



بررسی رفتار سایشی پوشش‌های اکسیدی پاشش داده شده با روش HVOF

علی رضارضائعی علوم^۱، علیرضا صبور روح‌ا قدم^۲، محمود علی‌اف خضرائی^۳، مسعود شورگشتی^۱

^۱ دانشگاه تربیت مدرس (دانشجوی کارشناسی ارشد خوردگی و حفاظت از مواد)

^۲ دانشگاه تربیت مدرس (دانشیار گروه خوردگی و حفاظت از مواد)

^۳ دانشگاه تربیت مدرس (استادیار گروه خوردگی و حفاظت از مواد)

چکیده

در این مطالعه ما به بررسی خواص سایشی پوشش‌های اکسیدی پاشش داده شده به روش HVOF پرداخته ایم. پوشش‌های سرامیکی اکسیدی مانند ZrO_2 , TiO_2 , Al_2O_3 , Cr_2O_3 و غیره می‌باشند که دارای سختی و نقطه ذوب خیلی بالا و پایداری شیمیایی زیاد می‌باشند و به عنوان گزینه مناسبی جهت کاربرد مقاوم به سایش و خوردگی مطرح هستند. این پوشش‌ها توسط روش‌های مختلف از جمله PVD, CVD, HVOF و سایر روش‌های پاشش حرارتی بر روی مواد مختلفی از جمله فلزات و سرامیک‌ها اعمال می‌شوند. همچنین پاشش پلاسمایی مناسب‌ترین روش برای پوشش‌های سرامیکی مانند Al_2O_3 , Cr_2O_3 می‌باشد. مقاومت به سایش پوشش‌های سرامیکی بستگی زیادی به تافنس شکست و مقدار سختی دارند. با افزایش تافنس این نوع پوشش‌ها مقاومت به سایش نیز بهبود می‌یابد چرا که این نوع پوشش‌ها ترد هستند و سختی بالایی دارند که اگر چقرمگی کمی داشته باشند در اثر اعمال نیرو ترک برداشته و از سطح کنده می‌شوند تفاوت در ضریب انبساط حرارتی پوشش‌های سرامیکی با زیر لایه فلزی منجر به ایجاد تنش می‌شود که علت آن این است که ضریب انبساط حرارتی سرامیک کمتر از زیر لایه می‌باشد و باعث می‌شود در اثر حرارت بالا سطح، تحت تنش فشاری و زیر لایه تحت تنش کششی قرار گیرد و پوشش دچار ترک شود و خرد شود و این امر سبب می‌شود خواص سایشی خوبی را در دمای بالا شامل نشوند.

واژه‌های کلیدی: پاشش حرارتی (HVOF)، سختی، سایش، ضریب اصطکاک، تخلخل، پوشش‌های اکسیدی

^۱ a.rezaeitmu@gmail.com

مقدمه

پیشرفت اخیر تکنیک‌های پاشش حرارتی کاربرد پذیری این تکنیک‌ها را به سطح بسیار بالایی رسانده است بطوریکه تولید سازه‌های مستقل و سنتز پودرهای کروی و کامپوزیت امکانپذیر شده است. مواد قابل تغذیه می‌تواند ذرات پودر یا سیم باشند، در جالیکه شعله احتراقی، جت پلاسما یا قوس الکتریکی بین دو سیم مصرفی به عنوان منبع حرارتی استفاده می‌شود. مواد متنوعی از جمله فلزات، سرامیک‌ها، پلیمرها با مخلوطی از آنها به هر نسبت لازم در این فرآیند ها قابل پاشش می‌باشد [۱]. بسته به نوع ماده تغذیه و منبع حرارتی فرآیند های پاشش حرارتی تقسیم بندی می‌شوند که عبارتند از: الف) APS^۱ ، ب) VPS^۲ ج) پاشش سیم در اثر قوس د) HVOF^۳ و ه) پاشش سرد که آخرین نسل از فرآیندهای پاشش حرارتی محسوب می‌شود، به گونه ای که ذرات طی پاشش بیشترین سرعت و کمترین دما را متحمل می‌شوند شکل (۱) روش‌های مختلف پاشش حرارتی را با یکدیگر مقایسه می‌کند [۲].

از میان روش‌های مختلف پاشش حرارتی، فرآیند HVOF یکی از موفق‌ترین تکنیک‌ها در ایجاد پوشش و اجزای سازه ای با خواص بهبود یافته می‌باشند و به طور گسترده‌ای در آزمایشگاه‌های تحقیقاتی و در صنعت مورد استفاده قرار گرفته است. نرخ انجماد بسیار زیاد در این تکنیک امکان بدست آوردن اصلاح بسیار خوب دانه و احتمالاً مواد نانو ساختار را به وسیله محدودیت رشد دانه حین انجماد اسپلیت‌ها فراهم نموده است.

ویژگی اصلی پوشش‌های حاصل از فرآیند های پاشش حرارتی، ماهیت لایه ای آنست که بدین ترتیب از ماده بالک کاملاً متفاوت می‌گردد. فصل مشترک بین لایه ها نقش مهمی در اصلاح خواص پوشش دارد. با توجه به دما و سرعت ذرات طی پارامترهای مختلف پاشش، غیر یکنواختی‌های زیادی می‌تواند در پوشش ایجاد شود. هر لایه پوشش متشکل از تعداد زیادی اسپلیت می‌باشد که ویژگی‌های مورفولوژی و ریزسختاری آنها بر خواص کل پوشش اثر می‌گذارد. اسپلیت‌ها به واسطه برخورد و مسطح شدن قطره مذاب تشکیل می‌شوند. ابعاد کریستال در پوشش‌های پاشش حرارتی بین چند نانومتر با چند میکرومتر قابل تغییر است [۳-۵]. شکل (۲) عوامل موثر در پوشش‌های پاشش حرارتی را نشان میدهد [۶].

۱-۱- فرایند پاشش حرارتی HVOF

فرآیند HVOF یکی از روش‌های پاشش حرارتی می‌باشند که در آن از احتراق سوخت به همراه اکسیژن به عنوان منبع گرمایی برای ذوب شدن ذرات پودری و سرعت دادن به ذرات استفاده می‌شود و این ذرات با

1 . Atmospheric Plasma Spray

2 . Vacuum Plasma Spray

3 . High Velocity Oxy-Fuel thermal spraying

سرعت نزدیک به سرعت صوت به سطح زیر لایه برخورد می کنند و باعث ایجاد پوشش بر روی سطح زیر لایه می شوند. این روش یکی از پیشرفته ترین روش های پاشش است که در آن سوخت که به حالت گازی یا مایع می باشد درون محفظه ای با اکسیژن با نسبت خاصی مخلوط شده و پس از احتراق با فشار و سرعت زیادی از دهانه تفنگ^۱ خارج می شوند [۴]. چسبندگی یا پیوند ذرات در پوشش از دو عامل نتیجه می گردد: (الف) ذوب جزئی / کامل و انجماد مجدد ذرات و (ب) درهم قفل شدن ذرات ناشی از تغییر فرم شدید در اثر برخورد به ماده زمینه [۷]. شکل (۳) تفنگ پاشش حرارتی به روش HVOF را نشان می دهد.

۱-۲- پوشش های اکسیدی

سرامیک های اکسیدی سال های زیادی است که در کاربردهایی که مقاومت به سایش خراشان بالا همراه با خواص دما بالا که در واقع مقاومت به اکسیداسیون بالا و پایداری شیمیایی مد نظر است بکار گرفته می شود. پوشش های آلومینایی توسط روش های مختلفی از جمله پاشش پلاسمایی، تبخیری و در برخی موارد HVOF و CVD ایجاد می شوند. در این میان این روش ها پاشش پلاسمایی روش متداول تری جهت نشان دادن آلومینا و آلومینا-تیتانیا برای کارکردهای ضد سایشی مختلف در درجه حرارت محیط و در درجه حرارت های بالا مثل شفت مربوط به موتور می باشد که علت آن این هست که این روش قادر به ذوب موادی می باشد که نقطه ذوب بالایی دارند. در تحقیقات اخیر که به بررسی خواص سایشی پوشش های سرامیکی آلومینا / تیتانیا با دو روش HVOF و PS^۲ صورت گرفت گزارش شد پوشش های سرامیکی آلومینا / تیتانیا رسوب داده شده با روش HVOF متراکم تر از پوشش های پاشش داده شده پلاسمایی می باشد و همچنین سختی و چقرمگی شکست آنها بالاتر از پوشش های پاشش داده شده پلاسمایی می باشد. و گزارش شد که مقاومت به سایش خراشان پوشش های HVOF دو سه برابر بالاتر نسبت به پوشش های پاشش داده شده پلاسمایی می باشد [۸]. استحکام مکانیکی ضعیف پوشش های سرامیکی اکسیدی و همچنین تفاوت در ضریب انبساط حرارتی پوشش های سرامیکی با زیر لایه فلزی منجر به ایجاد تنش می شود چرا که ضریب انبساط حرارتی سرامیک کمتر از زیر لایه می باشد و باعث می شود در اثر حرارت بالا سطح پوشش تحت تنش فشاری و زیر لایه تحت تنش کششی قرار گیرد و پوشش دچار ترک شود و خرد شود و خواص سایشی خوبی را در دمای بالا نداشته باشد و این امر باعث می شود کاربرد پوشش های سرامیکی متراکم بر روی فلز را محدود سازد. افزایش تخلخل قابلیت محافظ بودن پوشش ها را کاهش می دهد لذا برای دستیابی به میزان تخلخل پایین و افزایش خواص استحکامی پوشش ها

1. Gun

2. Plasma Spray

معمولاً از مواد نانوکریستال استفاده می‌شود در واقع نانو ساختار کردن تاثیر مثبت بر روی چقرمگی مواد سرامیکی دارد [۹-۱۱]. همچنین سختی و خواص سایشی پوشش‌ها بهبود می‌یابد [۱۲]. ساختار غیر یکنواخت پوشش‌های اکسیدی پاشش داده شده با روش‌های پاشش حرارتی ممکن است بخاطر یکی از موارد ذیل باشد ۱- ساختار ذوب شده کامل ۲- ذرات غیر ذوب شده یا جزیی ۳- فصل مشترک لایه ای ۴- تخلخل و ۵- ترک‌های ریز باشد. مقاومت سایشی این پوشش‌ها را می‌توان از مشخصات نفوذ پذیری حرارتی بررسی کرد. نفوذ پذیری حرارتی Cr_2O_3 در مقایسه با سایر پوشش‌های اکسیدی بسیار بالا می‌باشد. پوششی با نفوذپذیری حرارتی بالا (هدایت حرارتی بالا) به سرعت حرارت ناشی از سایش را پراکنده کرده و از افزایش درجه حرارت موضعی جلوگیری می‌کند. در غیر این صورت این پدیده موجب افزایش تنش‌های حرارتی موضعی می‌گردد. در صورت ایجاد این نوع پوشش‌ها در مناطق موضعی حالت ناپیوستگی و ورقه ورقه شدن پوشش پیش آمده و به دنبال آن ساییدگی در طول حرکت بوجود می‌آید. بغير از خواص حرارتی، اندازه خلل و فرج، شکل و توزیع آنها و نیز وجود ترک‌های ریز و بافت آنها اثر قابل توجهی بر روی خواص سایشی پوشش دارد. گروهی از محققان گزارش دادند که ترتیب مقاومت به سایش فولاد زنگ نزن ۳۰۹ و پوشش Cr_2O_3 و $Al_2O_3+(40\%)TiO_2$ به صورت $Al_2O_3 > AISI309SS > Cr_2O_3$ می‌باشد که در بین پوشش‌های اکسیدی پوشش اکسید کروم نرخ سایش کمتری را در بین گروه‌های اکسیدی دارد [۱۳]. اضافه کردن TiO_2 به پوشش‌های آلومینایی سبب افزایش چقرمگی شکست و همچنین افزایش مقاومت به سایش نسبت به حالتی که فقط Al_2O_3 به عنوان پوشش بکار گرفته شده است می‌شود [۱۴].

گروهی از محققان به بررسی خواص سایشی پوشش Al_2O_3 و پوشش نانو کامپوزیتی Al_2O_3-Ni پاشش داده شده با روش HVOF پرداخته‌اند آنها گزارش دادند نیکل دارای مقاومت به سایش و سختی پایینی می‌باشد ولی چقرمگی شکست آن‌ها بالا می‌باشد که با اضافه کردن مقدار کمی نیکل به پوشش اکسید آلومینیم سختی و چقرمگی شکست این نوع پوشش‌ها بهبود می‌یابد این نوع پوشش‌ها پتانسیل حفاظتی خوبی در محیط‌های خوردنده که چقرمگی شکست همراه با مقاومت خوردگی و شیمیایی برای سرامیک‌ها مد نظر است بکار گرفته می‌شوند [۱۵]. در یکی از تحقیقات اخیر، عملکرد سایشی پوشش‌های مختلف سرامیکی در اجزای یک ماشین که جنس آن از نوع چدن داکتیل می‌باشد انجام شد که نتایج نشان داد که پوشش اکسید کروم (Cr_2O_3) بهترین ماده پوششی بخاطر نرخ سایش پایین آن نسبت به سایر پوشش‌های اکسیدی می‌باشد [۱۵]. مواد خیلی ریز و یا نانو ساختار اغلب پتانسیل خوبی جهت بهبود خواص ساختاری مواد از خودشان نشان می‌دهند که پوشش‌هایی که حاوی این نوع مواد هستند کاربرد ضد سایشی خوبی دارند محققان زیادی مشاهده کرده‌اند که پودرهای نانو

ساختار شده در پوشش‌های پاشش حرارتی مقاومت به سایش را در مقایسه با سایر پودرهای مرسوم افزایش می‌دهند [۱۶، ۱۷].

نتیجه گیری

۱) در میان روش‌های پاشش حرارتی روش پلاسمایی متداول‌ترین روش جهت نشان دادن پوشش‌های اکسیدی می‌باشد اما نرخ سایش پوشش‌های اکسیدی پاشش داده شده با روش HVOF به مراتب پایین‌تر از روش پلاسمایی می‌باشد.

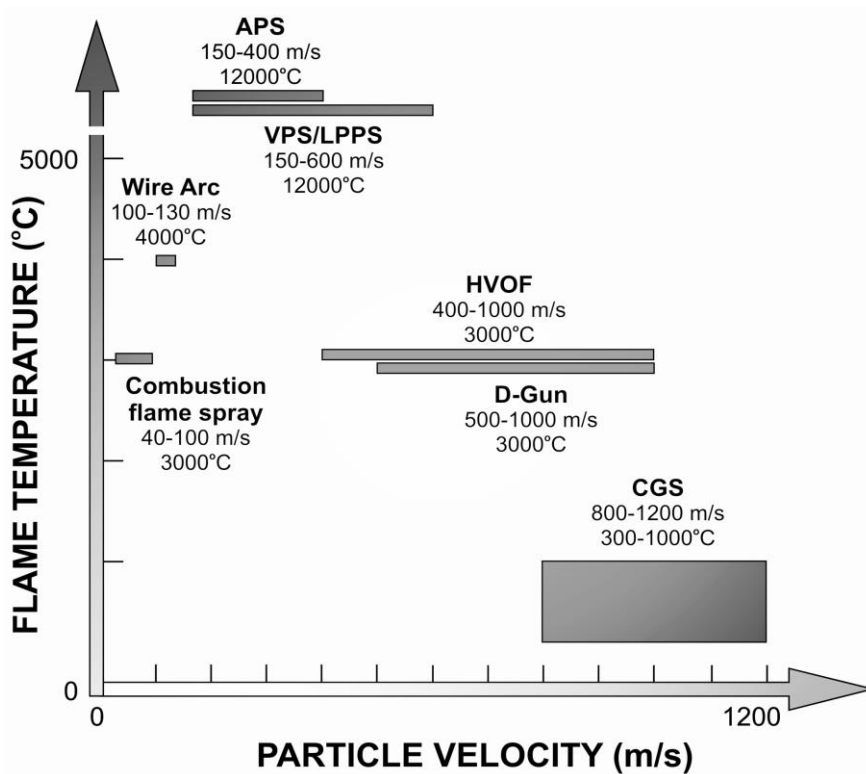
۲) مقاومت به سایش پوشش‌های سرامیکی بستگی زیادی به چقرمگی شکست و مقدار سختی دارد. با افزایش چقرمگی این نوع پوشش‌ها مقاومت به سایش نیز بهبود می‌یابد چرا که این نوع پوشش‌ها ترد هستند. اضافه کردن نیکل به پوشش‌های اکسیدی سبب افزایش چقرمگی این نوع پوشش‌ها می‌شود.

۳) در میان پوشش‌های معمول اکسیدی پوشش Cr_2O_3 نرخ سایش کمتری دارد.

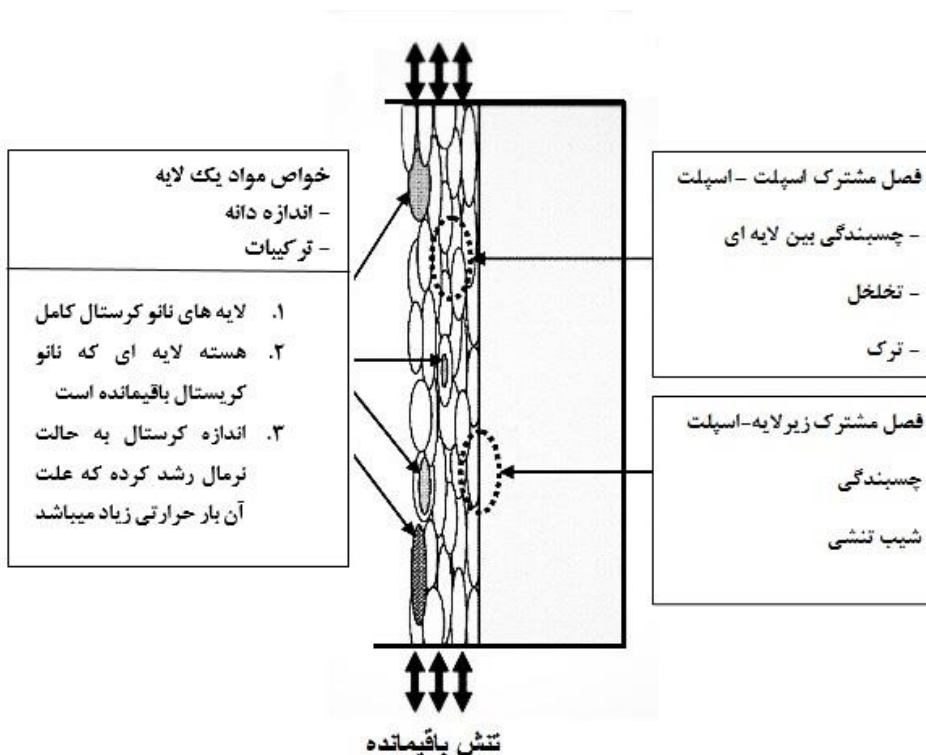
۴) اضافه کردن TiO_2 به پوشش‌های اکسیدی سبب افزایش چقرمگی شکست و همچنین افزایش مقاومت به سایش پوشش بکار گرفته شده می‌شود.

جدول ۱: خواص پوشش‌های اکسیدی پاشش داده شده با روش HVOF

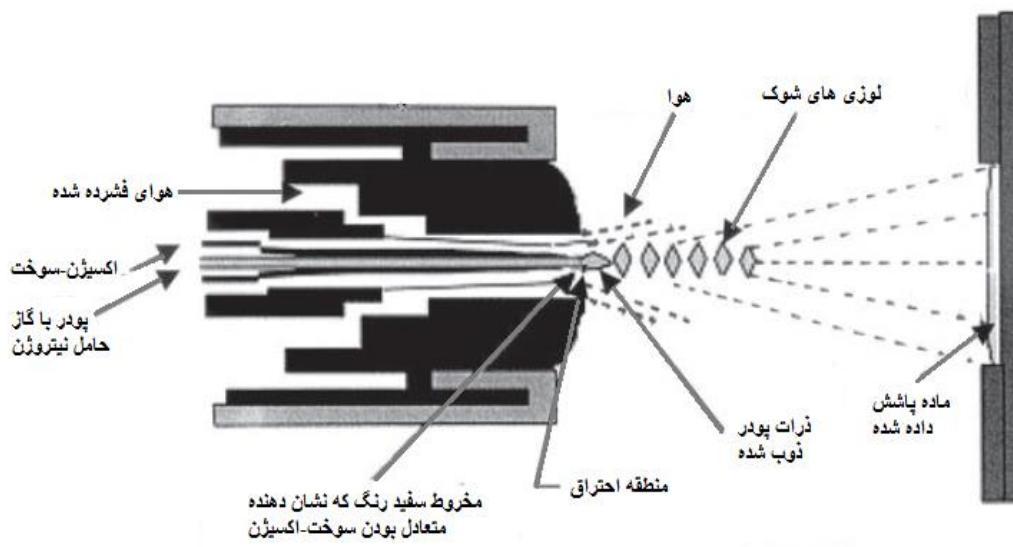
نوع پوشش	زیرلایه	ترکیب شیمیایی	نوع تست سایش	درصد تخلخل	سختی (kg/mm ²)	ضریب اصطکاک	نرخ سایش	مرجع
Al ₂ O ₃ -TiO ₂	فولاد کربنی	Al ₂ O ₃ -13TiO ₂	پین بر روی دیسک	1.2	920±40 HV10 N	————	0.082 mg/N.m	[8]
Al ₂ O ₃ -TiO ₂	فولاد ASTM A743	Al ₂ O ₃ -13TiO ₂	تست سرعت بالای فرسایشی ریگ	1.94	830 HV2.94N	————	42 cc/m ²	[18]
Al ₂ O ₃ -Ni	فولاد کربنی	Al ₂ O ₃ -5%Ni	تست چرخ لاستیکی خراشان	————	1100 HV0.3	————	50 [mg/30 min]	[6]
Al ₂ O ₃ -ZrO ₂	فولاد کربن متوسط	Al ₂ O ₃ -40% ZrO ₂	چرخ لاستیکی خراشان ماسه خشک	0.9 ± 0.6	800 HV3 N	————	13.5mm ³	[۱۹]
TiO ₂ -SiC	تیتانیوم	TiO ₂ -10wt%SiC	پین بر روی دیسک	1-2	————	0.250	1.4×10 ⁻⁶ mm ³ /N.m	[۲۰]
Al ₂ O ₃	فولاد ابزار AISI 4340	————	پین بر روی دیسک	————	————	0.9	0.3×10 ⁻³ mm ³ /N.m	[۲۱]
Al ₂ O ₃	فولاد کربنی	————	تست خراشان چرخ لاستیکی	————	1110 HV0.3	————	10 mg/30 min	[۲۲]
Al ₂ O ₃	فولاد کربنی	————	تست خراشان با چرخ لاستیکی خشک	————	1117 HV0.3	————	3 mg/30min	[۲۲]
Cr ₂ O ₃	فولاد زنگ نزن AISI 309	————	پین بر روی دیسک	————	————	0.45	0.3 × 10 ⁻⁴ mm ³ /N.m	[۱۳]
TiO ₂	فولاد کم کربن	————	بال بر روی دیسک	1.1 ± 0.2	859 ± 33 HV (300 gf)	————	2.47 mm ³	[۲۳]



شکل ۱: محدوده دمای شعله و سرعت ذرات برای روش‌های مختلف پاشش حرارتی [۲]



شکل ۲: فاکتورهای تاثیر گذار در خواص پوششهای پاشش حرارتی



شکل ۳: شماتیکی از سطح مقطع تفنگ HVOF [۲۴].

مرجع

۱. Viswanathan, V., et al., *Challenges and advances in nanocomposite processing techniques*. Materials Science and Engineering: R: Reports, 2006. 54(5): p. 121-285.
۲. Oksa, M., et al., *Optimization and characterization of high velocity oxy-fuel sprayed coatings: techniques, materials, and applications*. Coatings, 2011. 1(1): p. 17-52.
۳. He, J., M. Ice, and E. Lavernia, *Particle melting behavior during high-velocity oxygen fuel thermal spraying*. Journal of thermal spray technology, 2001. 10(1): p. 83-93.
۴. Pawlowski, L., *The science and engineering of thermal spray coatings*. 2008: John Wiley & Sons.
۵. Hasan, S. and J. Stokes, *Design of Experiment Analysis of the Sulzer Metco DJ High Velocity Oxy-Fuel Coating of Hydroxyapatite for Orthopedic Applications*. Journal of Thermal Spray Technology, 2011. 20(1-2): p. 186-194.
۶. Turunen, E., et al., *Parameter optimization of HVOF sprayed nanostructured alumina and alumina-nickel composite coatings*. Surface and Coatings Technology, 2006. 200(16): p. 4987-4994.
۷. Viswanathan, V., et al., *Challenges and advances in nanocomposite processing techniques*. Materials Science and Engineering: R : Reports, 2006. 54(5-6): p. 121-285.
۸. Liu, Y., T.E. Fischer, and A. Dent, *Comparison of HVOF and plasma-sprayed alumina/titania coatings—microstructure, mechanical properties and abrasion behavior*. Surface and Coatings Technology, 2003. 167(1): p. 68-76.
۹. Jeong, Y.K. and K. Niihara, *Microstructure and mechanical properties of pressureless sintered Al₂O₃/SiC nanocomposites*. Nanostructured Materials, 1997. 9(1-8): p. 193-196.
۱۰. Nawa, M., et al., *The effect of TiO₂ addition on strengthening and toughening in intragranular type of 12Ce-TZP/Al₂O₃ nanocomposites*. Journal of the European Ceramic Society, 1998. 18(3): p. 209-219.
۱۱. Oh, S.-T., M. Sando, and K. Niihara, *Processing and properties of Ni-Co alloy dispersed Al₂O₃ nanocomposites*. Scripta Materialia, 1998. 39(10): p. 1413-1418.
۱۲. Hannula, S., et al., *Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology, vol. 5, HS Nalwa, Ed. 2*, ۲۰۰۴ American Scientific Publishers, USA.
۱۳. Singh, H., et al., *Sliding wear performance of high-velocity oxy-fuel spray Al₂O₃/TiO₂ and Cr₂O₃ coatings*. Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Part J: Journal of Engineering Tribology, 2008. 212(4): p. 601-610.
۱۴. Shaw, L.L., et al., *The dependency of microstructure and properties of nanostructured coatings on plasma spray conditions*. Surface and Coatings Technology, 2000. 130(1): p. 1-8.
۱۵. Köse, R., et al., *Three types of ceramic coating applicability in automotive industry for wear resistance purpose*. Industrial Lubrication and Tribology, 2005. 57(4): p. 140-144.
۱۶. Lima, R.S. and B.R. Marple, *Thermal spray coatings engineered from nanostructured ceramic agglomerated powders for structural, thermal barrier and biomedical applications: a review*. Journal of Thermal Spray Technology, 2007. 16(1): p. 40-63.

- .۱۷ Kim, G. and J. Walker, *Successful application of nanostructured titanium dioxide coating for high-pressure acid-leach application*. Journal of thermal spray technology, 2007. 16(1): p. 34-39.
- .۱۸ Goyal, D.K., et al., *Slurry erosion behaviour of HVOF sprayed WC–10Co–4Cr and Al₂O₃+ 13TiO₂ coatings on a turbine steel*. Wear, 2012. 289: p. 46-57.
- .۱۹ Berghaus, J.O., et al., *Mechanical and thermal transport properties of suspension thermal-sprayed alumina-zirconia composite coatings*. Journal of thermal spray technology, 2008. 17(1): p. 91-104.
- .۲۰ Sathiyamoorthy, R., K. Shanmugam, and V. Balasubramanian, *Dry Sliding Wear Behavior of SiC Reinforced Titania Coating Deposited by High Velocity Oxy Fuel Spraying*. Procedia Materials Science, 2014. 5: p. 648-655.
- .۲۱ Khosravifard, A., et al., *Tribochemical behavior of alumina coatings deposited by high-velocity oxy fuel spraying*. Ceramics International, 2015. 41(4): p. 5713-5720.
- .۲۲ Matikainen, V., et al., *Abrasion, erosion and cavitation erosion wear properties of thermally sprayed alumina based coatings*. Coatings, 2014. 4(1): p. 18-36.
- .۲۳ Lima, R. and B. Marple, *Process–property–performance relationships for titanium dioxide coatings engineered from nanostructured and conventional powders*. Materials & Design, 2008. 29(9): p. 1845-1855.
- .۲۴ Sidhu, T., S. Prakash, and R. Agrawal, *State of the Art of HVOF Coating Investigations—A Review*. Marine Technology Society Journal, 2005. 39(2): p. 53-64.