

رفتار سایش دمای بالا در پوشش های میکرو و نانوساختار پاشش پلاسمایی  $Cr_2O_3$ 

محسن خسروی و بهنام لطفی

گروه مواد، دانشکده مهندسی، دانشگاه شهید چمران اهواز

(دریافت مقاله: ۹۳/۰۳/۲۸ - پذیرش مقاله: ۹۳/۰۷/۱۴)

## چکیده

جهت مقایسه پوشش های اکسید کروم، دو نوع پودر  $Cr_2O_3$  با اندازه ذرات میکرونی و نانویی تهیه و از طریق فرآیند پاشش پلاسمای در اتمسفر آزاد بر روی فولاد کم کربن پوشش داده شد. از پوشش نیکل-آلومینیم نیز بعنوان لایه پیوندی برای چسبندگی پوشش ها به زیرلایه استفاده شد. بررسی های ریز ساختاری توسط میکروسکوپ الکترونی روبشی (FE-SEM) و فازشناسی توسط آنالیز پراش پرتو ایکس (XRD) انجام شد. رفتار سایشی پوشش توسط آزمون گلوله روی دیسک با استفاده از گلوله آلومینا در دمای محیط،  $300^{\circ}C$  و  $500^{\circ}C$  تحت بار ۲۰ نیوتن بررسی شد. یافته های آزمایشی نشان داد که هر دو پوشش از ساختار لایه ای شامل ذرات به طور کامل ذوب شده و نیمه ذوب شده تشکیل شده اند اما در پوشش نانوساختار نواحی نیمه ذوب شده بیشتری در حضور ذرات نانو وجود دارد که باعث افزایش تخلخل در این پوشش نسبت به پوشش میکروساختار شده است. ارزیابی تریبولوژیکی پوشش ها نشان داد که ضرایب اصطکاک در پوشش نانوساختار تا حدودی کمتر از پوشش میکروساختار  $Cr_2O_3$  است. نرخ سایش پوشش ها نیز با افزایش دما کاهش یافت بنحوی که در دمای  $300^{\circ}C$  و  $500^{\circ}C$  پوشش نانوساختار عملکرد بهتری داشت. بهبود مقاومت سایشی و کاهش ضریب اصطکاک در پوشش نانوساختار در هر سه دما را می توان به جهت حضور نانو ذرات، سختی بیشتر و همچنین تشکیل تریبو فیلم فشرده و چسبنده بر روی سطح پوشش مربوط دانست.

واژه های کلیدی: پوشش  $Cr_2O_3$ ، نانوذرات، پاشش پلاسمایی، سایش دمای بالا.

## High temperature wear behavior of micro and nanostructured $Cr_2O_3$ plasma sprayed coatings

M. Khosravi and B. Lotfi

Department of Materials Science and Engineering, Faculty of Engineering, Shahid Chamran University of Ahvaz

(Received 18 June 2014, accepted 5 August 2014)

**Abstract**

$Cr_2O_3$  feedstock of nano and micron size particles were coated on low carbon steel by APS process. Ni-Al bond coat was used to improve the adhesion of coatings to substrate. Microstructural investigations were conducted by FESEM and X-ray diffractometry (XRD) was utilized for structural analysis. Wear behavior of the coatings was studied by ball on disk testing using alumina balls at room temperature and 300 and 500°C under a load of 30N. Experimental results showed that both coatings consist of a layered structured of melted and semi-melted splats. However the nanostructured coating contained more semi-melted splats resulting more porosity compared to the microstructured coating. Tribological evaluation of the coatings revealed that the nanostructured coating exhibits lower friction coefficient in comparison to the microstructured  $Cr_2O_3$  coating. Wear rate of the coatings decreased by increasing the temperature so that at 300 and 500°C. The nanostructured coating presented better wear resistance. Improvement of wear resistance and decreasing the friction coefficient in nanostructured coating at different temperatures can be attributed to the effect of nanoparticles, higher hardness and also formation of compacted and adhesive tribofilm on the surface of the coating.

**Keywords:**  $Cr_2O_3$  coating, nano particles, APS, High temperature wear behavior.  
**E-mail of corresponding author:** mohsenkh1987kh@gmail.com.

## مقدمه

امروزه سرامیک‌های اکسیدی به طور گسترده به عنوان ماده استفاده شده در پوشش‌های سطحی به جهت بهبود خواص سایش دمای بالا، فرسایش و مقاومت به شوک حرارتی استفاده می‌شود [۱ و ۲]. از جمله تکنیک‌های نوین برای ایجاد این پوشش‌ها می‌توان به فرآیند پاشش پلاسمایی و پاشش (HVOF)<sup>۱</sup> اشاره کرد. از تکنیک پاشش پلاسمای اتمسفری برای پاشش مواد با نقطه ذوب بالا همانند فلزات نسوز و سرامیک‌های اکسیدی شبیه کرومیا، زیرکونیا و آلومینا استفاده می‌شود [۳ و ۲].

پوشش‌های  $Cr_2O_3$  در قطعات صنعتی مانند اجزای توربین گازی هواپیما، محفظه احتراق در موشک یا جت، سازه پره توربین و در اجزای مختلف خودرو مانند محفظه سیلندر و رینگ پیستون بدلیل بهبود خواص سایشی و افزایش عمرکاری قطعات به کار برده می‌شود [۴ و ۵]. استفاده از مواد نانو ساختار در این پوشش‌ها به لحاظ ایجاد موانعی در برابر حرکت نابجایی‌ها و لغزش بیشتر مرزخانه‌ها، تاثیر مستقیمی بر افزایش سختی و مقاومت سایشی این پوشش‌ها خواهد داشت [۶ و ۷]. یافته‌های پژوهشگران نشان می‌دهد که مقدار سختی تاثیر مستقیمی را بر روی رفتار سایش پوشش‌های پاشش پلاسمایی دارد. بنحوی که در تحقیقات مشابه بر روی پوشش‌های آلومینا-تیتانیا، زیرکونیا و زیرکونیا پایدار شده با ایتریا (YSZ)<sup>۲</sup> با افزایش سختی به دلیل کاهش سطح تماس بین ناهمگونی‌های دو جفت درگیر (پین و دیسک) خواص سایشی بهبود قابل توجهی یافته است [۸-۱۰]. بررسی‌ها نشان می‌دهد که رفتار تریبولوژیکی پوشش‌های  $Cr_2O_3$  به شرایط آزمایش همچون بار اعمالی، محیط، دما و نوع پودر اولیه بستگی دارد. بنحوی که اثر این پارامترها با توجه به تغییرات فیلم‌های تریبوشیمیایی سطحی و میزان شکست در منطقه تماس، تفسیر و توجیه می‌شود [۱۱]. حضور رطوبت در

محیط می‌تواند با تشکیل فیلم‌های اکسیدی، سایش سرامیک‌ها را کاهش دهد [۱۲]. کلارد و همکاران مشاهده کردند که در دمای محیط مقاومت به سایش پوشش نانو ساختار آگلومره شده بین ۲۱ تا ۳۰ برابر بهتر از پوشش‌های اکسید کروم میکروساختاری بوده است [۱۱]. مطالعات اویانگ و همکاران نشان داد که مکانیزم‌های سایش پوشش‌های میکروساختار  $Cr_2O_3$  به سه فرآیند رشد ترک سطحی، تغییر فرم پلاستیکی و انتقال فیلم مسطح تقسیم می‌شود. با افزایش دما مقاومت به سایش این پوشش‌ها در حالت لغزش خشک بهبود می‌یابد که می‌تواند به علت تغییر فرم پلاستیکی بهتر پوشش در دماهای بالا باشد [۱۳]. در تحقیق دیگری با بررسی تاثیر بارهای مختلف در دمای محیط بر روی هر دو نوع پوشش  $Cr_2O_3$  به این نتیجه رسیدند که مقاومت سایشی در حالت لغزش خشک پوشش نانو ساختار تحت بارهای بالاتر از ۳۰ نیوتن بهبود قابل توجهی داشته است. این اختلاف رفتار سایشی پوشش‌ها به متفاوت بودن پودر اولیه استفاده شده برای رسوب‌دهی مربوط بوده است [۲]. آهن و همکاران با گرفتن آنالیز اسپکتروسکوپی فتو الکترون و سختی سنجی از سطح سایش یافته به این نتیجه رسیدند فاز  $CrO_2$  با سختی بالاتر در دمای  $450^\circ C$  و فاز  $CrO_3$  با سختی کمتر در دمای محیط بروی فیلم صاف شکل گرفته تشکیل می‌شود [۵]. با توجه به اینکه در سال‌های اخیر مطالعات رفتار سایشی پوشش‌های  $Cr_2O_3$  عموماً در دمای محیط صورت گرفته است و ارزیابی‌های تریبولوژیکی آن در دمای بالا انجام نشده است، لذا در این پژوهش ابتدا پوشش‌های میکروساختار و نانو ساختار  $Cr_2O_3$  فرآیند پاشش پلاسمایی اتمسفری (APS) ایجاد گردید، سپس خواص سایشی این پوشش‌ها در سه دمای ۲۵، ۳۰۰ و  $500^\circ C$  با استفاده از ساینده گلوله آلومینایی در محیط لغزشی خشک بررسی شد. مکانیزم‌های سایش توسط بررسی‌های میکروسکوپ الکترونی از سطح سایشی مورد بحث و تجزیه و تحلیل قرار گرفت.

<sup>1</sup>-high velocity oxy fuel<sup>2</sup>-yttria stablited zirconia

مواد و روش تحقیق

در این پژوهش برای تهیه نمونه‌های پوششی پاشش پلاسما از دو نوع پودر  $Cr_2O_3$  و یک نوع پودر نیکل-آلومینیوم بعنوان لایه میانی (پوشش پیوندی) استفاده شد. مشخصات پودرهای مورد نظر در جدول ۱ آمده است. برای جریان‌پذیری ذرات نانو در تفنگ پلاسما این ذرات با استفاده از فرآیند پاشش خشک آگلومره شد. به منظور اعمال پوشش‌های  $Cr_2O_3$  بر روی سطح نمونه‌های فولادی ابتدا عملیات ماسه‌پاشی برای افزایش یافتن چسبندگی پوشش‌ها به زیرلایه و سپس از روش پوشش‌دهی پاشش پلاسمایی اتمسفری (APS) استفاده شد (جدول ۲). سیستم پاششی مورد استفاده از نوع Plasma-Technik A3000 و تفنگ مورد استفاده نیز از نوع F4 ساخت کشور سوئیس بود. زیرلایه استفاده شده در این تحقیق فولاد ساده کربنی (St37) بوده که برای لایه‌نشانی و استفاده در آزمون سایش به ابعاد  $35 \times 35 \times 5 mm^3$  تهیه شد. فازشناسی پوشش  $Cr_2O_3$  با استفاده از آنالیز پراش سنجی اشعه ایکس Xpert-pro ساخت شرکت Philips) با استفاده از لامپ  $CuK\alpha$  در محدوده  $2\theta$ ، از  $20^\circ$  تا  $80^\circ$  درجه انجام شد و شناسایی فازها با مطابقت با کارت‌های استاندارد صورت گرفت. برای مشاهده و تحلیل دقیق ساختار تشکیل شده پوشش و سطح سایش، از میکروسکوپ الکترونی ریشی (FE-SEM) مدل Hitachi-S4160 استفاده شد. برای اندازه‌گیری ریزسختی پوشش‌ها از دستگاه ریزسختی‌سنج ویکرز ساخت شرکت bowers استفاده شد. نیروی اعمالی در این روش برای نمونه‌های پوشش داده شده  $50$  گرم انتخاب شد. جهت زبری‌سنجی پوشش‌ها از دستگاه زبری‌سنج Time Group (مدل Tr200) استفاده شد.

بررسی رفتار تریبولوژیکی پوشش‌ها با استفاده از استاندارد ASTM-G99 انجام شد. در این آزمون از گلوله آلومینا به قطر  $10 mm$  استفاده و آزمایش سایش در دمای محیط و دماهای  $300^\circ C$  و  $500^\circ C$  تحت بار اعمالی  $20$

نیوتن و سرعت و مسافت لغزش به ترتیب  $\frac{m}{s}$   $0.2$  و  $1000$  متر انجام شد.

جدول ۱. مشخصات پودرهای اولیه مورد استفاده در فرآیند پاشش پلاسمایی.

نوع / مشخصه	پودر نیکل-آلومینیوم	پودر $Cr_2O_3$ میکرون	پودر $Cr_2O_3$ نانو
ترکیب پودر	Ni-5.7%Al	99.69%	+99%
اندازه پودر	+45-90 $\mu m$	+20-45 $\mu m$	50nm
روش ساخت پودر	ریخته‌گری و خردکردن	ریخته‌گری و خردکردن	سل-ژل
مورفولوژی ذرات	گوشه دار	گوشه دار	کروی
شرکت سازنده	GTV آلمان	GTV آلمان	Nabond چین

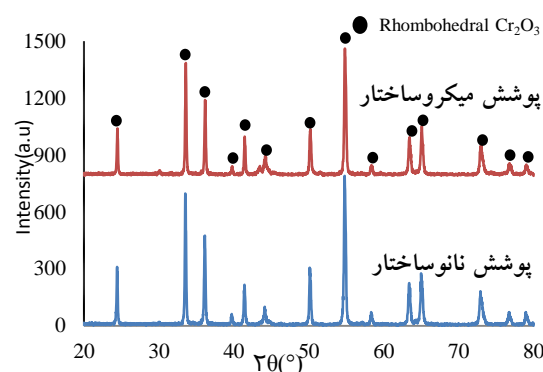
جدول ۲. پارامترهای پاشش پلاسما برای ایجاد پوشش‌های  $Cr_2O_3$  و پوشش پیوندی.

پارامتر	مقدار/مشخصه	مقدار/مشخصه	مقدار/مشخصه
نوع پوشش	نیکل-آلومینیوم	$Cr_2O_3$ نانو	$Cr_2O_3$ میکرون
گاز حمل کننده پودر	آرگون $\frac{2}{3}$ لیتر دقیقه	آرگون $\frac{3}{3}$ لیتر دقیقه	آرگون $\frac{3}{3}$ لیتر دقیقه
آرگون (گاز اولیه)	$\frac{60}{60}$ لیتر دقیقه	$\frac{45}{45}$ لیتر دقیقه	$\frac{45}{45}$ لیتر دقیقه
نیدروژن (گاز ثانویه)	$\frac{12}{12}$ لیتر دقیقه	$\frac{8}{8}$ لیتر دقیقه	$\frac{12}{12}$ لیتر دقیقه
جریان الکتریکی	۶۰۰ آمپر	۶۰۰ آمپر	۶۰۰ آمپر
ولتاژ	۶۴ ولت	۴۹ ولت	۵۴ ولت
سرعت تزریق پودر	$\frac{20}{20}$ گرم دقیقه	$\frac{20}{20}$ گرم دقیقه	$\frac{20}{20}$ گرم دقیقه
فاصله اسپری	۱۲۰ میلی متر	۱۲۰ میلی متر	۱۰۰ میلی متر

## نتایج و بحث

الف) ریزساختار

در شکل ۱ الگوی پراش سنجی پرتو ایکس مربوط به فازهای تشکیل شده پس از فرآیند پاشش و تشکیل پوشش را نشان می‌دهد. همانطور که ملاحظه می‌شود مطابق الگوی پراش، پس از تشکیل پوشش فاز  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  (سیستم کریستالی رموهدرال) در ساختار پوشش‌ها تشکیل شده است. الگوی مشابهی از پراش سنجی پرتو ایکس پوشش‌های حاصل از پاشش پودر با اندازه نانو و میکرون  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  در تحقیقات قبلی گزارش شده است [۲].



شکل ۱. الگوی پراش سنجی پرتو ایکس پوشش‌های  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ .

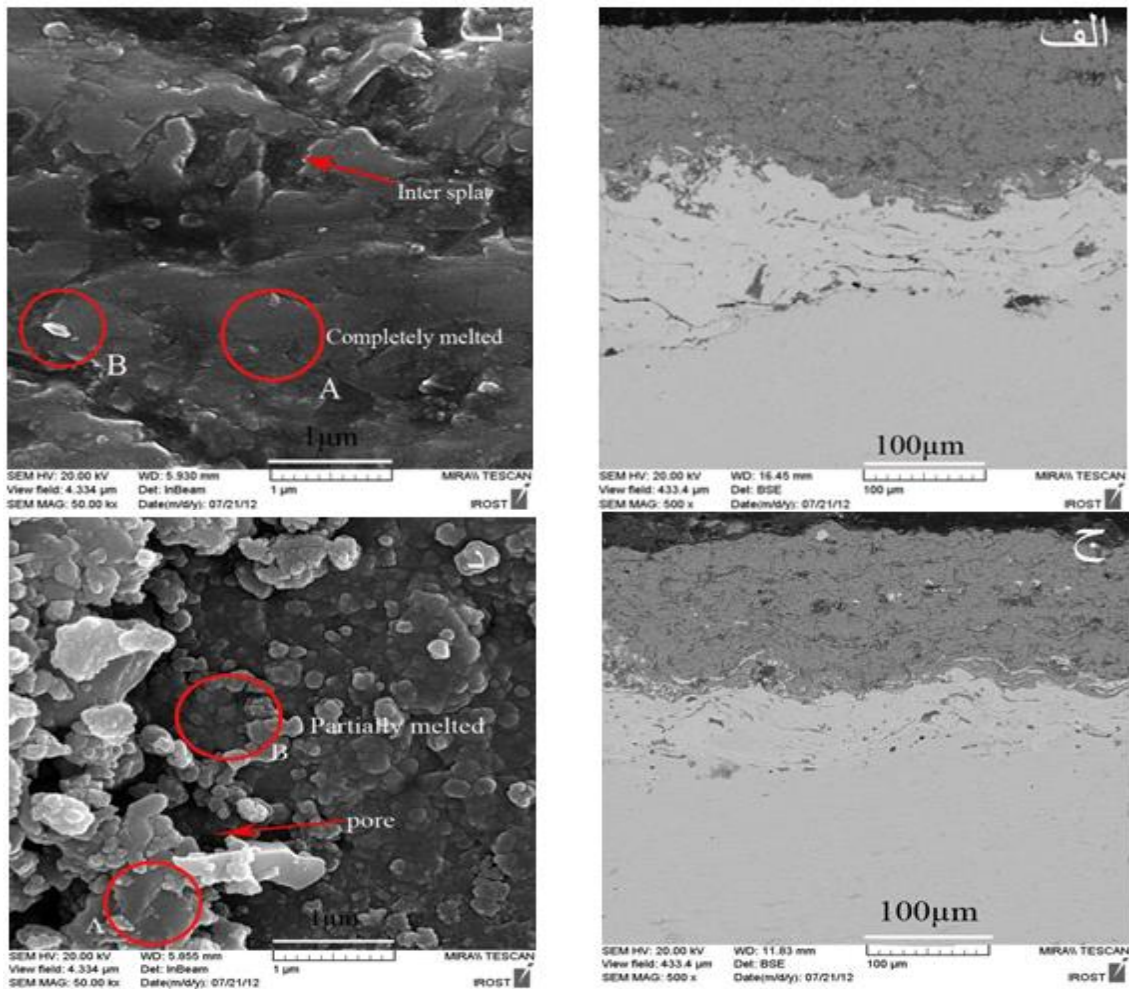
شکل ۲ تصاویر الکترون‌های برگشتی (BSE) از مقطع عرضی هر دو نوع پوشش  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  را نشان می‌دهد. دو لایه مشخص در هر دو پوشش نانو ساختار و میکروساختار  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  پاشش پلاسمایی مشاهده می‌شود. لایه اصلی، پوشش سرامیکی  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ، لایه میانی پوشش نیکل-آلومینوم و زیرلایه فولاد ساده کربنی (St37) است. ضخامت پوشش‌ها توسط نرم‌افزار آنالیز تصویری نشان داد که پوشش میکروساختار  $160-118 \mu\text{m}$ ، پوشش نانو ساختار  $138-98 \mu\text{m}$  و لایه میانی هم حدود  $50-70 \mu\text{m}$  برای هر دو پوشش ضخامت دارد. با توجه به تصاویر، هر دو ساختار از دو ناحیه A (ذوب کامل) و ناحیه B (نیمه ذوب و یا جامد) تشکیل شده است. در پوشش نانو ساختار نواحی (B) از پودرهای آگلومره

شده‌ای تشکیل شده که در حین جریان پلاسما به صورت ذرات نانو در بین لایه‌های ورقه (A) قرار می‌گیرند و از آن در مقالات به عنوان ساختار بایمودال یا دوگانه یاد شده است [۱، ۲ و ۱۴].

همان‌طور که از تصاویر مشخص است ضخامت لایه‌های پوشش نانو ساختار کمتر از پوشش میکروساختار است. این تفاوت مربوط به رفتار رئولوژیکی<sup>۱</sup> پودر نانو ذرات اولیه برای پاشش و قابلیت این ذرات در ایجاد ورقه‌های مسطح فشرده شده بر روی زیرلایه و تراکم بیشتر لایه‌ها مربوط دانست. در نتیجه ضخامت لایه در پوشش نانو ساختار کاهش یافته است [۱۵]. اندازه‌گیری تخلخل پوشش‌ها با استفاده از روش تجزیه و تحلیل تصویری، میانگین تخلخل در پوشش پاشش پلاسمایی نانو ساختار را ۱۳٪ و در پوشش میکروساختار ۱۰٪ مشاهده شد. به نظر می‌رسد پوشش متداول  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  درصد تخلخل کمتری نسبت به پوشش نانو ساختار دارد. یافته‌های پژوهشگران نشان می‌دهد که پارامترهای پاشش پلاسمایی بحرانی [CPSP]<sup>۲</sup> نقش مهمی در درصد تخلخل پوشش‌ها دارند و کسر حجمی تخلخل در پوشش با افزایش این پارامتر، کاهش پیدا می‌کند. این رخداد مربوط به وابستگی درجه حرارت مشعل پلاسما به این پارامترها است. بنحوی که هرچه دمای مشعل بالاتر برود ویسکوزیته قطرات مذاب پاششی و نواحی آگلومره شده کاهش و ورقه‌های بیشتری تشکیل می‌شود در نتیجه میزان تخلخل در پوشش کاهش می‌یابد. به نظر می‌رسد استفاده از توان پلاسما و گاز ثانویه کمتر در پوشش نانو ساختار نسبت به پوشش متداول، دما ایجاد شده در شعله پلاسما را برای ذرات آگلومره  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  کاهش و تغییر شکل ذرات بر روی لایه‌های زیری را با کاهش همراه کرده است، در نتیجه تاثیر مستقیمی بر روی درصد تخلخل ساختار داشته است [۱۶ و ۱۷].

<sup>۱</sup> Rheological

<sup>۲</sup> Critical plasma spary parameter

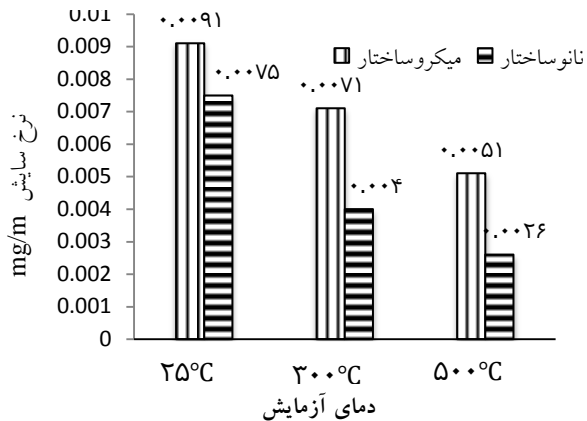


شکل ۲. تصاویر میکروسکوپی الکترونی (FE-SEM) از مقطع عرضی پوشش‌های  $Cr_2O_3$  (الف و ب) پوشش میکروساختار (ج و د) پوشش نانو ساختار.

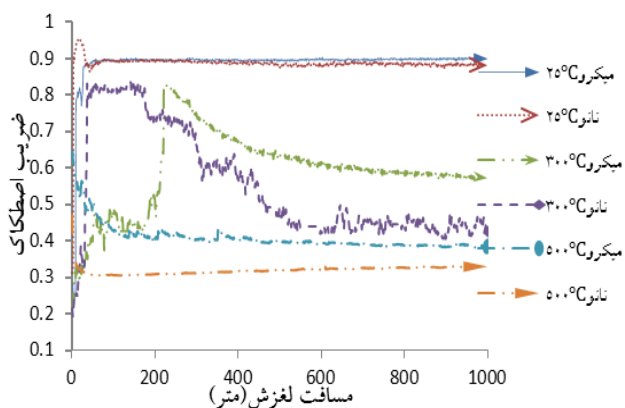
آن‌ها را مقایسه نمود. نتایج میکروسختی‌سنجی از مقطع عرضی پوشش‌ها نیز نشان داد که بیشینه میکروسختی برای پوشش نانو ساختار  $Cr_2O_3$ ،  $1381 HV$  و برای پوشش میکروساختار  $1073 HV$  بوده است (شکل ۳). این مقادیر سختی برای هر دو پوشش تقریباً به فاصله  $50 \mu m$  از سطح پوشش‌ها بدست آمده است. مقایسه زبری میانگین زیرلایه فولادی با پوشش‌های پاشش پلاسمایی نشان می‌دهد که زبری میانگین از  $0.68 \mu m$  در نمونه پوشش داده نشده به ترتیب به حدود  $4.27 \mu m$  و  $6.23 \mu m$  برای پوشش میکرو و نانو  $Cr_2O_3$  افزایش یافته است.

با توجه به این‌که یکی از مهمترین اهداف این پژوهش حضور ذرات ذوب نشده با اندازه در حد نانو بوده است و از طرفی با درک این نکته که هرچه دمای مشعل پلاسما بالاتر رود ویسکوزیته قطرات مذاب، نواحی آگلومره شده و تخلخل کاهش و ورقه‌های بیشتری تشکیل می‌شود، لذا باید بین تخلخل و حضور ذرات نانو در پوشش تعادل مناسبی ایجاد کرد تا خواص ساختار بهبود یابد [۱۶]. در ضمن این نکته نیز باید گفته شود که در پوشش‌های میکروساختار پاشش پلاسمایی با افزایش راندمان ذوب، چسبندگی، استحکام بین لایه‌ای و خواص مکانیکی افزایش می‌یابد [۳]، بنابراین هدف دستیابی به بهترین حالت ساختار در هر دو نوع پوشش بوده تا بتوان عملکرد

۰/۴۵ و در نهایت در دمای بالای ۵۰۰°C به ترتیب به ۰/۳۹ و ۰/۳۲ رسیده است.



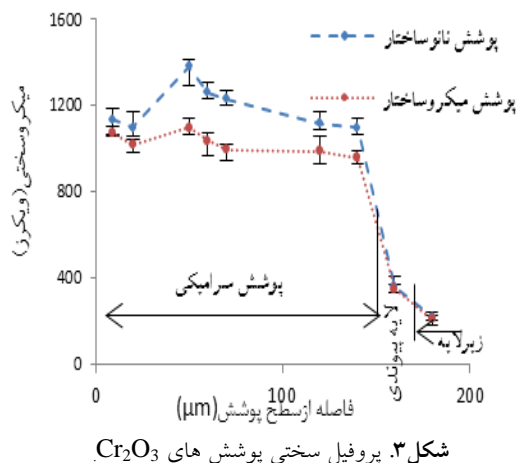
شکل ۴. نمودارهای نرخ سایش برای پوشش های Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> در دمای محیط، ۳۰۰ °C و ۵۰۰ °C.



شکل ۵. نمودارهای ضریب اصطکاک برحسب مسافت لغزش برای پوشش های میکرو و نانو ساختار Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> در دمای محیط، ۳۰۰ و ۵۰۰ °C

همان‌طور مشاهده می‌شود با افزایش دما نرخ سایش و ضرایب اصطکاک در هر دو پوشش میکرو و نانو ساختار کاهش یافت که می‌تواند به علت افزایش یافتن نرمی و پلاستیسیته هر دو ساختار و کاهش منطقه شکست در اثر لغزش بیشتر مرز دانه تفسیر شود [۲، ۱۲ و ۴].

اصولا سایش مواد سرامیکی به عوامل متعددی از جمله هندسه تماس، خواص ماده، زبری سطح، ریزساختار، بار اعمالی و دمای محیط بستگی دارد و بدست آوردن تئوری



شکل ۳. پروفیل سختی پوشش های Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

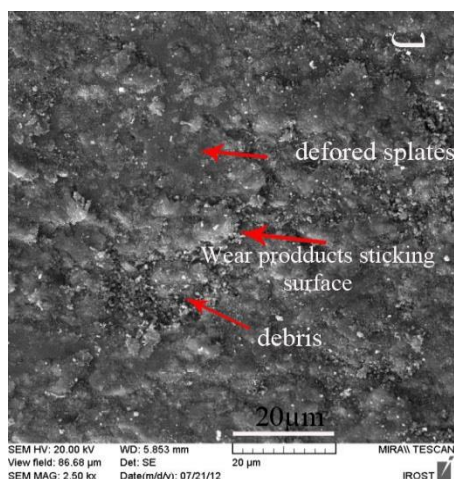
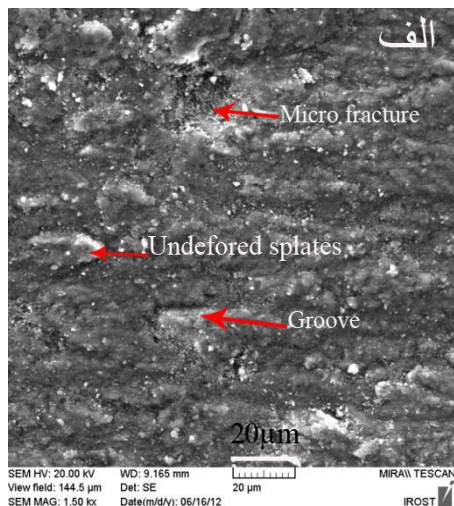
(ب) سایش و اصطکاک

شکل ۴ نتایج نرخ سایش نمونه های پوشش داده شده در دمای محیط، ۳۰۰ °C و ۵۰۰ °C با استفاده از گلوله ساینده آلومینایی در شرایط سایش لغزشی خشک را نشان می‌دهد. همان‌طور که از شکل مشخص است در تمامی دماها پوشش پاشش پلاسمایی نانو ساختار Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> از نرخ سایش کمتری (بخصوص در دماهای ۳۰۰ °C و ۵۰۰ °C) نسبت به پوشش میکروساختار برخوردار است. به طور تقریبی نرخ سایش پوشش نانو ساختار Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> در دماهای ۲۵ °C، ۳۰۰ °C و ۵۰۰ °C به ترتیب ۱۷، ۴۳/۵ و ۴۹٪ کمتر از پوشش میکروساختار بوده است. البته این نرخ در دمای محیط برای هر دو پوشش بالا بوده اما با افزایش دما نرخ سایش لغزشی کاهش یافته و در دمای ۵۰۰ °C به کمترین مقدار خود برای هر دو پوشش رسیده است. در شکل ۵ نیز ضرایب اصطکاک برحسب مسافت لغزش تحت بار ۲۰ نیوتن و سرعت لغزشی ۰/۲ متر بر ثانیه در شرایط غیر روانکاری را نشان می‌دهد.

باتوجه به نتایج بدست آمده، پوشش میکروساختار در هر سه دمای آزمایش از ضریب اصطکاک بیشتری برخوردار است. بنحوی که در دمای محیط میانگین ضریب اصطکاک پوشش میکروساختار و نانو ساختار Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> به ترتیب ۰/۹ و ۰/۸۸ در دمای ۳۰۰°C به ترتیب ۰/۶ و



در حین سایش جدا می‌شوند بدلیل اندازه کوچکتر آن‌ها انرژی سطحی بسیار بالایی داشته و در حین سایش لغزشی بر روی خطوط سایش انباشته می‌شوند. انتظار می‌رود بخشی از این ذرات سایشی در فصل مشترک گلوله آلومینایی و سطح در حال سایش قرار گرفته و با فشردن شدن و تغییر فرم پلاستیک بر روی سطح چسبیده و وارد حفره‌های سطح شوند و در نتیجه تریبو فیلم محافظ و فشرده‌ای تشکیل دهند که با کاهش دادن سطح تماس بین آلومینا و سطح در حال سایش مقاومت به سایش پوشش را افزایش و ضریب اصطکاک را کاهش دهند.



شکل ۶. تصاویر FE-SEM از سطح سایش پوشش های  $Cr_2O_3$  توسط بین آلومینا در دمای محیط. (الف) پوشش میکروساختار (ب) پوشش نانو ساختار.

مدل سایش با لحاظ کردن مکانیزم‌های پیچیده مشکل است، اما با این وجود ارزیابی مقایسه‌ای داده‌های سایش نشان می‌دهد که با وجود اینکه در این پژوهش سختی گلوله ساینده از بیشترین مقدار در بین مقالات مشابه برخوردار است، اما همچنان نرخ سایش پوشش‌ها در دمای محیط از یافته‌های قبلی از مقادیر نسبتاً کمتری برخوردار است [۱۴ و ۱۱، ۲].

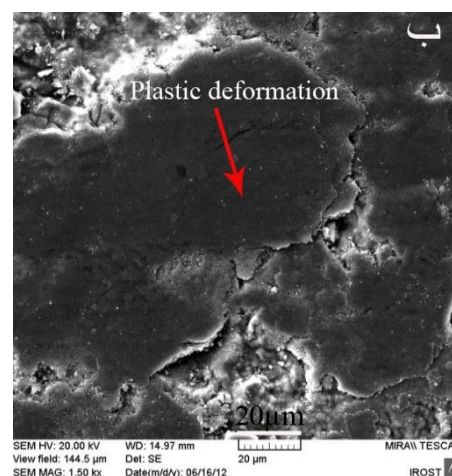
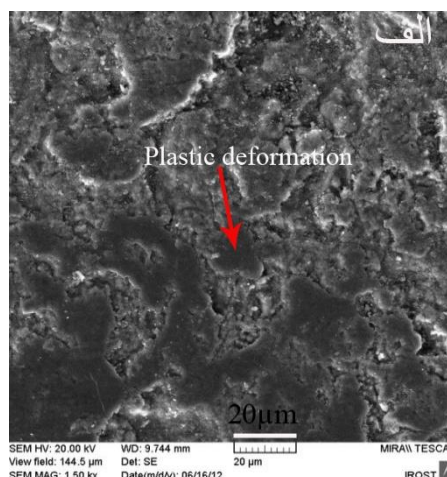
تغییرات داده‌های اصطکاکی در حین فرآیند سایش نشان می‌دهد که تماس بین ناهمگونی‌های سطحی حالت پایداری نداشته بنحوی که در شروع لغزش، افزایش یافتن اصطکاک به علت بالا رفتن نیروی اصطکاکی لازم برای برش اتصالات بین ناهمگونی‌های سطحی و همچنین حذف رطوبت جذب شده به سطح پوشش در اثر افزایش موضعی دمای فصل مشترک بوده است [۱۳ و ۱۴].

در ادامه به علت تشکیل تریبو فیلم سایشی و شاید انتقال بسیار کم ماده از بین آلومینا بر روی سطح سایشی در هر دو پوشش (تشکیل لایه انتقالی)، ضرایب تمایل به کاهش و ثابت شدن دارد. تشکیل تریبو فیلم سایش به کاهش استحکام برشی در فصل مشترک سطوح منجر خواهد شد [۱۲]. بررسی‌های میکروسکوپ الکترونی (FE-SEM) از سطح سایش پوشش‌ها در دمای محیط و دمای  $500^\circ C$  به وضوح مسیر سایشی را تحت شرایط لغزش خشک نشان می‌دهد (شکل ۶ و ۷). در سطح پوشش میکروساختار  $Cr_2O_3$  حفره، ترک، ذرات سایشی، اسپلت‌های دفرمه شده و خراش‌های سطحی شکل گرفته است و شواهدی از وجود کندگی ورقه‌ای نیز بر روی سطح مشاهده می‌شود. اما در پوشش نانو ساختار مناطق تغییر فرم یافته پلاستیک بیشتری از ذرات سایشی و اسپلت‌ها به علت تنش‌های برشی تشکیل شده و محصولات سایشی بر روی سطح سایش چسبیده و فیلم نسبتاً صافی را تشکیل داده‌اند. همچنین شکست ترد در پوشش نانو ساختار کمتر از پوشش متداول مشاهده شد. اصولاً نانو ذراتی که در نواحی نیمه ذوب شده پوشش  $Cr_2O_3$

می‌دهند. به نظر می‌رسد فشار بحرانی لازم برای جوانه‌زنی ترک‌ها برای پوشش نانو  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  بالاتر است و پدیده نرم شدن ترک<sup>۱</sup> بهتری را نشان می‌دهند [۴]. در پوشش میکروساختار این ترک‌ها در حین لغزش گسترش یافته و جدایش لایه‌ای پوشش به صورت ورقه (در امتداد مرزهای بین اسپلت‌ها) را به دنبال دارد و در طی لغزش تحت بار اعمال شده به صورت ذرات گوشه‌دار و نامنظم ظاهر می‌شوند (شکل ۹ الف).

ضمن اینکه از نتایج بدست آمده به نظر می‌رسد تاثیر حضور ذرات ذوب نشده در حد نانو بر میکروسختی، سایش و اصطکاک بیشتر از اثر حضور تخلخل در ساختار پوشش است. در نتیجه در این پژوهش کاهش راندمان ذوب ذرات نانو آگلومره شده نسبت به ذرات میکرونی منطقی بوده است.

در شکل ۸ نتایج آنالیز عنصری (EDX) در دمای  $500^\circ\text{C}$  از ذره سایشی را نشان می‌دهد. این نتایج نشان می‌دهد آلومینیوم از پین آلومینا به سطح سایشی منتقل شده است. نکته قابل توجه درصد بیشتر آلومینیوم در ذره سایشی پوشش نانو ساختار است (شکل ۸ ب). حضور آلومینیم به وضوح انتقال این ماده از پین آلومینا بر روی سطح پوشش در حین آزمایش لغزش خشک را نشان می‌دهد. این احتمال وجود دارد که پین آلومینا در تماس با پوشش نانو ساختار کاهش وزن بیشتری از خود نشان داده است و احتمالاً لایه تریبو فیلم تشکیل شده در این پوشش سختی بالاتری داشته است. علاوه بر این واکنش بین پوشش  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  و سرامیک  $\text{Al}_2\text{O}_3$  در دمای بالا و تشکیل فیلم محافظ بر روی سطح پوشش‌ها می‌تواند به عنوان یک روان‌کننده مانع آسیب بیشتر سطح و با تشکیل فازهای جدید باعث کاهش ضرایب اصطکاک در دمای بالا گردد [۵ و ۱۸].

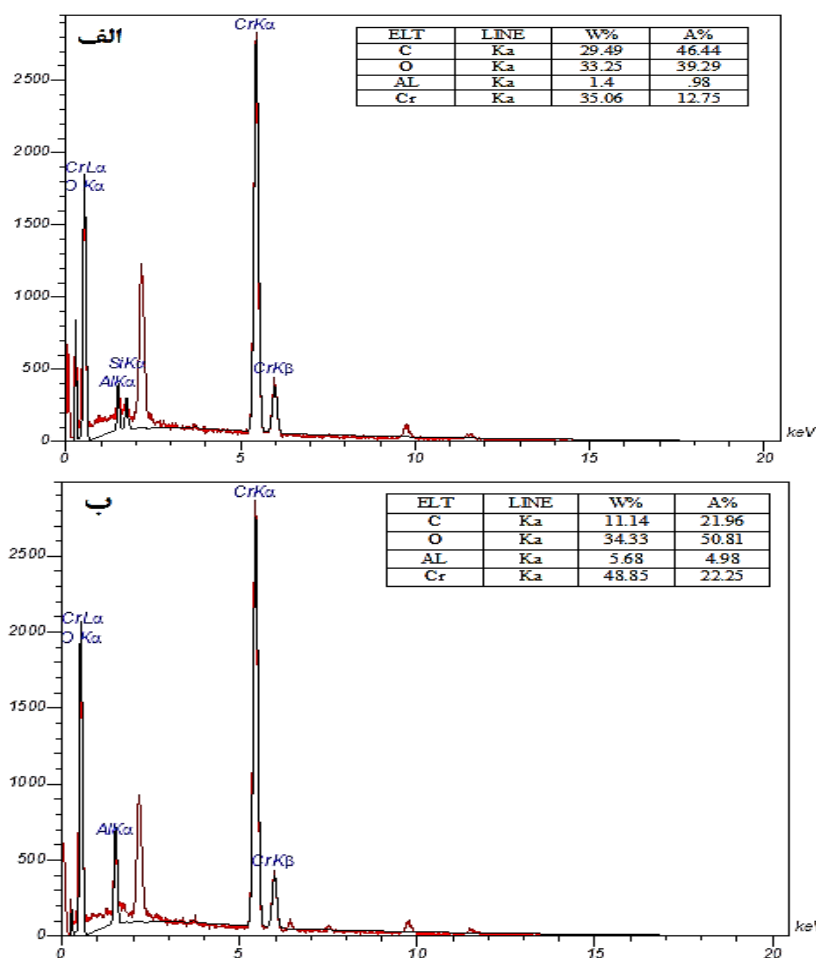


شکل ۷. تصاویر FE-SEM از سطح سایش پوشش های  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  توسط پین آلومینا در دمای  $500^\circ\text{C}$ . الف) پوشش میکروساختار ب) پوشش نانو ساختار.

با توجه به پایین بودن هدایت حرارتی  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  و همچنین بالارفتن موضعی دمای ناحیه تماس زوج سایشی در اثر اصطکاک، تشکیل این تریبو فیلم صاف تسهیل شود. پایدار شدن حالت سایش به استحکام پیوستگی و چسبندگی این تریبو فیلم و نیز استحکام خستگی آن وابسته است [۱۳]. همان‌طور که گفته شد این نانوذرات با افزایش مرزدانه‌ها موجب لغزش مرزدانه‌ای (به‌خصوص در دمای بالا) شده و از طرف دیگر موانع متعددی در برابر شروع و انتشار ترک ناشی از تنش برشی ایجاد می‌کند. در نتیجه مکانیزم‌های انحراف ترک را فعال و مقاومت در برابر رشد ترک در پوشش را افزایش

<sup>1</sup> Crack Toughening





شکل ۸. نتایج آنالیز عنصری از ذرات سایشی الف) پوشش میکروساختار ب) پوشش نانوساختار  $Cr_2O_3$ .

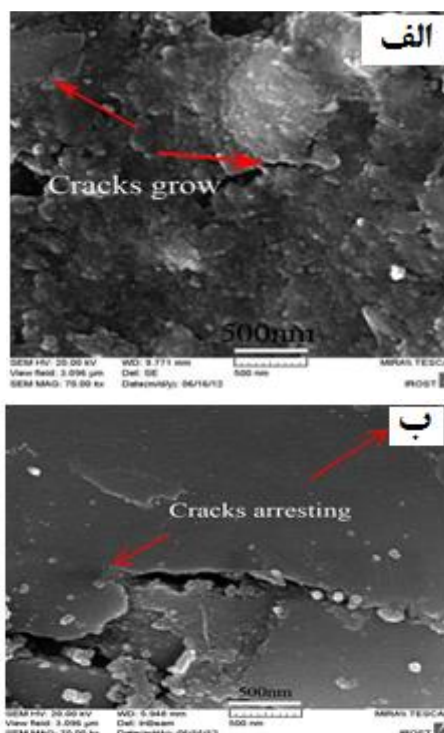
سایش محل تماس بین ساینده و سطح پوشش را ترک نمی‌کنند و از طرفی به علت عدم تغییر شکل پلاستیک و افزایش سختی این ذرات، سطح را نیز به طور چشمگیری خراش می‌دهند. به نظر می‌رسد در دماهای  $300^\circ C$  و  $500^\circ C$  فیلم صاف بیشتری بر روی سطح سایش تشکیل شده و همچنان پوشش نانوساختار در مقایسه با پوشش میکروساختار خود از حذف ماده کمتر و تغییر فرم پلاستیک بهتری برخوردار است. اصولاً سرامیک‌ها تحت تنش‌های اعمالی سیلان پلاستیکی محدودی داشته و مستعد شکست ترد هستند، لذا قابلیت پلاستیسیته ذرات نانو همراه با استحکام مرزدانه‌ای بالا از دلایل مهم در کاهش ضریب اصطکاک و نرخ سایش پوشش نانوساختار در تمامی دماهای آزمایش است.

بر اساس رابطه هال-پچ افزایش تنش‌های باقیمانده در مرزدانه‌ها با اندازه دانه رابطه مستقیم دارد و در پوشش‌های میکروساختار با اندازه درشت‌تر تمایل برای شکست بین کریستالی بیشتر است، لذا حضور دانه‌های هم محور با اندازه نانو در کم کردن تنش‌های باقیمانده و در نتیجه بالابردن استحکام مرزدانه‌ای در پوشش نقش مهمی را دارد [۱۲]. جلوگیری از شروع ترک و انتشار آن فاکتور اساسی در بهبود تافنس شکست و بهبود خواص سایشی پوشش‌های نانوساختار نسبت به پوشش میکروساختار است [۱۴]. در این پژوهش سختی بالای پوشش نانوساختار نیز می‌تواند دلیلی برای بهبود عملکرد سایشی آن در مقایسه با پوشش متداول  $Cr_2O_3$  باشد. در پوشش‌های میکروساختار در شرایط خشک لغزشی محصولات

نیز اندازه ریز ذرات سایشی درحین سایش نسبت به پوشش متداول بیان کرد. همچنین ساختار دوگانه مشاهده شده در پوشش‌های سرامیکی نانوساختار با جلوگیری از شروع و انتشار ترک‌ها و تشکیل تریبوفیلیم محافظ به افزایش مقاومت به سایش پوشش نانوساختار  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  کمک کرده است.

#### مراجع

1. V. P. Singh, A. Sil and R. Jayaganthan, *A Study on Sliding and Erosive Wear Behaviour of Atmospheric Plasma Sprayed Conventional and Nanostructured Alumina Coatings*, Materials and Design, 32(2011) 584-591.
2. V. P. Singh, A. Sil and R. Jayaganthan, *Tribological Behavior of Plasma Sprayed  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ -3% $\text{TiO}_2$  Coatings*, Wear, 272(2011) 149-155.
3. H. S. Ahn, I. Lyo and D. S. Lim, *Influence of Molybdenum Composition in Chromium Oxide-Based Coatings on Their Tribological Behavior*, Surface and Coatings Technology, 133 (2000) 351-361.
4. V. P. Singh, A. Sil and R. Jayaganthan, *Wear of Plasma Sprayed Conventional and Nanostructured  $\text{Al}_2\text{O}_3$  and  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  Based Coatings*, Transaction Indian Institute Metal, 65 (2011)1-12.
5. H. S. Ahn and O. K. Kwon, *Tribological Behavior of Plasma-Sprayed Chromium Oxide Coating*, Wear, 225(1999) 814-824.
6. A. Cavaleiro and J. M. De Hosson, *Nanostructured Coatings*, Journal of Metals, 36(2006) 112-119.
7. R. S. Lima and B. R. Marple, *Thermal Spray Coatings Engineered from Nanostructured Ceramic Agglomerated Powders for Structural, Thermal Barrier and Biomedical Applications*: A



شکل ۹. تصاویر FE-SEM از مسیر رشد ترک در سطح سایش لغزشی خشک پوشش‌های الف) میکروساختار ب) نانو ساختار  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  در دمای  $500^\circ\text{C}$ .

#### نتیجه‌گیری

۱) پوشش پاشش پلاسمایی  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  حاصل از پودر نانوساختار آگلومره شده در مقایسه با پوشش متداول  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  سختی و در عین حال تخلخل نسبتاً بالاتری داشت که علت آن را می‌توان به ریزتر بودن اسپلت‌ها در پوشش نانوساختار  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  دانست.

۲) پوشش‌های پلاسمایی  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  بدست آمده با استفاده از پودرهای آگلومره پاشش خشک در تمامی دماهای آزمایش مقاومت به سایش بالاتر و ضریب اصطکاک پایین‌تری نسبت به پوشش‌های متداول نشان داد. خواص تریبولوژیکی در دمای  $500^\circ\text{C}$  و در پوشش نانوساختار نسبت به دماهای دیگر بهبود چشمگیری داشت.

۳) بهبود مقاومت به سایش پوشش‌های پاشش پلاسمایی  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  را می‌توان بدلیل کاهش یافتن اندازه عیوب مانند حفره‌ها، ترک‌های بین لایه‌ای و داخل لایه‌ای در پوشش نانوساختار نسبت به پوشش میکروساختار، بهبود تافنس و

16. N. H. N. Yusoff, M. J. Ghazali, M. C. Isa, A. R. Daud, A. Muchtar and S. M. Forghani, *Optimization of plasma spray parameters on the mechanical properties of agglomerated  $Al_2O_3$ -13% $TiO_2$  coated mild steel*, Materials and Design 39 (2012) 504–508.
17. H. Luo, D. Goberman, L. Shaw and M. Gell, *Indentation Fracture Behavior of Plasma-Sprayed Nanostructured  $Al_2O_3$ -13wt.% $TiO_2$  Coatings*, Materials Science and Engineering , 346(2003) 237-245.
18. *Wear evaluation of plasma sprayed oxide and carbide coatings, Thermal spray*, (ASM International), 1998 275 - 279 (5).
- Review", Journal of Thermal Spray Technology, 16 (2007) 40-63.
8. X. Lin, Y. Zeng, S. W. Lee and C. Ding, *Characterization of Alumina-3wt.% Titania Coating Prepared by Plasma Spraying of Nanostructured Powders*, Journal of the European Ceramic Society, 24(2004)627-634.
9. H. Chen, Y. Zhang and C. Ding, *Tribological Properties of Nanostructured Zirconia Coatings Deposited By Plasma Sparying* , Wear , 253(2002)885-893.
10. J. H. Ouyang, S. Sasaki and K. Umeda, *Microstructure and Tribological Properties of Low-Pressure Plasma-Sprayed  $ZrO_2$ - $CaF_2$ - $Ag_2O$  Composite Coating at Elevated Temperature*, Wear 249(2001)440-451.
11. A. Cellard, V. Garnier, G. Fantozzi, G. Baret and P. Fort, *Wear Resistance of Chromium Oxide Nanostructured Coatings*, Ceramics International, 35 (2009) 913-916.
12. X. Lina, Y. Zenga, C. Ding and P. Zhang , *Effects of Temperature on Tribological Properties of Nanostructured and Conventional  $Al_2O_3$ -3wt.%  $TiO_2$  Coatings*, Wear, 256(2004) 1018-1025.
13. J. H. Ouyang, S. Sasaki and K. Umeda, *The Friction and Wear Characteristics of Plasma-Sprayed  $ZrO_2$ - $Cr_2O_3$ - $CaF_2$  From Room Temperature To 800°C*, Journal of Materials Science, 36(2001) 547- 555.
14. J. E. Fernandez, W. Yinglong, R. Tuchoa and A. Rinconb, *Friction and wear Behaviour of Plasma-Sprayed  $Cr_2O_3$  Coatings in Dry Sliding Against AISI D2 Steel*, 31(1996)489-497.
15. E. Sadri and F. Ashrafizadeh, *Structural characterization and mechanical properties of plasma sprayed nanostructured  $Cr_2O_3$ -Ag composite coatings Surface*, Coatings Technology 236 (2013) 91–101.