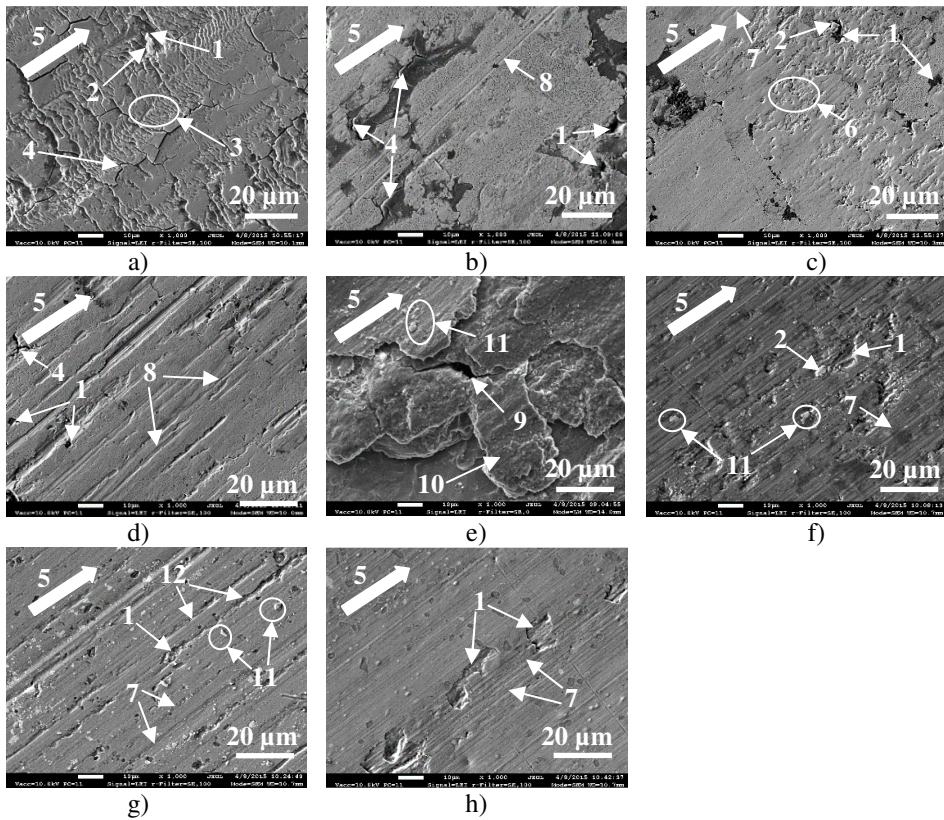
dilimo terpėse parodė, kad dangos dilimo greičiai yra nuo 4,6 iki 13,7 kartų mažesni negu aliuminio-magnio lydinio (3.11 lentelė).



3.24 pav. Plazminiu būdu purkštos 80Ni-20Al dangos ir Al-Mg lydinio atsparumas dilimui skirtingose dilimo terpėse

Fig. 3.24. Wear resistance of plasma sprayed 80Ni-20Al coating and Al-Mg alloy in different wear media

Po kiekvieno atlikto dilimo bandymo su plazminiu būdu purkštomis nikelio-aliuminio dangomis ir Al-Mg lydinio bandiniais skirtingose dilimo terpėse, taikant skenuojančią elektroninę mikroskopiją, buvo atlikta bandinių dilimo takelių topografijos analizė. Nikelio-aliuminio dangos ir Al-Mg lydinio išdilusių takelių paviršiai, esant skirtingoms dilimo terpėms, parodyti 3.25 pav. Nikelio-aliuminio dangos išdilimo takelyje, esant sausam dilimui, matyti išsišakojusių mikroįtrūkių tinklo susidarymas, taip pat formuojasi ištrupos, nuolaužos ir daug smulkių užvartų (3.25 pav., a). Moksliniais tyrimais (Serres *et al.* 2011) nustatyta, kad termiškai purkštų dangų sauso dilimo bandymu metu, didėjant dilimo ciklų skaičiui, paviršiuje gali formuotis oksidinė plėvelė, kuri, pasiekusi kritinį storį, gali suirti ir sudaryti paviršiuje abrazyvines daleles. Dangos nuolaužų su oksidinėmis dalelėmis galima aptikti ant išdilusio dilimo takelio ir rutuliuoko paviršiaus. Visa tai rodo, kad dilimo mechanizmą gali paspartinti paviršiaus oksidacijos procesai.



3.25 pav. Nikelio-aliuminio dangos (a–d) ir Al-Mg lydinio (e–h) išdilimo takeliai skirtinguose dilimo terpėse: a) 80Ni-20Al danga sausoje terpėje; b) 80Ni-20Al danga benzine; c) 80Ni-20Al danga dyzeline; d) 80Ni-20Al danga alyvoje; e) Al-Mg lydinys sausoje terpėje; f) Al-Mg lydinys benzine; g) Al-Mg lydinys dyzeline; h) Al-Mg lydinys alyvoje; 1 – ištrupai; 2 – nuolauža; 3 – užvartai; 4 – mikroįtrūkis; 5 – slydimo kryptis; 6 – dangos mikroporos; 7 – negilus griovelis; 8 – šlifavimo įbrėžimas; 9 – trūkis; 10 – atsiluoksniavimas; 11 – oksidinės plėvelės fragmentai; 12 – įbrėžimas

Fig. 3.25. Wear tracks of nickel-aluminium coating (a–d) and Al-Mg alloy (e–h) in different wear media: a) 80Ni-20Al coating in dry medium; b) 80Ni-20Al coating in petrol; c) 80Ni-20Al coating in diesel fuel; d) 80Ni-20Al coating in oil; e) Al-Mg alloy in dry medium; f) Al-Mg alloy in petrol; g) Al-Mg alloy in diesel fuel; h) Al-Mg alloy in oil; 1 – crater wear; 2 – debris; 3 – protrusion; 4 – microcrack; 5 – sliding direction; 6 – micropores of the coating; 7 – shallow groove; 8 – abrasive scratching; 9 – crack; 10 – delamination; 11 – oxide film fragments; 12 – scratching

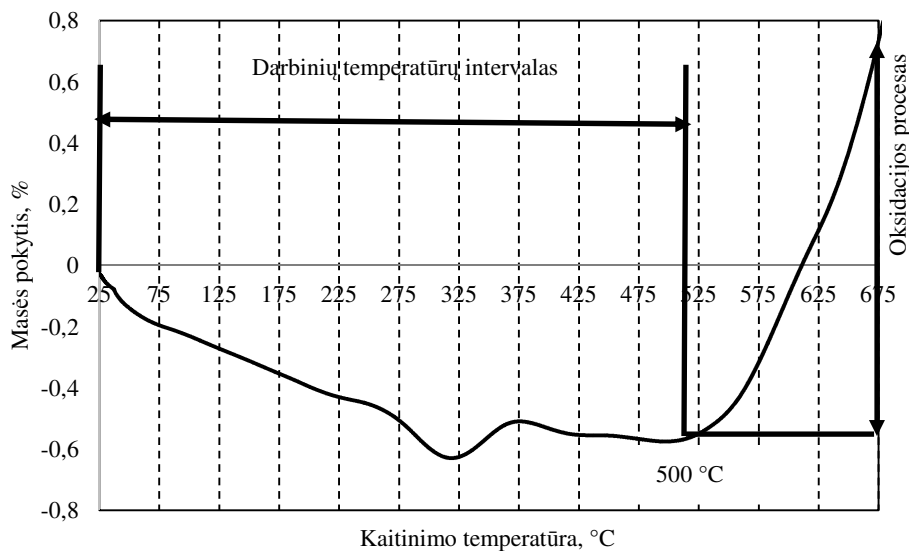
Benzino ir dyzelino dilimo terpės atveju 80Ni-20Al paviršiuje matomas skirtingas išdilimo takelių formavimo mechanizmas. Atlikus dilimo bandymus, benzino terpėje dangos išdilimo paviršiuje matyti mikroįtrūkių, gilių šlifavimo įbrėžimų, išrupų (3.25 pav., b). O dangos išdilimo takelio paviršiuje dyzelino terpėje formuojasi išrupos, nuolaužos, negilūs grioveliai (3.25 pav., c). Nuolaužos dangos paviršiuje formuojasi tada, kai dalis medžiagos atitrūksta nuo bandinio paviršiaus. Susidariusios medžiagos nuolaužos deformuojasi ir lieka įstrigusios į bandinio paviršių. Taigi, susidariusios dribsnių formos dalelės ant dilimo takelio paviršiaus yra intensyvaus dilimo proceso rezultatas. Kietos metalinės dangos fazės taip pat gali lemti dribsnių pavidalo dalelių formavimąsi ant dilimo takelio paviršiaus. Dangos išdilimo takelių nuotraukos benzino ir dyzelino terpėje rodo, kad švelnesnis paviršiaus takelio išdilimas yra dyzelino terpėje. Tai gali turėti įtakos dilimo terpės fizikinės savybės ir cheminės sudėties. Žinoma, kad benzinas yra lengvoji naftos distiliacijos frakcija ir turi mažesnę tankį, klampį negu dyzelinas. Visa tai gali turėti įtakos prastesnėms dangos paviršiaus tepimo sąlygoms negu dyzelino terpėje. Mažiausias nikelio-aliuminio dangos paviršiaus išdilimas buvo nustatytas alyvos terpėje. Paviršiuje formuojasi viena kita išrupa ir mikroįtrūkis. Dangos išdilimo takelio paviršiuje matyti daug įbrėžimų (3.25 pav., d). Taip yra todėl, kad visi dangos paviršiai prieš dilimo bandymus skirtingose terpėse buvo šlifuojami iki $Ra \approx 0,45 \mu m$. Taip buvo siekiama sumažinti paviršinio dangos sluoksnio šiurkščio įtaką dilimo bandymo rezultatams.

Esant sausam aliuminio-magnio lydinio dilimui, paviršiuje matomas atsiskuksniavimas, trūkiai ir oksidinės plėvelės fragmentai (3.25 pav., e). Tai rodo, kad esant sausam dilimui yra didelių Al-Mg bandinio tūrio nuostolių. Tyrimai (Magnani *et al.* 2009) parodė, kad aliuminio lydiniais būdingi du skirtingi dilimo mechanizmai. Kai rutuliuko kietumas yra didesnis už aliuminio lydinį, tai aliuminio lydinio paviršius yra plastiškai deformuojamas ir dalis paviršinio sluoksnio medžiagos yra pašalinama dilimo metu. Taip susiformuoja išrupėjusios nuolaužos, oksidinės plėvelės fragmentai, kurie skatina bandinio medžiagos tūrio praradimą. Taip pat yra žinoma, kad aliuminio lydiniai dilimo metu yra labai jautrūs temperatūros pokyčiams. Esant dideliame bandinių dilimo ciklų skaičiui, yra pasiekiamos gana aukštos temperatūros. Tokiu būdu bandinio dilimo pobūdis keičiasi ir procesas vyksta sunkiomis dilimo sąlygomis. Aliuminio-magnio lydiniai dylant benzine išdilimo takelio paviršiuje matoma išrupų, nuolaužų, negilių griovių ir oksidinės plėvelės fragmentų (3.25 pav., f). O Al-Mg lydinio takelio paviršiaus išdilimo požymiai dyzeline yra šiek tiek mažesni negu benzine. Taip yra todėl, kad dyzelinas pasižymi geresnėmis paviršiaus tepimo savybėmis negu benzinas. Dyzelino aplinkoje Al-Mg lydinio išdilimo takelio paviršiuje galima aptikti išrupų, įbrėžimų, negilių griovių ir oksidinės plėvelės fragmentų (3.25 pav., g). Aliuminio-magnio bandinių paviršiuje susidarę įbrėžimai rodo, kad dilimo metu nuo paviršiaus atskykla medžiaga ir formuojasi

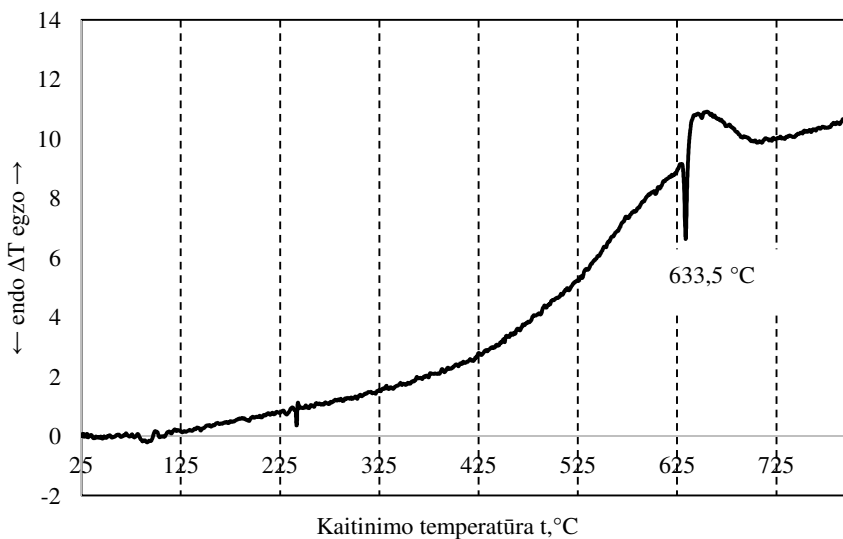
nuolaužos, įvairūs paviršiaus fragmentai. Tai sukelia abrazyvinį dilimą. Išdilusio paviršiaus geometriją ir griovelių formavimąsi gali lemti paviršiuje susidariusių abrazyvinių dalelių dydis ir forma. Mažiausiai pažeistas aliuminio-magnio lydinio paviršius, atlikus dilimo bandymus, buvo gautas naudojant alyvą. Paviršiuje formuojasi viena kita ištrupa ir negilūs grioveliai (3.25 pav., h). Visi dilimo rezultatai skirtingose dilimo terpėse akivaizdžiai parodė, kad nikelio-aliuminio dangos dilimo pobūdis labai skiriasi nuo Al-Mg lydinio ir nikelio-aliuminio danga turi daug geresnes tribologines savybes ir priklausomai nuo terpės gali iki 14 kartų pagerinti aliuminio-magnio lydinių detalių atsparumą dilimui.

3.13. Nikelio-aliuminio dangos atsparumas aukštatemperatūrei oksidacijai

Yra žinoma, kad nikelio pagrindo dangos gali dirbti aukštatemperatūros korozijos sąlygomis. Siekiant įvertinti tiriamos 80Ni-20Al dangos atsparumą oksidacijai ir aukštatemperatūrei korozijai, buvo atlikti nikelio-aliuminio dangos termogravimetriniai ir termodiferenciniai tyrimai (3.26 ir 3.27 pav.). Termogravimetriniai tyrimo rezultatai parodė, kad suformuota apsauginė nikelio-aliuminio danga turi darbinės temperatūros diapazoną nuo kambario iki 500 °C temperatūros (3.26 pav.). Šiame temperatūros intervale nikelio-aliuminio dangoje nenustatyta jokių ryškių fazinių virsmų (išskyrus 275–350 °C dangos hidroksidų skilimo proceso), o bandinio masės pokytis yra nedidelis (3.26 pav.). Nikelio-aliuminio bandinių neigiamą masės pokytį lemia bandinių paviršiaus dehidratacijos procesas. Tokiu atveju galima daryti prielaidą, kad danga praktiškai nereaguoja su osiduojančia terpe (oru). Pasiekus ~500 °C kaitinimo temperatūrą, termogravimetrinėje kreivėje prasideda ryškus dangos masės didėjimas. Tai gali būti susiję su nikelio-aliuminio dangos oksidacija. Termodiferencinė kreivė (3.27 pav.) rodo, kad kaitinant nikelio-aliuminio dangą iki 633,5 °C, yra pasiekiamas dangos lydymosi taškas, prie kurio greičiausiai pradeda lydysis metalinis aliuminis, kuris buvo nustatytas dangoje XRD metodu. Tokiu atveju tiek termogravimetrinio, tiek termodiferencinio tyrimo rezultatai patvirtina, kad geriausias nikelio-aliuminio dangos darbinų temperatūrų intervalas yra iki 500 °C, kai danga yra atspari aukštatemperatūrei oksidacijai.



3.26 pav. Nikelio-aliuminio dangos termogravimetrinė kreivė
Fig. 3.26. Thermogravimetric curve of a nickel-aluminium coating

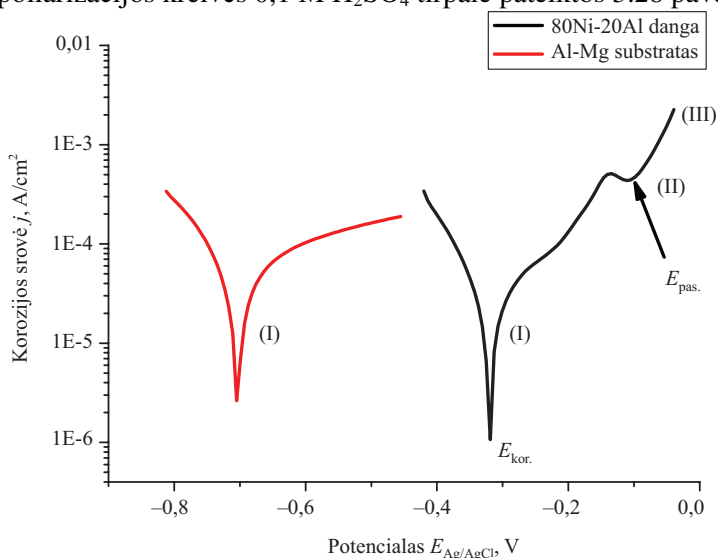


3.27 pav. Nikelio-aliuminio dangos DTA kreivė
Fig. 3.27. DTA curve of a nickel-aluminium coating

3.14. Nikelio-aliuminio dangos ir aliuminio-magnio lydinio substrato atsparumas elektrocheminei korozijai

Siekiant nustatyti nikelio-aliuminio dangos ir aliuminio-magnio lydinio substrato atsparumą korozijai, buvo atlikti elektrocheminės korozijos bandymai. Dangos ir substrato termodinaminis polinkis į elektrocheminę koroziją buvo vertinamas lyginant korozijos sroves j ir korozijos potencialus $E_{kor.}$, gautus atliekant potenciodinaminės poliarizacijos matavimus.

Nikelio-aliuminio dangos ir aliuminio-magnio lydinio substrato potenciodinaminės poliarizacijos kreivės 0,1 M H_2SO_4 tirpale pateiktos 3.28 paveiksle.



3.28 pav. 80Ni-20Al dangos ir Al-Mg lydinio potenciodinaminės poliarizacijos kreivės 0,1 M H_2SO_4 tirpale

Fig. 3.28. Potentiodynamic polarization curves of 80Ni-20Al coating and Al-Mg alloy in 0.1 M H_2SO_4 solution

Plazminiū būdu purkštos 80Ni-20Al dangos poliarizacijos kreivės smailė susidarė esant $-0,320$ V potencialui. Jį pasiekus dangoje prasideda staigus anodinės srovės didėjimas. Tai yra aktyvi tirpimo stadija (I). Toliau didėjant 80Ni-20Al dangos potencialui iki $-0,14$ V korozijos srovė trumpam nustoja didėti ir tiriamasis dangos paviršius pereina į pasyvią būseną (II). Tačiau ši pasyvi būseną, toliau didėjant plazminiū būdu purkštos 80Ni-20Al dangos potencialui, pereina į tirpimo stadiją ir laipsniškai padidėja anodinė srovė (III). Staigus

korozijos srovės didėjimas susijęs su pitingų susidarymu ir vandenilio skyrimosi procesu sieros rūgšties tirpale. Atlikti eksperimentiniai tyrimai ir skaičiavimai parodė, kad 80Ni-20Al dangos korozijos srovė yra $1,20 \cdot 10^{-5} \text{ A/cm}^2$.

Potenciodinaminės poliarizacijos matavimai 0,1 M H_2SO_4 tirpale taip pat buvo atlikti su aliuminio-magnio lydinio substratu (3.26 pav.). Tyrimo metu nustatyta, kad Al-Mg lydinio substrato poliarizacijos kreivės smailė susidarė esant $-0,704 \text{ V}$ potencialui. Pasiekus šį potencialą prasideda aktyvus Al-Mg lydinio substrato anodinis tirpimas, didėjant korozinei srovei. Tyrimų rezultatai parodė, kad Al-Mg lydinio substrato korozijos srovė yra $2,11 \cdot 10^{-5} \text{ A/cm}^2$. Tai rodo, kad Al-Mg lydinio substrato korozijos srovė $\sim 1,8$ karto didesnė negu nikelio-aliuminio dangos.

Apibendrinus elektrocheminės korozijos bandymo rezultatus galima teigti, kad 80Ni-20Al dangos smailės persislinkimas į elektroteigiamesnių potencialų sritį ir mažesnė korozinė srovė rodo didesnę termodinaminį dangos stabilumą negu aliuminio-magnio lydinio substratas sieros rūgšties terpėje. Tai rodo, kad plazminiu būdu purkšta nikelio-aliuminio danga koroziniu atžvilgiu yra geresnė negu Al-Mg lydinio substratas.

3.15. Trečiojo skyriaus išvados

1. Eksperimentiniu būdu buvo ištirti purškimui parinkti 80Ni-20Al milteliai. Miltelių mikrostruktūros tyrimais nustatyta, kad dalis sferinių miltelių dalelių yra netaisyklingų sferų, suaugusių sferų arba kitos netaisyklingos formos. Skersiniai miltelių vaizdai parodė, kad sferos pavidalo milteliai sudaryti iš aliuminio branduolio (šerdies), inkapsuluoto į nikelio apvaskalą. 80Ni-20Al miltelių rentgeno spindulių difrakcinė analizė parodė, kad miltelius sudaro šios pagrindinės fazės: Ni, Al bei intermetalinis junginys Ni_3Al . Miltelių DTA analizė parodė, kad stipri egzoterminė reakcija, lydima aliuminio lydymosi ir nikelio aliuminido (NiAl_3) susidarymo, pasiekama labai nedideliame temperatūrų intervale ($659\text{--}784^\circ\text{C}$). Kaitinant 80Ni-20Al miltelius temperatūrų intervale nuo kambario iki 1500°C , aptikti trys endeterminiai efektai. Nustatytos endeterminių pikų temperatūros 655°C , 864°C ir 1386°C atitinka Al, NiAl_3 , Ni_3Al fazių lydymosi temperatūras. Rezultatai parodė, kad 80Ni-20Al miltelių solidus-liquidus temperatūrų intervalas yra nuo 640 iki 1420°C .
2. Aliuminio-magnio lydinio katodinio valymo proceso parametrų optimizavimo tyrimai leido parinkti optimalius proceso parametrus (80 A srovė; 150 Hz dažnis; 4 mm lanko ilgis), kuriems esant aliuminio-magnio lydinio paviršiuje formuojasi didžiausio vidutinio pločio valymo ruožas

(suminis 1-os ir 2-os zonų) ir plačiausia intensyvesnio oksidinės plėvelės suardymo zona (2 zona).

3. Eksperimentiniu būdu atliktas plazminio purškimo parametrų optimizavimas ir nustatyti optimalūs proceso parametrai (520 A srovė, 49 V įtampa, 70 mm purškimo atstumas), užtikrinantys mažiausią formuojamos 80Ni-20Al dangos akytumą 1,3 % ir neperlydytų dalelių skaičių bei mažai akytą dangos ir substrato sąlyčio liniją.
4. Aliuminio-magnio lydinius prieš purškimą apdorojant skirtingais valymo būdais (cheminiais, mechaniniu, mechaniniais-cheminiais, katodiniu, mechaniniu-katodiniu) substrato paviršiuje yra formuojama savita topografija su skirtingomis mikrošiurkščio ir nanošiurkščio reikšmėmis. Mechaniniam ir mechaniniams-cheminiams substrato valymo būdams būdinga stambaus reljefo mikrostruktūra su didžiausiomis mikrošiurkščio (R_a iki 9,15 μm) ir vidutinio nanošiurkščio (R_a iki 69,52 nm) reikšmėmis. Cheminiai valymo būdai substrato paviršiuje formuoja lygesnę, smulkaus reljefo mikrostruktūrą su mažiausiomis mikro- ir nanošiurkščio reikšmėmis. Katodinio ir mechaninio-katodinio valymo būdų taikymo atveju substrato paviršiui būdinga savita korėta topografija su didžiausiomis nanošiurkščio (R_a iki 91,50 nm) reikšmėmis.
5. Valytų aliuminio-magnio lydinių paviršinį sluoksnį sudaro įvairūs aliuminio, magnio oksidai ir hidroksidai. Visais valymo atvejais paviršinio sluoksnio deguonies kiekis yra sumažėjęs lyginant tik su Al-Mg bandinio paviršiumi, nuo kurio riebalai pašalinti acetonu. Magnio koncentraciją tiriamųjų bandinių paviršiuje mažina taikyti cheminiai, mechaninis ir mechaniniai-cheminiai valymo būdai. O katodinis ir mechaninis-katodinis valymo būdai dėl terminio poveikio substrato paviršiui skatina magnio difuziją į paviršinį sluoksnį, didina Mg kiekį jame ~5 kartus ir substrato paviršiuje skatina formuotis magnio oksidus. Yra žinoma, kad magnio oksidai pasižymi didesne paviršiaus laisvąja energija negu aliuminio oksidai. Taikant visus tiriamus valymo būdus, hidroksidų kiekis paviršiniame sluoksnyje mažėja daugiau kaip 5 kartus (pagal Al2p spektrų pikų užimamą plotą), o katodinio ir mechaninio-katodinio valymo atvejais hidroksidų nebuvo aptikta. Tai nulemia koncentruotas elektros išlydžio kaitinimo poveikis valomam substratui.
6. Aliuminio-magnio lydinio valymas prieš purškimą visais tiriamais valymo būdais ardo paviršinę oksidinę plėvelę, mažina hidroksidų kiekį paviršiuje, gerina paviršiaus vilgumo savybes ir didina paviršiaus laisvąją energiją. Valytų aliuminio-magnio lydinių paviršiaus hidroksidų kiekio pokytis, esant skirtingiems valymo būdams, sutampa su valytų paviršių vilgumo kampų pokyčiu (ypač kai bandymo skystis yra

distiliuotas vanduo) ir yra atvirkščiai proporcingas substrato paviršiaus laisvosios energijos pokyčiui. Katodinis valymas elektros išlydžiu turi didžiausią poveikį substrato paviršiaus būsenai, mažina lašo vilgymo kampą iki 9° ir didina laisvosios paviršiaus energijos reikšmę daugiau nei 70 mJ/m^2 . Visa tai gerina tiškalų formavimosi procesą.

7. Hidroksidų buvimas aliuminio-magnio lydinių paviršiniame sluoksnyje sukelia dehidratacijos procesą purškimo metu ir lemia fragmentinių tiškalų bei tiškalų su tuštumomis formavimosi procesą; iš literatūros yra žinoma, kad tai labai blogina užpurkštos dangos adheziją. Tiriamojo aliuminio-magnio lydinio dehidratavimo procesas baigiasi 350°C temperatūroje, todėl optimali substrato pakaitinimo temperatūra yra 350°C . Katodinio ir mechaninio-katodinio valymo būdų terminis poveikis substratui prieš purškimą lemia didesnę geros formos tiškalų, turinčių gerą sukibimą su substratu ir gerą pasklidimą ant substrato paviršiaus, kiekį.
8. Plazminiu būdu suformuotos 80Ni-20Al dangos adhezija priklauso nuo dangos ir substrato sąlyčio paviršiaus pobūdžio. Substrato paviršiaus dehidratacijos procesas purškimo metu lemia mikrotuštumų tarp dangos ir substrato kiekį. Aliuminio-magnio lydinio apdorojimas darbe tiriamais valymo būdais mažina mikrotuštumų kiekį dangos ir substrato sąlyčio zonoje ir užtikrina pakankamą suformuotos dangos adheziją. Didžiausios 80Ni-20Al dangos adhezijos reikšmės (iki $34,4 \text{ MPa}$) pasiektos naudojant katodinį ir mechaninį-katodinį valymo būdus.
9. 80Ni-20Al dangoje plazminio purškimo metu Ni ir Al matricoje susidaro įvairių dispersinių aluminidų ($\text{Ni}_{0,9}\text{Al}_{1,1}$, NiAl_3 ir Ni_2Al_3) junginiai, kurie sustiprina metalinę matricą ir didina nikelio-aliuminio dangos kietumą (iki 110 HV). Tokios dangos atsparumas dilimui, priklausomai nuo dilimo sąlygų, yra iki 14 kartų didesnis nei aliuminio-magnio lydinio. 80Ni-20Al dangos taikymas ant aliuminio-magnio lydinio leidžia padidinti atsparumą elektrocheminei korozijai rūgštinėje terpėje ($0,1 \text{ M H}_2\text{SO}_4$). Nustatyta, kad 80Ni-20Al danga yra atspari aukštatemperatūrei oksidacijai ir gali būti naudojama detalėms, kurioms reikalingas geras atsparumas dilimui ir kurių darbinių temperatūrų intervalas yra iki 500°C .

Bendrosios išvados

1. Nikelio-aliuminio dangos formavimosi procesą ant aliuminio-magnio substrato bei dangos ir substrato adheziją lemia substrato paviršiaus topografija (morfologija ir šiurkštis) bei hidroksidų ir magnio junginių kiekis. Tam turi įtakos skirtingi aliuminio-magnio lydinių valymo būdai prieš purškimą.
2. Katodinis aliuminio-magnio lydinių valymas kompleksiskai veikia substrato paviršiaus būseną: šalina aliuminio oksidus, formuoja korėtą paviršiaus topografiją, skatina aliuminio hidroksidų skilimą ir magnio segregaciją paviršiuje, gerina paviršiaus substrato vilgumą (lašo kampas iki 9°), didina paviršiaus laisvąją energiją (daugiau nei 70 mJ/m^2), gerina tiškalų formą ir purkštinių dangų adheziją.
3. Papildomas aliuminio-magnio lydinio substrato paviršiaus kaitinimas prieš purškimą iki hidroksidų skilimo temperatūros (350°C) lemia geresnę pirmo sluoksnio tiškalų formą substrato paviršiuje, mažesnę mikrotuštumų kiekį dangos ir substrato sąlyčio zonoje ir didesnę nikelio-aliuminio dangos adheziją (virš 40 MPa).
4. Šiame darbe sukurta kombinuota katodinio valymo ir plazminio purškimo technologija leidžia suformuoti ant aliuminio-magnio ($\text{Mg} \approx 2,6\text{--}3,6\%$) substrato apsauginę nikelio-aliuminio dangą, pasižyminčią gera adhezija (iki 35 MPa) ir mažu akytumu (iki $1,3\%$).

Suformuota danga didina detalių iš aliuminio-magnio lydinių atsparumą dilimui (iki 14 kartų), elektrocheminei korozijai (1,8 karto) ir aukštatemperatūrei oksidacijai (darbinė temperatūra gali siekti 500 °C).

Literatūra ir šaltiniai

- Abdellah El-Hadja, A., Zirari, M., Bachac, N. 2010. Numerical analysis of the effect of the gas temperature on splat formation during thermal spray process, *Applied Surface Science* 257: 1643–1648.
- Aerts, T., Graeve, I., Terryn, H. 2010. Anodizing of aluminium under applied electrode temperature: process evaluation and elimination of burning at high current densities, *Surface & Coatings Technology* 204: 2754–2760.
- Alavi, S., Passandideh-Fard, M., Mostaghimi, J. 2012. Simulation of semi-molten particle impacts including heat transfer and phase change, *Journal of Thermal Spray Technology* 21 (6): 1278–1293.
- Alaya, M., Chazelas, C., Mariaux, G., Vardelle, A. 2014. Arc-cathode coupling in the modeling of a conventional DC plasma spray torch, *Journal of Thermal Spray Technology*, published online: 24 October 2014, <http://link.springer.com/article/10.1007/s11666-014-0162-6>.
- Anagreh, N., Robaidi, A. 2010. Improvement in adhesion behavior of aluminum due to surfaces treatment with arc discharge, *Jordan Journal of Mechanical and Industrial Engineering* 4 (2): 330–339.
- Azizpour, M. J., Majd, H. M., Jalali, M., Fasihi, H. 2012. Adhesion strength evaluation methods in thermally sprayed coatings, *World Academy of Science, Engineering and Technology* 61: 1301–1303.
- Bach, F. W., Laarmann, A., Wenz, T. 2006. *Modern Surface Technology*. Weinheim: WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. 325 p. ISBN: 3-527-31532-2.

- Baldan, A. 2012. Adhesion phenomena in bonded joints, *International Journal of Adhesion & Adhesives* 38: 95–116.
- Balic, E. E., Hadad, M., Bandyopadhyay, P. P., Michler, J. 2009. Fundamentals of adhesion of thermal spray coatings: Adhesion of single splats, *Acta Materialia* 57: 5921–5926.
- Bargelis, A., Baskutis, S., Jonušas, R., Juzėnas, K., Kalpokas, J. 2008. *Inovacinės gamybos technologijos*. Vilnius: Vilniaus pedagoginio universiteto leidykla. 226 p. ISBN 978-9955-20-283-7.
- Bellonce, V. V., Rousseau, M., Terrien, N. 2007. Effects of the microstructure of pre-treated aluminum joints AA2024 T3 on the ultrasonic evaluation of adhesion, *NDT&E International* 40: 419–427.
- Bjorgum, A., Lapique, F., Walmsley, J., Redford, K. 2003. Anodising as pre-treatment for structural bonding, *International Journal of Adhesion and Adhesives* 23: 401–412.
- Bobzin, K., Bagcivan, N., Zhao, L., Petkovic, I., Schein, J., Hartz-Behrend, K., Kirner, S., Marques, J. L., Forster, G. 2011. Modelling and diagnostics of multiple cathodes plasma torch system for plasma spraying, *Frontiers of Mechanical Engineering* 6 (3): 324–331.
- Bolot, R., Coddet, C., Allimant, A., Billieres, D. 2011. Modelling of the plasma flow and anode region inside a direct current plasma gun, *Journal of Thermal Spray Technology* 20 (1–2): 21–27.
- Brossard, S., Munroe, P. R., Tran, A. T. T., Hyland, M. M. 2010a. Study of the splat formation for plasma sprayed NiCr on aluminum substrate as a function of substrate condition, *Surface & Coatings Technology* 204: 2647–2656.
- Brossard, S., Munroe, P. R., Tran, A., Hyland, M. M. 2010b. Study of the splat- substrate interface for a NiCr coating plasma sprayed onto polished aluminum and stainless steel substrates, *Journal of Thermal Spray Technology* 19 (1–2): 24–30.
- Brossard, S., Munroe, P. R., Tran, A. T. T., Hyland, M. M. 2010c. Study of the splat microstructure, splat-substrate interface, and the effects of substrate heating on the splat formation for Ni-Cr particles plasma sprayed on to aluminum substrates, *Journal of Thermal Spray Technology* 19 (5): 1115–1130.
- Brossard, S., Munroe, P. R., Tran, A. T. T., Hyland, M. M. 2010d. Effects of substrate roughness on splat formation for Ni-Cr particles plasma sprayed onto aluminum sub-strates, *Journal of Thermal Spray Technology* 19(5): 1131–1141.
- Chang-Wen, C., Qiang, L. 2011. Three-dimensional numerical simulation of splat formation on substrates in plasma spraying, *Journal of Shanghai Jiaotong University (Science)* 16(3): 347–351.
- Chen, X., Li, H. P. 2003. Three-dimensional flow and heat transfer in thermal plasma systems, *Surface & Coatings Technology* 171: 124–133.
- Cherepy, N. J., Shen, T. H., Esposito, A. P., Tillotson, T. M. 2005. Characterization of an effective cleaning procedure for aluminum alloys: surface enhanced Raman

- spectroscopy and zeta potential analysis, *Journal of Colloid and Interface Science* 282: 80–86.
- Cinca, N., Guilemany, J. M. 2012. Thermal sparying of transition metal aluminides: an overview, *Intermetallics* 24: 60–72.
- Cinca, N., Lima, C. R. C., Guilemany, J. M. 2013. An overview of intermetallics research and application: status of thermal spray coatings, *Journal of Materials Research and Technology* 2(1): 75–86.
- Clyne, T. W., Gill, S. C. 1996. Residual stresses in thermal spray coatings and their effect on interfacial adhesion: a review of recent work. *Journal of Thermal Spray Technology* 5 (4): 401–418.
- Coddet, C., Montavon, G., Ayrault-Costil, S., Freneaux, O., Rigolet, F., Barbezat, G., Folio, F., Diard, A., Wazen P. 1999. Surface preparation and thermal spray in a single step: the PROTAL process-example of application for an aluminum-base substrate, *Journal of Thermal Spray Technology* 8 (2): 235–242.
- Critchlow, G. W., Brewis, D. M. 1996. Review of surface pretreatments for aluminium alloys, *International Journal of Adhesion and Adhesives* 16: 255–275.
- Critchlow, G. W., Yendall, K. A., Bahrani, D., Quinn, A., Andrews, F. 2006. Strategies for the replacement of chromic acid anodizing for the structural bonding of aluminium alloys, *International Journal of Adhesion and Adhesives* 26: 419–453.
- Danlos, Y., Costil, S., Liao, H., Coddet, C. 2011. Influence of Ti-6Al-4V and Al 2017 substrate morphology on Ni-Al coating adhesion-impacts of laser treatments, *Surface & Coatings Technology* 205: 2702–2708.
- Davis, J. R. 2009. *Handbook of thermal spray technology*. Materials Park (Ohio): ASM International. 338 p. ISBN 978-0-87170-795-6.
- Deevi, S. C., Sikka, V. K., Swindeman, C. J., Seals, R. D. 1997. Reactive spraying of nickel-aluminide coatings, *Journal of Thermal Spray Technology* (6)3: 335–344.
- Dey, G. K. 2003. Physical metallurgy of nickel aluminides, *Sadhana* 28: 247–262.
- Diaz-Benito, B., Velasco, F. 2013. Atmospheric plasma torch treatment of aluminium: Improving wettability with silanes, *Applied Surface Science* 287: 263–269.
- Dong, H. 2010. *Surface engineering of light alloys: aluminium, magnesium and titanium alloys*. Cambridge: Woodhead Publishing Boca Raton (Fla.): CRC Press. 662 p. ISBN 978-1-84569-537-8.
- Dong, S., Song, Bo., Hansz, B., Lia, H., Coddet, C. 2011. Improvement in the properties of plasma-sprayed metallic, alloy and ceramic coatings using dry-ice blasting, *Applied Surface Science* 257: 10828–10833.
- Dong, S., Song, Bo., Hansz, B., Lia, H., Coddet, C. 2012. Improvement of adhesion of plasma-sprayed Al₂O₃ coatings by using dry-ice blasting, *Materials Letters* 66: 289–291.
- Dudonis. J. 2008. *Paviršiaus fizika ir chemija*. Mokomoji knyga. Šiauliai: Šiaulių universiteto leidykla. 221 p. ISBN 978-9986-38-868-5.
- Elbing, F., Anagreh, N., Dorn, L., Uhlmann, E. 2003. Dry ice blasting as pretreatment of aluminum surfaces to improve the adhesive strength of aluminum bonding joints, *International Journal of Adhesion & Adhesives* 23: 69–79.

- Elmoursi, A. A., Patel, N. 2004. Adhesion measurement procedures for kinetic and thermal spray coatings using a stud-pull tester, *Journal of Adhesion Science and Technology* 18 (5): 597–606.
- Era, H., Otsubo, F., Uchida, T., Fukuda, S., Kishitake, K. 1998. A modified shear test for adhesion evaluation of thermal sprayed coating, *Materials Science and Engineering* 251 (1–2): 166–172.
- Erdogan, P., Yuksel, B., Birol, Y. 2012. Effect of chemical etching on the morphology of anodic aluminum oxides in the two-step anodization process, *Applied Surface Science* 258: 4544–4550.
- Fauchais, P. 2004. Understanding plasma spraying, *Journal of Physics D: Applied Physics* 37 (9): R86–R108.
- Fauchais, P. L., Heberlei, J. V. R., Boulos, M. I. 2014. *Thermal spray fundamentals: from powder to part*. New York: Springer. 1566 p. ISBN 978-0-387-28319-7.
- Fukanuma, H., Huang, R., Tanaka, Y., Uesugi, Y. 2009. Mathematical modeling and numerical simulation of splat cooling in plasma spray coatings, *Journal of Thermal Spray Technology* 18 (5–6): 965–974.
- Godoy, C., Souza, E. A., Lima, M. M., Batista, J. C. A. 2002. Correlation between residual stresses and adhesion of plasma sprayed coatings: effects of a post-annealing treatment, *Thin solid Films* 420–421: 438–445.
- Gonzalez-Martin, M. L., Labajos-Broncano, L., Janczuk, B., Bruque, J. M. 1999. Wettability and surface free energy of zirconia ceramics and their constituents, *Journal of Materials Science* 34, 5923–5926.
- Grainger, S., Blunt, J. 1998. *Engineering coatings-design and application*. 2nd ed. Cambridge: Abington. 319 p. ISBN 1-85573-369-2.
- Griškonis, E., Šulčius, A. 2008. *Metų ir plastikų paviršiaus paruošimas ir dengimas*. Vilnius: Vilniaus pedagoginio universiteto leidykla. 82 p. ISBN 978-9955-20-303-2.
- Gu, L., Fan, X., Zhao, Y., Zou, B., Wang, Y., Zhao, S., Cao, X. 2012. Influence of ceramic thickness on residual stress and bonding strength for plasma sprayed duplex thermal barrier coating on aluminum alloy, *Surface & Coatings Technology* 206: 4403–4410.
- Gui, M., Kang, S. B. 2001. Aluminum hybrid composite coatings containing SiC and graphite particles by plasma spraying, *Materials Letters* 51: 396–401.
- Guo, Z., Yin, S., Liao, H., Gu, S. 2015. Three-dimensional simulation of argon- hydrogen DC non-transferred arc plasma torch, *International Journal of Heat and Mass Transfer* 80: 644–652.
- Huang, R., Fukanuma, H., Uesugi, Y., Tanaka, Y. 2012. Simulation of arc root fluctuation in a DC non-transferred plasma torch with three dimensional modelling, *Journal of Thermal Spray Technology* 21 (3–4): 636–643.
- Huang, R., Fukanuma, H., Uesugi, Y., Tanaka Y. 2013. Comparisons of two models for the simulation of a DC arc plasma torch, *Journal of Thermal Spray Technology* 22 (2–3): 183–191.

- Ivosevic, M., Cairncross, R. A., Knight, R. 2006. 3D predictions of thermally sprayed polymer splats: Modeling particle acceleration, heating and deformation on impact with a flat substrate, *International Journal of Heat and Mass Transfer* 49: 3285–3297.
- Joshi, S., Fahrenholtz, W. G., O’Keefe, M. J. 2011. Effect of alkaline cleaning and activation on aluminum alloy 7075-T6, *Applied Surface Science* 257: 1859–1863.
- Keshri, A. K., Agarwal, A. 2011. Splat morphology of plasma sprayed aluminum oxide reinforced with carbon nanotubes: a comparison between experiments and simulation, *Surface & Coatings Technology* 206: 338–347.
- Khan, A. N., Lu, J., Liao, H. 2003. Effect of residual stresses on air plasma sprayed thermal barrier coatings, *Surface & Coatings Technology* 168: 291–299.
- Kim, W. J., Ahn, S. H., Kim, H. G., Kim, J. G., Ozdemir, I., Tsunekawa, Y. 2005. Corrosion performance of plasma-sprayed cast iron coatings on aluminum alloy for automotive components, *Surface & Coatings Technology* 200: 1162–1167.
- Koroleva, E. V., Thompson, G. E., Hollrigl, G., Bloeck, M. 1999. Surface morphological changes of aluminium alloys in alkaline solution: effect of second phase material, *Corrosion Science* 41: 1475–1495.
- Krishnamurthy, N., Sharma, S. C., Murali, M. S., Mukunda, P. G. 2009. Adhesion behavior of plasma sprayed thermal barrier coatings on Al-6061 and cast iron substrates, *Frontiers of Materials Science in China* 3 (3): 333–338.
- Lamraoui, A., Costil, S., Langlade, C., Coddet, C. 2010. Laser surface texturing (LST) treatment before thermal spraying: a new process to improve the substrate-coating adherence, *Surface & Coatings Technology* 205: S164–S167.
- Li, H. P., Pfender, E. 2007. Three dimensional modeling of the plasma spray process, *Journal of Thermal Spray Technology* 16 (2): 245–260.
- Liang, G. Y., Wong, T. T., MacAlpine, J. M. K., Su, J. Y. 2000. A study of wear resistance of plasma spray and laser remelted coatings on aluminium alloy, *Surface & Coatings Technology* 127: 233–238.
- Long, H., Yefa, T., Hua, T., Chun-hua, Z., Li, G. 2013. Tribological properties of nanostructured Al_2O_3 -40 % TiO_2 multiphase ceramic particles reinforced Ni-based alloy composite coatings, *Transactions of Nonferrous Metals Society of China* 23: 2618–2627.
- Long, H., Yefa, T., Xiaolong, W., Ting, X., Xiang, H. 2014a. Microstructure and wear properties of Al_2O_3 - CeO_2 /Ni-base alloy composite coatings on aluminum alloys by plasma spray, *Applied Surface Science* 314: 760–767.
- Long, H., Yefa, T., Hua, T., Yiqiang, T., Zhongwei, Z. 2014b. Microstructure and Tribological Properties of WC- CeO_2 /Ni-base alloy composite coatings, *Rare Metal Materials and Engineering* 43 (4): 823–829.
- Lunder, O., Olsen, B., Nisancioglu, K. 2002. Pre-treatment of AA6060 aluminium alloy for adhesive bonding, *International Journal of Adhesion and Adhesives* 22: 143–150.
- Magnani, M., Suegama, P. H., Espallargas, N., Fugivara, C. S., Dosta, S., Guilemany, J. M., Benedetti, A. V. 2009. Corrosion and wear studies of $\text{Cr}_3\text{C}_2\text{NiCr}$ -HVOF

- coatings sprayed on AA7050 T7 under cooling, *Journal of Thermal Spray Technology* 18 (3): 353–363.
- Malek, M. H. A., Saad, N. H., Abas, S. K., Nik, N. R., Shah, R. and N. M. 2013. Performance and microstructure analysis of 99.5 % aluminium coating by thermal arc spray technique, *Procedia Engineering* 68: 558–565.
- Mariaux, G., Vardelle, A. 2005. 3D time – dependent modelling of the plasma spray process. Part 1: flow modelling, *International Journal of Thermal Sciences* 44: 357–366.
- Mazzola, L., Bemporad, E., Carassiti, F. 2012. An easy way to measure surface free energy by drop shape analysis, *Measurement* 45: 317–324.
- Mizuno, K., Nylund, A., Olefjord, I. 2001. Surface reactions during pickling of an aluminium-magnesium-silicon alloy in phosphoric acid, *Corrosion Science* 43: 381–396.
- Montay, G., Cherouat, A., Nussair, A., Lu, J. 2004. Residual stresses in coating technology, *Journal of Materials Science Technology* 20: 81–84.
- Moreau, E., Chazelas, C., Mariaux, G., Vardelle, A. 2006. Modeling the restrike mode operation of a DC plasma spray torch, *Journal of Thermal Spray Technology* 15 (4): 524–530.
- Morks, M. F., Tsunekawa, Y., Fahim, N. F., Okumiya, M. 2006. Microstructure and friction properties of plasma sprayed Al-Si alloyed cast iron coatings, *Materials Chemistry and Physics* 96: 170–175.
- Nakata, K., Ushio, M. 2001. Wear resistance of plasma sprayed Al-Si binary alloy coatings on A6063 Al alloy substrate, *Surface & Coatings Technology* 142–144: 277–282.
- Nakata, K., Ushio, M. 2003. Effect of Fe content on wear resistance of thermal-sprayed Al-17Si-XFe alloy coatings on A6063 Al alloy substrate, *Surface & Coatings Technology* 169–170: 443–446.
- Oleynik, S. V., Kuzenkov, Yu. A., Karimova, S. A., Tararaeva, T. I. 2011. Non-cromate conversion coatings on A7075 aluminum alloy after various thermal treatment, *Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces* 47(7): 889–894.
- Parizi, H. B., Rosenzweig, L., Mostaghimi, J., Chandra, S., Coyle, T., Salimi, H., Pershin, L., McDonald, A., Moreau, C. 2007. Numerical simulation of droplet impact on patterned surfaces, *Journal of Thermal Spray Technology* 16 (5–6): 713–721.
- Parthasarathi, N. L., Duraiselvam, M., Borah, U. 2012. Effect of plasma spraying parameter on wear resistance of NiCrBSiFe plasma coatings on austenitic stainless steel at elevated temperatures at various loads, *Materials and Design* 36: 141–151.
- Pasandideh-Fard, M., Pershin, V., Chandra, S., Mostaghimi, J. 2002. Splat shapes in a thermal spray coating process: simulations and experiments, *Journal of Thermal Spray Technology* 11(2): 207–217.
- Pawlowski, L. 2008. *The science and engineering of thermal spray coatings*. Chichester: Wiley. 626 p. ISBN 978-0-471-49049-4.

- Pinc, W., Geng, S., O'Keefe, M., Fahrenholtz, W., O'Keefe, T. 2009. Effects of acid and alkaline based surface preparations on spray deposited cerium based conversion coatings on Al 2024-T3, *Applied Surface Science* 255: 4061–4065.
- Polini, W., Sorrentino, L. 2003. Improving the wettability of 2024 aluminium alloy by means of cold plasma treatment, *Applied Surface Science* 214: 232–242.
- Prolongo, S. G., Urena, A. 2009. Effect of surface pre-treatment on the adhesive strength of epoxy-aluminium joints, *International Journal of Adhesion and Adhesives* 29: 23–31.
- Prysiashnyi, V., Svoboda, T., Dvorak, M., Klima, M. 2012a. Aluminum surface treatment by the RF plasma pencil, *Surface & Coatings Technology* 206: 4140–4145.
- Prysiashnyi, V., Vasina, P., Panyala, N. R., Havel, J., Cernak, M. 2012b. Air DCSBD plasma treatment of Al surface at atmospheric pressure, *Surface & Coatings Technology* 206: 3011–3016.
- Prysiashnyi, V., Zaporozhenko, V., Kersten, H., Černak, M. 2012c. Influence of humidity on atmospheric pressure air plasma treatment of aluminium surfaces, *Applied Surface Science* 258: 5467–5471.
- Qu, M., Goulstone, A. 2008. On the role of bubbles in metallic splat nanopores and adhesion, *Journal of Thermal Spray Technology* 17(4): 486–494.
- Raessi, M., Mostaghimi, J., Bussmann, M. 2006. Effect of surface roughness on splat shapes in the plasma spray coating process, *Thin Solid Films* 506–507: 133–135.
- Ralys, A., Propokovič, V., Striška V. 2012. Švarių paviršių paruošimas, *Mokslas – Lietuvos ateitis* 4 (6): 550–554.
- Rechner, R., Jansen, I., Beyer E. 2010. Influence on the strength and aging resistance of aluminium joints by laser pre-treatment and surface modification, *International Journal of Adhesion & Adhesives* 30: 595–601.
- Rudawska, A., Jacniacka, E. 2009. Analysis for determining surface free energy uncertainty by the Owen-Wendt method, *International Journal of Adhesion & Adhesives* 29: 451–457.
- Saleema, N., Sarkar, D. K., Paynter, R. W., Gallant, D., Eskandarian, M. 2012. A simple surface treatment and characterization of AA 6061 aluminum alloy surface for adhesive bonding applications, *Applied Surface Science* 261: 742–748.
- Salimijazi, H. R., Raessi, M., Mostaghimi, J., Coyle, T. W. 2007. Study of solidification behavior and splat morphology of vacuum plasma sprayed Ti alloy by computational modeling and experimental results, *Surface & Coatings Technology* 201: 7924–7931.
- Sarikaya, O., Anik, S., Aslanlar, S., Okumus, S. C., Celik, E. 2007. Al-Si/B₄C composite coatings on Al-Si substrate by plasma spray technique, *Materials & Design* 28: 2443–2449.
- Sarrafi, R., Lin, D., Kovacevic, R. 2009. Real-time observation of cathodic cleaning during variable-polarity gas tungsten arc welding of aluminium alloy, *Journal of Engineering Manufacture* 223(9): 1143–1157.

- Sarrafi, By. R., Kovacevic, R. 2010. Cathodic cleaning of oxides from aluminum surface by variable-polarity arc, *Welding Journal* 89: 1–10.
- Schneider, K. E., Belashchenko, V., Dratwinski, M., Siegmann, S., Zagorski, A. 2006. Thermal Spraying for Power Generation Components. Weinheim: WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. 271 p. ISBN: 3-527-31337-0.
- Schwankl, M., Kellner, R., Singer, R. F., Korner, C. 2013. The influence of sandblasting on the morphology of electroless deposited zinclayers on aluminum sheets, *Surface & Coatings Technology* 283: 202–208.
- Selvan, B., Ramachandran, K. 2009. Comparisons between two different three- dimensional arc plasma torch simulations, *Journal of Thermal Spray Technology* 18 (5–6): 846–857.
- Selvan, B., Ramachandran, K., Sreekumar, K. P., Thiagarajan, T. K., Ananthapad-Manabhan, P. V. 2010. Numerical and experimental studies on DC plasma spray torch, *Vacuum* 84: 444–452.
- Serres, N., Hlawka, F., Costil, S., Langlade, C., Machi, F. 2011. An investigation of the mechanical properties and wear resistance of NiCrBSi coatings carried out by in situ laser remelting, *Wear* 270: 640–649.
- Sobolev, V. V., Guilemany, J. M., Nutting, J., Miquel, J. R. 1997. Development of substrate-coating adhesion in thermal spraying, *International Materials Reviews* 42 (3): 117–136.
- Song, R. G., Wang, C., Jiang, Y., Li, H., Lu, G., Wang, Z. X. 2012. Microstructure and properties of $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ nanostructures ceramic composite coatings prepared by plasma spraying, *Journal of Alloys and Compounds* 544: 13–18.
- Sorrentino, L., Carrino, L. 2009a. Influence of process parameters of oxygen cold plasma treatment on wettability ageing time of 2024 aluminium alloy, *International Journal of Adhesion and Adhesives* 29: 136–143.
- Sorrentino, L., Carrino, L. 2009b. 2024 aluminium alloy wettability and superficial cleaning improvement by air cold plasma treatment, *Journal of Materials Processing Technology* 209: 1400–1409.
- Spadaro, C., Sunseri, C., Dispenza, C. 2007. Laser surface treatments for adhesion improvement of aluminium alloys structural joints, *Radiation Physics and Chemistry* 76: 1441–1446.
- Sperandio, C., Bardon, J., Laachachi, A., Aubriet, H., Ruch, D. 2010. Influence of plasma surface treatment on bond strength behavior of an adhesively bonded aluminium- epoxy system, *International Journal of Adhesion & Adhesives* 30: 720–728.
- Škamat, J. 2013. *Vibracinio apdorojimo poveikis purkštųjų nikelio pagrindo dangų struktūrai ir savybėms*. Daktaro disertacija. Vilnius: Technika. 100 p. ISBN 978-609-457-576-1.
- Tabbara, H., Gu, S. 2011. Numerical study of semi-molten droplet impingement, *Applied Physics* 104: 1011–1019.
- Tan, Y., Guo, M. 2013. Using surface free energy method to study the cohesion and adhesion of asphalt mastic, *Construction and Building Materials* 47: 254–260.

- Tran, A. T. T., Hyland, M. M., Qiu, T., Withy, B., James, B. J. 2008. Effects of surface chemistry on splat formation during plasma spraying, *Journal of Thermal Spray Technology* 17 (5–6): 637–645.
- Tran, A. T. T., Brossard, S., Hyland, M. M., James, B. J., Munroe, P. 2009. Evidence of substrate melting of NiCr particles on stainless steel substrate by experimental observation and simulations, *Plasma Chemistry and Plasma Processing* 29: 475–495.
- Tran, A. T. T., Hyland, M. M. 2009. Bubble formation in NiCr splat on aluminum substrate during plasma spray: surface chemistry effect, *Materials Science and Engineering* 4: 1–5.
- Tran, A. T. T., Hyland, M. M. 2010. The role of substrate surface chemistry on splat formation during plasma spray deposition by experiments and simulations, *Journal of Thermal Spray Technology* 19 (1–2): 11–23.
- Tran, A. T. T., Hyland, M. M., Shinoda, K., Sampath, S. 2011. Influence of substrate surface conditions on the deposition and spreading of molten droplets, *Thin Solid Films* 519: 2445–2456.
- Trelles, J. P., Pfender, E., Heberlein, J. 2006. Multiscale finite element modeling of arc dynamics in a DC plasma torch, *Plasma Chemistry and Plasma Processing* 26: 557–575.
- Trelles, J. P., Chazelas, C., Vardelle, A., Heberlein, J. V. R. 2009. Arc Plasma Torch Modeling, *Journal of Thermal Spray Technology* 18 (5–6): 728–752.
- Tričys, V., Ulozas, R. V. 2004. *Metaly elektrocheminis dengimas*. Šiauliai: Šiaulių universiteto leidykla. 134 p. ISBN 978-9955-20-283-7.
- Tsangaraki-Kaplanoglou, I., Theohari, S., Dimogerontakis, Th., Wang, Y. M., Kuo, H. H. H., Kia, S. 2006. Effect of alloy types on the anodizing process of aluminum, *Surface & Coatings Technology* 200: 2634–2641.
- Uozato, S., Nakata, K., Ushio, M. 2003. Corrosion and wear behaviors of ferrous powder thermal spray coatings on aluminum alloy, *Surface & Coatings Technology* 169–170: 691–694.
- Uozato, S., Nakata, K., Ushio, M. 2005. Evaluation of ferrous powder thermal spray coatings on diesel engine cylinder bores, *Surface & Coatings Technology* 200: 2580–2586.
- Valiulis, A. V. 2005. *Naujos medžiagos: vadovėlis*. Vilnius: Technika. 280 p. ISBN 9986-05-827-9.
- Valiulis, A. V. 2012. *Pažangios inžinerinės medžiagos: savybės, gamyba ir taikymas: vadovėlis*. Vilnius: Technika. 524 p. ISBN 978-609-457-084-1.
- Vilys, J., Tamulevičius, S., Grigaliūnas, V., Meškinis, Š., Guobienė, A. 2007. *Paviršiaus inžinerija ir nanotechnologijos*. Mokomoji knyga. Kaunas: Vitae litera. 220 p. ISBN 978-9955-686-33-0.
- Wagner, C. D., Riggs, W. M., Davis, L. E., Moulder, J. F., Muilenberg, G. E. 1979. *Handbook of x-ray photoelectron spectroscopy*, Perkin-Elmer Corporation, Physical Electronics Division, Eden Prairie, Minnesota. 190 p.

- Wang, Y. Y., Li, C. J., Ohmori, A. 2005. Influence of substrate roughness on the bonding mechanisms of high velocity oxy-fuel sprayed coatings, *Thin solid films* 485: 141–147.
- Xue, M., Heichal, Y., Chandra, S., Mostaghimi, J. 2007. Modeling the impact of a molten metal droplet on a solid surface using variable interfacial thermal contact resistance, *Journal of Materials Science* 42: 9–18.
- Yang, K., Fukumoto, M., Yasui, T., Yamada, M. 2013. Role of substrate temperature on microstructure formation in plasma-sprayed splats, *Surface & Coatings Technology* 214: 138–143.
- Yefa, T., Long, H., Xiao-Long, W., Xiang, H., Wei-Gang, W. 2014. Tribological properties and wear prediction model of TiC particles reinforced Ni-base alloy composite coatings, *Transactions of Nonferrous Metals Society of China* 24: 2566–2573.
- Zirari, M., Abdellah El-Hadj, A., Bacha, N. 2010. Numerical analysis of partially molten splat during thermal spray process using the finite element method, *Applied Surface Science* 256: 3581–3585.
- Zhang, H., Wang, X. Y., Zheng, L. L., Jiang, X. Y. 2001. Studies of splat morphology and rapid solidification during thermal spraying, *International Journal of Heat and Mass Transfer* 44: 4579–4592.
- Zhang, M. Y., Zhang, H., Zheng, L. L. 2008. Simulation of droplet spreading, splashing and solidification using smoothed particle hydrodynamics method, *International Journal of Heat and Mass Transfer* 51: 3410–3419.
- Zhou, Z., Fan, Z., Peng, H. X., Li, D. X. 2001. High-resolution electron microscope observation of interface microstructure of a cast Al-Mg-Si-Bi-Pb (6262)/Al₂O₃p composite, *Journal of Microscopy* 201(2): 144–152.
- Zhou, X., Thompson, G. E., Scamans, G. M. 2003. The influence of surface treatment on filiform corrosion resistance of painted aluminium alloy sheet, *Corrosion Science* 45: 1767–1777.
- Косицын, С. В., Косицына, И. И. 2008. Фазовые и структурные превращения в сплавах на основе моноалюминиды никеля, *Успехи физики металлов* 9 т., 195–258 с.

Autorės mokslinių publikacijų disertacijos tema sąrašas

Straipsniai recenzuojamuose mokslo žurnaluose

- Lukauskaitė, R., Valiulis, A. V., Černašėjus, O., Škamat, J. 2012a. Ni-Cr-Si-B dangos, užpurkštos ant aliuminio substrato plazminiu būdu, tyrimas, *Mokslas – Lietuvos ateitis = Science – future of Lithuania: mechanika, medžiagų inžinerija, pramonės inžinerija ir vadyba* 4(6): 546–549, ISSN 2029–2341. (Academic Search Complete, IndexCopernicus)
- Lukauskaitė, R., Šiurkus, D., Černašėjus, O. 2012b. Terminiu būdu užpurkštų Ni-Cr-Si-Fe-B dangų savybių tyrimas, *Mokslas – Lietuvos ateitis = Science – future of Lithuania: mechanika, medžiagų inžinerija, pramonės inžinerija ir vadyba* 4(6): 604–607, ISSN 2029–2341. (Academic Search Complete, IndexCopernicus)
- Lukauskaitė, R., Kovaliov D., Černašėjus, O. 2013. Aliuminio lydinių plazminio purškimo tyrimas, *Mokslas – Lietuvos ateitis = Science – future of Lithuania: mechanika, medžiagų inžinerija, pramonės inžinerija ir vadyba* 5(6): 642–647, ISSN 2029–2341. (Academic Search Complete, IndexCopernicus)
- Lukauskaitė, R., Valiulis, A. V., Černašėjus, O. 2014a. Experiential learning – a comparison of the effectiveness of surface pre-treatment methods for surface active alloys, *World transactions on engineering and technology education (WTE&TE)*. Melbourne: World Institute for Engineering and Technology Education (WIETE) 12(3): 449–452, ISSN 1446-2257. (Scopus)

- Lukauskaitė, R., Garjonis, J., Černašėjus, O. 2014b. Plazminio purškimo procesų tyrimas baigtinių elementų metodu, *Mokslas – Lietuvos ateitis = Science – future of Lithuania: mechanika, medžiagų inžinerija, pramonės inžinerija ir vadyba* 6(6): 666–671, ISSN 2029-2341. (ICONDA; Gale®; ProQuest)
- Lukauskaitė, R., Valiulis, A.V., Černašėjus, O. 2015. Investigation of cathodic cleaning processes of aluminum alloy, *Solid State Phenomena* 220–221: 684–692, ISBN 9783038352273. (Scopus, INSPEC)

Straipsniai kituose leidiniuose

- Lukauskaitė, R., Marcinkevičiūtė, A., Valiulis, A. V., Černašėjus, O. 2012c. Aliuminio lydinių dengimas aukštatemperatūriais lydiniais terminio purškimo būdu, *Technologijos mokslo darbai Vakarų Lietuvoje*; VIII: 310–315, ISSN 1822–4652.
- Černašėjus, O., Lukauskaitė, R., Valiulis, A. V., Škamat, J. 2014c. Investigation of nickel based coating thermal sprayed on aluminium alloys, *Proceedings of the International scientific conference „Science, education and production as a leading factors in Strategy “Kazakhstan-2050“* (Saginov’s readings No 6), June 26–27, Part 1: 50–52, ISSN 9786012965919.
- Lukauskaitė, R., Valiulis, A. V., Černašėjus, O., Višniakov, N., Škamat, J. 2014 d. Исследование методов подготовки поверхности алюминиевых сплавов для плазменного напыления, *Ресурсо- и энергосберегающие технологии и оборудование, экологически безопасные технологии*, 26–28 ноября 2014 г.: материалы международной научно-технической конференции, в 2-х частях. Ч. 2. Минск: Белорусский государственный технологический университет (БГТУ): 245–249, ISBN 9789855300367.

Summary in English

Formulation of the problem

The processes of wear and corrosion are the main causes of failures of machine components and metal structures. Up to 70% of machine elements fail because of wear. To increase the resistance of machine components and various metal structures to wear and corrosion, protective coatings often are used. One of the most effective coating formation methods is plasma spray. The plasma sprayed coatings improves the properties of the surface of components (such as heat resistance, atmospheric corrosion resistance, wear resistance and so on).

During the covering aluminium-magnesium alloys with coatings, much more problems arise as compared to covering steel. The adhesion of a majority of coatings thermally sprayed onto aluminium-magnesium alloys is weak. The condition of the substrate surface influences considerably the adhesion of the coating, because it predetermines the process of formation of primary splats, the quality of the coating as well as its physical properties and performance. Adhesion is predetermined by two main factors: chemical compounds being on the surface and the topography of the surface. On the other hand, aluminium-magnesium alloys typically distinguish themselves for high values of the thermal expansion coefficient and the thermal conductivity coefficient that often considerably differ from the values of the mentioned coefficients of the material of thermally sprayed coatings. These differences between physical parameters (because of internal thermal stress effect) determine to the quality of adhesion of the coating to the substrate.

Generally, chemical (NaOH , H_3PO_4 and so on), mechanical (SiC & Al_2O_3 abrasive dust), electrical methods for pre-treatment of aluminium alloy substrate are known. At present, the data on the efficiency of the methods for cleaning aluminium-magnesium alloys prior to thermal spraying are insufficient; in addition, the data available are not systematized, so on the base of the openly published data, it is difficult to choose the most effective cleaning method and to form a coating distinguishing itself for good physical properties and performance.

The relevance of the thesis

Because of their low density, high specific strength-density ratio and very high electric and thermal conductivity, aluminium-magnesium alloys are widely used in various branches of industry, including those related to aviation, oil, arms, vehicles, railways, machine building and so on. However, the low melting-point, poor heat resistance, low hardness and poor wear resistance restrict considerably their applicability upon hard service conditions.

One of the rational and effective methods to protect the surface of components produced of aluminium-magnesium alloys against harmful environmental factors, to improve their performance and to increase the operation resource of the products is covering of the components with protective coatings.

In practice, covering the aluminium-magnesium alloys is not widely used because of insufficient adhesion of the coating to the substrate and high costs of the applicable technologies. For example, cold spraying technology and vacuum spraying technology distinguish themselves for complexity and high prices, and the these circumstances limit their use in practice. So, the modern industry requires new solutions related to covering the aluminium-magnesium alloys; such solutions should be rational, environmentally friendly and economically effective. In the work, it was strived to investigate and find the most effective method for cleaning the surface of aluminium-magnesium alloys prior to spraying and to establish its influence on the condition of the substrate surface, the process of the splats formation and the adhesion of the coatings.

The object of the research

Formation of wear and corrosion-resistant coatings on the surface of aluminium-magnesium alloys substrate by plasma spraying method.

The aim of the thesis

To investigate the influence of different methods for the substrate cleaning and the parameters of the plasma spraying process on the process of formation of nickel-aluminium coatings on aluminium-magnesium alloys ($\text{Mg} \approx 2.6\text{--}3.6\%$) as well as on the physical properties and performance of the coatings.

The objectives of the work

1. To establish the characteristics of the surface of aluminium-magnesium alloys substrates (such as topography of the surface, the chemical compounds on it, its wettability and free energy) after application of different surface cleaning methods (chemical, mechanical, mechanical-chemical, electrical and mechanical-electrical) and to assess the influence of the mentioned variables and the substrate heating temperature on the sprayed splats formation process.
2. To optimize the parameters of plasma spraying process and to form the wear- and corrosion-resistant coating on the surface of aluminium-magnesium alloy.
3. To analyze the phases of the microstructure and properties (such as their porosity, adhesion, wear, oxidation and corrosion-resistance) of sprayed nickel-aluminium coatings and to establish the causes and the character of strengthening the sprayed coatings.

Research methodology

In the dissertation, analytic and experimental methods of research as well as the method of comparative analysis were applied.

In the work, different methods of processing the surface of aluminium-magnesium alloys and their influence on the process of formation of thermally sprayed nickel-based coatings and their properties as well as their adhesion were investigated. For the experiments, aluminium-magnesium alloys processed upon applying different surface processing methods, such as chemical, mechanical, mechanical-chemical, cathodic and mechanic-cathodic cleaning methods, were used. Upon applying the scanning electronic microscopy, X-ray photoelectron spectral analysis, 3D optical profilometry, atomic force microscopy, thermal gravimetric analysis and wetting angle measurements, the chemical, physical and performance properties of Al-Mg substrate surface were established. The cleaned aluminium-magnesium alloys were covered with nickel-aluminium alloy upon applying the plasma spray method. The spray material were powder, which composition was 80% of nickel and 20% of aluminium. The structure and properties of the nickel-aluminium powder were investigated upon applying the scanning electronic microscopy, X-ray diffraction and differential thermal analysis. Formation of nickel-aluminium coatings and the coatings formed on the surface of aluminium-magnesium alloys cleaned by different methods were analyzed upon applying the scanning electronic microscopy, X-ray microanalysis and the program package „ImageJ“. The microstructure and phases of the coatings were analyzed by modern material research methods, such as scanning electronic microscopy, X-ray microanalysis and X-ray diffraction. In addition, the physical and performance properties of the coatings were examined by adhesion, hardness, porosity, wear and corrosion (chemical and electrochemical) tests.

The scientific novelty of the thesis

In course of development of the dissertation, the following new results for material engineering were obtained:

1. Application of different methods for aluminium-magnesium alloy substrate surface cleaning results different combinations of two principal characteristics (the topography of the substrate surface and the chemical compounds formed in the surface). The said chemical compounds on the aluminium-magnesium alloy surface are the crucial factor that predetermines the surface wettability, formation of the coating splats and adhesion of the coating; the said compounds affect the value of surface free energy that predetermines the geometrical shape of a splat.
2. The most effective aluminium-magnesium alloy cleaning method is cathodic method (combined with plasma spraying) that prevents the cleaned surface from a repeated oxidation and ensures a complex impact upon the substrate. The said method results formation of a porous morphology of the substrate surface and induces disintegration of hydroxides as well as magnesium segregation on the surface. In addition, this method ensures a better wettability of the surface, a higher value of surface free energy, an improved formation of splats and an increased adhesion of the sprayed coatings, as compared to other cleaning methods under investigation.
3. Additional heating the aluminium-magnesium alloy up to 350 °C (the hydroxide disintegration point) improves the process of formation of individual splats of the coating on the substrate surface and their adhesion to the substrate.
4. The created combine cathodic cleaning and plasma spraying technology enables to apply effectively the nickel-aluminium coating on aluminium-magnesium substrate and to ensure good adhesion of the coating (up to 35 MPa), and its low porosity (up to 1.3%). The formed coating applied to components produced by aluminium-magnesium alloys improves their wear resistance (till 14 times), electrochemical corrosion resistance (1.8 times) in the acid medium and high temperature oxidation resistance (the working temperature may achieve 500 °C).

The practical value of the research findings

The research confirmed that formation of nickel-aluminium coatings on aluminium-magnesium alloys contributed considerably to improvement of wear and corrosion resistance of components, to extend of the range of their operational temperatures as well as to increase the resource of the components. The formed coatings distinguish themselves for good physical properties and performance. The combination of cathodic cleaning and plasma spraying technology usable for applying protective coatings on

aluminium-magnesium alloys enables to achieve the maximum adhesion of the coating, as compared to usual aluminium-magnesium alloy cleaning and plasma spraying technologies.

The defended statements

1. Formation character of the primary layer of nickel-aluminium coating splats on the surface of aluminium-magnesium alloys predetermines the quantity of substrate surface hydroxides and magnesium compounds, which depends on the substrate temperature.
2. The best adhesion of plasma sprayed nickel-aluminium coating ensures the cathodic cleaning technology of aluminium-magnesium substrate.
3. The formed nickel-aluminium coatings on the aluminium-magnesium alloys substrates enable to increase up to 14 times the wear resistance, to improve up to 1.8 times the electrochemical corrosion resistance in acid medium (0.1 M H_2SO_4) and to extend the range of operational temperatures till 500 °C.

The approval of the research findings

9 scientific papers on the subject of the dissertation were published: six of them appeared in publications of other international databases (Lukauskaitė *et al.* 2012a, Lukauskaitė *et al.* 2012b, Lukauskaitė *et al.* 2013, Lukauskaitė *et al.* 2014a, Lukauskaitė *et al.* 2014b, Lukauskaitė *et al.* 2015) and the remained three of them – in the reviewed materials of reports at the conference (Lukauskaitė *et al.* 2012c, Lukauskaitė *et al.* 2014c, Černašėjus *et al.* 2014d).

The results of the research described in the dissertation were presented at thirteen scientific conferences in Lithuania and abroad:

- at the Conference of Young Scientists „*Science – the Future of Lithuania*“ held in the years 2011, 2012 and 2013 in Vilnius;
- at the International Conference „*Mechatronic Systems and Materials*“ held in the year 2013 in Vilnius and in the year 2014 in Opole;
- at the International Conference „*Advanced Materials and Technologies*“ held in the years 2011 and 2012 in Palanga;
- at the Republic Conference „*Technological Scientific Works in Western Lithuania*“ held in the year 2012 in Klaipėda;
- at the Republic Conference „*Material Engineering*“ held in the years 2012 and 2013 in Kaunas;
- at the International Conference „*3rd World Conference on Technology and Engineering Education*“ held in the year 2014 in Greece;

- at the International Conference „*Resource- and Energy-saving Technologies and Equipment, Environmentally Friendly Technologies*“ in the year 2014 in Belarus;
- at the International Conference „*Science, Education and Production as a Leading Factors in Strategy „Kazakhstan-2050“*“ in the year 2014 in Kazakhstan.

The structure of the dissertation

The dissertation includes the introduction, three chapters, generalization of the results, the list of references, the lists of the author's publications on the subject of the dissertation and 6 annexes.

The volume of the work is 130 pages, except of the annexes; in the text 32 numbered formulas, 41 figures and 19 tables are presented. In course of development of the dissertation, 136 reference sources were used.

1. The analysis of the thermal spray technologies and the formation of the coatings on aluminium alloys

Aluminium-magnesium alloys, because of their low density and high specific strength, are widely used in industry; however, low melting-point, poor heat resistance, hardness and wear resistance as well as high chemical activity of the surface at high temperatures restrict their application upon heavy operation conditions. Formation of protective multi-functional coatings by high energy (kinetic and thermal) spray processes (DG, HVOF, PP) improves durability, wear resistance and corrosion resistance of aluminium products. Plasma spray enables implementing the coating application process using an inert gas, thus reducing the rapid oxidation of the aluminium substrate and the spraying material as well as other chemical processes. The analysis of the research results shows that dynamism of the processes and changes of the parameters are typical for plasma spray and they affect the quality of the coating to a large extent, so an optimization of the spray process parameters is required in course of development of a coating application technology.

The properties of thermal sprayed coatings depend on the process of formation of individual splats and the quality of adhesion of the splats to each other. Adhesion, cohesion and thermophysical properties of a coating are directly linked with the morphology of individual splats, their adhesion to each other and the quality of the substrate. Formation of a splat depends on the parameters of the particle (its size, speed, temperature, melting status on the moment of striking against the substrate and the thermophysical properties) and on the properties and the condition of the substrate (its physical and mechanical properties, internal stresses, preheating temperature, morphology, chemical composition and cleanness of the surface as well as heat transfer between the splat and the substrate).

The principal technological problem of coating application onto aluminium-magnesium alloys is continuous formation of high density aluminium oxide film and

hydroxides on the surface of the product. The said phenomena prevents of ensuring a good adhesion of the coating with the substrate. For processing the surfaces of aluminium-based alloys, mechanical, thermal, chemical, electrochemical and physical cleaning methods are widely used. An effective and inexpensive alternative could be a cathodic cleaning. The cathodic cleaning destroys the surface oxide film by electric discharge and heats the material under processing during the process. It may be prognosticated that application of cathodic cleaning for processing the aluminium-magnesium alloys would also contribute to removal of moisture and contaminations from the substrate surface and magnesium diffusion into the substrate surface, thus improving formation of the first splats and increasing the adhesion of the coating. The said cleaning method is classified as an environmentally friendly technology.

At present, the available data on aluminium substrate cleaning are not systematized, the results presented in publications are incomplete and the influence of the different methods for cleaning the substrate surface on the condition of the surface and adhesion of the coating is insufficiently investigated. The analysis of sources of literature shows that cleaning by sprays of various abrasives, chemical etching by sodium hydroxide, phosphoric acid and nitric acid as well as various combinations of the said methods are most frequently applied in industry at present. There are no data on application of the cathodic cleaning method (that is widely used in aluminium and its alloys welding) in spray technologies. So, upon striving to ensure a sufficient adhesion of protective coatings with the substrate, it should be appropriate to investigate the cathodic method for cleaning the aluminium-magnesium alloys (together with other applicable methods), to assess efficiency before the coating application and to propose the best technological solution.

2. The methodology of the surface cleaning methods of aluminium-magnesium alloys, the plasma spray equipment, the research methods and the materials used in the work

The methods applied in the work were chosen upon striving to determine the influence of the different ones for cleaning the aluminium-magnesium alloy EN AW5754 surface on the plasma sprayed coatings formation processes and adhesion. In addition, other methods presented in the work are applicable for examining the properties of plasma sprayed coatings. Prior to the experimental tests, all aluminium-magnesium specimens were processed by various surface cleaning methods trying to change the physical and chemical condition of the surface (Table S1).

By using *MasterTig 2300ACDC* welding equipment and argon (the protective gas), the parameters of the aluminium-magnesium alloy cathodic cleaning were optimized. The microstructure, topography, chemical composition, wettability, free energy and (micro- and nano-) roughness of the processed aluminium-magnesium alloy surface were investigated. In the further tests, plasma spraying by the chosen 80Ni-20Al powder (*Sulzer Metco*) took place. On the experimental test, the shape, morphology, microstructure and phase composition of the powder were examined; their melting points that are important for plasma spray and the quality of the coating were found. To ensure high quality of the coatings, plasma spray parameters were optimized. Prior to formation of

80Ni-20Al powder splats on the surface of aluminium-magnesium alloy processed by different cleaning methods, a special stand has been developed. Striving to assess the influence of the substrate temperature on formation of the splats, an Al-Mg substrate of the room temperature and an Al-Mg substrate preheated up to 350 °C were used. The shape of plasma sprayed 80Ni-20Al splats was examined by scanning electron microscope. Prior to the combined cathodic cleaning and plasma spray on the surface of aluminium-magnesium alloys, a special stand was developed. In the work, adhesion, porosity, hardness, microstructure, phasic composition, wear resistance as well as high temperature and electrochemical corrosion resistance of plasma sprayed coatings were investigated.

Table S1. Pretreatment methods of aluminium-magnesium alloys

The mark of specimen	Pretreatment method
B1	Degreasing with acetone and drying in air.
B2	Degreasing with acetone; etching with 30% H ₃ PO ₄ solution (pH = 0.7) for 30 min at room temperature; wash in distilled water; drying in air.
B3	Degreasing with acetone; etching with solution 89 ml H ₃ PO ₄ + 7 ml HNO ₃ + 40 ml H ₂ O + 0.5 g CuSO ₄ for 2 min. (temperature of solution 80 °C); wash in distilled water; drying in air.
B4	Degreasing with acetone; etching with 10% NaOH solution (pH = 13.7) for 1 min (temperature of solution 60 °C); etching with 50% HNO ₃ solution (pH = 0.9) at room temperature for 1 min; wash in distilled water; drying in air.
B5	Degreasing with acetone; mechanical roughening by grit-blasting with Al ₂ O ₃ abrasive (the average grains size are 600–850 µm); degreasing with acetone and drying in air.
B6	Degreasing with acetone; mechanical roughening by grit-blasting with Al ₂ O ₃ abrasive (the average grains size are 600–850 µm); etching with 10% NaOH solution (pH = 13.7) for 1 min (temperature of solution 60 °C); etching with 50% HNO ₃ solution (pH = 0.9) at room temperature for 1 min; wash in distilled water; drying in air.
B7	Degreasing with acetone; mechanical roughening by grit-blasting with Al ₂ O ₃ abrasive (the average grains size are 600–850 µm); etching with 30% H ₃ PO ₄ solution (pH = 0.7) for 30 min at room temperature; wash in distilled water; drying in air.
B8	Degreasing with acetone; cathodic cleaning.
B9	Degreasing with acetone; mechanical roughening by grit-blasting with Al ₂ O ₃ abrasive (the average grains size are 600–850 µm); cathodic cleaning.

The shape of the thermally sprayed 80Ni-20Al powder and the chemical composition of components of its structure were examined by device SEM SU HITACHI-8000 with a detector of secondary electrons (SE). The parameters of electron microscopy

were: 5 kV and 10 kV accelerating voltage; 9.2 and 16 mm gap between the surface and the specimen. The microstructure of the surface aluminium-magnesium alloys processed by various cleaning methods was investigated by device SEM PHENOM PRO-X DESKTOP, when the accelerating voltage was 10 kV. For analyzing the view of the surface of 80Ni-20Al splats and cross-sections of the nickel-aluminium coating, the scanning electron microscopy device SEM JEOL JSM-7600F with secondary electron (SE) detector was used. The parameters of electron microscopy were: accelerating voltage – 10 kV; the distance to the surface of the specimen – from 13 to 17 mm. The microstructures of thermally sprayed 80Ni-20Al coating as well as the wear tracks of the coating and Al-Mg alloy in different media were investigated by scanning electron microscopy device SEM Jeol JSM-7600F, with simultaneous analysis of the chemical composition of components by X-ray microanalysis method (RMA). The parameters of electron microscopy were: 10 kV or 20 kV accelerating voltage; 9 mm and 14 mm gap between the surface and the specimen. For etching the specimens, the following solution was used: 30 ml HNO_3 , 30 ml CH_3COOH and 40 ml acetone. The 3D topography and roughness of aluminium-magnesium alloy surface processed by different cleaning methods were established by contactless optical device VEECO NT9300. The principal parameters of the tests were: the working distance 4.7 mm, optical resolution $0.67 \mu\text{m}^3$, numerical aperture 0.4, practical maximum slope 18.9 degrees. For the examination, an interferometric objective MIRAUI that provides $\times 20$ magnification was used. The micro-roughness of the surface was assessed according to the parameter R_a . The nanotopography of aluminium-magnesium alloy surface processed by different cleaning methods has been imaged by scanning probe atomic force microscope BRUKER MULTIMODE NANOSCOPE 8 in the tapping mode of the probe. Special „NanoScopeAnalysis“ program was used for data processing. X-ray photoelectron spectroscopy measurements of aluminium-magnesium alloy specimens processed by different cleaning methods were carried out by ESCALAB MKII vacuum spectrometer with XR4 twin anode. The non-monochromatized $\text{MgK}\alpha$ X-ray source was operated at $h\nu = 1253.6 \text{ eV}$ with 300 W power (20 mA / 15 kV). The program package Advantage 5.918 (provided by Thermo VG Scientific) was used for spectra calibration and processing. The core level peaks of $\text{Al}2p$, $\text{Mg}2p$ were analyzed using a non-linear Shirley-type background and the calculation of the elemental chemical composition was performed on the basis of Scofield's relative sensitivity factors. The surface free energy of aluminium-magnesium alloys after their pre-treatment has been determined by Sessile drop method. The „Scion Image“ software for image analysis was used to measure the contact angles between the liquid's drop and the solid surface. When the contact angles of distilled water and formamide on the surface were found, the surface free energy of aluminium-magnesium alloys pre-treated by different cleaning methods was calculated according to Owens and Wendt method. The qualitative analysis of the phasic composition of nickel-aluminium powder was carried out by X-ray diffractometer BRUKER D2 and of thermally sprayed 80Ni-20Al coating – by X-ray diffractometer BRUKER D8 Advance. $\text{CuK}\alpha$ X-ray radiation spectrum was selected by a graphite monochromator (the diffraction plane $\lambda = 0.1541837 \text{ nm}$). Phase identification was performed by analyzing the X-ray patterns upon applying EVA (Bruker AXS) software. The differential thermal analysis tests of the nickel-aluminium powder were carried out by device

DTA/DSC SETARAM LABSYS. The rate of heating and cooling was 400 °C/min. The porosity of the sprayed coatings was investigated upon applying the program package SCION IMAGE and using the $\times 100$ magnified images from optical microscope NICON ECLIPSE MA200 with a digital camera LUMENERA INFINITY 2. All the obtained results have been processed using the program package MICROSOFT OFFICE EXCEL 2010. Measurements of hardness of thermally sprayed nickel-aluminium coating and Al-Mg alloy have been carried out in polished cross-sections using automated multipurpose hardness meter Zwick Roell ZH μ with 1% error of measurement. The measurements were carried out by the Knopp method with 300 g load and 15 s load time. The hardness was measured in parallel with the substrate surface. The adhesion between 80Ni-20Al coating and Al-Mg substrate was measured using PosiTest equipment which enables to obtain real numerical values with accuracy to within 0.01 MPa. The bounded surfaces were kept at temperature of 40 °C for 14 hours and at the room temperature for 24 hours. The wear resistance of the 80Ni-20Al coating and Al-Mg alloy was determined by tribotester CSM Instruments in the following regimes of the experiment: sliding distance – 120 m, sliding rate – 6 cm/s, the camera temperature – 25 °C, ambient moisture – 30%, force – 10 N, sliding amplitude – 4 mm. A 6 mm diameter Al₂O₃ corundum ball was used. The tests were carried out in dry and lubricated media. In lubricated sliding, synthetic oil (5W-30, API:SL/CF), petrol 95A and diesel fuel were used. All the tests were performed in accordance with standards ASTM G-99 and ASTM G-133. An analysis of the wear tracks of the worn specimens (80Ni-20Al coating and Al-Mg) was performed by contact profilometer (Surtronic S25 and SURFTEST SJ-210). The thermogravimetric analysis of aluminium-magnesium alloy and 80Ni-20Al coating was carried out by device LINSEIS STA PT-1600. A platinum melting-pot with a 10 mg specimen was heated in air medium up to 1000 °C. The heating rate was 100 °C/min. The experimental tests on corrosion resistance of plasma sprayed nickel-aluminium coating and aluminium-magnesium alloy substrate were carried out using potentiostat PGSTAT302 AUTOLAB. The measurements were performed in 0.1 M H₂SO₄ solution using three-electrode electrochemical cell. A platinum wire was used as an auxiliary electrode and Ag/AgCl/KCl was an electrode under comparison.

3. The investigation of the formation process and the performance of the nickel-aluminium coating on the aluminium-magnesium substrate

In this chapter, the results of investigations of the properties of the spraying material (morphology, chemical and phasic composition, thermal transformations and so on), optimization of aluminium-magnesium alloy cathodic cleaning and plasma spray regimes, the properties of aluminium-magnesium alloy surface pre-treated by different cleaning methods (microstructure, topography, roughness, surface chemical composition and free energy), processes of formation of individual splats as well as physical properties and performance of multifunctional nickel-aluminium coating are provided and analyzed. After the comparative analysis, the conclusions related to the influence of the methods for cleaning the aluminium-magnesium alloy surface and the parameters of the

plasma spray process on the physical properties and performance of the coating have been provided.

In the experimental tests, 80Ni-20Al powder chosen for spraying was investigated as well. On the tests of the microstructure of the powder, it was found that the shapes of a part of spherical particles of the powder are of an irregular sphere, coalescent spheres or another irregular pattern. Cross-section images of the powder show that spherical particles of the powder consist of an aluminium core encapsulated into a nickel shell. The X-ray diffraction analysis of 80Ni-20Al powder showed that the powder consisted of main phases: Ni, Al and intermetallic compound Ni_3Al . DTA analysis of the powder showed that a strong exothermic reaction, accompanied by aluminium melting, is achieved in narrow temperature range (659–784 °C). When 80Ni-20Al powder was heated from the room temperature to 1500 °C, three endothermic effects were detected at the melting-points of 655 °C, 864 °C and 1386 °C, respectively. For 80Ni-20Al powder, the solidus-liquidus temperature range is between 640 and 1420 °C.

The investigation related to optimization of the parameters of cathodic cleaning process for aluminium-magnesium alloy enabled selecting the optimum parameters of the process (80 A current strength; 150 Hz frequency; 4 mm arc length) that ensure a formation of the maximum average width of the cleaned zone on aluminium-magnesium alloy surface (the said width is the sum of the widths of the zone 1 and the zone 2) and the maximum width of more intensive oxide film destruction zone (the zone 2). The optimization of plasma spray parameters had been accomplished in experiments. The optimum parameters of the plasma spray process (520 A current strength, 49 V voltage, 70 mm spraying gap) that ensure the minimum porosity of the formed 80Ni-20Al coating and the minimum number of non-remelted particles were established.

If aluminium-magnesium alloys are pre-treated prior to spraying by different cleaning methods (chemical, mechanical, mechanical-chemical, cathodic, mechanical-cathodic), a peculiar topography with different values of microroughness and nanoroughness is formed on the substrate surface (Fig. S1–S2). For the mechanical and mechanical-chemical substrate cleaning methods, a large-scale relief microstructure with the maximum values of microroughness (R_a up to 9.15 μm) and nanoroughness (R_a up to 69.52 nm) is typical. Chemical cleaning methods form a smoother small-scale relief microstructure with the minimum values microroughness and nanoroughness of the substrate surface. In case of applying cathodic and mechanical-cathodic cleaning methods, a peculiar porous topography with the maximum values of nanoroughness (R_a up to 91.50 nm) is typical.

The surface layer of processed aluminium-magnesium alloys consists of various aluminium and magnesium oxides and hydroxides. In all cases, the content of oxygen in the surface layer after its cleaning becomes less, as compared to its content after Al-Mg specimen degreasing by acetone. Chemical, mechanical and mechanical-chemical methods for cleaning the surface of tested specimens reduce magnesium concentration in it. Whereas cathodic and mechanical-cathodic cleaning methods (because of thermal effect on the substrate surface) induce magnesium diffusion into the surface layer, they cause up to 5 times increase of Mg content in it and support formation of magnesium oxides on the substrate surface (Table S2).

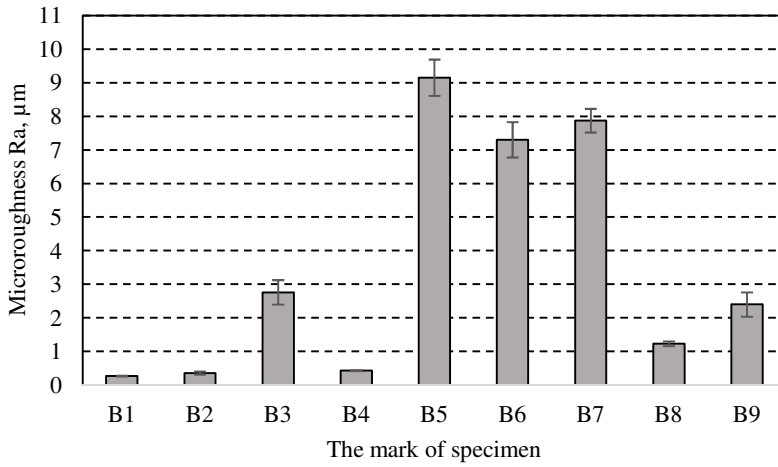


Fig. S1. The microroughness of cleaned aluminium-magnesium alloy surfaces

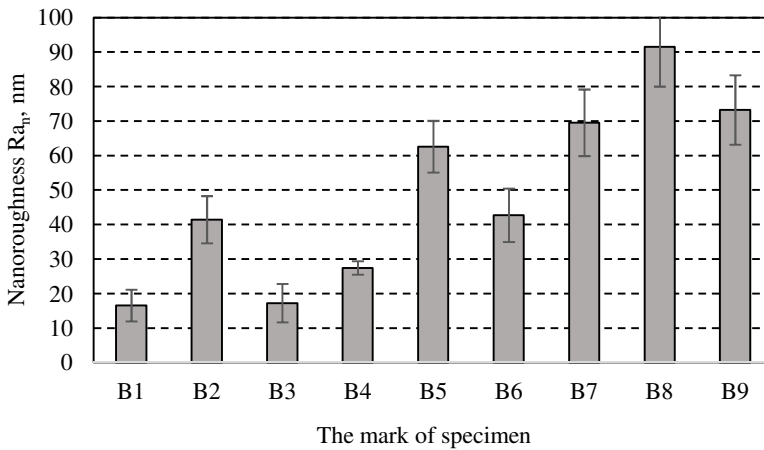
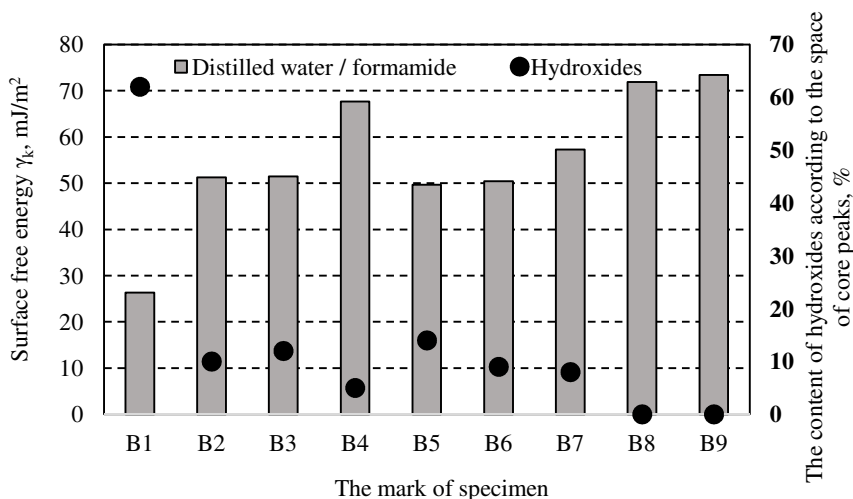


Fig. S2. The nanoroughness of cleaned aluminium-magnesium alloy surfaces

It is known that magnesium oxides distinguish themselves for higher values of surface free energy, as compared to aluminium oxides. Upon applying any of the cleaning methods under discussion, the content of hydroxides in the surface layer significantly decreases and upon applying the cathodic and mechanical-cathodic cleaning methods, no hydroxides were found in the said layer (Fig. S3). It is predetermined by the strong and concentrated impact of electric discharge heating on the substrate under processing.

Table S2. Chemical composition of cleaned aluminium-magnesium alloys surfaces (in atomic %)

The mark of specimen	Elements in at. % (XPS)					
	O1s	Al2p	Mg2p	Si2p	Zn2p3	Cu2p3
B1	73.02	20.81	5.37	0.8	-	-
B2	57.92	38.87	-	1.43	0.59	1.20
B3	56.74	41.99	0.83	-	0.18	0.26
B4	56.78	42.25	0.80	-	0.17	-
B5	64.17	31.78	2.35	1.04	0.64	-
B6	53.86	44.85	1.09	-	0.22	-
B7	62.87	33.37	1.43	1.70	0.26	0.37
B8	57.41	15.51	26.04	1.03	-	-
B9	63.09	13.89	22.03	0.99	-	-

**Fig. S3.** The surface free energy of cleaned aluminium-magnesium alloys surfaces

Upon applying any of the aluminium-magnesium alloy cleaning methods under discussion prior to spraying, the surface oxide film is destroyed, the content of hydroxides on the surface is reduced, the wettability of the surface is improved and the surface free energy is increased. Upon applying different cleaning methods, the change of the content of hydroxides in the surface layer of the processed aluminium-magnesium alloys coincides with the change of the wetting angle of the processed surface (in particular, when distilled water is used in the tests) and is inversely dependent on the change of the substrate surface free energy (Fig. S3). Cathodic cleaning by electric discharge provides the maximum influence on the condition of the substrate surface: it causes reduction of the contact angle up to 9° and increase of the value of surface free energy over 70 mJ/m^2 . All the above-described improve the splats formation process.

High content of hydroxides in the surface layer of aluminium-magnesium alloys and the surface dehydration process during the spraying cause the process of formation

of fragmental and doughnut splats. It is known from sources of literature that they considerably deteriorate the adhesion of the sprayed coating (Fig. S4).

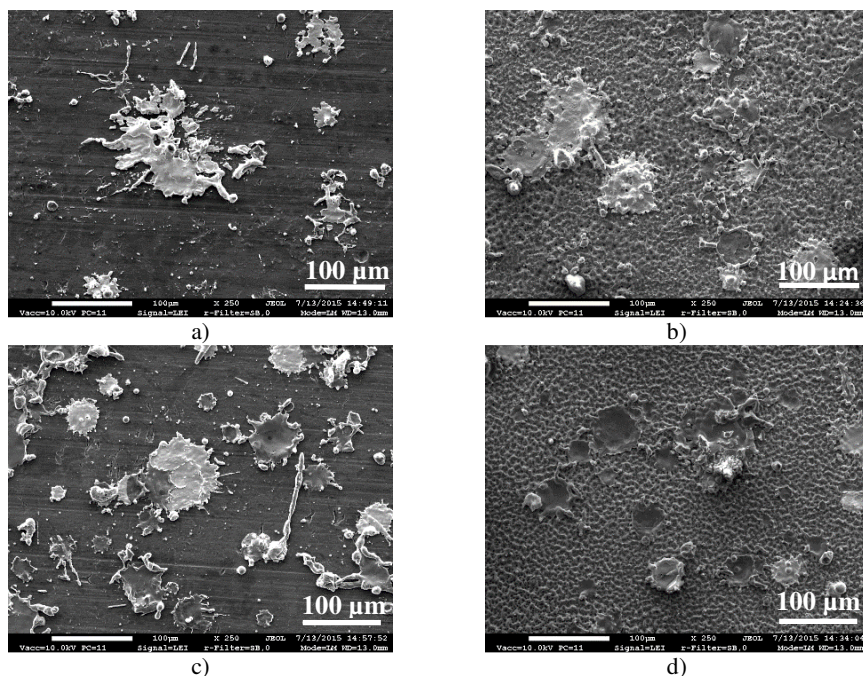


Fig. S4. Formation of nickel-aluminium coating splats on aluminium-magnesium alloy surface cleaned by (a,c) acetone and (b,d) upon applying mechanical-cathodic method, when the temperatures of the substrate are 20 °C (a,b) and 350 °C (c,d)

The process of dehydration of the aluminium-magnesium alloy under research and disintegration of the hydroxides take place in 25–350 °C temperature range, so the optimum substrate preheating temperature is 350 °C (Fig. S5). The thermal effect of cathodic and mechanical-cathodic cleaning prior to spraying predetermines a higher quantity of the splats of appropriate shape distinguishing themselves for good adhesion to the substrate and proper distribution of the substrate surface.

Adhesion of plasma sprayed 80Ni-20Al coatings depends on the character of the coating and substrate contact surfaces. The substrate surface dehydration process during the spraying predetermines a larger number of microcavities between the coating and the substrate. Pre-treatment of the aluminium-magnesium alloy upon applying the methods investigated in the work causes reducing the number of microcavities in the coating and substrate contact zone and ensures a sufficient adhesion of the formed coating. The maximum values of 80Ni-20Al coating adhesion (up to 34.2 MPa) were achieved upon applying the cathodic and mechanical-cathodic cleaning methods (Fig. S6).

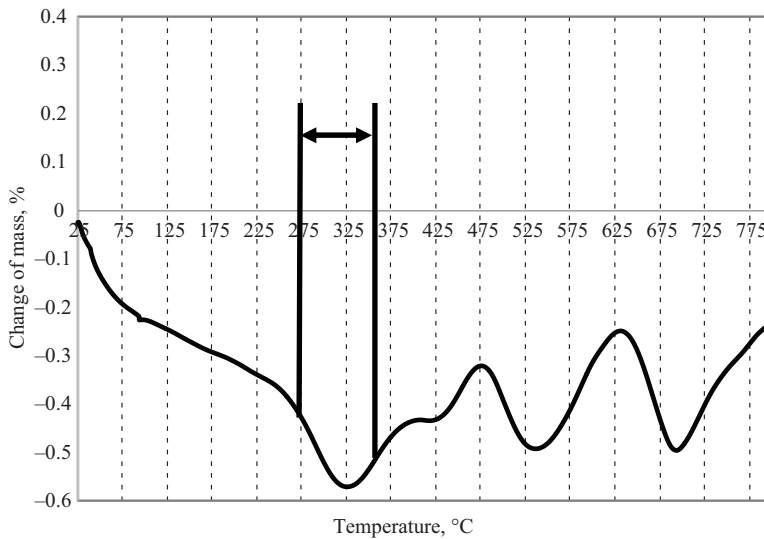


Fig. S5. Thermogravimetric curve of aluminium magnesium alloy

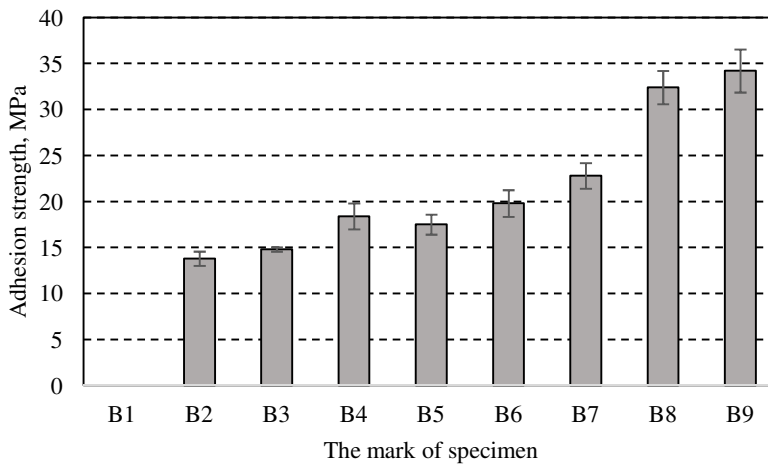


Fig. S6. The results of 80Ni-20Al coating adhesion measurements

During plasma spray in Ni an Al matrix, various combinations of dispersive aluminides (such as $\text{Ni}_{0.9}\text{Al}_{1.1}$, NiAl_3 or Ni_2Al_3) are formed in 80Ni-20Al coating; they strengthen the metal matrix and improve hardness of the nickel-aluminum coating (up to 110 HV). The wear resistance of such coating (dependently on the wearing medium) is 14 times higher, as compared to the aluminium-magnesium alloy. In addition, application of 80Ni-20Al coating on aluminium-magnesium alloy enables improving its electrochemical corrosion resistance in acid medium (0.1 M H_2SO_4). 80Ni-20Al coating

was found to be resistant to high temperature oxidation and it might be used for components that should be highly wear resistant in the range of working temperatures up to 500 °C.

General conclusions:

1. The substrate surface topography (morphology and roughness) and quantity of hydroxides and magnesium oxides predetermine the nickel-aluminium coating formation process on the aluminium-magnesium substrate and the coating and substrate adhesion. This is due to the different aluminium-magnesium alloys cleaning methods before spraying.
2. Cathodic cleaning of aluminium-magnesium alloys affects the condition of the substrate surface in a complex way: removes aluminium oxides, forms porous topography of the surface, induces the processes of disintegration of aluminium hydroxides and magnesium segregation on the surface, improves the substrate surface wettability (the drop angle is about 9°), increases the surface free energy (over 70 mJ/m²), improves the shapes of the splats and adhesion of the sprayed coatings.
3. Additional heating (before spraying) the aluminium-magnesium alloys up to 350 °C (the hydroxide disintegration point) predetermines the better form of splats of the first coating layer on the substrate surface, the lower quantity of microcavities in the coating and substrate contact area and the better adhesion (over 40 MPa) of the nickel-aluminium coating.
4. The combined cathodic cleaning and plasma spraying technology created in the work enables to form a protective nickel-aluminium coating on aluminium-magnesium substrate (Mg $\approx$ 2.6–3.6%) that distinguished itself for good adhesion (up to 35 MPa) and low porosity (up to 1.3%). The formed coating applied to components produced of aluminium-magnesium alloys improves their wear resistance (till 14 times), electrochemical corrosion resistance (1.8 times) and high temperature oxidation resistance (the working temperature may achieve 500 °C).

Priedai¹

A priedas. Aliuminio lydinių cheminiai paviršiaus valymo būdai

B priedas. Plazminiu būdu purkštos nikelio-chromo dangos tiškai ant įvairiais valymo būdais apdorotų aliuminio lydinių

C priedas. Skirtingų rūšių nikelio-chromo tiškų charakteristikos ant poliruoto, poliruoto-pakaitinto ir poliruoto-kaitinamo aliuminio lydinio substrato paviršiaus (Tran *et al.* 2011)

D priedas. Skirtingais valymo būdais valytų aliuminio-magnio lydinių aliuminio Al₂p smailių rentgeno fotoelektronų spektrai

E priedas. Bendraautorių sutikimai teikti publikacijoje skelbtą medžiagą mokslo daktaro disertacijoje

F priedas. Autorės mokslinių publikacijų disertacijos tema kopijos

¹Priedai pateikiami pridėtoje kompaktinėje plokštelėje

Raimonda LUKAUSKAITĖ

DAUGIAFUNKCIŲ NIKELIO-ALUMINIO DANGŲ
ANT ALUMINIO-MAGNIO LYDINIŲ TYRIMAI

Daktaro disertacija

Technologijos mokslai,
Medžiagų inžinerija (08T)

Raimonda LUKAUSKAITĖ

THE INVESTIGATION OF MULTIFUNCTIONAL NICKEL-ALUMINIUM
COATINGS ON ALUMINIUM-MAGNESIUM ALLOYS

Doctoral Dissertation

Technological Sciences,
Materials Engineering (08T)

2015 10 23. 12,25 sp. l. Tiražas 20 egz.
Vilniaus Gedimino technikos universiteto
leidykla „Technika“,
Saulėtekio al. 11, 10223 Vilnius,
<http://leidykla.vgtu.lt>
Spausdino UAB „BMK leidykla“
J. Jasinskio g. 16, 01112 Vilnius