

Leo Hyvärinen, Johanna Hakalahti, Kari Niemi & Petri Vuoristo

**High Alpha – Termisesti ruiskutetut kromioksidi- ja
piikarbidiseosteiset alumiinioksidipinnoitteet**

Loppuraportti



Tampereen teknillinen yliopisto - Tampere University of Technology

Leo Hyvärinen, Johanna Hakalahti, Kari Niemi & Petri Vuoristo

**High Alpha – Termisesti ruiskutetut kromioksidi- ja
piikarbidiseosteiset alumiinioksidipinnoitteet**
Loppuraportti

Tampereen teknillinen yliopisto. Materiaaliopin laitos
Tampere 2014

ISBN 978-952-15-3372-3



TAMPEREEN TEKNILLINEN YLIOPISTO

Materiaaliopin laitos

**High Alpha –
Termisesti ruiskutetut kromioksidi- ja piikarbidi-
seosteiset alumiinioksidipinnoitteet**

Loppuraportti

31.12.2013

Leo Hyvärinen, Johanna Hakalahti,

Kari Niemi & Petri Vuoristo

Sisällysluettelo

1. Johdanto	3
2. Yhteenveto kirjallisuusselvityksestä	4
3. Jauheiden valmistus ja testaus	6
3.1 Kromioksidiseostettujen jauheiden valmistus ja testaus	7
3.2 Piikarbidiseostettujen jauheiden valmistus ja testaus	14
4. Kromioksidiseostettujen pinnoitteiden valmistus	22
5. Cr ₂ O ₃ - seostettujen pinnoitteiden karakterisointi ja testaus	23
5.1 Cr ₂ O ₃ -seostettujen pinnoitteiden karakterisointi	24
5.2 Cr ₂ O ₃ -seostettujen pinnoitteiden mikrokovuus	29
5.3 Cr ₂ O ₃ -seostettujen pinnoitteiden abraasiokäyttäytyminen	33
5.4 Cr ₂ O ₃ -seostettujen pinnoitteiden korroosiokäyttäytyminen.....	36
6. SiC-seostettujen pinnoitteiden valmistus, karakterisointi ja testaus.....	40
6.1 SiC-seostettujen pinnoitteiden karakterisointi.....	41
6.2 SiC-seostettujen pinnoitteiden mikrokovuus	45
6.3 SiC-seostettujen pinnoitteiden abraasiokäyttäytyminen	47
6.4 SiC-seostettujen pinnoitteiden korroosiokäyttäytyminen.....	50
7. Yhteenveto	52
8. Julkaisut	54
Liitteet:.....	55

1. Johdanto

Tässä raportissa on esitetty yhteenveto termisesti ruiskutettujen alumiinioksidipohjaisten pinnoitejauheiden ja niistä eri termisillä ruiskutusmenetelmillä valmistettujen pinnoitteiden ominaisuuksista. Työ liittyy osana TTY:n Materiaaliopin laitoksella toteutettuun Tekes -rahoitteiseen High-ALPHA -projektiin, jossa alumiinioksidipinnoitteiden korroosio- ja kulumisominaisuuksia pyrittiin parantamaan faasistabiloinnin avulla.

Projektin alussa tehtiin kirjallisuusselvitys alumiinioksidin faasirakenteista, α -alumiinioksidin stabilointimenetelmistä ja spraykuivaukseen soveltuvista douppaus/seostusmenetelmistä ja materiaaleista. Sen perusteella kromioksidi on potentiaalinen seosaine alumiinioksidin alfa-faasin stabiloimiseksi.

Kromioksidiseosteisia pinnoitejauheita valmistettiin TTY:n Materiaaliopin laitoksen spraykuivaimella. Kromioksidipitoisuuksiksi valittiin: 4, 8, 16 ja 32 p-%. Referenssinpinnoitteina käytettiin sulatetuista ja murskatuista (F/C = fused/crushed) alumiinioksidista ja kromioksidista valmistettuja pinnoitteita.

Valmistettuja jauheita karakterisointiin ja niille tehtiin sintrauskokeita eri lämpötiloissa ja atmosfääreissä. Jauheista valmistettiin pinnoitteita plasmaruiskuttamalla (APS) ja suurnopeusliekkiruiskuttamalla (HVOF).

Valmistetut pinnoitteet tutkittiin (mikroskopia, kovuus, faasit) ja testattiin (kuluminen, korroosio). Pinnoitteiden rakennetutkimuksiin käytettiin optista mikroskooppia ja pyyhkäiselektronimikroskooppia (SEM). Kovuusmittaukset (Vickers) tehtiin pinnoitteiden poikkileikkauksista käyttäen 300 g:n mittauspainoa (HV0.3). Pinnoitteiden ja jauheiden faasirakenteet määritettiin röntgendiffraktiolla (XRD). Pinnoitteiden kulumiskestävyyttä testattiin kumipyöräabraasilaitteella (modifioitu ASTM G65 -testi). Korroosioaltistukset tehtiin kahdessa eri pH:ssa (pH 2 ja 13,2) lämpötilassa 85 °C. Altistusaika oli 310 tuntia. Liukenemamittaukset (ICP-AES -analyysit) ja pH-mittaukset altistusnesteistä kokeiden jälkeen tehtiin Eurofins Scientific Finland Oy:ssä.

2. Yhteenveto kirjallisuusselvityksestä

Epästabiilien transitioalumiinioksidien muodostuminen termisesti ruiskutettuun alumiinioksidipinnoitteeseen ei ole suotavaa ajatellen mekaanisesti tai kemiallisesti vaativia käyttöolosuhteita. Suotavampaa olisi, mikäli pinnoite koostuisi ominaisuuksiltaan paremmasta α - Al_2O_3 :sta. Tästä johtuen selvityksessä pyrittiinkin selvittämään syitä eri Al_2O_3 :n faasirakenteiden muodostumiselle sekä keinoja edesauttaa α - Al_2O_3 :n muodostumista pinnoitteeseen.

Vaikka alumiinioksidi on hyvin yleisesti ja pitkään käytetty pinnoitemateriaali ja Al_2O_3 :n termisestä ruiskutuksesta on julkaistu useita tuhansia artikkeleita oli yllättävää huomata kuinka pieni osa kirjallisuudesta paneutuu Al_2O_3 :n faasirakenteisiin ja niiden muodostumiseen. Myös α - Al_2O_3 :n muodostumisesta pinnoitteeseen ja eri seosaineiden vaikutuksesta α - Al_2O_3 :n faasirakenteen stabiloimiseksi on huomattavan vähän julkaistua kirjallisuutta verrattuna ylipäätään Al_2O_3 :n termisestä ruiskutuksesta julkaistuun määrään.

Selvityksen perusteella voidaan kuitenkin todeta Al_2O_3 :n käyttäytymisestä termisessä ruiskutuksessa, että esteenä α - Al_2O_3 :n muodostumiselle ei ole riittämätön lämpö vaan liian nopea jäähtymisnopeus. Ruiskutusprosessin aikana alumiinioksidipartikkelit täysin sulaaessaan kiteytyvät pinnoitteessa γ - Al_2O_3 :ksi johtuen γ - Al_2O_3 :n alhaisemmasta sulakiinteä rajapintaenergiasta verrattuna α - Al_2O_3 :iin. Pinnoitteeseen muodostuva α - Al_2O_3 muodostuu osittain sulaneista alumiinioksidipartikkeleista, joiden sulamaton ydin toimii partikkelin siemenkiteenä, jolloin sula alumiinioksidi kiteytyy siemenkiteen mukaiseksi faasirakenteeksi.

Kirjallisuudessa esiintyy useita erinäisiä keinoja α - Al_2O_3 :n määrän kasvattamiseksi pinnoitteissa, kuten ruiskutusparametrien säätäminen, partikkelikoon kasvattaminen, pinnoitusalueen esilämmittäminen, yms. Nämä keinot kuitenkin perustuvat joko osittain sulaneiden partikkelien määrän kasvattamiseen tai lämpötilan nostamiseen niin korkealle, että α - Al_2O_3 :n muodostuminen on mahdollista. Keinot eivät kuitenkaan ole käytännön kannalta järkeviä tai välttämättä edes mahdollisia.

Paras tapa α - Al_2O_3 :n määrän kasvattamiseksi on Al_2O_3 -jauheen seostaminen α - Al_2O_3 :n muodostumista edesauttavilla lisäaineilla. Kromioksidin lisäyksen on todettu nostavan α - Al_2O_3 :n muodostumislämpötilaa, mutta sen avulla on kuitenkin saavutettu jopa 80 paino-%:n α - Al_2O_3 -pitoisuus valmiissa pinnoitteessa. Titaanidioksidin lisäyksellä ei sen sijaan ole saatu merkittävää lisäystä α - Al_2O_3 :n määrän, mutta sen on todettu alentavan α - Al_2O_3 :n muodostumiseen vaadittavaa lämpötilaa. Kirjallisuuden perusteella ei α - Al_2O_3 :n täydellistä stabilisoitumista ole kuitenkaan saavutettu eikä toimivaa ratkaisua ole pystytty esittämään α - Al_2O_3 :n stabilisoimiseksi. Suurimmat α - Al_2O_3 -pitoisuudet on saavutettu noin 30 paino-%:n kromioksidilisäyksellä käyttäen WSP:a.

Selvitys kuitenkin jättää useita kysymyksiä avoimeksi, kuten eri stabilisointimenetelmien vaikutus muita ruiskutusmenetelmiä, kuin WSP:a, käyttäen. Myöskään mekanismeja eri seosaineiden vaikutuksesta ei kattavasti ole selvitetty eikä viittauksia muiden seosaineiden kuin Cr_2O_3 :n, TiO_2 :n ja ZrO_2 :n käytöstä löydetty. Kirjallisuus selvitys kokonaisuudessaan on esitetty liitteessä 1.

3. Jauheiden valmistus ja testaus

Työt jauheiden valmistusta TTY:llä varten aloitettiin hankkimalla projektin puitteissa Materiaaliopin laitokselle Niro Production Minor spraykuivain (kuva 1), varustettuna tyypin FS1 Rotary Atomizer atomisaattorilla, käytettynä Tikomet Oy:lta. Spraykuivaimella kuivattiin eri koostumuksilla valmistetuista lietteistä termiseen ruiskutukseen soveltuvia jauheita. Laitteen pystytyksen ja vedellä suoritettujen testiajojen jälkeen oli vuorossa testikuivaukset alumiinioksidilietteitä käyttäen.



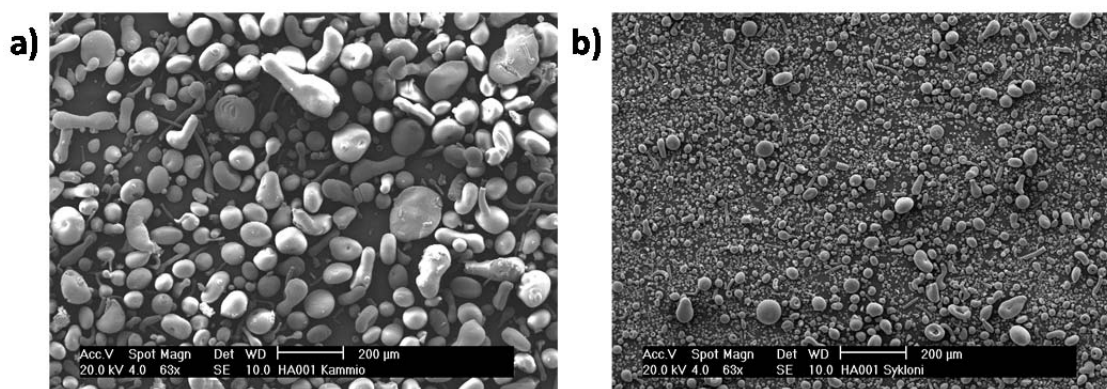
Kuva 1. Niro Production Minor spraykuivain ja FS1 Rotary Atomizer.

Jauheiden valmistamiseksi lietteistä spraykuivaamalla, oli valmistettava kuivaukseen soveltuvia lietteitä. Lietteiden raaka-aineiksi valittiin alumiinioksidi (MR-70, Martinswerk GmbH) sekä kromioksidi (Millidyne Oy) partikkelikooltaan $d_{10-90}=0,1-3$ ja $0,4-3,7 \mu\text{m}$, vastaavasti. Lisäksi lietteissä käytettiin dispergointiaineena anionista akryylipolymeeria CHP 805 (CH-Polymers Oy) sekä sideaineena styreeniakrylaattikopolymeeria CHP 204

(CH-polymers Oy). Lietteet valmistettiin ionivaihdettuun veteen käyttäen normaalia potkurisekoitinta lietteen sekoittamiseen, sekä IKA Ultra-Turrax T 50 Basic dispergointilaitetta lietteiden dispergoimiseksi. Dispergointiaineen määräksi päätettiin 0,2 % kiintoaineen määrästä sekä sideaineen määräksi 2 % kiintoaineen määrästä. Ilmoitetut arvot ovat tehollisia arvoja, jolloin tuotteen sisältämä vesi jätetään huomiotta. Myöhemmissä kokeissa side- ja dispergointiaineiden määrät todettiin riittäviksi.

3.1 Kromioksidiseostettujen jauheiden valmistus ja testaus

Ensimmäistä spraykuivausta varten valmistettiin liete HA001 puhtaasta alumiinioksidista, jonka kiintoainepitoisuus oli noin 80 p-%. Kuivausparametreiksi valittiin ilman sisääntulolämpötila noin 220 °C, ulostulolämpötila 110-120 °C sekä atomisaattorin pyörintänopeudeksi 25000 rpm. Kuivaimen sisääntulolämpötila asetettiin vakioksi ja ulostulolämpötila pyrittiin pitämään valitulla alueella säätämällä veden ja lietteen syöttöä kuivaimen. Kuivattu jauhe jakaantuu kuivaimessa valmiiksi kahteen eri fraktioon (kuva 2). Karkeampi fraktio kerääntyy kammion alle (kammiojauhe) ja hienompi fraktio syklonin alle (syklonijauhe).

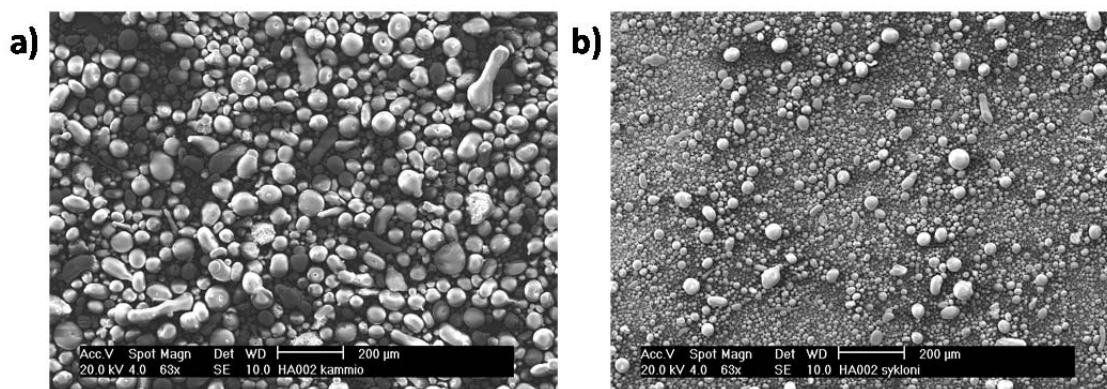


Kuva 2. SEM kuvat spraykuivatusta jauheesta HA001 a) kammiojauhe ja b) syklonijauhe.

Kuivatusta jauheesta määritettiin partikkelikokojakaumat Millidyne Oy:ssä, sekä jauhe kuvattiin elektronimikroskoopilla (SEM). Partikkelikokojakaumaksi kammiojauheelle tuli $d_{10-90}=21,89-115,7 \mu\text{m}$, jonka todettiin olevan liian karkea. Lisäksi SEM kuvat paljastavat jauheen koostuvan suurelta osalta venyneistä ja pidentyneistä partikkeleista, jonka pääteltiin johtuvan kuivatun lietteen liian suuresta viskositeetista, joten seuraavaa

kuivausta varten lietteen viskositeettia päätettiin pienentää laskemalla lietteen kiintoainepitoisuutta.

Seuraava liete (HA002) oli koostumukseltaan puhdasta alumiinioksidia ja valmistus- sekä kuivausparametreiltaan parametrit pidettiin muuten muuttumattomana, paitsi lietteen kiintoainepitoisuus laskettiin noin 76,5 %:iin lisäämällä lietteeseen vettä. Spraykuivauksen tuloksena saatiin kaksi fraktioiltaan erilaista jauhetta (kammio- ja syklonijauheet). Kokojakaumiltaan jauheet olivat, kammio $d_{10-90}=20,24-83,32 \mu\text{m}$ ja sykloni $d_{10-90}=8,086-51,88 \mu\text{m}$. SEM tarkastelun perusteella (kuva 3) jauheiden todettiin sisältävän huomattavasti vähemmän venyneitä ja pidentyneitä partikkeleita, joten lietteen viskositeetin todettiin olevan soveltuva jauheen kuivaukseen.

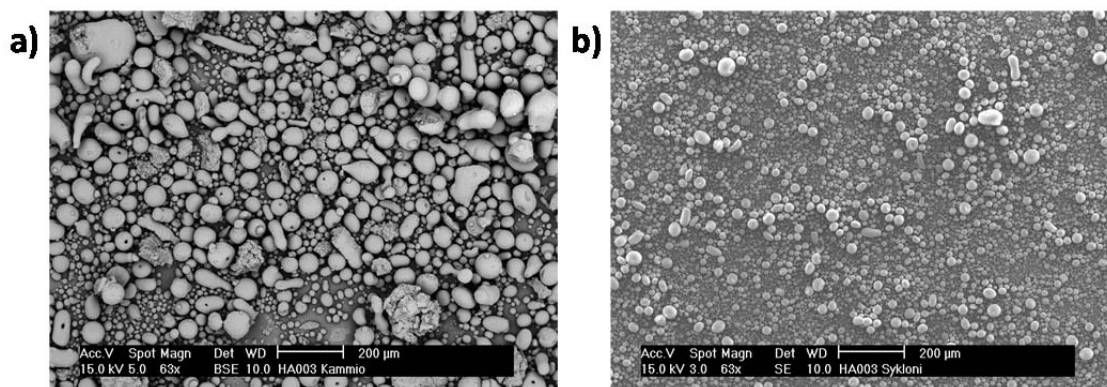


Kuva 3. SEM kuvat spraykuivatusta jauheesta HA002 a) kammiojauhe ja b) syklonijauhe.

Seuraavaksi kuivattava liete (HA003) oli koostumukseltaan $\text{Al}_2\text{O}_3 + 8 \text{ p-}\% \text{Cr}_2\text{O}_3$. Lietteen valmistus resepti pidettiin muuten samana, mutta sideainemäärää laskettiin 1 p-%:iin kiintoainemäärästä, jonka seurauksena lietteen kiintoainepitoisuus kasvoi hieman, noin 77 %:iin. Sideainemäärää haluttiin laskea, koska edelliset jauheet eivät sisältäneet hajonneita partikkeleita, joten pienemmän sideainemäärän ajateltiin olevan riittävä spraykuivaukseen. Spraykuivauksen tuloksena saatiin jälleen kaksi jauhetta (kuva 4), kokojakaumiltaan kammio $d_{10-90}=13,08-63,50 \mu\text{m}$ ja sykloni $d_{10-90}=5,336-35,58 \mu\text{m}$. SEM-kuvien perusteella alhaisemman sideainemäärän todettiin olevan riittävä.

Lietteistä HA001 ja HA003 valettiin myös kiinteät tankomaiset kappaleet ennen spraykuivausta. Tangoista leikattiin palat, joista määritettiin kutistuma lämpötilan funktiona dilatometrin avulla. Dilatometrillä saatujen tulosten (kuva 5) perusteella

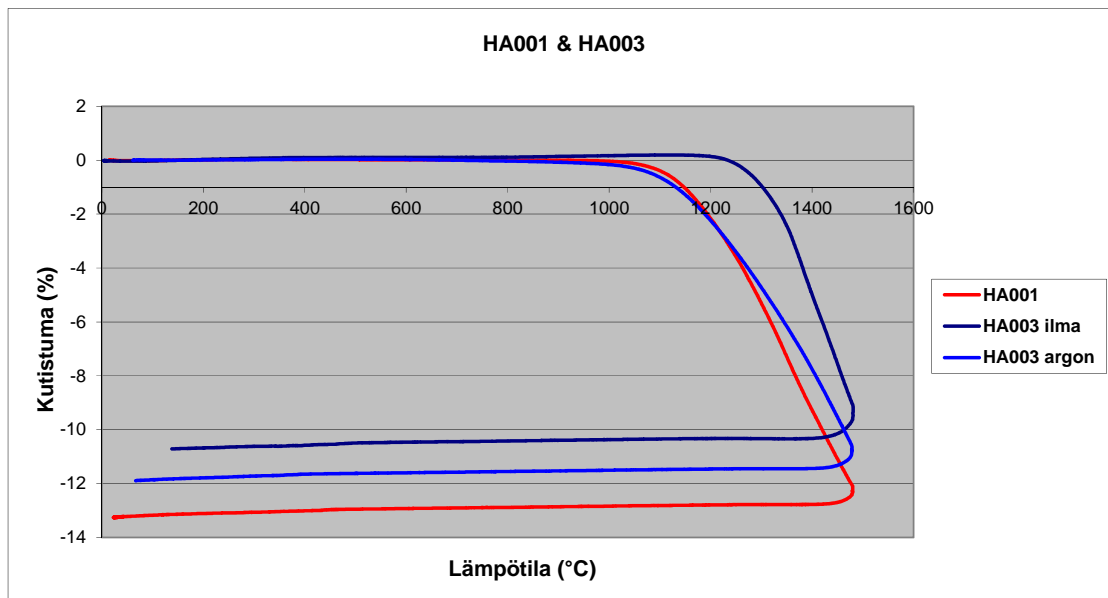
määritettiin jauheille sopiva sintrauslämpötila ja eri atmosfääreissä (ilma ja suojakaasu, myöhemmin myös is tai aa ilma-atmosfäärille sekä sk tai pa suojakaasuatmosfäärille). Suojakaasuatmosfäärin (typpi) käyttöä haluttiin selvittää erityisesti kromioksidiseosteisten jauheiden osalta, koska kromioksidilla on taipumus höyrystyä helposti korkeissa lämpötiloissa ilma-atmosfäärissä. Sintrausparametreiksi valittiin kaksi tuntia 1250 °C:ssa ilma-atmosfäärissä ja kolme tuntia 1225 °C:ssa suojakaasuatmosfäärissä.



Kuva 4. SEM kuvat spraykuivatusta jauheesta HA003 a) kammiojauhe ja b) syklonijauhe.

Jauheen HA003 faasirakenne analysoitiin röntgendiffraktiota (XRD) hyödyntäen (liite 3) Röntgendiffraktiokäyrien perusteella voidaan todeta, että ilma-atmosfäärissä sintrattu jauhe koostuu alumiini- ja kromioksidin muodostamasta seosfaasista (solid solution), jonka kiderakenne on α -alumiinioksidia (corundum, punaiset piikit liitteessä 3) vastaava. Ilma-atmosfäärissä kromioksidi on siis täysin liuenneena alumiinioksidin hilarakenteeseen, eikä kromioksidin (eskolaite, vihreät piikit liitteessä 3) piikkejä ole havaittavissa. Suojakaasuatmosfäärissä sen sijaan havaittavat faasit ovat α - Al_2O_3 sekä Cr_2O_3 , joten on oletettavaa, että pientä seostumista alumiini- ja kromioksidifaasien välillä tapahtuu diffuusion seurauksena, mutta pääasiassa faasit pysyvät seostumattomina. Faasien seostuminen sintrausten aikana pystyttiin havaitsemaan myös jauheiden värin perusteella, sillä lähtöjauheen ollessa vihertävää, muuttui ilma-atmosfäärissä sintrattu jauhe vaalean punaiseksi, kun taas suojakaasuatmosfäärissä sintrattu jauhe säilytti vihreän värinsä. Kromioksidin erilainen jakaantuminen jauhepartikkeleissa eri sintrausatmosfäärien vaikutuksesta on myös havaittavissa EDS analysoinnin avulla (kuva 1 liitteessä 2).

Jauheiden HA002 ja HA003 saamiseksi ruiskutettavaan muotoon, ne siis sintrattiin eri atmosfääreissä riittävän mekaanisen lujuuden saavuttamiseksi. Sintrauksen jälkeen jauheista erotettiin kaksi eri fraktiota mekaanisesti seulomalla. Seulotut fraktiot olivat 36-63 μm ja alle 36 μm , joista karkeampaa fraktiota käytettiin APS-pinnoitteiden valmistukseen ja hienompaa ruiskutettiin HVOF:llä.

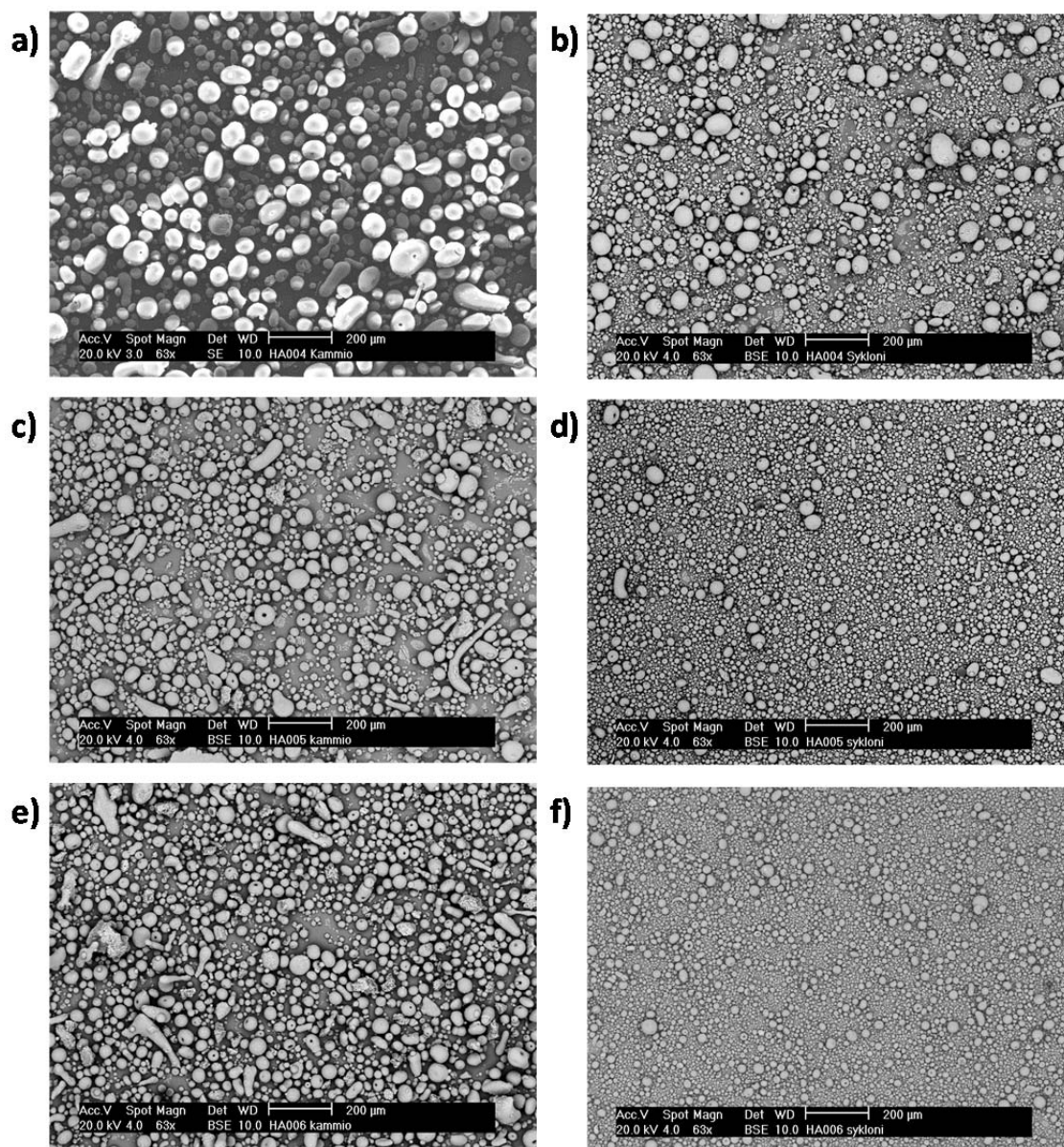


Kuva 5. Jauheiden HA001 ja HA003 kutistuma lämpötilan funktiona, jauheelle HA003 mitattu myös suojakaasuatmosfäärissä.

Jotta kromioksidiseostuksen vaikutusta pinnoitteiden ominaisuuksiin pystyttäisiin arvioimaan, päätettiin tehdä koesarja, jossa kromioksidin määrää vaihdellaan. Tätä varten valmistettiin alumiinioksidipohjaiset lietteet (HA004, HA005 ja HA006), joissa oli kromioksidia 4, 16 ja 32 p-% (vastaavasti) edellisten 0 ja 8 p-%:n lisäksi. Lietteen valmistuksen ja spraykuivauksen osalta parametrit pidettiin muuttumattomana, vain lietteen kromioksidipitoisuutta muutettiin. Muuten jauheet valmistettiin kuten aikaisemmin valmistettu HA003.

Spraykuivatuista jauheista määritettiin partikkelikokojakaumat ja ne kuvattiin SEM:llä (kuva 6). Partikkelikokojakaumiksi saatiin kammio ja syklonifraktioille vastaavasti; HA004 $d_{10-90}=21,96-116,1 \mu\text{m}$ ja $d_{10-90}=4,068-41,03 \mu\text{m}$, HA005 $d_{10-90}=13,36-71,65 \mu\text{m}$ ja $d_{10-90}=7,651-43,93 \mu\text{m}$ sekä HA006 $d_{10-90}=11,94-66,00 \mu\text{m}$ ja $d_{10-90}=5,609-37,92 \mu\text{m}$. Ruiskutukseen sopivien fraktioiden saamiseksi sekä partikkelikokojen hajonnan takia

jauheet sintrattiin kahdessa eri atmosfäärissä, kuten aikaisemmin, sekä seulottiin edellä mainittuihin fraktioihin, 36-63 μm APS:lle ja alle 36 μm HVOF:lle.



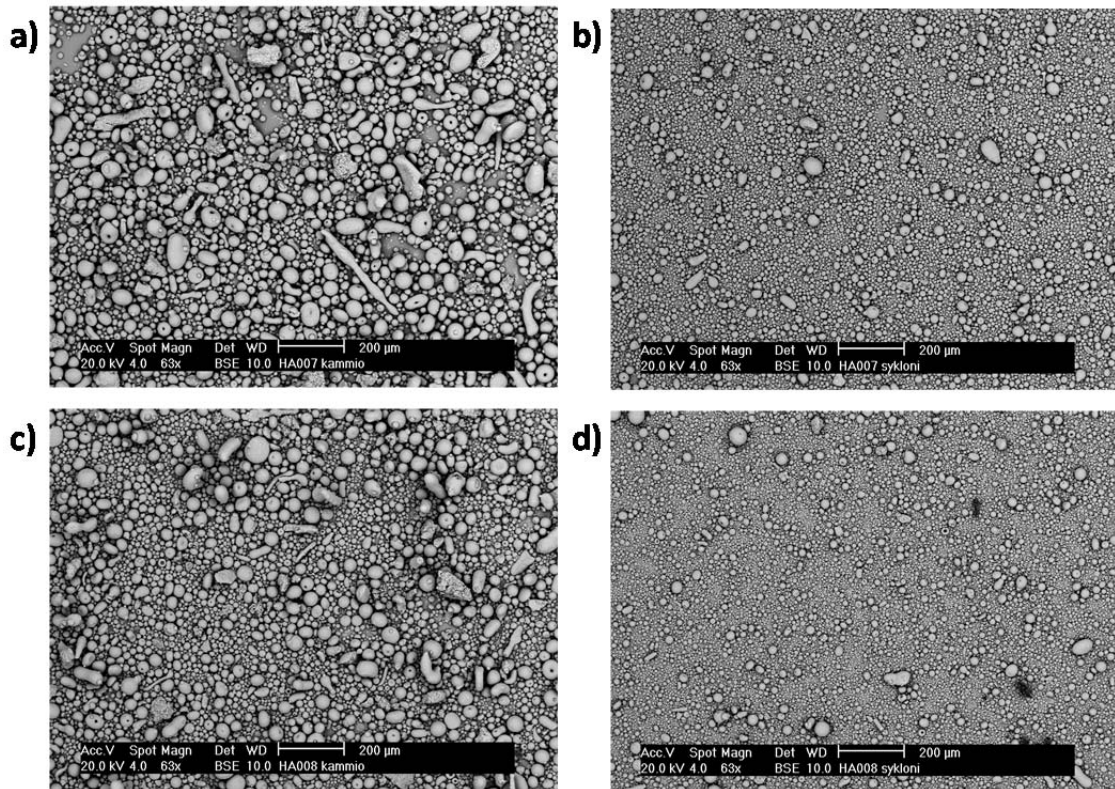
Kuva 6. SEM kuvat spraykuivatuista jauheista a) HA004 kammiojauhe, b) HA004 sykloijauhe, c) HA005 kammiojauhe, d) HA005 sykloijauhe, e) HA006 kammiojauhe ja f) HA006 sykloijauhe.

Kuivatut jauheet analysoitiin XRD:llä sekä ennen sintrauksia, että sintrausten jälkeen (liitteet 4-6). Ennen lämpökäsittelyä XRD-käyrien tulkinta on melko yksiselitteinen, sillä kaikki jauheet koostuvat vain α -alumiinioksidista ja kromioksidista, vain piikkien intensiteettien vaihdellessa seostusmäärän kasvaessa. Sen sijaan lämpökäsittelyjen

jälkeen eri sintrausatmosfäärien vaikutus jauheiden koostumukseen on varsin selvä. Vähiten seostettu jauhe HA004 (4 p-% Cr₂O₃), muuttaa väriään lämpökäsittelyjen jälkeen samoin kuin HA003. Ilma-atmosfäärissä sintratusta tulee vaaleanpunaista, suojakaasuatmosfäärissä sintratun pysyessä vihertävänä. Myös XRD-käyrien perusteella sama ilmiö voidaan todeta, sillä suojakaasussa sintratusta jauheesta on XRD-käyrän perusteella tunnistettavissa kromioksidifaasi, kun ilma-atmosfäärissä kromioksidi on täysin liuennut α -alumiinioksidin faasirakenteeseen muodostaen kiinteän tilan liuoksen.

16 ja 32 p-% seostetut jauheet (HA005 ja HA006) käyttäytyvät sintrauksessa hieman eritavalla, sillä niiden väri muuttuu vihreästä vihertäväksi tai rusehtavaksi. XRD-käyrien perusteella molemmista jauheista, huolimatta sintrausatmosfääristä, on tunnistettavissa faasit, jotka vastaavat koostumukseltaan α -alumiinioksidia sekä kromioksidin ja alumiinioksidin muodostamaa seosfaasia. Lisäksi suojakaasuatmosfäärissä sintratuista jauheista oli tunnistettavissa kromioksidia (eskolaite) vastaava faasi. Kromioksidiseostettujen jauheiden osalta XRD-käyristä on myöskin havaittavissa piikkien siirtymistä siten, että kromioksidin (eskolaite) piikit siirtyvät kohti α -alumiinioksidin (corundum) piikkejä. Piikien siirtyminen on selitettävissä faasien seostumisella lämpökäsittelyjen aikana, eli kromioksidi faasi sisältää hieman alumiinioksidia ja päinvastoin.

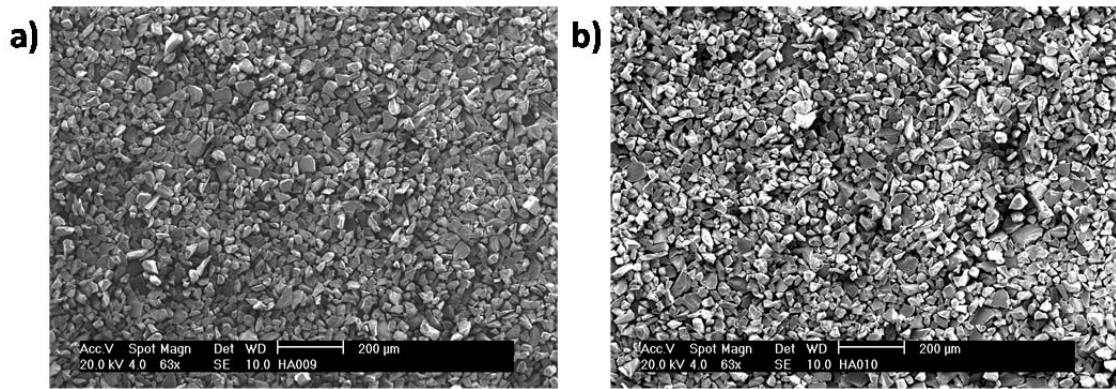
Koesarjan aikana jauheiden seulomisen todettiin olevan aikaavievä työvaihe, joten seuraaviin kuivauksiin partikkelikokoa pyrittiin pienentämään siten, että spraykuivaimelta saatavia kammio- ja syklonifraktioita pystyttäisiin suoraan käyttämään ruiskutusjauheina. Tätä varten valmistettiin lietteet HA007 ja HA008 (koostumukseltaan 8- ja 16 p-% Cr₂O₃) kuten edellä. Partikkelikoon pienentämiseksi spraykuivausparametreja kuitenkin muutettiin siten, että atomisaattorin pyörintänopeutta kasvatettiin 29000 rpm:n. Spraykuivauksen jälkeen jauheet kuvattiin SEM:llä (kuva 7) ja jauheita sintrattiin ilma-atmosfäärissä kahden tunnin ajan, jonka jälkeen jauheista erotettiin 90 μ m:n seulalla suurimmat agglomeraatit. Seulonnan tuloksena saaduista jauheista mitattiin partikkelikojakaumat ja tuloksiksi saatiin kammio- ja syklonijauheille vastaavasti; HA007 $d_{10-90}=17,39-74,79 \mu\text{m}$ ja $d_{10-90}=5,851-43,59 \mu\text{m}$ sekä HA008 $d_{10-90}=16,03-68,83 \mu\text{m}$ ja $d_{10-90}=5,174-36,09 \mu\text{m}$.



Kuva 7. SEM kuvat spraykuivatuista jauheista a) HA007 kammiojauhe, b) HA007 syklonijauhe, c) HA008 kammiojauhe, d) HA008 syklonijauhe.

XRD-analyysien (liite 7) perusteella ilmasintrautet jauheet olivat koostumukseltaan vastaavia verrattuna aikaisemmin tehtyihin. Sintrauksen jälkeen 8 p-% Cr_2O_3 seostetusta jauheesta (HA007) on havaittavissa vain seostunut α -alumiinioksidin mukainen faasi. 16 p-% Cr_2O_3 seostetusta jauheesta on tämän lisäksi havaittavissa myös alumiini- ja kromioksidin muodostama seosfaasi. Myös väritään jauheet vastaavat aikaisemmin tehtyjä.

Viimeisimpänä päätettiin valmistaa referenssijauheeksi kaksi jauhetta (HA009 ja HA010) mekaanisesti seostamalla, koostumukseltaan 8 ja 16 p-% Cr_2O_3 , vastaavasti. Jauheet valmistettiin käyttäen raaka-aineina Amperit 704.1 (Cr_2O_3) sekä Amperit (740.1) jauheita (H.C. Starck GmbH), jotka olivat kooltaan valmistajan mukaan 22-45 µm. Jauheista siis punnittiin sopivat määrät ja sekoitettiin ne keskenään mekaanisesti oikean koostumuksen saamiseksi, jonka jälkeen jauheet olivat valmiita ruiskutusta varten. Jauheista otettiin SEM-kuvat (kuva 8) sekä ajettiin XRD-analyysit (liite 8)



Kuva 8. SEM kuvat mekaanisesti seostamalla valmistetuista jauheista

a) HA009 ja b) HA010.

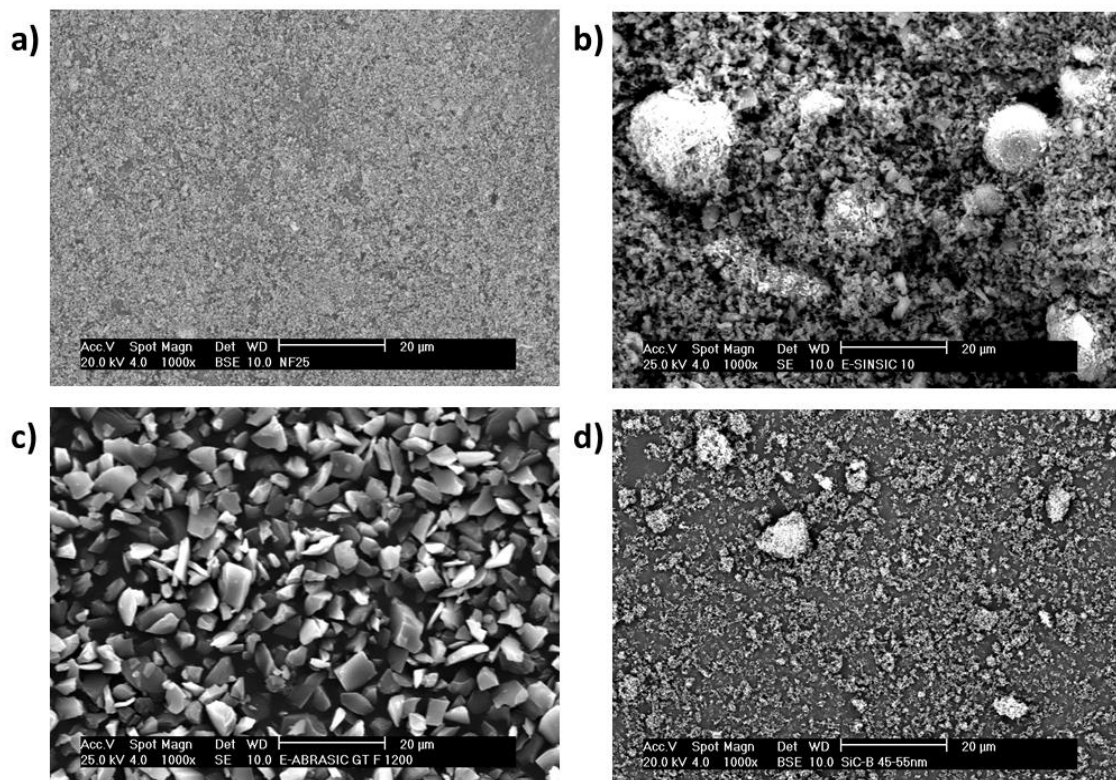
XRD-analyysien perusteella jauheet näyttäisivät koostuvan lähes puhtaasti α -alumiinioksidista, sillä kromioksidista on havaittavissa vain hyvin pienet piikit. SEM-kuvausten yhteydessä kuitenkin varmistettiin EDS-analyysin avulla, että jauheiden koostumus on todella sama kuin laskettu.

3.2 Piikarbidiseostettujen jauheiden valmistus ja testaus

Toiseksi seosaineeksi pinnoitteiden ominaisuuksien parantamiseksi kromioksidin lisäksi päätettiin valita piikarbidi (SiC). Piikarbidiseostuksen avulla oli tarkoitus vaikuttaa alumiinioksidin kiteytymiskäyttäytymiseen ruiskutusprosessin aikana siten, että korkeamman sulamispisteen omaava piikarbidi (alumiinioksidille $T_m=2072$ °C ja piikarbidille $T_m=2730$ °C) pysyisi kiinteässä olomuodossa ruiskutusprosessin aikana ja toimisi ydintäjänä alumiinioksidin kiteytymiselle. Toisaalta piikarbidiseostuksella pyrittiin myös kasvattamaan ruiskutuksessa kiinteinä pysyvien partikkelien määrää ja siten pyrkiä hillitsemään alumiinioksidikiteiden rakeenkasvua sintrauksen ja ruiskutuksen aikana (erityisesti nanokokoluokan piikarbidi).

Piikarbidiseostettujen jauheiden valmistamista varten hankittiin kaikkiaan neljää (4) erilaista piikarbidijauhetta. Karkeammat kolme piikarbidijauhetta (Silicon Carbide NF 25, E-SINSIC 10 ja E-ABRASIC GT F 1200) hankittiin ESK-SiC GmbH:lta Saksasta. Valmistajan mukaan jauheista kaksi hienompaa (NF 25 ja E-SINSIC 10) olivat partikkelikooltaan $d_{10-90}=0,1-1,2$ μm ja $d_{10-90}=0,2-2,2$ μm , vastaavasti. Jauheista kolmas (E-ABRASIC GT F 1200) oli käyttötarkoitukseltaan hioma-aine ja selkeästi karkeampaa $d_{3-94}=0,2-11,4$ μm ja

$d_{50}=3,5-4,8 \mu\text{m}$. Neljäs raaka-aineeksi hankittu piikarbidijauhe oli kokoluokaltaan huomattavasti muita hienompaa, sillä valmistaja ilmoittaa jauheen partikkelikooksi 45-55 nm. Hankittu jauhe oli Silicon Carbide (SiC- β 45-55 nm) toimittajana Nanostructured & Amorphous Materials Inc, USA. Hankittu nanokokoinen piikarbidi jauhe siis erosi kiderakenteeltaan muista hankituista (SiC- α vs. SiC- β). Kyseiseen jauheeseen päädyttiin paremman saatavuuden ja halvemmän hankintahinnan perusteella. Raaka-aineeksi hankittujen piikarbiin partikkelikokoa tarkasteltiin myös SEM-kuvien perusteella (kuva 9), sillä hienoimpien jauheiden kokojakaumaa ei pystytty määrittämään Millidyne Oy:ssä. SEM-kuvien perusteella jauheiden partikkelikoossa on havaittavissa selkeitä eroja ja valmistajien ilmoittavat kokojakaumat vaikuttaisivat olevan vähintäänkin suuntaantavia.

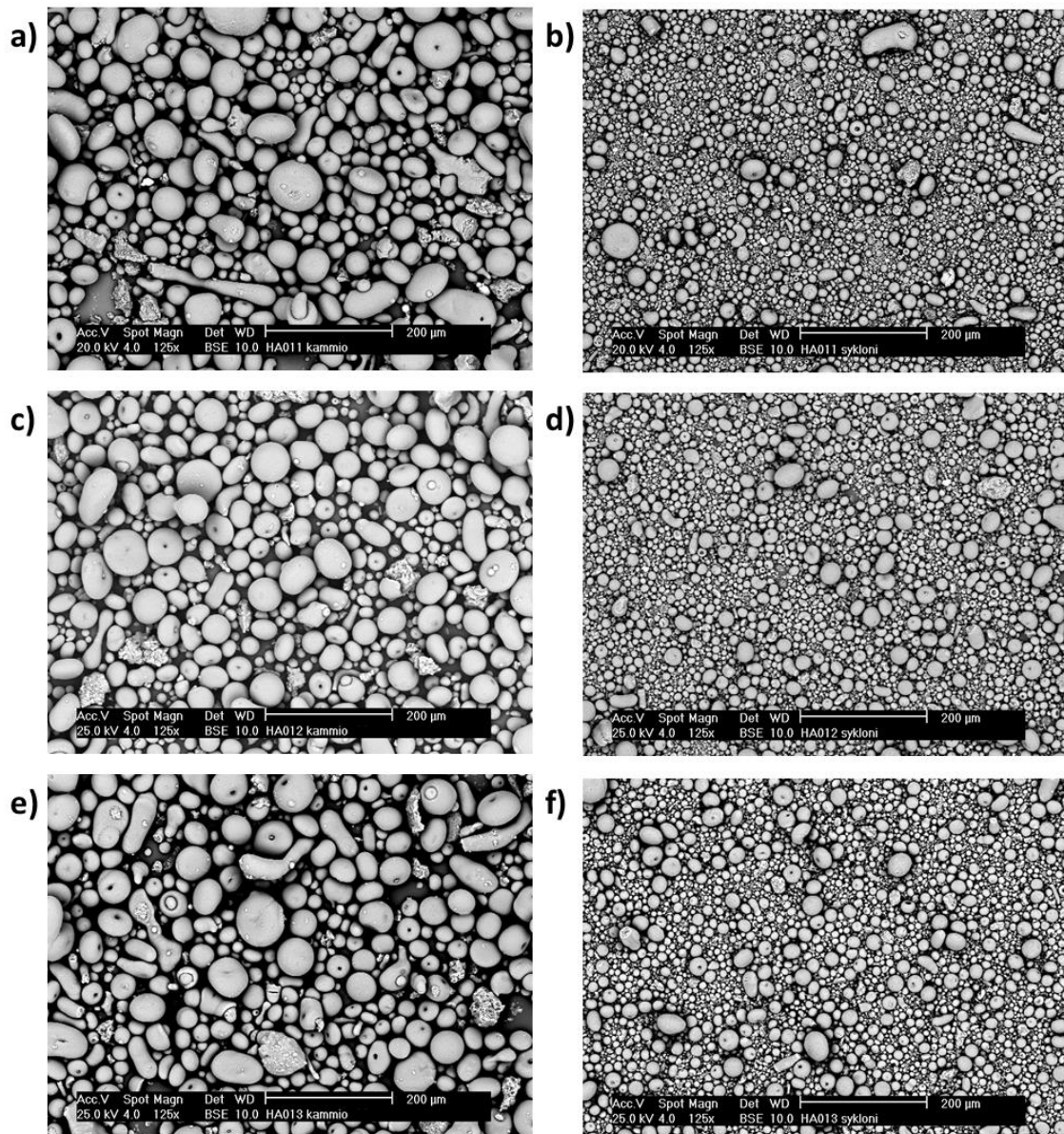


Kuva 9. Raaka-aineeksi hankittujen piikarbidijauheiden SEM-kuvat. a) Silicon Carbide NF 25 (ESK-SIC), b) E-SINSIC 10 (ESK-SIC), c) E-ABRASIC GT F 1200 (ESK-SIC) ja d) Silicon Carbide SiC-B (Nanostructured & Amorphous Materials Inc).

Piikarbidiseostettujen alumiinioksidijauheiden valmistamiseksi päätettiin piikarbidiseostuksen määräksi 4 p-% piikarbidia ja loput 96 p-% Al_2O_3 . Kolmesta

karkeammasta, ESK-SiC:n toimittamasta, piikarbidijauheesta valmistettiin jo aikaisemmin määritellyn reseptin mukaan (HA003) lietteet spraykuivausta varten. Lietteiden dispergointiainepitoisuus (CHP 805) pidettiin 0,2 %:ssa kiintoaineesta ja sideainepitoisuus (CHP 204) 1,0 %:ssa. Myös nesteen määrä pidettiin vakiona, joten lietteiden kiintoainepitoisuudeksi saatiin ~77 p-%. Kolme valmistettua lietettä, HA011 (4 p-% SiC NF 25), HA012 (4 p-% E-SINSIC 10) ja HA013 (4 p-% SiC E-ABRASIC GT F 1200), spraykuivattiin käyttäen atomisaattorin pyörintänopeutena aikaisemmin käytettyä 29000 rpm. Spraykuivauksen jälkeen jauheita ei sintrattu piikarbidin hapettumisen välttämiseksi, mutta suurimmat agglomeraatit seulottiin pois käyttäen 90 µm:n seulaa ja saaduista jauheista määritettiin partikkelikokojakaumat Millidyne Oy:ssä. Partikkelikokojakaumiksi saatiin kammio- ja syklonijauheille vastaavasti; HA011_{kammio} $d_{10-90} = 11,62-78,64 \mu\text{m}$ ja HA011_{sykloni} $d_{10-90} = 2,753-23,63 \mu\text{m}$, HA012_{kammio} $d_{10-90} = 10,76-73,66 \mu\text{m}$ ja HA012_{sykloni} $d_{10-90} = 3,285-27,02 \mu\text{m}$ sekä HA013_{kammio} $d_{10-90} = 8,373-68,90 \mu\text{m}$ ja HA013_{sykloni} $d_{10-90} = 3,306-28,89 \mu\text{m}$.

Spraykuivauksen jälkeen jauheet kuvattiin SEM:llä (kuva 10) ja jauheiden todettiin olevan rakenteeltaan termiseen ruiskutukseen soveltuvia. Lisäksi SEM-kuvausten yhteydessä jauheista ajettiin EDS-analyysit ja varmistuttiin piin esiintymisestä jauheissa. Spraykuivatuille jauheille ajettiin myös XRD-analyysit (Liite 14), joiden perusteella jauheiden faasirakenteissa ei ole merkittäviä eroja. Kaikki jauheet koostuvat pääasiassa alumiinioksidista, jonka piikit näkyvät selkeästi XRD-käyrissä. Tämän lisäksi jauheiden XRD-käyristä on selkeästi tunnistettavissa piikarbidin piikit, jotka sijaitsevat n. 35°:ssa olevan alumiinioksidin piikin molemmiin puolin.



Kuva 10. SEM-kuvat spraykuivatuista jauheista a) HA011 kammio ja b) HA011 sykloni, c) HA012 kammio ja d) HA012 sykloni sekä e) HA013 kammio ja f) HA013 sykloni.

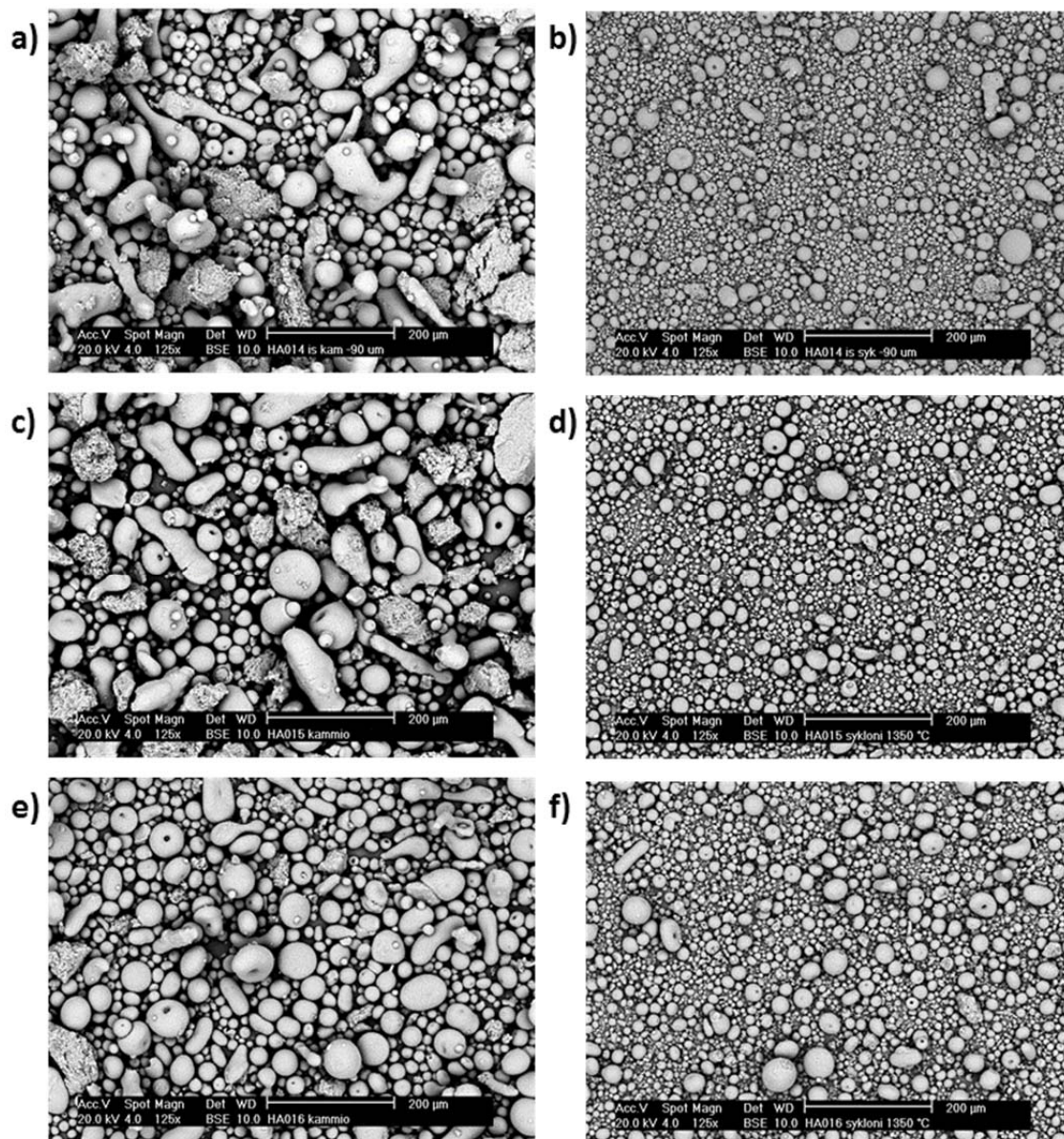
Edellisten piikarbidiseostettujen jauheiden lisäksi päätettiin kokeilla myös kromioksidi- ja piikarbidiseostuksen yhteisvaikutusta pinnoitteen ominaisuuksiin. Tätä varten valmistettiin liete HA014, jonka koostumus oli $\text{Al}_2\text{O}_3 + 16 \text{ p-}\% \text{ Cr}_2\text{O}_3 + 4 \text{ p-}\% \text{ SiC}$ (E-ABRASIC GT F 1200). Piikarbidiksi kyseiseen lietteeseen valittiin karkein raaka-aine E-ABRASIC GT F 1200 myöhemmin selitettävien piikarbidin dispergointiin liittyvien ongelmien takia. Lisäksi päätettiin kokeilla nanokokoisen piikarbidijauheen toimivuutta seosaineena sekä piikarbidiseostuksen lisäyksen vaikutuksia pinnoitteen ominaisuuksiin. Näitä varten valmistettiin kaksi eri lietettä, koostumukseltaan HA015 $\text{Al}_2\text{O}_3 + 4 \text{ p-}\% \text{ SiC}$

(SiC- β 45-55 nm) ja HA016 $\text{Al}_2\text{O}_3 + 8 \text{ p-}\%$ SiC (E-ABRASIC GT F 1200). Lietteiden valmistuksen osalta lietteillä HA014 ja HA016 resepti pidettiin muuttumattomana, joten lietteiden kiintoainepitoisuudeksi saatiin $\sim 77 \text{ p-}\%$. Lietteiden HA015 osalta lietteenvalmistusta jouduttiin hieman muokkaamaan, sillä lietteen dispergointiainepitoisuutta päätettiin nostaa 0,4 %:iin johtuen nanokokoisesta raaka-aineesta. Lisäksi lietteiden valmistuksen yhteydessä jouduttiin lietteiden nestemäärää kasvattamaan johtuen lietteiden sakkautumisesta, joten lopulliseksi kiintoainepitoisuudeksi saatiin $\sim 72 \text{ p-}\%$.

Lietteet spraykuivattiin kuten edellä, jonka jälkeen jauheet päätettiin sintrata, edellisten jauheiden ruiskutuskäyttötymisen perusteella. Edellisiä piikarbidiseostettuja jauheita ruiskutettaessa jauhetta kertyi varsinkin HVOF-ruiskun suuttimeen, joten tästä pyrittiin pääsemään eroon sintraamalla jauheet ja täten parantamalla jauheiden mekaanista kestävyyttä. Sintrausparametreiksi valittiin $1350 \text{ }^\circ\text{C}$ typpiatmosfäärissä pelkästään piikarbidiseosteille jauheille, HA015 ja HA016. Typpiatmosfääriä käyttämällä pyrittiin ehkäisemään piikarbidin hapettumista sintrauksen aikana. Kromioksidilla seostetulle jauheelle (HA014) sintraus suoritettiin $1250 \text{ }^\circ\text{C}$:ssa ilma-atmosfäärissä, jolla pyrittiin edesauttamaan kromioksidin tasaista jakautumista jauheeseen. Sintrauksen jälkeen jauheista seulottiin karkeimmat agglomeraatit pois $90 \mu\text{m}$:n seulalla ja jauheesta mitattiin partikkelikokojakaumat. Partikkelikokojakaumiksi saatiin seuraavaa; HA014_{kammio} $d_{10-90}=16,91-69,25 \mu\text{m}$ ja HA014_{sykloni} $d_{10-90}=5,427-32,41 \mu\text{m}$, HA015_{kammio} $d_{10-90}=16,46-86,81 \mu\text{m}$ ja HA015_{sykloni} $d_{10-90}=4,827-25,22 \mu\text{m}$ sekä HA016_{kammio} $d_{10-90}=18,05-74,26 \mu\text{m}$ ja HA016_{sykloni} $d_{10-90}=4,716-23,03 \mu\text{m}$.

Sintratut ja seulotut jauheet kuvattiin elektronimikroskoopilla (kuva 11) sekä jauheista ajettiin XRD-analyysit (liite 15). SEM-kuvien perusteella jauheissa ei ole merkittäviä eroja aikaisemmin valmistettuihin jauheisiin verrattuna ja jauheiden morfologia vaikuttaisi pinnoitukseen soveltuvalta. SEM-kuvausten yhteydessä jauheille suoritettiin myös EDS-analyysit, joilla varmistuttiin piin esiintymisestä jauheissa. XRD-analyysien perusteella piikarbidilla seostetuilla jauheilla (HA015 ja HA016) ei tapahdu merkittäviä faasimuutoksia sintrauksen aikana. Alumiinioksidi vaikuttaisi pysyvän omana faasinaan, tai ainakaan sen piikit eivät siirry seostumisen vaikutuksesta. Lisäksi vain piikarbidilla seostetuilla jauheilla, on XRD-käyristä havaittavissa piikarbidin esiintyminen omana

faasinaan. Sen sijaan piikarbidilla ja kromioksidilla seostetulla jauheella (HA014) on XRD-käyrien perusteella havaittavissa selkeästi kromioksidifaasin seostuminen alumiinioksidiin. Lisäksi osa kromioksidista pysyy omana faasinaan myös sintrausten jälkeen. Myös osa piikarbidista säilyy sintrauksessa piikarbidina ja on tunnistettavissa XRD-käyrästä, mutta osa piikarbidista hapettuu piidioksidiksi sintrauksen aikana. Tämä on selkeästi havaittavissa XRD-käyrästä uuden piikin ilmaantuessa noin 21.5° kohdalle.

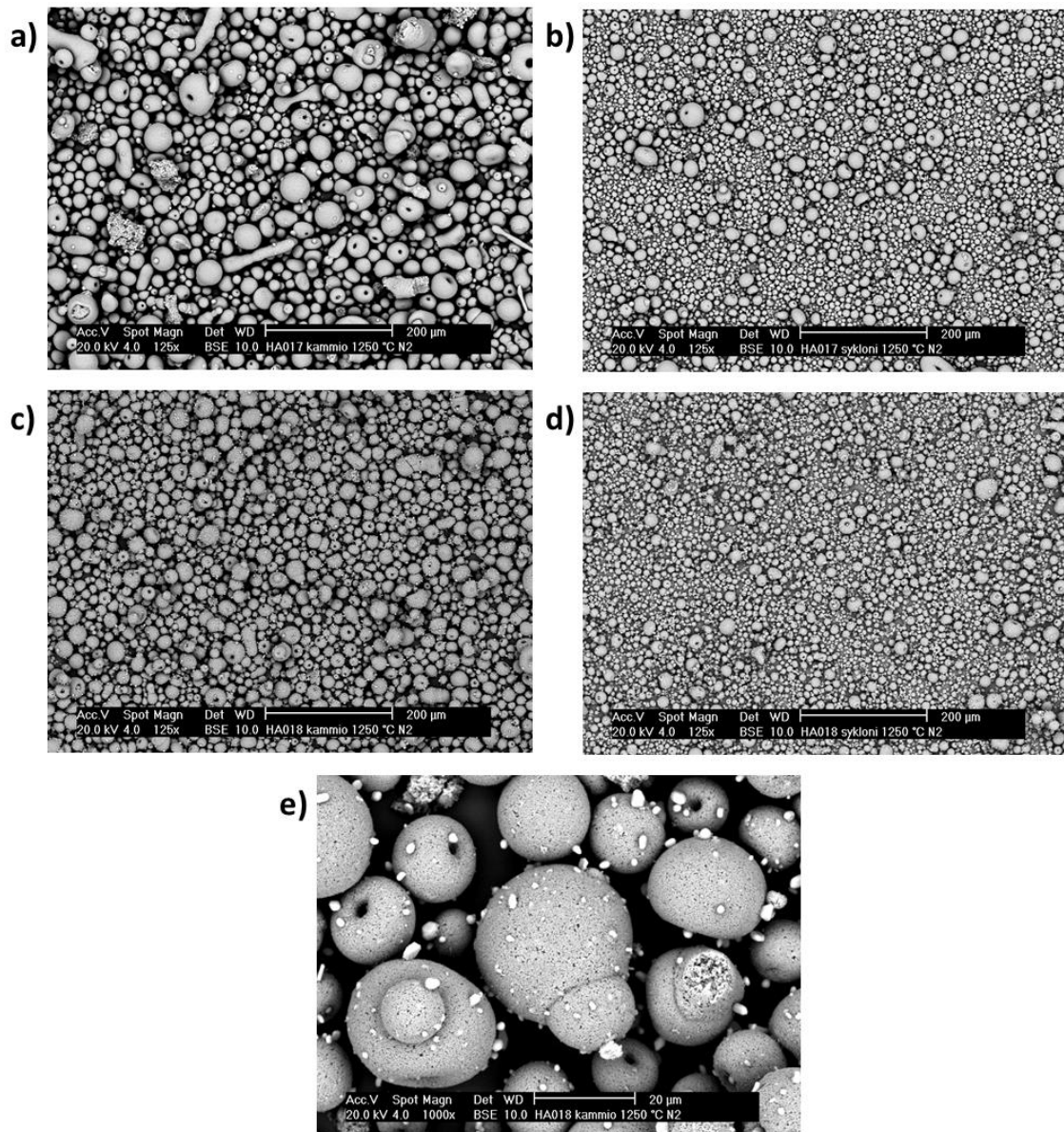


Kuva 11. SEM-kuvat spraykuivatuista jauheista a) HA014 kammio ja b) HA014 sykloni, c) HA015 kammio ja d) HA015 sykloni sekä e) HA016 kammio ja f) HA016 sykloni.

Johtuen jo aikaisemminkin mainituista ongelmista hienoinpien piikarbidijauheiden dispergoimisessa, päätettiin viimeisimpänä kokeena valmistaa kaksi lietettä käyttäen VTT:n helmikuulamyllyä, jolla pystytään parantamaan lietteen dispergoitumista. Valmistettavien lietteiden koostumuksiksi päätettiin $\text{Al}_2\text{O}_3 + 4 \text{ p-}\% \text{ SiC}$ (HA017) ja $\text{Al}_2\text{O}_3 + 16 \text{ p-}\% \text{ Cr}_2\text{O}_3 + 4 \text{ p-}\% \text{ SiC}$ (HA018). Raaka-aineena piikarbidiseostukseen käytettiin 2/3 osaa SiC- β 45-55 nm ja 1/3 osaa E-SINSIC 10. Osa nanokokoisesta piikarbidista päätettiin siis korvata hieman karkeammalla vaihtoehdolla, johtuen nanokoisen piikarbidiraaka-aineen (SiC- β 45-55 nm) vähyydestä. Lisäksi erona aikaisempaan, lietteiden dispergointiainepitoisuutta kasvatettiin 0,2:sta 0,4 p-%:iin. Myös lietteiden valmistuksen yhteydessä jouduttiin lietteiden nestemäärää hieman kasvattamaan siten, että lopulliseksi kiintoainepitoisuudeksi saatiin $\sim 72 \text{ p-}\%$. Lietteiden valmistukseen käytettiin siis helmikuulamyllyä, jolla lietteitä myllytettiin noin 45 min piikarbidin lisäyksen jälkeen ja vähintään 30 min kaikkien raaka-aineiden lisäyksen jälkeen.

Valmistetut lietteet spraykuivattiin samoja kuivausparametreja käyttäen kuin edellä ja kuivatut jauheet sintrattiin jauheiden mekaanisen lujuuden varmistamiseksi. Sintrausparametreiksi päätettiin $1250 \text{ }^\circ\text{C}$ tyypiatmosfäärissä. Sintrauslämpötilaa laskettiin hieman ja atmosfäärinä käytettiin typpeä, joilla pyrittiin ehkäisemään piikarbidin hapettumista piidioksidiksi sintrauksen aikana. Sintrauksen jälkeen jauheista seulottiin karkeimmat agglomeraatit pois käyttäen $90 \mu\text{m}$:n seulaa ja saaduista jauheista määritettiin partikkelikokojakaumat. Partikkelikokojakaumiksi saatiin seuraavaa; HA017_{kammio} $d_{10-90}=16,60-52,29 \mu\text{m}$ ja HA017_{sykloni} $d_{10-90}=4,868-26,14 \mu\text{m}$ sekä HA018_{kammio} $d_{10-90}=10,05-37,48 \mu\text{m}$ ja HA018_{sykloni} $d_{10-90}=3,960-18,88 \mu\text{m}$.

Sintratut ja seulotut jauheet kuvattiin SEM:llä (kuva 12) sekä jauheille ajettiin XRD-analyysit (liite 16). SEM kuvien perusteella jauheet eivät eroa rakenteeltaan aikaisemmin tehdyistä, tosin partikkelikoko on hieman aikaisempaa pienempi. Merkillepantavaa SEM-kuvissa on kromioksidilla ja piikarbidilla seostetussa jauheessa (HA018) näkyvät vaaleat partikkelit agglomeraattien pinnalla (kuva 12 e). SEM-kuvausten yhteydessä suoritetuilla EDS-analyysillä vaaleiden partikkeleiden todettiin olevan hyvin kromipitoisia.



Kuva 12. SEM-kuvat spraykuivatuista jauheista a) HA017 kammio ja b) HA017 sykloni, c) HA018 kammio ja d) HA018 sykloni sekä e) HA018 kammio.

Myös XRD-analyysien perusteella jauhe HA018 sisältää alumiinioksidin lisäksi puhdasta kromioksidia, joten osa kromioksidista ei ole seostunut alumiinioksidin faasirakenteeseen sintrauksen aikana. Lisäksi kyseisestä jauheesta on selkeästi havaittavissa kromi- ja alumiinioksidin muodostama seosfaasi. Molemmista jauheista (HA017 ja HA018) on tunnistettavissa piikarbidi, mutta tämän lisäksi myös piidioksidi, jonka esiintymisestä on havaittavissa selkeä piikki noin 30 °:een kohdalla. Lisäksi kromioksidilla seostetulla jauheella (HA018) on havaittavissa myös toinen piidioksidin piikki noin 21,5 °:een kohdalla.

4. Kromioksidiseostettujen pinnoitteiden valmistus

Kaikki valmistetut jauheet valmistettiin pinnoitteeksi termisesti ruiskuttamalla, joko plasmaruiskuttamalla (APS) tai suurnopeusliekkiruiskuttamalla (HVOF) (liite 9). APS:llä ruiskutetut jauheet olivat seulottu fraktioon 36-63 μm (jauheet HA002-HA006) tai jauheiden HA007 ja HA008 tapauksessa käytettiin kammiojauhetta, josta oli seulottu pois yli 90 μm :n agglomeraatit. Ensimmäiset ruiskutukset tehtiin parametreilla P1 (taulukko 1.) jauheille HA002 ja HA003. Tämän jälkeen päätettiin kokeilla hieman alhaisemman tehon parametreja P4, jotka kuitenkin osoittautuivat huonoiksi. Tämän seurauksena palattiin parametreihin P1, jotka ovat tyypillisesti käytetyt parametrit alumiinioksidin ruiskuttamiseen.

	APS P1	APS P2	APS P3	APS P4
Virta	610 A	610 A	630 A	580 A
Argon	41 slpm	50 slpm	60 slpm	41 slpm
Vety	14 slpm	12 slpm	14 slpm	10 slpm

Taulukko 1. Käytetyt ruiskutusparametrit APS:llä.

Kaikista jauheista ruiskutettiin APS:lle soveltuvista fraktioista pinnoitteet parametreilla P1, paitsi HA003 suojakaasussa ja HA004 ilmassa sintratuista jauheiden pienen määrän vuoksi. Lisäksi jauheista HA007 ja HA008 ruiskutettiin pinnoitteet myös parametreilla P2 ja P3, jotta voitaisiin arvioida pinnoitusparametrien vaikutusta pinnoitteen ominaisuuksiin. Kyseisistä jauheista ruiskutettiin pinnoitteet myös syklonijauheista, jotta voitaisiin arvioida partikkelikoon vaikutusta pinnoitteen ominaisuuksiin. Lisäksi APS:llä ruiskutettiin referenssipinnoitteet mekaanisesti seostetuista jauheista HA009 ja HA010, sekä puhtaasta alumiinioksidijauheesta A740.1 (Amperit 740.1, H.C. Starck GmbH).

HVOF:llä valmistettiin pinnoitteet jauheista HA002-HA006, jotka oli seulottu fraktioon alle 36 μm . Lisäksi jauheista HA007 ja HA008 valmistettiin pinnoitteet syklonijauheista, joista oli seulottu suurimmat agglomeraatit pois 90 μm :n seulalla. HVOF:llä käytetyt parametrit olivat eteenin virtaus 93 slpm, hapen 253 slpm ja ruiskutusetäisyys 150 mm.

5. Cr₂O₃- seostettujen pinnoitteiden karakterisointi ja testaus

Kaikista valmistetuista pinnoitteista valmistettiin kiillotetut poikkileikkaushieet, jotka kuvattiin elektronimikroskoopilla (SEM, Philips XL30) sekä SE- (secondary electrons) että BSE-moodeilla (backscattered electrons). Lisäksi pinnoitteiden kemiallinen koostumus varmistettiin EDS-analyysin (energy dispersive spectrometer) avulla. Röntgendiffraktion avulla määritettiin pinnoitteiden faasirakenne, sekä suhteellinen α/γ -suhde oheisen yhtälön mukaisesti:

$$C_{\alpha}^{Al_2O_3} (\%) = \frac{A_{\alpha} (113)}{A_{\alpha} (113) + 0.89A_{\gamma} (400)} \times 100 \quad (\text{Eq 1})$$

missä A on kyseisen piikin pinta-ala. Kyseisen yhtälön avulla ei pystytä määrittämään pinnoitteen α -Al₂O₃-pitoisuutta, vaan α - ja γ -faasien määrä suhteessa toisiinsa. Yhtälö ei myöskään huomioi kromioksidin tai amorfisten faasien osuutta pinnoitteen rakenteessa.

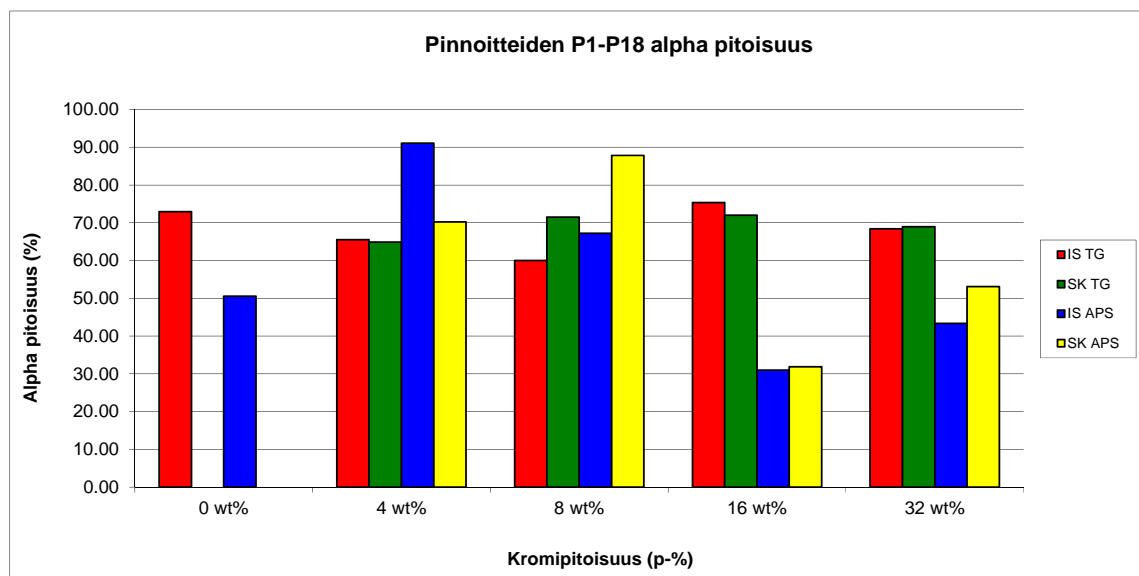
Pinnoitteiden ominaisuuksia testattiin sekä kemiallisesti että mekaanisesti. Mekaanisia ominaisuuksia testattiin kovuusmittauksilla sekä kumipyöräabraasiotesteillä. Kovuusmittaukset suoritettiin Vickers kovuusmittauksilla käyttäen mikrokovuusmittaria (Matsuzawa MMT-X7) 300 g:n (2,94 N) painolla. Pinnoitteiden mikrokovuudet määritettiin kiillotetuista pinnoitteiden poikkileikkauksista mittaamalla 10 mittausta per näyte. Pinnoitteiden kulumiskestävyyttä arvioitiin kumipyöräabraasiotestillä, jossa näytteitä painetaan kumipyörää vasten 13 N:n voimalla ja partikkelikooltaan 0,1-0,6 mm kvartsia käytetään abrasiivina. Käytetty testilaitte on modifikaatio ASTM G 65 standardista.

Pinnoitteiden kemiallista kestävyttä arvioitiin korroosioaltistustesteillä. Testejä varten pinnoitteet ruiskutettiin ohuille peltilevyille, joista pinnoitteet voitiin irrottaa. Irrotetuista pinnoitteista punnittiin 0,3 g:n painoiset näytteet, jotka altistettiin happamalle ja emäksiselle liukselle 310 tunnin ajan 85 °C:ssa. Käytetyt liuokset valmistettiin ionivaihdetusta vedestä sekä rikkihaposta ja natriumhydroksidista siten, että liuosten pH-arvot olivat 2,0 ja 13,2, vastaavasti. Altistuksen jälkeen pinnoitepalat poistettiin liuoksista ja liuokset lähetettiin analysoitavaksi ICP-AES menetelmällä

(inductively coupled plasma-atomic emission spectroscopy) Eurofins Scientific Finland Oy:lle Tampereelle, jossa liuoksista määritettiin niiden alumiini- ja kromipitoisuudet.

5.1 Cr₂O₃-seostettujen pinnoitteiden karakterisointi

Kuten mainittua, kaikkien pinnoitteiden faasirakenne analysoitiin XRD:llä sekä pinnoitteet kuvattiin SEM:llä. Ohessa tuloksia pinnoitteille P1-P18, jotka on ruiskutettu jauheista HA002-HA006 (koostumukseltaan Al₂O₃ + 0, 4, 8, 16 ja 32 p-% Cr₂O₃). Ruiskutetut pinnoitteet koostuvat XRD-analyysien perusteella pääasiassa α- ja γ-alumiinioksidista, tai tarkemmin sanottuna hieman kromioksidilla seostuneista em. faaseista. Ilma-atmosfäärissä sintratuista (is tai aa) jauheista valmistetuissa pinnoitteissa ei muita havaittavia faaseja esiintynyt. Suojakaasussa sintratuista jauheista (sk tai pa) oli havaittavissa XRD-analyysien perusteella kromioksidi-faasi (eskolaite), joka säilyi sekä APS- että HVOF-ruiskutuksissa ja oli havaittavissa myös pinnoitteiden XRD-analyyseissä (liite 10). Merkittävimpänä erona pinnoitteille suoritetuissa XRD-analyyseissä oli kromioksidifaasin lisäksi α- ja γ-faasien piikkien intensiteettien vaihtelu. Faasien osuudet määritettiin edellä mainitulla kaavalla ja tulokset on esitetty kuvassa 13.

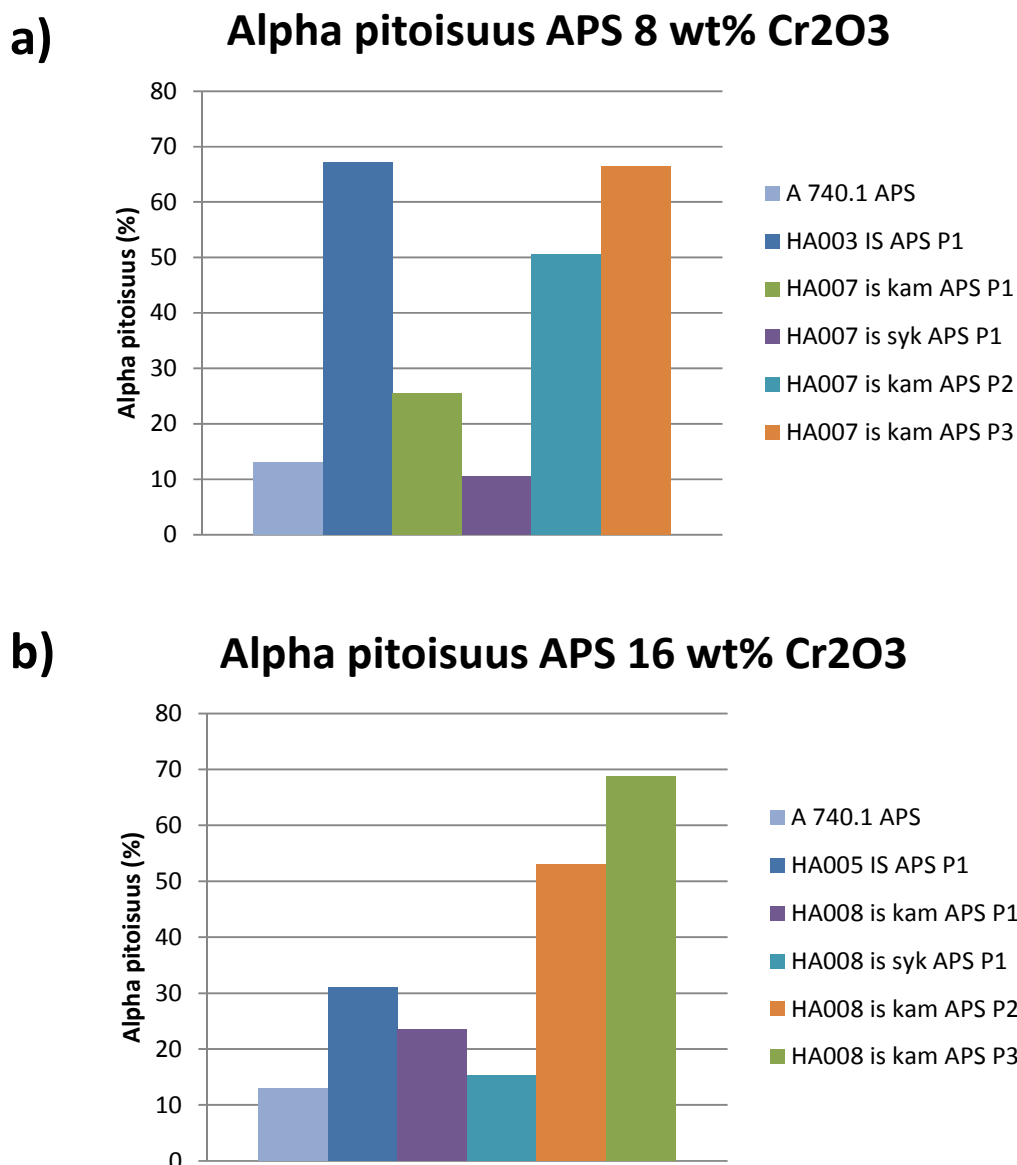


Kuva 13. Jauheista HA002-HA006 valmistettujen pinnoitteiden P1-P18 α-faasin osuus verrattuna γ-faasin määrään.

Merkillepantavaa pinnoitteiden α -pitoisuudessa on kaksi huomattavan korkeaa arvoa (P6 ja P9). Pinnoitteiden korkea α -pitoisuus on seurausta jauhepartikkelien heikosta sulamisesta ruiskutusprosessin aikana. Tällöin myös saatavasta pinnoitteesta muodostuu ohut ja heikko ominaisuuksiltaan, joka on havaittavissa myös pinnoitteista otetuista SEM-kuvista (liite 11 b) ja e)). HVOF-pinnoitteilla ei kromiseostuksella todettu olevan juurikaan merkitystä pinnoitteen α -pitoisuuteen, sillä se pysyi noin 70 %:ssa huolimatta kromioksidin määrästä. APS-pinnoitteilla sen sijaan kromioksidin lisäys vaikuttaisi kasvattavan pinnoitteen α -pitoisuutta (liite 2), huolimatta siitä, että kromioksidin määrä lisättäessä 8:sta 16:een p-%:iin tapahtuu α -pitoisuudessa pudotus. Jauheiden sintrausatmosfäärillä ei todettu olevan vaikutusta pinnoitteiden α -pitoisuuteen.

SEM-kuvien perusteella (liitteet 11 ja 12) pinnoitteet P1-P18 vaikuttavat keskenään hyvinkin samanlaatuisilta, lukuun ottamatta pinnoitteita P6 ja P9. Varsinkin APS-pinnoitteiden osalta on havaittavissa pinnoitteen rakenteen tiivistymistä kromioksidipitoisuuden kasvaessa. HVOF-pinnoitteiden osalta vastaavaa ei ole niin selvästi havaittavissa, mutta jokaisen pinnoitteen pinnalla näyttäisi olevan tiiviimpi kerros, jonka muodostumista ei pystytty selittämään.

Jauheista HA007 ja HA008 sekä A740.1 valmistetut pinnoitteet olivat faasirakenteeltaan XRD-analysien perusteella vastaavia kuin aikaisemmin tehdyt. Puhdas alumiinioksidipinnoite A740.1 koostui vain α - ja γ -alumiinioksidista. Seostetuista jauheista valmistetut pinnoitteet koostuivat vastaavista seosfaaseista, eikä kromioksidia (eskolaite) ollut havaittavissa. Pinnoitteiden α -pitoisuuksissa sen sijaan oli eroa verrattuna aikaisemmin tehtyihin, kuten kuvasta 14 selviää. Pinnoitusparametreilla P1 pinnoitteiden P19 ja P21 α -pitoisuus jää huomattavasti alhaisemmaksi, kuin aikaisemmin vastaavalla koostumuksella tehtyjen pinnoitteiden. Ero korostuu edelleen pinnoitteilla P20 ja P22, jotka ovat samalla koostumuksella, mutta hienommasta syklonijauheesta ruiskutetut pinnoitteet. Pinnoitteiden alhainen α -pitoisuus on seurausta jauheen pienemmän partikkelikoon aiheuttamasta jauheen paremmasta sulamisesta pinnoitusprosessin aikana. Erot jauheen erilaisessa sulamiskäyttäytymisessä pinnoitusprosessin aikana on myös havaittavissa pinnoitteiden SEM-kuvista (liite 13), joiden perusteella parametreilla P1 ruiskutetut pinnoitteet ovat muita tiiviimpiä ja paksumpia rakenteeltaan.

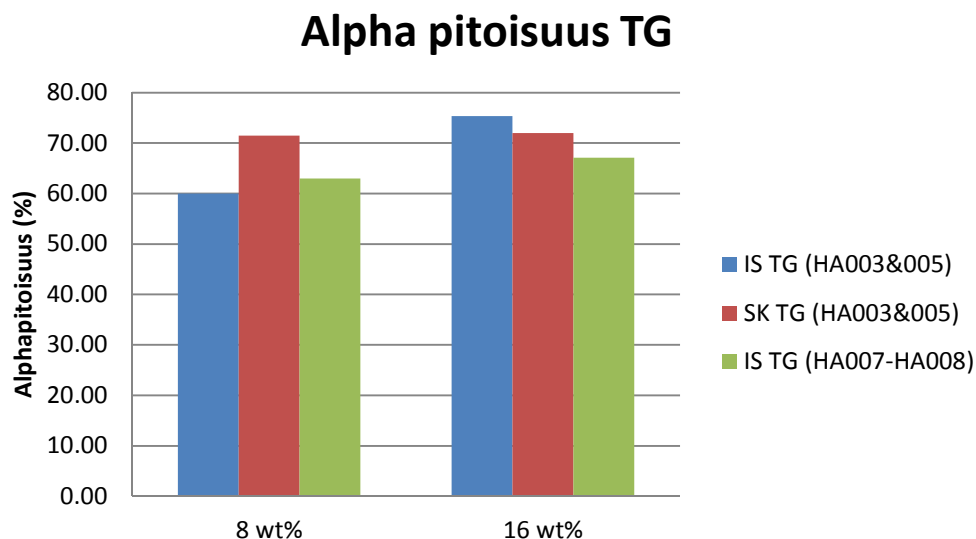


Kuva 14. Jauheista HA007 ja HA008 valmistettujen APS-pinnoitteiden P19-P26 α -faasin osuus verrattuna γ -faasin määrään. Vertailuna myös pinnoitteet P5, P13 sekä P33.

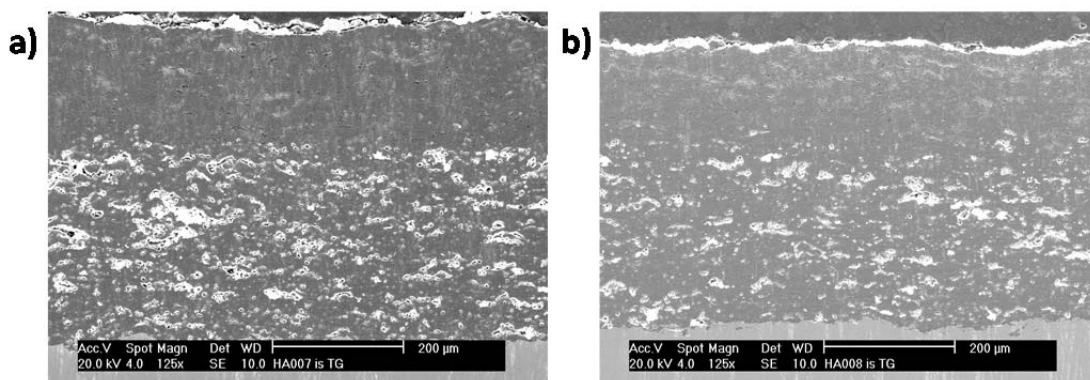
Parametreilla P2 ja P3 ruiskutettujen pinnoitteiden α -pitoisuus on huomattavasti korkeampi kuin parametreilla P1 tehtyjen pinnoitteiden, noin 50-70 %. Korkeampi α -pitoisuus on seurausta jauhepartikkeleiden sulamattomuudesta ruiskutuksen aikana. Tämä on myös havaittavista pinnoitteiden SEM-kuvista, sillä pinnoitteet P23-P26 ovat rakenteeltaan huomattavasti huokoisempia kuin muut liitteessä 13 esitetyt pinnoitteet.

HVOF:llä ruiskutettujen pinnoitteiden (P27 ja P28) osalta sekä pinnoitteiden rakenne, että pinnoitteiden α -pitoisuus on yhtenevä aikaisemmin tehtyjen pinnoitteiden kanssa,

kuten kuvista 15 ja 16 selviää. Tämä on hyvinkin odotettu tulos, sillä ruiskutusparametreja ei varioitu HVOF:n osalta. Toisaalta myöskään kuivausparametreilla ei juuri ole vaikutusta syklonijauheen kokojakaumaan, sillä jauhe luokittuu kuivaimessa ilmavirran vaikutuksesta.



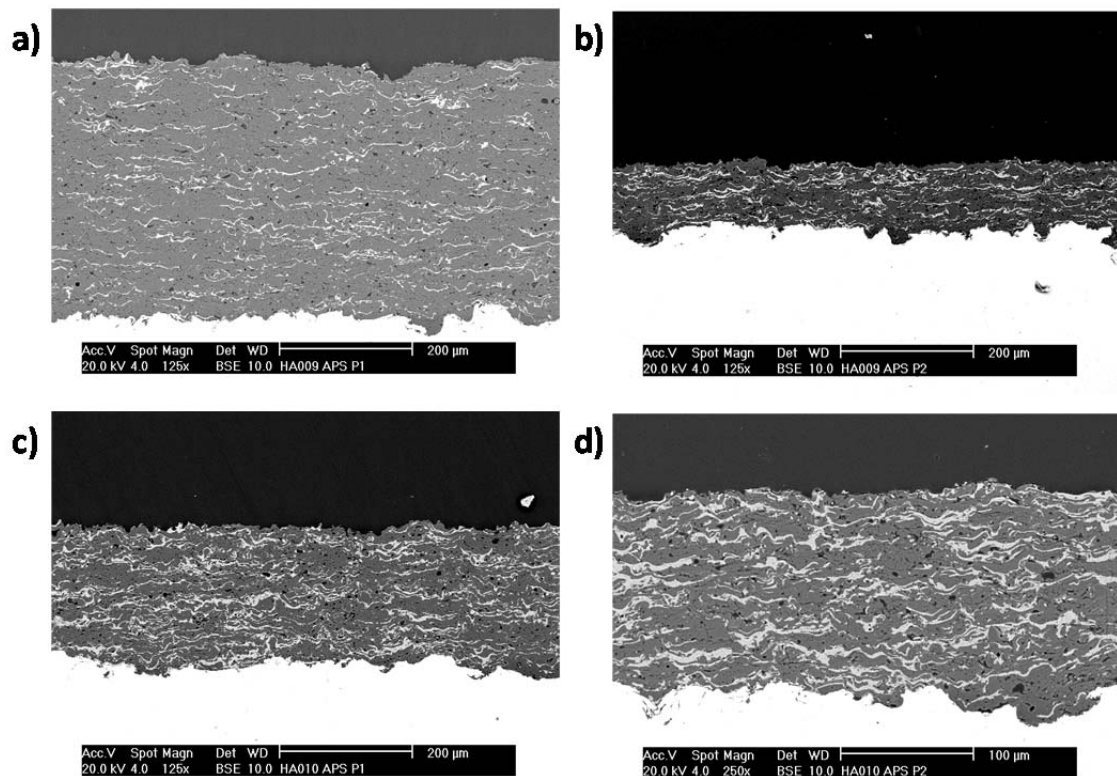
Kuva 15. Jauheista HA007 ja HA008 valmistettujen HVOF-pinnoitteiden P27 ja P28 α -faasin osuus verrattuna γ -faasin määrään. Vertailuna myös pinnoitteet aikaisemmin tehdyt saman koostumuksen omaavat pinnoitteet.



Kuva 16. SEM-kuvat HVOF:lla jauheista a) HA007 (P27) ja b) HA008 (P28) ruiskutetuista pinnoitteista.

Mekaanisesti seostamalla tehdyistä jauheista (koostumus 8 p-% Cr_2O_3 HA009 ja 16 p-% Cr_2O_3 HA010) APS:llä ruiskutetuilla pinnoitteilla on havaittavissa yhtäläinen vaikutus pinnoitusparametreilla kuin aikaisemminkin. Parametreilla P2 ruiskutetut pinnoitteet

(kuva 17 b) ja d)) jäävät ohuemmiksi kuin P1:llä ruiskutetut pinnoitteet (huom. HA010 P2 ylityksiä lähes kaksinkertainen määrä muihin verrattuna). Lisäksi SEM-kuvien perusteella on havaittavissa, että lämmöntuonti ruiskutuksen aikana ei ole riittävä faasien seostumisen saavuttamiseksi, sillä kuvissa näkyvät vaaleat raidat ovat lähes puhdasta kromioksidia. Kyseisille pinnoitteille P29-P32 ei suoritettu XRD-analysointia.

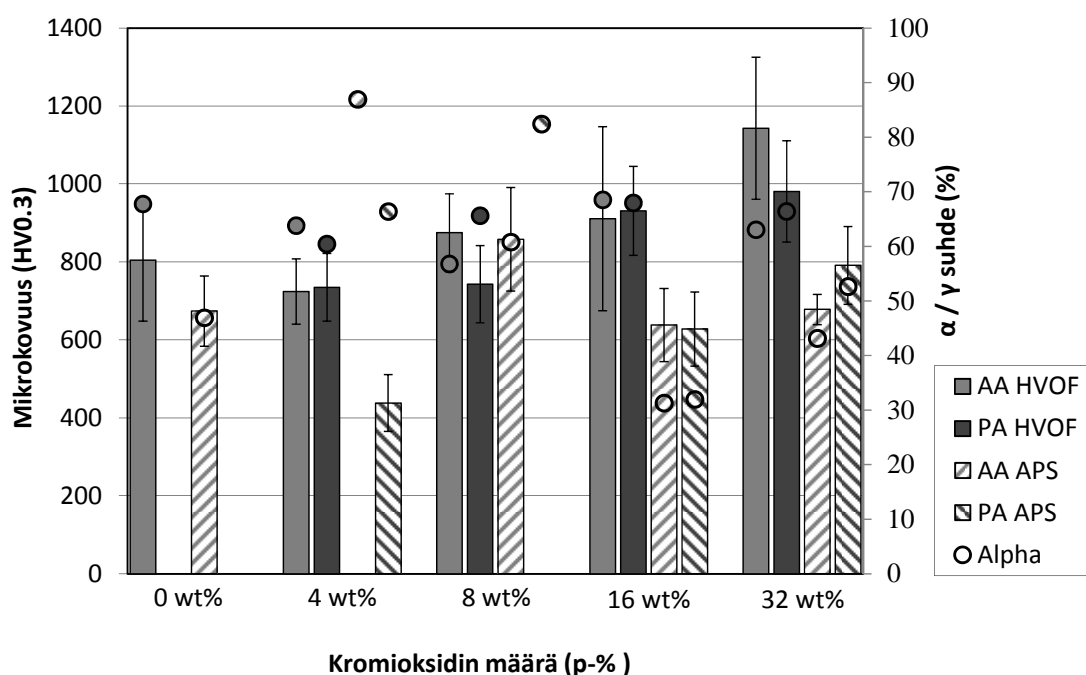


Kuva 17. SEM-kuvat mekaanisesti seostamalla tehdyistä jauheista APS:llä ruiskutetuista pinnoitteista a) ja b) HA009 sekä c) ja d) HA010.

Huolimatta siitä, että pinnoituskokeissa ei saavutettu α -faasin täydellistä stabilointia, saavutettiin kokeilla rohkaisevia tuloksia. Varsinkin APS:lla ruiskutetuilla pinnoitteilla voidaan todeta kromioksidin määrällä olevan vaikutusta pinnoitteen α -pitoisuuteen. Lisäksi havaittiin pinnoitusparametreilla ja jauheen partikkelikoolle olevan hyvinkin suuri vaikutus pinnoitteen rakenteeseen ja α -pitoisuuteen. HVOF:llä tehdyille pinnoitteille kromioksidiseostuksen vaikutus ei ole yhtä selkeä, mutta ainakaan näiden analysointimenetelmien perusteella ei sillä ole myöskään negatiivista vaikutusta.

5.2 Cr₂O₃-seostettujen pinnoitteiden mikrokovuus

Ruiskutetuista pinnoitteista valmistettiin kiillotetut poikkileikkaushieet, joista määritettiin pinnoitteiden mikrokovuus 300 g:n painolla (HV0,3) mittaamalla 10 mittausta per näyte. Tulosten esittämisessä on pyritty käyttämään samaa jaottelua kuin aikaisemminkin, eli pinnoitteiden P1-P18 kovuusmittaustulokset on esitetty kuvassa 18 (AA = ilma-atmosfääri ja PA = suojakaasuatmosfääri). Kuvassa on myös vertailun vuoksi esitetty pinnoitteiden α -pitoisuus. Kovuusmittaustuloksista on jätetty pois pinnoitteen heikon laadun vuoksi pois pinnoitteiden P6 ja P9 (4 p-% AA APS sekä 8 p-% PA APS).



Kuva 18. Jauheista HA002-HA006 valmistettujen pinnoitteiden P1-P18 mikrokovuus, mikrokovuuden keskihajonta sekä α -pitoisuus.

HVOF-pinnoitteiden osalta tulokset vaikuttavat melko selkeästi tulkittavilta. Kromioksidiseostuksen määrä ei näyttäisi vaikuttavan pinnoitteiden α -pitoisuuteen, mutta sen sijaan parantaa pinnoitteiden kovuutta. Kromioksidiseostuksen määrän kasvaessa 0:sta 32 p-%:iin kasvaa pinnoitteiden mikrokovuus noin 800 jopa yli 1000 HV0,3:iin. Jauheiden sintrausparametreilla ei ole havaittavissa selkeää vaikutusta pinnoitteiden kovuuteen.

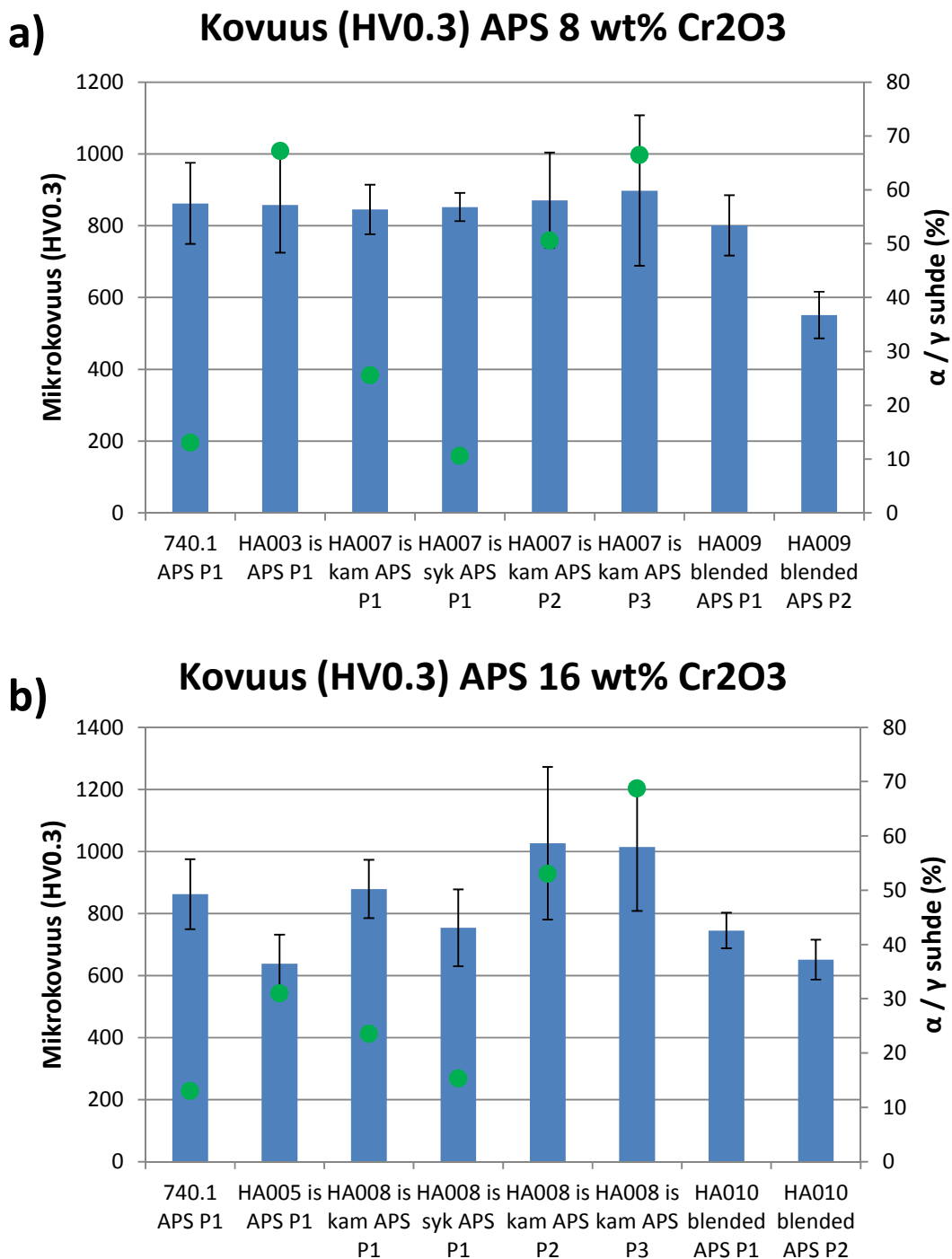
APS-pinnoitteiden osalta tulokset ovat hieman vaikeammin tulkittavia, sillä 4 p-%:n kromioksidiseostuksella pinnoitteen kovuus laski jopa puhtaan alumiinioksidipinnoitteen alapuolelle kun taas 8 p-%:n seostuksella saavutettiin parhaat kovuusarvot. Hajonta tuloksissa johtuu todennäköisesti vaihtelusta jauhepartikkelien sulamiskäyttäytymisessä. Yleisesti ottaen kromioksidin määrän kasvattaminen paransi pinnoitteiden kovuutta.

Pinnoitusparametrien vaikutusta APS-pinnoitteiden kovuuteen tutkittiin jauheilla HA007 ja HA008 (8 ja 16 p-% Cr₂O₃, vastaavasti). Lisäksi tuloksien yhteydessä on verrattu myös hienommasta syklonifraktiosta APS:llä ruiskutettujen pinnoitteiden, kaupallisen A740.1 pinnoitteiden sekä mekaanisesti seostamalla valmistetuista jauheista (HA009 ja HA010) valmistettujen pinnoitteiden kovuusarvoja ja tulokset on esitetty kuvassa 19.

Tulosten perusteella voidaan todeta että 8 p-%:n kromioksidiseostuksella, ei pinnoitusparametreilla tai jauheen partikkelikoolle ole merkittävää vaikutusta pinnoitteiden mikrokovuuteen. Pinnoitteiden kovuusarvot pysyvät parametrien vaihtelusta huolimatta yli 800 HV_{0,3}:n, kuten myös vertailuna käytetyn A740.1:n. Tosin pinnoitusparametreilla P2 ja P3 kovuudet alkavat lähestyä jo 900 HV_{0,3}:a. Huomionarvoista tuloksissa on mittausten keskihajonnan kasvaminen pinnoitusparametrien vaikutuksesta, kuten myös hyvin pieni hajonta syklonijauheesta ruiskutetulla pinnoitteella. Pieni hajonta viittaa jauhepartikkelien parempaan sulamiseen ruiskutusprosessin aikana, mikä johtaa rakenteeltaan tasalaatuisempaan pinnoitteeseen, kuten myös pinnoitteiden SEM-kuvista on havaittavissa. Kylmemmillä parametreilla P2 ja P3 ruiskutetuilla pinnoitteilla kovuusmittausten hajonta on suurta, johtuen pinnoitteen huokoisesta ja säröilevästä rakenteesta.

Koostumuksella 16 p-% Cr₂O₃ ruiskutettujen pinnoitteiden osalta tulokset ovat samansuuntaisia, sillä parametreilla P2 ja P3 ruiskutetuilla pinnoitteilla on mittaustulosten hajonta varsin suurta. Toisaalta parametreilla P2 ja P3 ruiskutettujen pinnoitteiden mikrokovuus on parantunut yli 1000 HV_{0,3}:een, mutta varsinkin parametreilla P3 ruiskutetun pinnoitteen rakenne on sen verran huokoinen, että ei varsinaisesti voida puhua pinnoitteen ominaisuuksien paranemisesta. Hienommasta syklonijauheesta ruiskutetun pinnoitteen kovuusarvot laskevat verrattuna

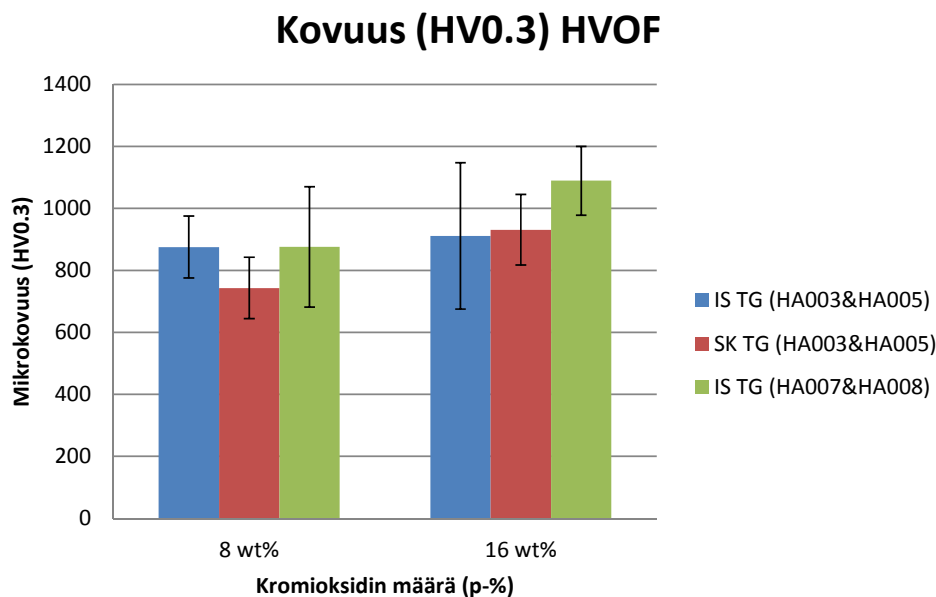
kammiojauheesta ruiskutettuun sekä sen α -pitoisuuden jäädessä alhaiseksi, voidaan todeta, että hienomman fraktion käyttö ei tuo lisäarvoa pinnoitteelle.



Kuva 19. Mikrokovuusmittausten tulokset pinnoitteille P19-P26 sekä P29-P33.

Kromioksidiseostuksen määrä 8 p-% a) ja 16 p-% b).

Mekaanisesti seostettujen jauheiden (blended) osalta voidaan kovuusmittausten perusteella todeta, että spraykuivatut jauheet tuottavat parempilaatuisen pinnoitteen. Kovuudeltaan blended jauheista tehdyt pinnoitteet ovat noin 100-200 HV0,3 heikompia parhaimmillaankin ja parametreilla P2 ruiskutetut pinnoitteet vielä tätäkin heikompia. Lisäksi pinnoitteiden koostumus ja rakenne eivät ole homogeenisiä, eikä pinnoitteiden paksuus ole verrattavissa spraykuivatuista jauheista valmistettuihin pinnoitteisiin.



Kuva 20. Mikrokovuusmittausten tulokset HVOF-pinnoitteille, koostumuksella 8 ja 16 p-% Cr₂O₃.

HVOF:llä syklonijauheista HA007 ja HA008 ruiskutettujen pinnoitteiden mikrokovuudet on esitetty kuvassa 20. Mittausten perusteella voidaan todeta varsinkin koostumuksella 16 p-% Cr₂O₃ pinnoitteen olevan merkittävästi kovempi kuin aikaisemmin tehdyt, sillä kovuusarvot ovat noin 200 HV0,3 parempia ja myös mittaustulosten keskihajonta on huomattavasti pienempi. Alhaisemmalla kromioksidipitoisuudella sen sijaan kovuusarvot ovat samaa luokkaa aikaisemmin tehtyjen kanssa. Tulokset ovat toisaalta hyvinkin oletettuja, sillä jauheiden partikkelikoossa ei suuria vaihteluita ole, kuten ei myöskään pinnoitteiden rakenteessa.

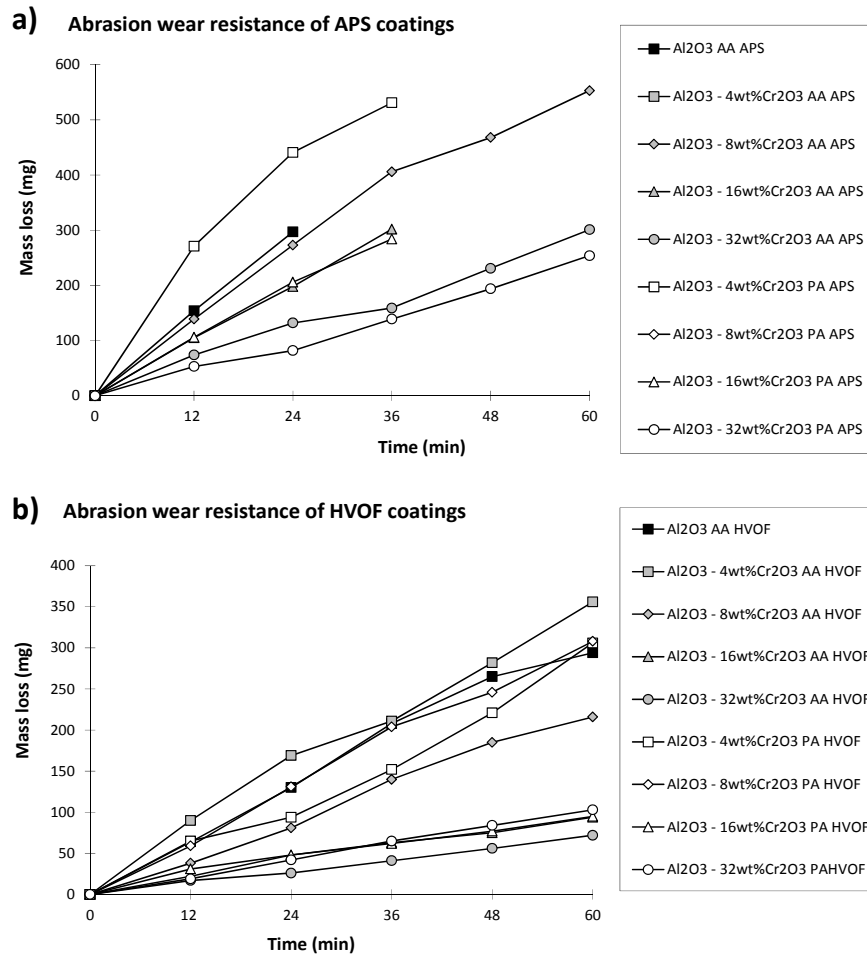
5.3 Cr₂O₃-seostettujen pinnoitteiden abraasiokäyttäytyminen

Ruiskutettujen pinnoitteiden kulumiskestävyttä arvioitiin kumipyöräabraasiotesteillä, jossa pinnoitenäytteitä painetaan pyörivää kumipyörää vasten ja näytteiden ja kumipyörän väliin syötetään abrasiivia (kvartsi). Pinnoitteiden kulumista mitataan painon muutoksena 12 minuutin välein yhden tunnin ajan. Käytetty testilaitte on modifikaatio ASTM G65 standardista.

Pinnoitteiden P1-P18 osalta kumipyöräabraasiotestien tulokset on esitetty kuvassa 21. Tarkasteltaessa tuloksia, on huomioitava APS- ja HVOF-pinnoitteiden erilainen suoriutuminen testauksesta ja että kuvaajien skaalaus on erilainen eritavalla ruiskutetuille pinnoitteille. HVOF-pinnoitteet kestivät testit huomattavasti APS-pinnoitteita paremmin, mikä oli odotettu tulos, HVOF pinnoitteiden ollessa rakenteeltaan tiiviimpiä.

HVOF-pinnoitteiden osalta testien perusteella voidaan todeta kromioksidiseostuksen parantavan huomattavasti pinnoitteiden kulumiskestävyttä. Pinnoitteiden kromioksidipitoisuuden nosto aina 8 p-%:iin ei merkittävästi paranna kulumiskestävyttä, sillä myös puhdas alumiinioksidipinnoite selviää testeistä lähes yhtä hyvin. Sen sijaan 16 ja 32 p-% seostetuilla pinnoitteilla painon muutos putoaa jopa kolmasosaan verrattuna vähemmän seostettuihin pinnoitteisiin.

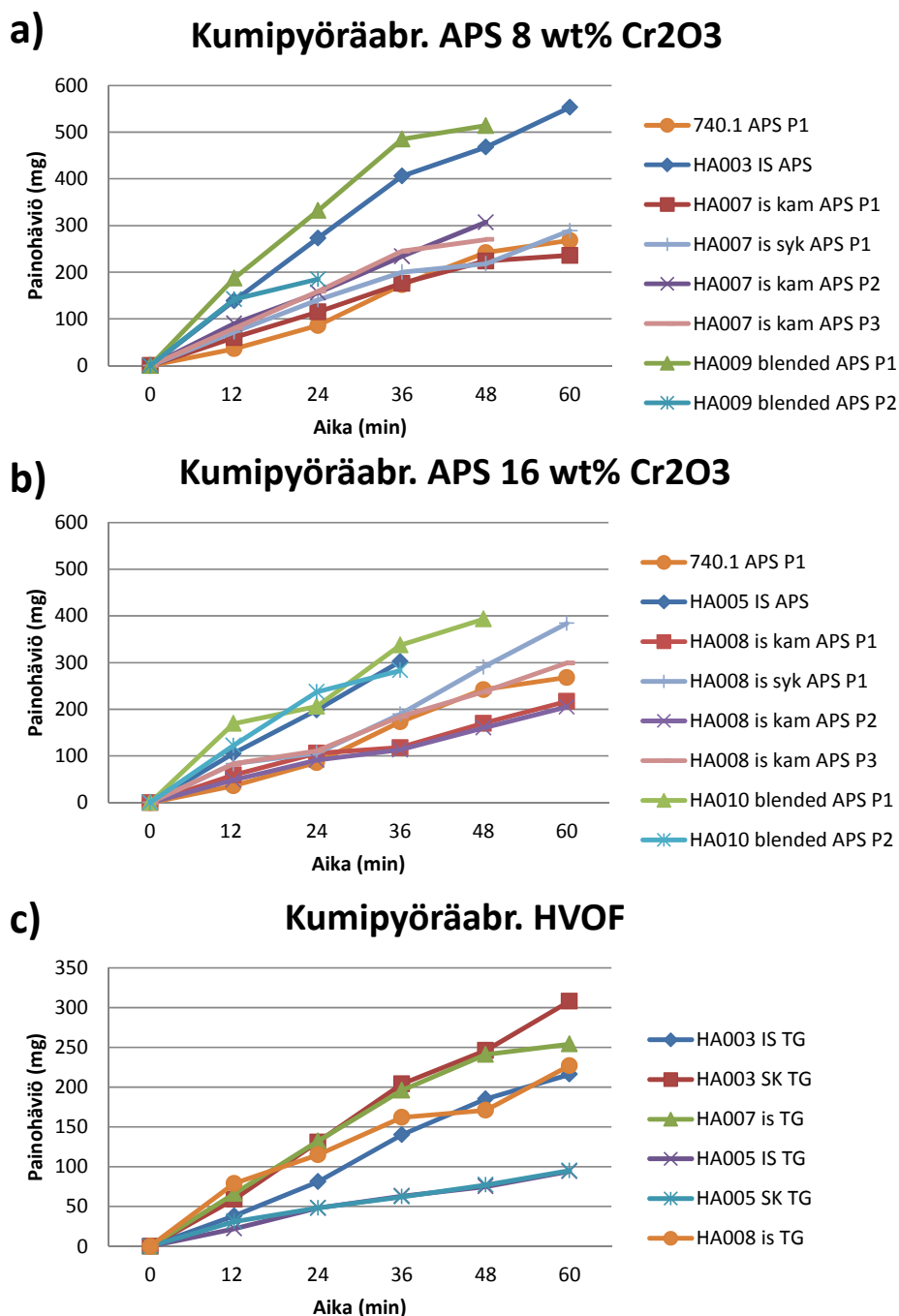
APS-pinnoitteiden osalta hajonta kulumiskestävydessä oli huomattava, sillä vain kolme pinnoitetta kesti testin loppuun saakka. Parhaiten testistä selvisi 32 p-% seostetut pinnoitteet, eikä jauheiden sintrausatmosfäärillä todettu olevan merkitystä pinnoitteiden kulumiskestävyteen, kuten ei myöskään HVOF-pinnoitteilla. APS-pinnoitteilla pienellä kromioksidiseostuksen määrällä ei saavutettu juurikaan parannusta, mutta 32 p-% seostetut pinnoitteet pärjäsivät testeissä lähes yhtä hyvin, kuin vähemmän seostetut HVOF-pinnoitteet.



Kuva 21. Pinnoitteiden P1-P18 kumipyöräabraasiomittausten tulokset. APS-pinnoitteille a) ja HVOF-pinnoitteille b).

Pinnoitusparametrien vaikutusta pinnoitteiden kulumiskestävyyteen jauheista HA007 ja HA008 valmistetuilla pinnoitteilla on esitetty kuvassa 22 a) ja b). Lisäksi kuvissa on esitetty tulokset myös mekaanisesti seostetuista jauheista valmistetuille pinnoitteille sekä puhtaasta alumiinioksidista (A740.1) valmistetulle pinnoitteelle. Vertailtaessa tuloksia pinnoitteiden koostumuksen suhteen on havaittavissa, että 16 p-% seostetut pinnoitteet kestävät kulutusta paremmin kuin 8 p-% seostetut pinnoitteet. Myös puhtaasta alumiinioksidista valmistettu pinnoite pärjäsikin testeissä suhteellisen hyvin. Blended jauheista ruiskutetut pinnoitteet sen sijaan pärjäsivät testeissä kaikista heikoimmin riippumatta kromioksidipitoisuudesta ja erityisen heikosti pärjäsikin blended jauheista P2 parametreilla ruiskutetut pinnoitteet. Jauheista HA007 ja HA008 parametreilla P1 ruiskutetut pinnoitteet kestivät kulutusta huomattavasti paremmin, kuin aikaisemmin samalla koostumuksella ja samoilla parametreilla valmistetut

pinnoitteet. Parantunut kulutuskestävyys on selitettävissä jauheen pienemmän partikkelikoon aiheuttamasta pinnoitteen paremman ja tiiviimmän rakenteen vaikutuksella. Toisaalta vielä hienommasta syklonijauheesta ruiskutetuilla pinnoitteilla ei saavutettu enää parannusta kulumiskestävyydessä kummallakaan koostumuksella.



Kuva 22. Pinnoitteiden P19-P33 kumipyöräabraasiomittausten tulokset. APS-pinnoitteille a) 8 p-% Cr₂O₃ ja b) 16 p-% Cr₂O₃ sekä c) HVOF-pinnoitteille.

Sen sijaan pinnoitusparametreilla P2 ja P3, joilla pystyttiin kasvattamaan pinnoitteiden α -pitoisuutta sekä kovuutta, saavutettiin myös vaihtelua pinnoitteiden kulutuskestävyyteen. Vähemmän seostetulla (8 p-%) jauheella parametrit P2 hieman heikensivät pinnoitteen kulumiskestävyyttä, kun taas 16 p-% seostetulla jauheella parametreilla P2 ruiskutettu pinnoite oli kulutuskestävyydeltään paras kaikista mitatuista APS-pinnoitteista. Parametreilla P3 ruiskutetuilla pinnoitteilla taas kulutuskestävyys laski verrattuna muihin käytettyihin parametreihin, huolimatta parantuneista pinnoitteiden kovuus arvoista ja α -pitoisuudesta. Parametreilla P3 pinnoitteiden rakenne jää kuitenkin niin huokoiseksi että se heikentää pinnoitteiden kulutuskestävyyttä.

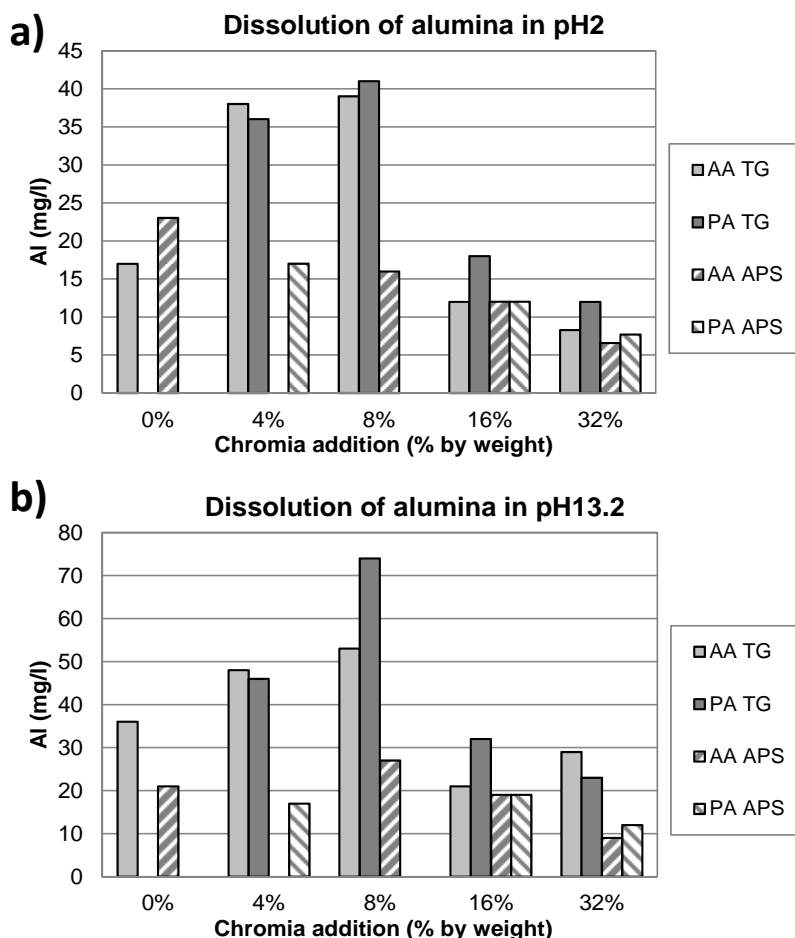
HVOF-pinnoitteiden osalta jauheilla HA007 ja HA008 ei saavutettu parannusta pinnoitteiden kulumiskestävyydessä (kuva 22 c)). Kulumiskestävyydeltään pinnoitteet ovat aikaisemmin tehdyn 8 p-% seostetun pinnoitteen luokkaa, mutta häviävät aikaisemmin tehdyille 16 p-% seostetuille pinnoitteille. Erot tuloksissa johtuvat todennäköisesti jauheiden HA007 ja HA008 hieman karkeammasta fraktiosta ($d_{10-90}=5,851-43,59$ ja $d_{10-90}=5,174-36,09$ μm , vastaavasti), sillä aikaisemmat jauheet olivat seulottu alle 36 μm :n fraktioon.

5.4 Cr₂O₃-seostettujen pinnoitteiden korroosiokäyttäytyminen

Viimeisimpinä testeinä pinnoitteille suoritettiin korroosioaltistustestit, joissa pinnoitteita altistettiin 310 tuntia 85 °C:ssa kahdessa eri pH:ssa (pH 2 ja 13,2) ja altistusten jälkeen nesteistä määritettiin alumiinipitoisuudet alumiinioksidin liukeneman selvittämiseksi. Erityisesti pinnoitteiden α -pitoisuudella ja kromioksidiseostuksen määrällä oletettiin olevan merkittävä vaikutus pinnoitteiden korroosionkestoon.

Korroosioaltistustestien tulokset pinnoitteille P1-P18 kahdessa eri pH:ssa on esitetty kuvassa 23. Pinnoitteet P6 ja P9 on jätetty pois tuloksista pinnoitteiden heikon laadun takia. Huomionarvoista tuloksissa on APS-pinnoitteiden huomattavasti parempi korroosionkestävyys verrattuna HVOF-pinnoitteisiin, huolimatta HVOF-pinnoitteiden paremmasta kovuudesta, kulutuksen kestävydestä ja korkeammasta α -pitoisuudesta. HVOF-pinnoitteiden suurempi liukenema aiheutuu todennäköisesti suuremmasta

korroosiolle alttiista pinta-alasta, johtuen hienempien jauheiden aiheuttamasta pinnoitteiden hienommasta rakenteesta.

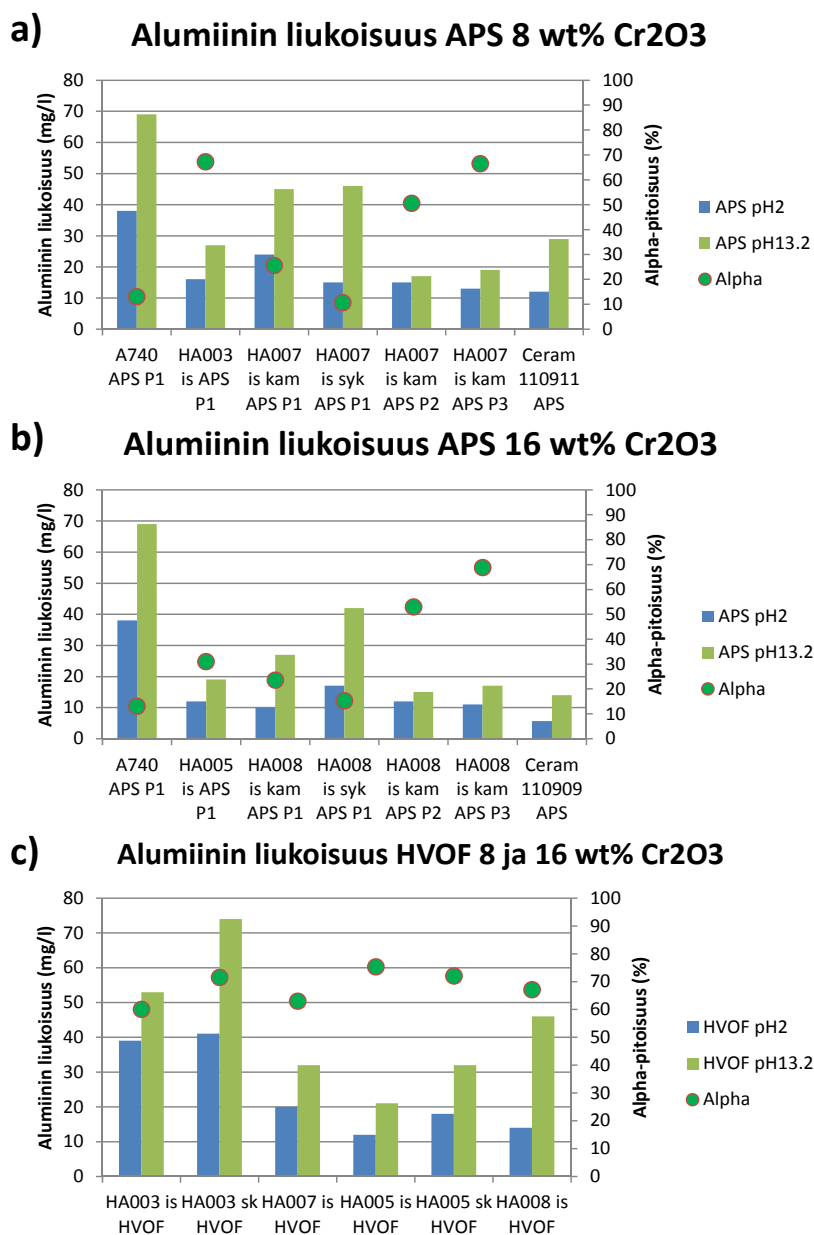


Kuva 23. Korroosiotestien tulokset pinnoitteille P1-P18. Alumiinin liukeneminen pH2:ssa a) ja pH 13,2:ssa b).

APS-pinnoitteiden osalta korroosiotestien tulokset vaikuttavat hyvinkin selkeiltä, sillä kromioksidin määrän kasvaessa alumiinin liukenema laskee selvästi. Verrattuna puhtaaseen alumiinioksidipinnoitteeseen, 32 p-%:n kromioksidiseostuksella saavutetaan puolta pienempi alumiinin liukenema. Toisaalta pH:ssa 13,2 eivät tulokset ole aivan yhtä selkeitä, mutta yleinen trendi kromioksidiseostuksen vaikutuksesta on havaittavissa.

HVOF-pinnoitteilla sen sijaan pinnoitteiden kromipitoisuuden kasvattaminen 8 p-%:iin asti vaikuttaisi kasvattavan pinnoitteiden liukoisuutta. Toisaalta kromipitoisuuden kasvattaminen 16 ja 32 p-%:iin parantaa huomattavasti pinnoitteiden korroosionkestoa, verrattuna myös seostamattomaan pinnoitteeseen. Koska pinnoitteiden α -pitoisuudessa

ei tapahdu merkittäviä muutoksia kromioksidiseostuksen suhteen, ei kasvanutta alumiinin liukenemaa 4 ja 8 p-% seostetuilla pinnoitteilla pystytä selittämään pinnoitteiden α -pitoisuuden vaihteluna. Myöskään pinnoitteiden kovuusmittaustuloksista ei löydy samanlaista trendiä kromipitoisuuden suhteen. Toisaalta pinnoitteiden kulumiskestävyys näyttäisi tukevan korroosiotuloksia, sillä myös kulumiskestävyysmittauksissa 16 ja 32 p-% seostetut pinnoitteet suoriutuivat merkittävästi paremmin.



Kuva 24. Korroosiotestien tulokset pinnoitteille P19-P28 sekä P33, CERAM 110909 ja 110911. a) APS-pinnoitteet 8 p-% Cr₂O₃, b) APS 16 p-% Cr₂O₃ ja c) HVOF-pinnoitteet.

Pinnoitusparametrien vaikutusta pinnoitteiden α -pitoisuuteen ja siten myös korroosionkestoon on arvioitu kuvassa 24. Selkeä esimerkki α -pitoisuuden vaikutuksesta alumiinin liukenemaan on havaittavissa vertailtaessa puhtaasta alumiinioksidista APS:llä ruiskutettuja pinnoitteita (P2 = 0 % AA APS ja P33 = A740 APS P1). Pinnoitteesta P33 alumiinin liukenema on yli kaksi kertaa suurempi kuin pinnoitteella P2, kun niiden α -pitoisuudet ovat noin 13 ja 50 %, vastaavasti. Myös 8 ja 16 p-% seostetuilla APS-pinnoitteilla on havaittavissa kuvan 24 perusteella sama ilmiö. Parametreilla P1 ruiskutetut pinnoitteet liukenevat huomattavasti enemmän kuin parametreilla P2 ja P3 ruiskutetut pinnoitteet, huolimatta varsinkin parametreilla P3 ruiskutettujen pinnoitteiden heikommista mekaanisista ominaisuuksista. Hienommasta syklonijauheesta parametreilla P1 ruiskutetut pinnoitteet selviävät kuvassa 24 esitetyistä seostetuista pinnoitteista heikoimmin, mutta myös niiden α -pitoisuus on seostetuista pinnoitteista alhaisin. Pinnoitteiden koostumuksen suhteen on havaittavissa että 16 p-% seostetut pinnoitteet liukenevat hieman vähemmän kuin samoilla parametreilla ruiskutetut 8 p-% kromioksidia sisältävät pinnoitteet. Lisäksi kuvassa 24 a) ja b) on esitetty alumiinin liukoisuus APS-ruiskutetuista pinnoitteista, jotka on valmistettu fused/crushed menetelmällä tehdyistä, kaupallisista CERAM 110909 ja 110911 jauheista (koostumus 40 ja 25 p-% Cr_2O_3 , vastaavasti). Huomionarvoista verrattaessa spraykuivattuja jauheita näihin, on lähes yhtä suuri alumiinin liukoisuus huolimatta CERAM-jauheiden korkeammasta kromiseostuksen määrästä.

Vertailtaessa jauheista HA007 ja HA008 HVOF:llä ruiskutettuja pinnoitteita aikaisemmin tehtyjen kanssa, on merkillepantavaa pinnoitteiden P3 ja P4 (HA003 is ja sk HVOF) suuri liukenema verrattuna muihin kuvassa 24 c) esitettyihin. Tulokset ovat hieman ristiriitaisia, sillä samalla koostumuksella ruiskutettu pinnoite P27 (HA007 is HVOF) liukenee huomattavasti vähemmän kuin aikaisemmin tehdyt. Toisaalta taas koostumuksella 16 p-% Cr_2O_3 ruiskutetut pinnoitteet ovat korroosioikätyymiseltään lähes identtisiä ja liukenevat hieman vähemmän kuin pinnoite P27. Kaiken kaikkiaan myöhemmin tehdyt HVOF-pinnoitteet P27 ja P28 kuten myös 16 p-% tai enemmän seostetut HVOF-pinnoitteet pärjäävät varsin hyvin korroosiotestien valossa.

6. SiC-seostettujen pinnoitteiden valmistus, karakterisointi ja testaus

Kaikista valmistetuista piikarbidiseostetuista jauheista valmistettiin pinnoitteet joko plasmaruiskuttamalla tai suurnopeusliekkiruiskuttamalla (liite 17). Ruiskutetuista jauheista jauheet HA011-HA013 olivat sintraamattomia, jolla pyrittiin estämään piikarbidin hapettumista sintrauksen aikana. Jauheiden sintraamattomuus aiheutti kuitenkin ongelmia varsinkin HVOF-ruiskutuksissa, joten loput jauheet (HA014-HA018) sintrattiin onnistuneen ruiskutuksen varmistamiseksi. Spraykuivatuista jauheista karkeammat kammiojauheet ruiskutettiin APS:llä ja hienommat syklonijauheet HVOF:llä. Plasmaruiskutuksissa käytettiin kaksia eri parametreja, jotka oli havaittu parhaiten soveltuviksi aikaisemmissa kokeissa (Taulukko 2). HVOF:llä ruiskutukset tehtiin pääsääntöisesti parametreja P1 käyttäen, mutta jauheelle HA013 käytettiin myös parametreja P2 johtuen jauheen sulamisesta ruiskun suuttimeen. Parametreja P2 kokeiltiin myös jauheelle HA014, mutta niiden käytöstä luovuttiin jatkossa, koska kyseisillä parametreilla ei saavutettu etuja pinnoitteen ominaisuuksiin.

APS	APS P1	APS P2	TG	TG P1	TG P2
Virta	610 A	610 A	Syöttö	30 g/min	40 g/min
Argon	41 slpm	50 slpm	Happi	253 slpm	272 slpm
Vety	14 slpm	12 slpm	Eteeni	93 slpm	95 slpm

Taulukko 2. Käytetyt ruiskutusparametrit APS:llä ja HVOF:llä (TG).

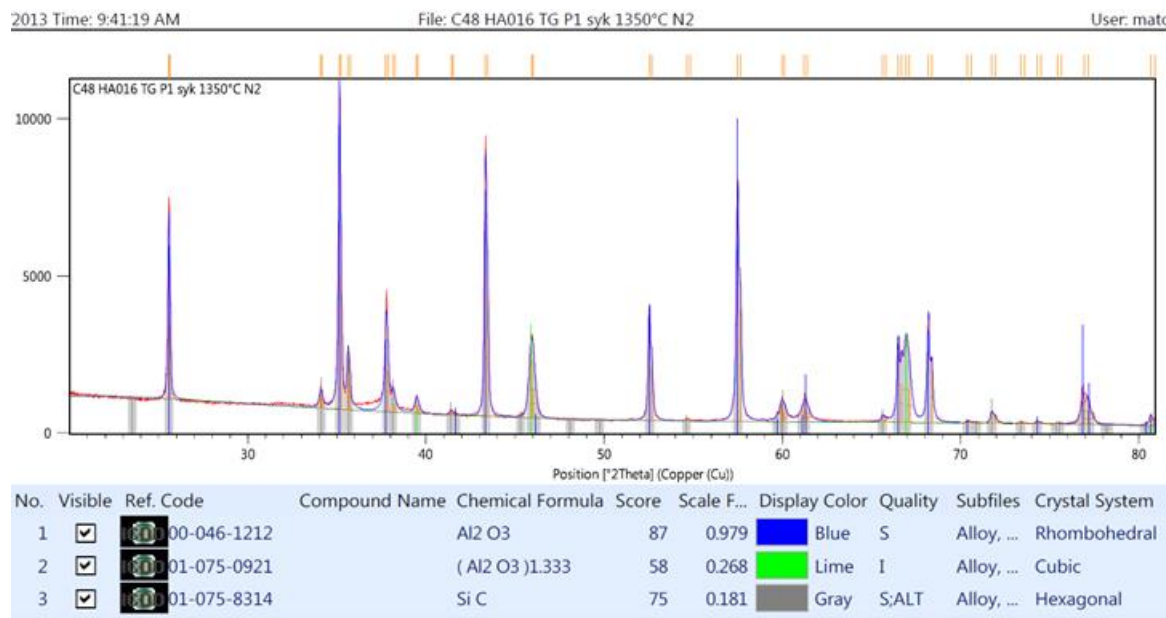
Valmistetuista pinnoitteista valmistettiin näytteet, kuten aikaisemmin kohdassa ” 5. Cr₂O₃ -seostettujen pinnoitteiden karakterisointi ja testaus” on esitetty, ja näytteet karakterisoitiin ja testattiin edellä mainitulla tavalla. Pinnoitteesta otettiin SEM-kuvat, sekä pinnoitteiden kemiallinen koostumus varmistettiin EDS-analyysin avulla. Pinnoitteiden faasirakenne määritettiin röntgendiffraktion avulla, kuten myös pinnoitteiden suhteellinen α/γ -suhde yhtälöä 1 käyttäen. Pinnoitteiden mekaanisia ominaisuuksia arvioitiin mikrokovuusmittauksin ja kumipyöräabraasiotestien avulla. Pinnoitteiden kemiallista kestävyyttä arvioitiin korroosioaltistustestien avulla, joita ei tosin ehditty suorittamaan jauheista HA015-HA018 valmistetuille pinnoitteille.

6.1 SiC-seostettujen pinnoitteiden karakterisointi

Kuten mainittua, ruiskutetut pinnoitteet karakterisoitiin sekä SEM-kuvausten että XRD-analyysien avulla. HVOF-ruiskutettujen piikarbidilla seostettujen pinnoitteiden osalta SEM-kuvien perusteella on merkille pantavaa pinnoitteiden huokoisuuden vaihtelu eri pinnoitteiden osalta. SEM-kuvia tarkastelemalla (liite 18.) voidaan todeta neljän ensimmäisen pinnoitteen (C39-42) olevan selkeästi tiiviimpiä verrattuna kuuteen jälkimmäiseen (C45-C48 ja C53-C54). Vaikka kyseisten pinnoitteiden koostumuksessa on eroja sekä jauheiden raaka-aineissa on myös eroja, on yhteinen tekijä kyseiselle käyttäytymiselle jauheiden sintraus. Neljää ensimmäistä pinnoitusjauhetta ei ole sintrattu, kun taas kuusi viimeisintä on sintrattu joko ilma- tai suojakaasuatmosfäärissä. Piikarbidilla seostettaessa voidaan siis sintrausparametreilla olevan merkittävä vaikutus saavutettavan pinnoitteen huokoisuuteen. Mekanismista, millä jauheen sintraus/sintraamattomuus vaikuttaa pinnoitteen ominaisuuksiin, ei pystytty varmaksi sanomaan, mutta esille nousee kaksi vaihtoehtoa. Ensimmäinen vaihtoehto on että, sintrauksen aikana piikarbidin reagoi alumiinioksidin kanssa faasiksi, joka aiheuttaa huokoisuuden kasvua. Tällaisesta käyttäytymisestä ei ole kuitenkaan todisteita jauheiden XRD-analyysien perusteella huolimatta sintrauksen aikaisesta piikarbidin osittaisesta hapettumisesta piidioksidiksi. Todennäköisempi selitys on jauhepartikkelien mekaanisen lujuuden kasvu ja morfologian muutos sintrauksen aikana, jolloin jauheista tulee kiinteämpiä ja tiiviimpiä agglomeraatteja, jotka eivät sulaa yhtä hyvin ruiskutuksen aikana ja täten aiheuttavat huokoisuuden kasvua pinnoitteissa.

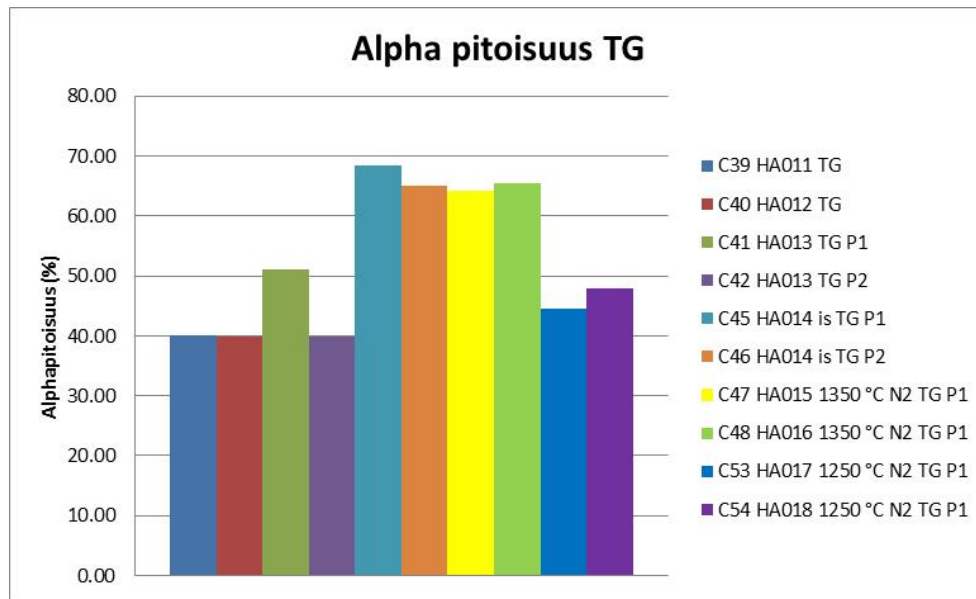
XRD-analyysien perusteella kaikki HVOF-ruiskutetut pinnoitteet ovat koostumukseltaan lähellä toisiaan. Pinnoitteet koostuvat pääsääntöisesti α - ja γ -alumiinioksidista kuten kuvasta 25. on havaittavissa. Lisäksi kaikista pinnoitteista on havaittavissa selkeästi piikarbidin esiintyminen pinnoitteessa (merkitty harmailla piikeillä kuvassa). Huolimatta siitä, että osasta sintratuista jauheista oli havaittavissa piikarbidin hapettumista piidioksidiksi sintrauksen aikana, ei yhdestäkään pinnoitteesta ole selkeästi havaittavissa piidioksidia. Myös kromioksidilla seostetut pinnoitteet (C45, C46 ja C54) koostuvat pääsääntöisesti α - ja γ -alumiinioksidin mukaisista seostuneista faaseista, sekä piikarbidista. Lisäksi näistä pinnoitteista on tunnistettavissa hyvin pieni osa kromioksidin

ja alumiinioksidin seosfaasia, mutta pääsääntöisesti kromioksidi on liuennut alumiinioksidin hilaan ja on havaittavissa XRD-käyristä vain pienenä α - ja γ -faasin piikkien siirtymänä. Merkittävin ero pinnoitteissa XRD-analyysien perusteella on α - ja γ -faasiosuuksien vaihtelu.



Kuva 25. XRD-analyysi HVOF-ruiskutetulle pinnoitteelle C48 HA016 TG P1.

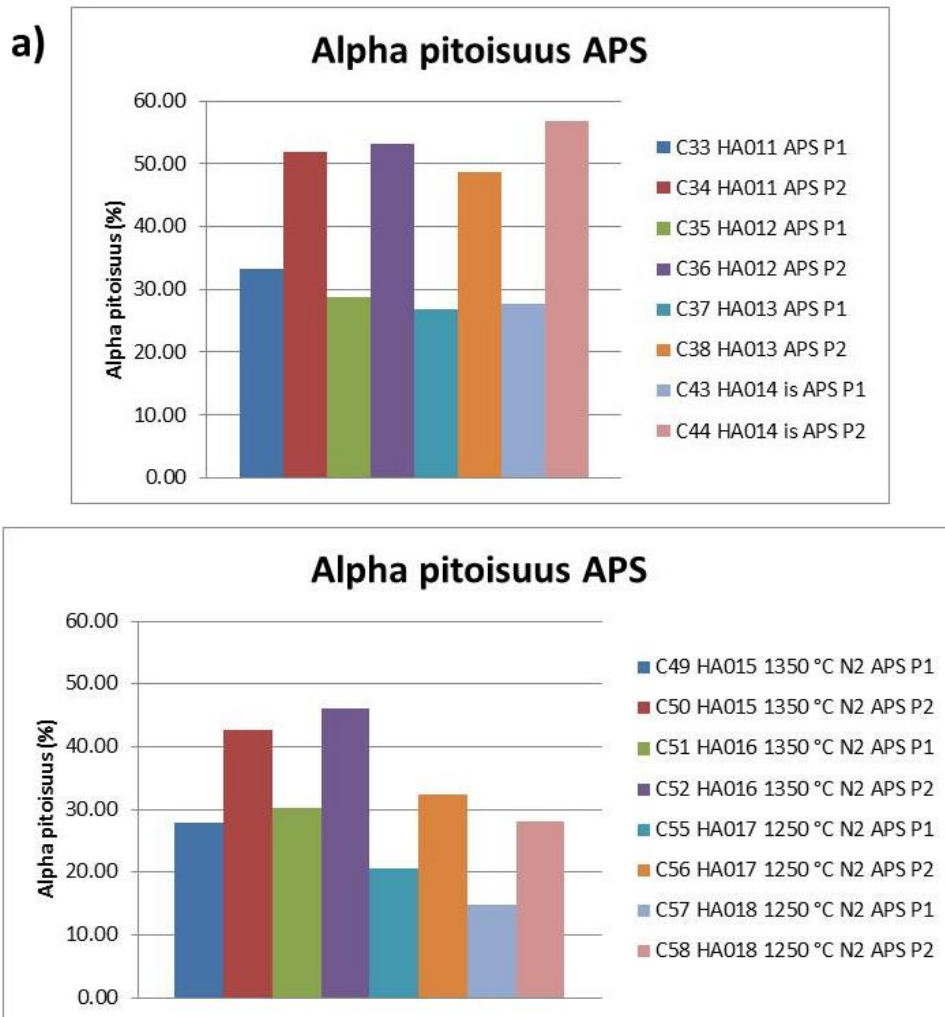
HVOF-ruiskutettujen pinnoitteiden α -pitoisuus, tarkemmin α/γ -suhde, on määritetty kuten aikaisemminkin ja tulokset on esitetty kuvassa 26. Merkillepantavaa tuloksissa on, että sintraamattomista jauheista valmistetuilla pinnoitteilla α -pitoisuus jää merkittävästi alhaisemmaksi kuin aikaisemmin (n. 60-70%), sekä myös verrattuna sintratuista jauheista valmistettuihin. Ero johtuu jauheiden paremmasta sulamisesta pinnoitusprosessin aikana johtuen jauheagglomeraattien huokoisuudesta ja heikomman mekaanisen lujuuden aiheuttamasta mahdollisesta agglomeraattien hajoamisesta ruiskutuksen aikana. Sen sijaan sintratut jauheet käyttäytyvät ruiskutuksessa kuten aikaisemmin valmistetut jauheet tarkasteltaessa pinnoitteiden α -pitoisuutta. Ainoastaan helmikuulamyllyttämällä valmistetuilla jauheilla HA017 ja HA018 α -pitoisuus on alhaisempi, johtuen jauheiden pienemmästä partikkelikoosta. Tulosten perusteella sintrausparametreilla on merkittävä vaikutus piikarbidiseostettujen pinnoitteiden α -pitoisuuteen, kun taas piikarbidiseostuksen määrällä tai käytetyllä raaka-aineella ei näyttäisi olevan selkeää vaikutusta pinnoitteiden α -pitoisuuteen.



Kuva 26. HVOF-ruiskutettujen pinnoitteiden α -pitoisuus.

APS-ruiskutettujen pinnoitteiden rakennetta tutkittiin SEM-kuvauksen avulla ja kuvat pinnoitteista on liitteissä 19 ja 20. Kuvien perusteella voidaan todeta että pääsääntöisesti parametreilla P2 ruiskutetut pinnoitteet ovat ohuempia, eli kertyvät huonommin kuin parametreilla P1 ruiskutetut pinnoitteet. Kuvia tarkastelemalla voidaan todeta, että pinnoitteet ovat suhteellisen tiiviin näköisiä. Poikkeuksen tähän tekevät piikarbidilla ja kromioksidilla seostetut pinnoitteet C43 ja C44 (HA014 APS P1 ja P2), sekä erityisesti 8 p-% piikarbidilla seostetut pinnoitteet C51 ja C52 (HA016 APS P1 ja P2). Pinnoitteet C51 ja C52 erityisesti ovat rakenteeltaan todella huokoisia, joka vaikuttaa pinnoitteen mekaanisiin ominaisuuksiin heikentävästi.

XRD-analysien perusteella APS-ruiskutetut pinnoitteet koostuvat samoista faaseista kuin piikarbidilla seostetut HVOF-pinnoitteet. Pelkästään piikarbidilla seostetuissa pinnoitteissa tunnistetut faasit ovat α - ja γ -alumiinioksidi, sekä piikarbididi (liite 21). Piikarbidilla ja kromioksidilla seostetuissa pinnoitteissa on näiden faasien lisäksi tunnistettavissa, sekä kromioksidin, että kromioksidin ja alumiinioksidin muodostaman seosfaasin piikit. Yhdestäkään pinnoitteesta ei ole havaittavissa merkkejä piikarbidin hapettumisesta piidioksidiksi. Käytetyillä raaka-aineilla tai sintrausparametreilla ei ole selkeää vaikutusta pinnoitteen faasirakenteeseen. Merkittävimmät erot pinnoitteissa XRD-analysien perusteella on pinnoitteiden α -pitoisuuksissa, kuten kuva 27 esittää.



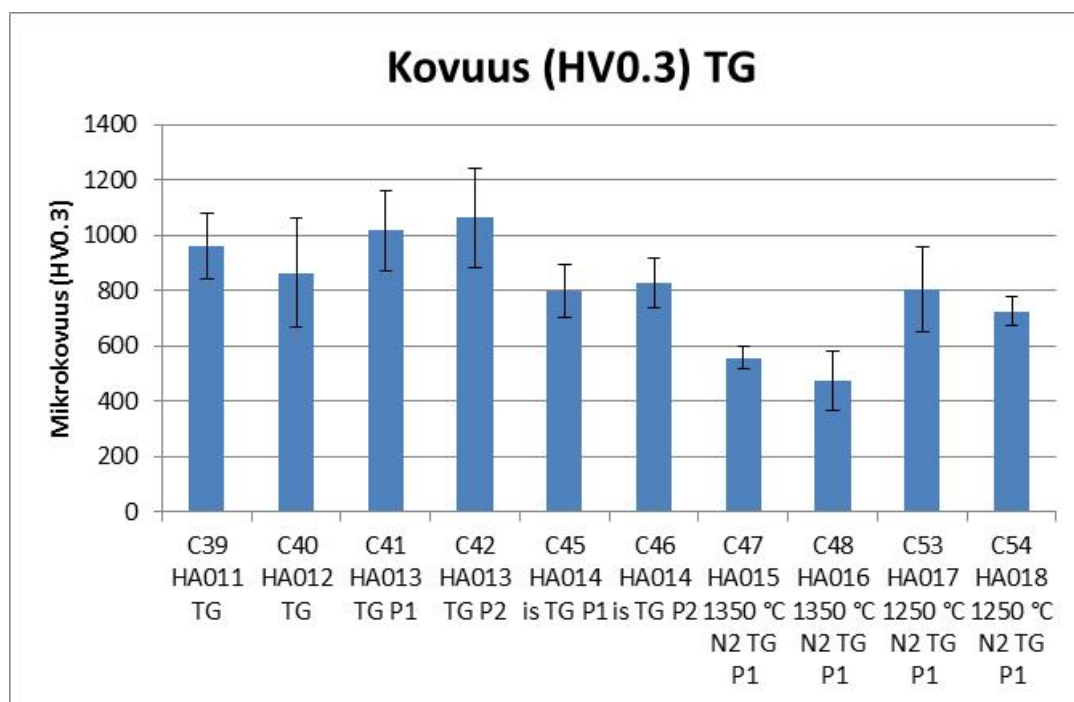
Kuva 27. APS ruiskutettujen pinnoitteiden α -pitoisuus. a) pinnoitteet C33-38 ja C43-C44 sekä b) pinnoitteet C49-52 ja C55-C58.

APS-ruiskutettujen pinnoitteiden α -pitoisuus ei näyttäisi olevan riippuvainen käytetyistä raaka-aineista tai sintrausparametreista, toisin kuin HVOF-pinnoitteilla. Sen sijaan helmikuulamylytyksellä valmistetuista jauheista valmistetuilla pinnoitteilla α -pitoisuus vaikuttaisi laskevan, johtuen todennäköisesti jauheiden hienomman partikkelikoon aiheuttamasta jauheiden paremmasta sulamisesta ruiskutusprosessin aikana. Selkeimmät erot pinnoitteiden α -pitoisuudessa saavutettiin APS-ruiskutetuilla pinnoitteilla eri pinnoitusparametrien välillä. Parametreilla P2 ruiskutettujen pinnoitteiden α -pitoisuus on lähes kaksinkertainen verrattuna samasta jauheesta parametreilla P1 ruiskutettuihin pinnoitteisiin.

Yleisesti ottaen voidaan todeta, että piikarbidiseostuksella tai sintrausparametreilla ei pystytty vaikuttamaan pinnoitteiden α -pitoisuuteen vaan piikarbidiseostuksen kasvatus 8 p-%:iin pikemminkin heikentää pinnoitteen ominaisuuksia ja kasvattaa pinnoitteen huokoisuutta. HVOF-ruiskutetuilla pinnoitteilla havaittu α -pitoisuuden kasvu sintrattuja jauheita käyttämällä johtuu sintrauksen sijaan todennäköisesti sintrattujen jauheiden erilaisesta käyttäytymisestä ja heikommasta sulamisesta ruiskutusprosessin aikana.

6.2 SiC-seostettujen pinnoitteiden mikrokovuus

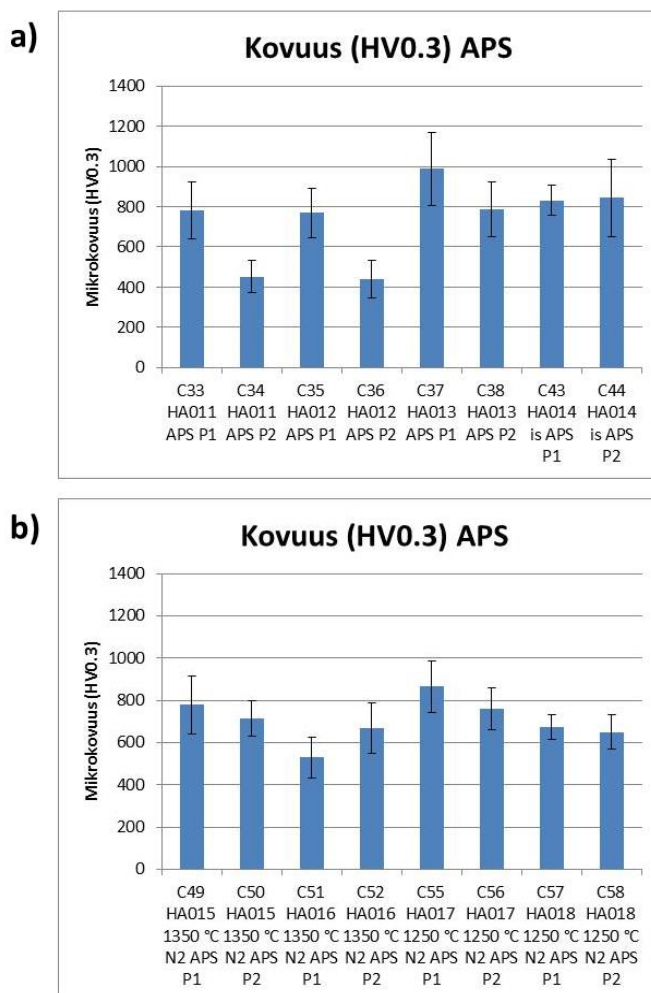
Ruiskutetuista pinnoitteista valmistettiin kiillotetut poikkileikkaushieet, joille suoritettiin mikrokovuusmittaukset kuten edellä, kymmenen mittauksen sarja per näyte, käyttäen 300 g:n painoa (HV0,3). HVOF-ruiskutettujen pinnoitteiden kovuusmittaustulokset on esitetty kuvassa 28.



Kuva 28. Piikarbidiseostettujen HVOF-pinnoitteiden mikrokovuus.

HVOF-ruiskutettujen pinnoitteiden kovuusmittauksista on havaittavissa selkeä trendi verrattuna pinnoitteiden α -pitoisuuteen. Sintraamattomista jauheista valmistetuilla pinnoitteilla C39-C42, joiden α -pitoisuus oli selkeästi alhaisempi, lujuusarvot ovat selkeästi paremmat verrattuna sintratuista jauheista valmistettuihin pinnoitteisiin.

Parhaat lujuusarvot saavutetaan karkeasta piikarbidi raaka-aineesta (E-ABRASIC GT F 1200) valmistetuilla pinnoitteilla (C41-C42), jotka ovat hyvin vertailukelpoisia parhaisiin kromioksidiseostettuihin HVOF-pinnoitteisiin verrattuna (kuvat 18 ja 20). Tulosten perusteella ei kuitenkaan voida todeta, että sintraus parantaisi tai heikentäisi pinnoitteen ominaisuuksia vaan pikemminkin sintraus muuttaa jauheiden käyttäytymistä ruiskutusprosessin aikana, joten ruiskutusparametreja olisi muokattava optimaalisen pinnoitteen saavuttamiseksi. Lisäksi tulosten perusteella voidaan todeta, että helmikuulamylytyksellä valmistetuista jauheista saavutetaan kovempia pinnoitteita nano-SiC seostetuilla jauheilla (HA015 vs. HA017). Kovuudeltaan heikoin HVOF-pinnoite tulosten valossa on 8 p-% SiC-seostettu pinnoite C48 (HA016), joten pinnoitteen piikarbidiseostuksen kasvattaminen ei paranna pinnoitteen kovuutta.

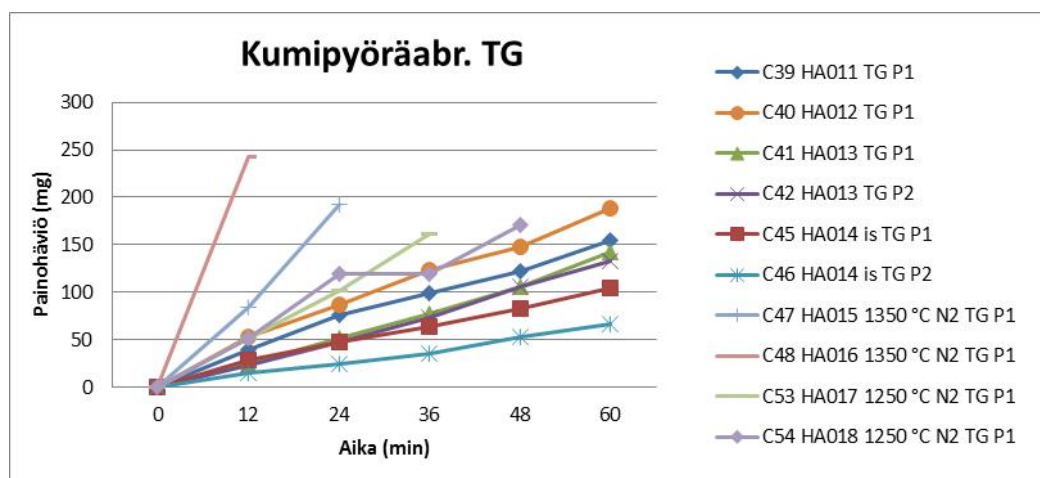


Kuva 29. Piikarbidiseostettujen APS-pinnoitteiden mikrokovuus.

APS-ruiskutetuilla pinnoitteilla kovuusmittaustulokset ovat samansuuntaisia, kuin HVOF-ruiskutetuilla pinnoitteilla ja tulokset on esitetty kuvassa 29. Kovuudeltaan paras pinnoite saavutettiin samasta jauheesta kuin HVOF-ruiskutusmenetelmää käyttäen C37 HA013 APS P1(E-ABRASIC GT F 1200), joka on kovuudeltaan parhaiden Cr₂O₃-seostettujen pinnoitteiden luokkaa. Jauheiden sintrauksen vaikutus pinnoitteiden kovuuteen ei APS-pinnoitteilla ole yhtä selkeä kuin HVOF-pinnoitteilla vaan pinnoitteiden kovuudet ovat lähellä 800 HV_{0,3} luokkaa koostumuksesta riippumatta, muutamia poikkeuksia lukuun ottamatta. Merkittävä vaikutus kovuusarvoihin on sen sijaan käytetyillä ruiskutusparametreilla, sillä lähes pääsääntöisesti parametreilla P1 saavutetaan kovempia pinnoitteita kuin parametreilla P2, johtuen jauheiden heikommasta sulamisesta ruiskutuksen aikana parametreilla P2. Kuten HVOF-pinnoitteilla, myös APS-pinnoitteilla SiC-seostuksen kasvattaminen 8 p-%:iin alentaa merkittävästi pinnoitteiden kovuutta.

6.3 SiC-seostettujen pinnoitteiden abraasiokäyttäytyminen

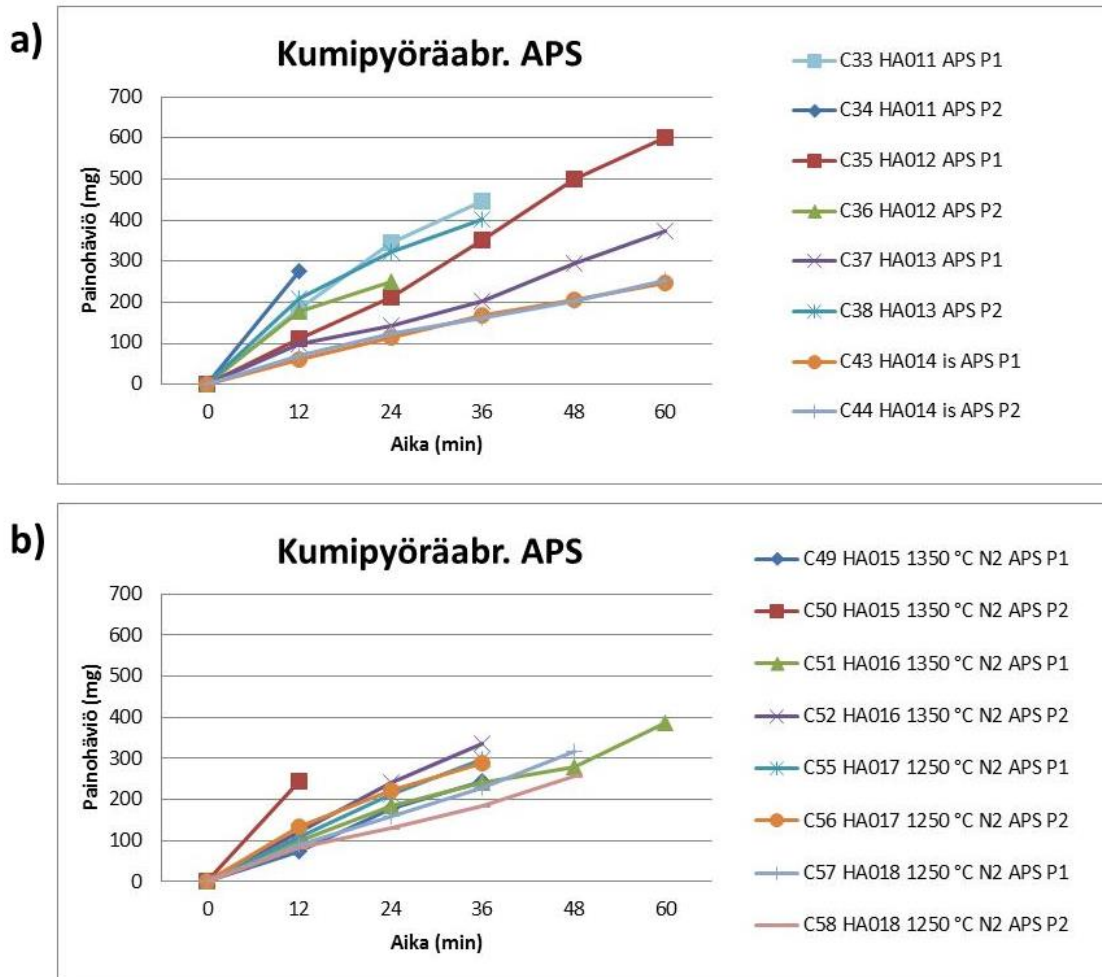
Pinnoitteiden abraasiokäyttäytymistä arvioitiin kumipyöräabraasiotesteillä, kuten edellä ja tulokset HVOF-pinnoitteille on esitetty kuvassa 30 ja APS-pinnoitteille kuvassa 31. Tuloksia tarkasteltaessa on huomioitava tulosten eri mitta-asteikko eri pinnoitustavoilla valmistetuilla pinnoitteilla. Kuten kromiseostetuilla pinnoitteilla, piikarbidilla seostetuilla pinnoitteilla HVOF-ruiskutetut pinnoitteet kestivät paremmin kumipyöräabraasiotestissä johtuen HVOF-pinnoitteiden tiiviimmästä rakenteesta.



Kuva 30. HVOF-ruiskutettujen pinnoitteiden kumipyöräabraasiomittausten tulokset.

Tarkasteltaessa HVOF-ruiskutettujen pinnoitteiden kumipyöräabraasiotestien tuloksia on havaittavissa sama trendi kuin kovuusmittauksissa eli sintratuista jauheista valmistetut pinnoitteet ovat ominaisuuksiltaan huomattavasti heikompia kuin sintraamattomista jauheista valmistetut. Poikkeuksen tähän tekee kuitenkin sintratusta kromioksidilla seostetusta jauheesta (HA014) valmistetut pinnoitteet C43 ja C44, jotka kestivät testissä parhaiten. Jauheesta HA014 valmistetut pinnoitteet ovat kulumiskestävyydeltään parhaiden pelkällä kromioksidilla seostettujen luokkaa ja muutkin sintraamattomista jauheista valmistetut pinnoitteet pärjäävät suhteellisen hyvin verrattuna kromioksidiseosteisiin HVOF-pinnoitteisiin. Sintratuista jauheista valmistetut pinnoitteet sen sijaan pärjäävät varsin heikosti kumipyöräabraasiotesteissä. Vain kromioksidilla seostettu C54 (HA018) selviää testeissä yli puolivälin kulumatta puhki, kun taas heikoimmat C48 (HA016) ja C47 (HA015) kuluivat puhki jo 12 ja 24 min jälkeen, vastaavasti. Tulosten perusteella voidaan todeta, että seostaminen nanokokoisella piikarbidilla tai piikarbidiseostuksen kasvattaminen 8 p-%:iin ei paranna pinnoitteiden kulumiskestävyyttä. Sen sijaan helmikuulamylytyksellä valmistetuista jauheista valmistetut pinnoitteet kestivät hieman paremmin verrattuna pinnoitteisiin C47 ja C48, mutta silti selkeästi heikommin verrattuna jauheista HA011-HA014 valmistettuihin.

APS-pinnoitteiden osalta kumipyöräabraasiotestien tulokset on esitetty kuvassa 31 ja tulosten perusteella pinnoitteet kestävät kulutusta huomattavasti heikommin kuin HVOF-pinnoitteet, sillä 16 pinnoitteesta vain viisi kesti koko testin läpi. Parhaimmat testitulokset saavutettiin kromioksidilla seostetusta jauheesta HA014 valmistetuilla pinnoitteilla (C37 ja C38), kuten HVOF-ruiskutetuilla pinnoitteillakin. Myös kaksi sintraamattomista jauheista valmistettua pinnoitetta (C35 ja C37) selvisi testin läpi, joista C37 (HA013 APS P1) on varsin vertailukelpoinen aikaisemmin tehtyjen kromioksidiseosteisten pinnoitteiden kanssa. Viides testin läpi selvinnyt pinnoite oli yllättävästi 8 p-% SiC-seostettu C51 (HA016), joka oli kovuudeltaan lähestulkoon koesarjan heikoin. Myös SEM-kuvien perusteella kyseinen pinnoite oli rakenteeltaan hyvin huokoinen, joten suoranaista selitystä ei kyseiselle suhteellisen hyvälle tulokselle pystytä antamaan.

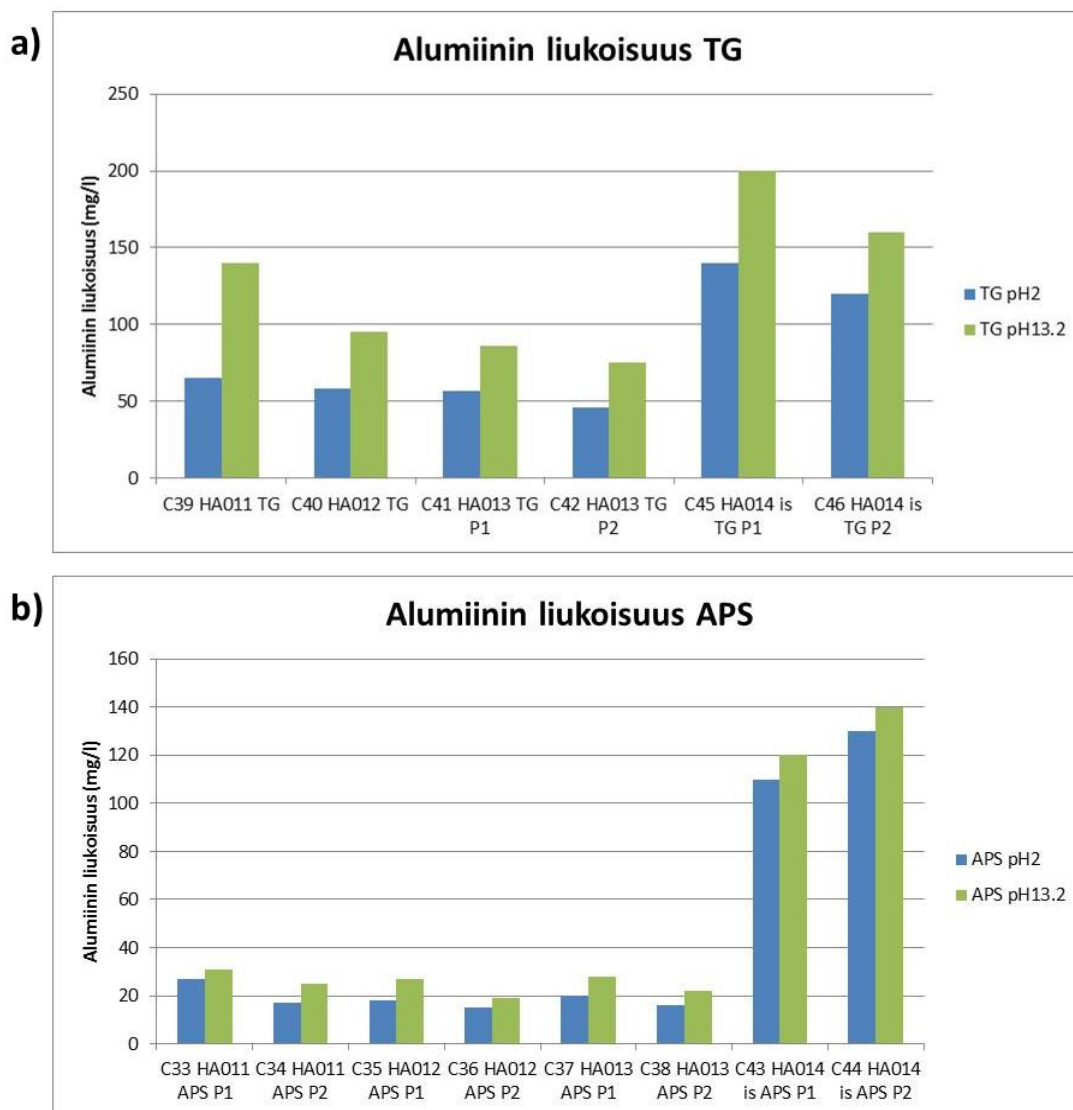


Kuva 31. APS-ruiskutettujen pinnoitteiden kumipyöräabraasiomittausten tulokset.

Yleisesti ottaen testitulosten perusteella voidaan todeta, että pinnoitusparametrien P2 käyttö ei paranna pinnoitteiden kulumiskestävyyttä, sillä vain pinnoitteilla C43 ja C44 sekä C57 ja C58 tulokset ovat lähellä toisiaan, kun taas muilla pinnoitteilla parametreilla P2 ruiskutetut pinnoitteet ovat kulumiskestävyydeltään huomattavasti heikompia verrattuna parametreilla P1 ruiskutettuihin. Myös jauheiden sintrauksella on samansuuntainen vaikutus pinnoitteiden kulumiskestävyyteen kuin myös kovuuksiin eli sintratuista jauheista valmistetut pinnoitteet ovat ominaisuuksiltaan heikompia kuin sintraamattomista jauheista valmistetut. Kyseinen käyttäytyminen kumipyöräabraasiotesteissä vahvistaa sitä käsitystä, että sintratut SiC-seostetut jauheet käyttäytyvät eri tavalla pinnoitusprosessin aikana, joten pinnoitusparametrien optimointi on tarpeen pinnoitteiden laadun parantamiseksi.

6.4 SiC-seostettujen pinnoitteiden korroosikäyttäytyminen

Pinnoitteiden kemiallisia ominaisuuksia arvioitiin korroosioaltistustesteillä, kuten edellä on mainittu. Piikarbidiseosteisista pinnoitteista testattiin jauheista HA011-HA014 valmistetut pinnoitteet. Tulokset on esitetty HVOF-pinnoitteille kuvassa 32 a) ja APS-pinnoitteille kuvassa 32 b).



Kuva 32. Korroosiotestien tulokset SiC-seostetuille pinnoitteille a) HVOF-pinnoitteille ja b) APS-pinnoitteille.

Tulosten perusteella voidaan todeta jo aikaisemminkin havaittu ilmiö eli HVOF-pinnoitteet liukenevat selkeästi enemmän korroosioaltistustesteissä kuin APS-pinnoitteet. Yleisesti ottaen tuloksista voidaan tulkita, että piikarbidiseostuksella ei ole

toivottua vaikutusta pinnoitteiden kemiallisen kestävyuden parantamiseksi. Puhtaasti piikarbidilla seostetuilla pinnoitteilla HA011-HA013 alumiinin liukenema korroosioaltistustesteissä on samaa luokkaa kuin seostamattomilla alumiinioksidipinnoitteilla. Tulosten valossa käytetyllä piikarbidi raaka-aineella tai pinnoitusparametreilla ei ole merkittävää vaikutusta pinnoitteiden korroosion kestoon kummallakaan pinnoitusmenetelmällä. Sen sijaan piikarbidi+kromioksidiseostus kasvattaa alumiinin liukoisuutta lähes kymmenkertaiseksi verrattuna vain kromioksidilla seostettuihin pinnoitteisiin.

7. Yhteenveto

Tarkoituksena oli pyrkiä stabiloimaan alumiinioksidipohjaisten APS- ja HVOF-pinnoitteiden α -faasia seostamalla ruiskutusjauheita kromioksidilla ja piikarbidilla. Pinnoitteiden α -pitoisuuden kasvattamisella uskottiin olevan myös pinnoitteiden mekaanisia ja kemiallisia ominaisuuksia parantava vaikutus. Vaikka projektissa valmistettujen pinnoitteiden osalta ei α -faasin täydellistä stabiloimista pystytty saavuttamaan, olivat tulokset rohkaisevia kromioksidiseostuksen vaikutuksista pinnoitteiden ominaisuuksiin.

Tulosten perusteella kromioksidiseostuksen avulla voidaan kasvattaa varsinkin APS-pinnoitteiden α -pitoisuutta, joka puolestaan vaikuttaa hyvin selkeästi myös pinnoitteiden korroosionkestävyyteen. Myös jauheiden partikkelikoolla ja ruiskutusparametreilla todettiin olevan merkittävä vaikutus pinnoitteen α -pitoisuuteen. Pinnoitusparametreja muuttamalla pystyttiin pinnoitteiden α -pitoisuutta kasvattamaan, mutta α -pitoisuuden kasvattaminen liaksi parametreja muuttamalla vaikuttaa heikentävästi pinnoitteiden rakenteeseen ja mekaanisiin ominaisuuksiin. Merkillepantavaa APS-pinnoitteiden osalta on myös, että pinnoitteiden ominaisuuksia pystyttiin parantamaan jo suhteellisen pienellä kromioksidiseostuksella. Pinnoitusparametreilla ja jauheen partikkelikoolla todettiin myös olevan suuri vaikutus pinnoitteen ominaisuuksiin. Pinnoitusparametrien optimoinnilla voidaan vielä parantaa pinnoitteiden ominaisuuksia.

HVOF-pinnoitteiden osalta kromioksidiseostuksen vaikutus pinnoitteiden α -pitoisuuteen ei ole kovinkaan selkeä. Tehtyjen testien perusteella voidaan kuitenkin todeta, että kromioksidiseostuksen avulla pystyttiin merkittävästi parantamaan pinnoitteiden kovuutta ja kulutuskestävyyttä sekä alentamaan pinnoitteiden liukenemistä korroosioaltistustesteissä. Erityisesti 16 ja 32 p-% kromioksidiseostetuilla HVOF-pinnoitteilla on huomattavasti parempi kulutuskestävyys ja myös muut testitulokset ovat vähintäänkin yhtä hyviä kuin muilla testatuilla HVOF-pinnoitteilla.

Piikarbidiseostuksen tarkoituksena oli parantaa pinnoitteiden mekaanisia ominaisuuksia tuomalla pinnoitteeseen kovia sulamattomia partikkeleita, jotka voisivat toimia myös

alumiinioksidin α -faasin ydintäjinä. Kokeissa käytettiin neljää erilaista piikarbidijauhetta raaka-aineina, jonka lisäksi kokeiltiin myös kromioksidi- ja piikarbidiseostuksen yhteisvaikutusta pinnoitteiden ominaisuuksiin.

Piikarbidin toimimista alumiinioksidin α -faasin ydintäjänä ei pystytty todentamaan tehtyjen testien perusteella. Piikarbidiseostuksen ei myöskään todettu parantavan pinnoitteiden kemiallisia ominaisuuksia. Piikarbidiseostuksen kasvattamisella 8 p-%:iin ei todettu olevan pinnoitteen mekaanisia ominaisuuksia parantavaa vaikutusta. Piikarbidiseosteisilla alumiinioksidipinnoitteilla saavutettiin kuitenkin parhaita pinnoitteiden kovuus- ja kulumiskestävyystuloksia, mitä projektin aikana on saatu. Lisäksi helmikuulamylytys osoittautui tehtyjen kokeiden perusteella varsin toimivaksi lietteen valmistusmenetelmäksi varsinkin hienojakoisia raaka-aineita käytettäessä. Lisätutkimusta kuitenkin tarvitaan pinnoitteiden suorituskyvyn optimoimiseksi sekä piikarbidiseosteisten jauheiden sintraus- ja ruiskutusikäytännön selvittämiseksi.

8. Julkaisut

Poster ja proceedings-artikkeli (liite 22) ITSC2011 konferenssissa Hampurissa aiheesta: "Influence of chromia alloying on the characteristics of APS and HVOF sprayed alumina coatings" by K. Niemi, J. Hakalahti, L. Hyvärinen, J. Laurila, P. Vuoristo, Tampere University of Technology, Tampere, Finland & L.-M. Berger, F.-L. Toma, FhG-IWS, Dresden, Germany

Esitelmä ja proceedings-artikkeli (liite 2) ITSC2012 konferenssissa Houstonissa aiheesta: "Improving the properties of plasma and HVOF sprayed alumina coatings by chromia addition" by L. Hyvärinen, J. Hakalahti, M. Kylmälahti, J. Silvonen, K. Niemi and P. Vuoristo, Department of Materials Science, Tampere University of Technology, Tampere, Finland

Esitelmä CMCEE 2012 (liite 23) konferenssissa Dresdenissä aiheesta: "Evaluation of corrosion properties of plasma and HVOF sprayed ceramic coatings by chemical dissolution methods" by J. Hakalahti, L. Hyvärinen, K. Niemi, P. Vuoristo

Esitelmä CMCEE 2012 (liite 24) konferenssissa Dresdenissä aiheesta: "Tailoring morphology of spray dried powders for thermal spraying" by Jussi Silvonen, Leo Hyvärinen, Erkki Levänen, Kari Niemi, Petri Vuoristo

Esitelmä ja proceedings-artikkeli (liite 25) ITSC 2013 konferenssissa Busanissa (Republic of Korea) aiheesta: "Structure and properties of HVOF and plasma sprayed ceramic alumina-chromia coatings deposited from fused and crushed powders" by P. Vuoristo*, K. Niemi, V. Matikainen, L. Hyvärinen, L.-M. Berger (*Fraunhofer Institute for Material and Beam Technology (IWS), Dresden, Germany*), S. Scheitz, I. Shakhverdova (*Dresden University of Technology, Dresden, Germany*)

Liitteet:

Liite 1: Kirjallisuusselvitys, α -alumiinioksidin termisestä ruiskutuksesta, 03.03.2011. Leo Hyvärinen

Liite 2: Hyvärinen, L. ; Hakalahti, J. ; Kylmälahti, M. ; Silvonen, J. ; Niemi, K. ; Vuoristo, P. : Improving the Properties of Plasma and HVOF Sprayed Alumina Coatings by Chromia Addition. In: Thermal Spray 2012: Proceedings from the International Thermal Spray Conference and Exposition (ITSC 2012). May 21-24, 2012, Houston, Texas, USA: ASM International, 2012, S.488-493

Liite 3: XRD-kuvaajat HA003 jauheesta ennen lämpökäsittelyä ja lämpökäsittelyjen jälkeen.

Liite 4: XRD-kuvaajat HA004 jauheesta ennen lämpökäsittelyä ja lämpökäsittelyjen jälkeen.

Liite 5: XRD-kuvaajat HA005 jauheesta ennen lämpökäsittelyä ja lämpökäsittelyjen jälkeen.

Liite 6: XRD-kuvaajat HA006 jauheesta ennen lämpökäsittelyä ja lämpökäsittelyjen jälkeen.

Liite 7: XRD-kuvaajat HA007 ja HA008 jauheista ennen lämpökäsittelyä ja lämpökäsittelyn jälkeen.

Liite 8: XRD-kuvaajat HA009 ja HA010 jauheista.

Liite 9: Tehtyjä pinnoituksia ja käytetyt pinnoitusparametrit.

Liite 10: XRD-kuvaajat APS-pinnoitteista HA006, ilmasintrattu ja suojakaasussa sintrattu.

Liite 11: SEM-kuvat APS-ruiskutetuista pinnoitteista kromiseostuksen mukaan, a) 0 p-%, b) ja c) 4 p-%, d) ja e) 8 p-%, f) ja g) 16 p-% sekä h) ja i) 32 p-%.

Liite 12: SEM-kuvat HVOF-ruiskutetuista pinnoitteista kromiseostuksen mukaan, a) 0 p-%, b) ja c) 4 p-%, d) ja e) 8 p-%, f) ja g) 16 p-% sekä h) ja i) 32 p-%.

Liite 13: SEM-kuvat APS-ruiskutetuista pinnoitteista A740.1 sekä HA007 ja HA008.

Liite 14: XRD-kuvaajat SiC-seostetuista jauheista HA011, HA012 ja HA013.

Liite 15: XRD-kuvaajat sintratuille jauheille HA014, HA015 ja HA016.

Liite 16: XRD-kuvaajat sintratuille jauheille HA017 ja HA018.

Liite 17: Piikarbidiseostetut pinnoitteet ja käytetyt pinnoitusparametrit.

Liite 18: Piikarbidilla seostettujen HVOF-pinnoitteiden SEM-kuvat.

Liite 19: Piikarbidilla seostettujen APS-pinnoitteiden SEM-kuvat.

Liite 20: Piikarbidilla seostettujen APS-pinnoitteiden SEM-kuvat.

Liite 21: XRD-käyrät pinnoitteille C51 HA016 APS P1 sekä C57 HA018 APS P1.

Liite 22: K. Niemi, J. Hakalahti, L. Hyvärinen, J. Laurila and P. Vuoristo, Influence of Chromia Alloying on the Characteristics of APS and HVOF Sprayed Alumina Coatings. In: *DVS-Berichte* **276**, (ITSC 2011), Dresden Germany, 2011, p 1179-1184

Liite 23: Esitelmä CMCEE 2012 konferenssissa Dresdenissä aiheesta: "Evaluation of corrosion properties of plasma and HVOF sprayed ceramic coatings by chemical dissolution methods" by J. Hakalahti, L. Hyvärinen, K. Niemi, P. Vuoristo

Liite 24: Esitelmä CMCEE 2012 konferenssissa Dresdenissä aiheesta: "Tailoring morphology of spray dried powders for thermal spraying" by Jussi Silvonen, Leo Hyvärinen, Erkki Levänen, Kari Niemi, Petri Vuoristo

Liite 25: Proceedings-artikkeli ITSC 2013 konferenssissa Busanissa (Republic of Korea) aiheesta: "Structure and properties of HVOF and plasma sprayed ceramic alumina-chromia coatings deposited from fused and crushed powders" by P. Vuoristo*, K. Niemi, V. Matikainen, L. Hyvärinen, L.-M. Berger (*Fraunhofer Institute for Material and Beam Technology (IWS), Dresden, Germany*), S. Scheitz, I. Shakhverdova (*Dresden University of Technology, Dresden, Germany*)



TAMPEREEN TEKNILLINEN YLIOPISTO

Materiaaliopin laitos

α -alumiinioksidin termisestä ruiskutuksesta

03.03.2011

Leo Hyvärinen

1	Johdanto	3
2	Alumiinioksidin faasirakenteet	4
3	Alumiinioksidin käyttäytyminen termisessä ruiskutuksessa	7
	Transitioalumiinioksidien muodostuminen sulatilasta	7
	α -Al ₂ O ₃ :n muodostuminen	9
4	α-kiderakenteen saavuttaminen seostamalla	10
	Yhteenveto	14
	Lähteet:	16

1 Johdanto

Termisen ruiskutuksen avulla on valmistettu alumiinioksidipinnoitteita jo useiden kymmenien vuosien ajan eri ruiskutusmenetelmiä käyttäen, kuten APS (Atmospheric Plasma Spraying), WSP (Water Stabilized Plasma), DGS (Detonation Gun Spraying), HVOF (High Velocity Oxy Fuel), ym. Vaikka pääsääntöisesti alumiinioksidin ruiskutuksessa lähtöaineena käytetään α - Al_2O_3 :a (korundia), koostuu valmistettu pinnoite suuriltaosin epästabiileista transiioalumiinioksidoista, kuten γ -, δ - ja θ - Al_2O_3 :sta, sisältäen vain jäämiä α - Al_2O_3 :sta.

Altistettaessa pinnoitteita yhä vaativammille olosuhteille, sekä kemiallisesti että mekaanisesti, olisi kuitenkin suotavaa, että pinnoite koostuisi pääsääntöisesti ominaisuuksiltaan parhaimmasta Al_2O_3 :n faasirakenteesta eli korundista. Täten olisi alumiinioksidipinnoitteiden avulla mahdollista korvata kromioksidipohjaisia pinnoitteita kovaa kulutuskestävyyttä vaativissa sovelluksissa. Alumiinioksidi on kiinnostava pinnoitemateriaali kromioksidin korvaajaksi, sillä Al_2O_3 on halvempi raaka-aine, sen saanto ruiskutusprosessissa on Cr_2O_3 :a parempi ja Al_2O_3 :a käyttämällä voidaan välttää Cr_2O_3 :n pinnoituksessa syntyvän myrkyllisen kuuden arvoisen kromin (Cr^{6+}) muodostuminen.

Tämän selvityksen tarkoituksena olikin selvittää Al_2O_3 :n käyttäytymistä termisessä ruiskutuksessa sekä syitä eri Al_2O_3 -faasien muodostumiselle. Lisäksi oli tarkoitus selvittää keinoja α - Al_2O_3 -faasirakenteen stabilisoimiseksi termisessä ruiskutuksessa sekä kartoittaa jo tehtyjä tutkimuksia α - Al_2O_3 :n stabilisoimiseksi.

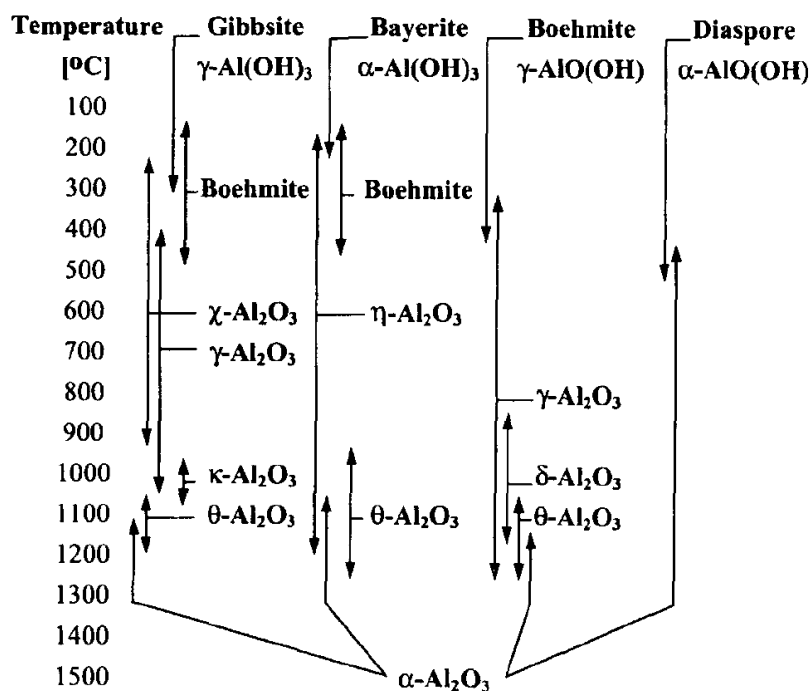
2 Alumiinioksidin faasirakenteet

Alumiinioksidi (Al_2O_3) on monimuotoinen materiaali sekä ominaisuuksiltaan että kiderakenteeltaan. Alumiinioksidin kiderakenteella on luonnollisesti hyvin merkittävä rooli materiaalin mekaanisiin ominaisuuksiin, kuten tiheyteen, kovuuteen, korroosionkestävyyteen, ym. Ainoa stabiili alumiinioksidin kidemuoto on $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, eli korundi, joka on myös mekaanisilta ominaisuuksiltaan yliverlainen. Lisäksi alumiinioksidilla on useita erilaisia epästabiileja kidemuotoja, nk. transitioalumiinioksideja, kuten χ -, κ -, γ -, δ -, η -, ja θ - Al_2O_3 .

Mekaanisten ominaisuuksien lisäksi korundin ja transitioalumiinioksidien kiderakenteet eroavat merkittävästi toisistaan, joten eri kidemuodot on mahdollista tunnistaa toisistaan esimerkiksi röntgendiffraktiota hyväksikäyttäen. Atomien pakkautuminen hilaan ja itse kidehilan rakenne vaikuttavat myös alumiinioksidin tiheyteen. Kaikkein tiiviimmin pakkautuneen faasin, $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, tiheys on $3,987 \text{ g/cm}^3$, kun taas väljemmän kiderakenteen omaavien transitioalumiinioksidien tiheys vaihtelee välillä $3,6\text{--}3,7 \text{ g/cm}^3$ [1].

Kiderakenteeltaan $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ on romboedrinen, jossa happianionit muodostavat heksagonaalisen tiivispakkausrakenteen ja alumiinikationit täyttävät kaksi kolmasosaa rakenteen oktaedrivalisijoista. Transitioalumiinioksideilla sen sijaan happianionit muodostavat pintakeskisen kuutiollisen hilan ja alumiinikationit sijaitsevat rakenteen tetra- ja oktaedrivalisijoissa. Alumiinikationien määrä ja jakautuminen vaihtelee eri transitioalumiinioksidien välillä. Esimerkiksi $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$:lla happianionit muodostavat pintakeskisen tiivispakkausrakenteen ja alumiinikationit ovat järjestäytyneinä oktaedrivalisijoissa, mutta epäjärjestyksessä tetraedrivalisijoissa. $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$:n kiderakenne on sen sijaan tetragonaalinen ns. vääristynyt ylispinelli, joka muodostuu kolmesta spinellihilasta. Alumiinikationit täyttävät $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$:lla $13+1/3$ spinellin oktaedrivalisijaa ja kaikki kahdeksan tetraedrivalisijaa. Myös $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$:lla happianionit muodostavat pintakeskisen tiivispakkausrakenteen, mutta alumiinikationit ovat jakautuneet tasaisesti okta- ja tetraedrivalisijoihin. Transitioalumiinioksidit eroavat siis kiderakenteeltaan vain alumiinikationien jakautumisen suhteen happianionien muodostaman pintakeskisen tiivispakkausrakenteen säilyessä. Korundi ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) sen sijaan eroaa transitioalumiinioksideista sekä happihilan, että alumiinikationien järjestäytymisen suhteen [1-7].

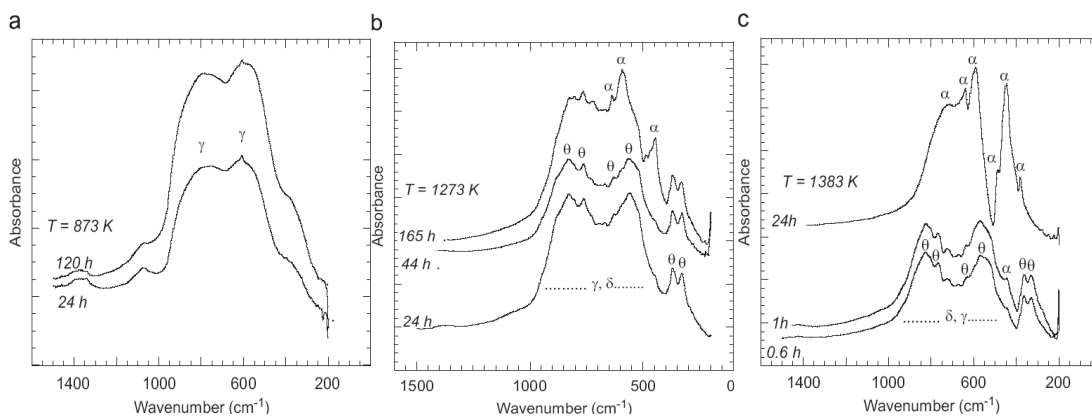
Pääsääntöisesti alumiinioksidin eri faasirakenteet ja niiden esiintymislämpötilat on määritetty eri alumiinihydroksideja kalsinoimalla ja analysoimalla saatuja faaseja. Kalsinoinnissa esiintyvät eri faasirakenteet ja lämpötila-alue, joissa kyseisiä faaseja esiintyy, riippuvat merkittävästi valitusta alumiinihydroksidista, kuten kuvassa 1 on esitetty.



Kuva 1. Alumiinioksidin eri faasien esiintymislämpötilat käytettäessä lähtöaineina eri alumiinihydroksideja [3].

Korundin eli $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$:n muodostumislämpötila on pääsääntöisesti noin 1100–1200 °C. Tätä alhaisemmissakin lämpötiloissa on raportoitu muodostuneen $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$:a. Esim. Youn et al. [6] ovat onnistuneet laskemaan $\gamma\text{-}\alpha$ faasimuutoslämpötilaa 600 °C:een käyttäen alumiinioksidisoolia, mutta heidän tulostensa mukaan se on vasta alkulämpötila $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$:n muodostumiselle. Faasimuutos on tälläkin menetelmällä täydellinen vasta 1100 °C:ssa. Kalsinoitaessa diasporia, se hajaantuu noin 500–600 °C:ssa alkaen muodostaa suoraan $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$:a. Lämpötila-alueita, jossa faasimuutos on täydellinen, ei ole lähteessä mainittu [3]. Sen sijaan boehmiitin tapauksessa esiintyy kolmea eri transitioalumiinioksidia ennen muutosta $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$:ksi. Aluksi boehmiitti hajaantuu $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$:ksi noin 400 °C:ssa, josta edelleen osa muodostaa $\delta\text{-}$ ja $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$:a lämpötila-alueella 900–1200 °C, kunnes α -faasi muodostuu noin 1200 °C:ssa. Baijeriittia ja gibbsiittia kalsinoitaessa ne muodostavat boehmiittia noin 200 °C:ssa sekä eri transitioalumiinioksideja noin 300 °C:tta korkeammissa lämpötiloissa. Huomioitavaa on kuitenkin, että vaikka ne muodostavat boehmiittia, niin faasimuutos $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$:ksi tapahtuu eri reittiä pitkin kuin puhtaalla boehmiitilla.

Alumiinioksidin faasimuutokset ovat siis pitkälti lämpötilariippuvaisia, mutta esimerkiksi seostamalla on mahdollista vaikuttaa eri faasien muodostumislämpötilaan. Faasimuutokset transitioalumiinioksidien välillä ovat mahdollisia alhaisemmissa lämpötiloissa, koska faasimuutokset edellyttävät vain alumiinikationien uudelleen järjestäytymistä. Sen sijaan faasimuutokset transitioalumiinioksideista $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$:ksi edellyttävät sekä anioni- että kationikidehilan uudelleen järjestäytymisen ja näin ollen vaativat runsaasti termistä energiaa. Toisaalta pelkkä riittävä termien energia ei välttämättä riitä faasimuutoksen tapahtumiseen, sillä kidehilalle on myös annettava tarpeeksi aikaa uudelleen järjestäytymiseen, kuten kuvasta 2. selviää.



Kuva 2. Eri alumiinioksidifaasien muodostuminen lämpötilan ja ajan funktiona infrapunaspektroskopiolla havainnoituna [2].

Boumaza et al. [2] ovat analysoineet boehmiittia kalsinoitaessa syntyviä Al_2O_3 -faaseja mm. röntgendiffraktion sekä infrapunaspektrometrian avulla. Huomioitavaa heidän tutkimuksessaan on alumiinioksidin faasien kehittyminen ajan funktiona. He ovat kalsinoineet boehmiittia kolmessa eri lämpötilassa (873, 1273 ja 1383 K) eripituisia aikoja, kuten kuvassa 2 on esitetty. Alhaisimmassa lämpötilassa on havaittavissa vain $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$:a, vaikka näytettä on pidetty korotetussa lämpötilassa jopa 120 h, joten $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$:n voidaan olettaa olevan stabiili faasirakenne 873 K lämpötilassa. Sen sijaan 1273 K:ssa 24 h ja 44 h:n pitoajan jälkeen havaittavissa γ -, θ - ja δ -faaseja ja vain käyrien intensiteetti muuttuu pitoajan kasvaessa. Kun näytettä on kalsinoitu 1273 K:ssa 165 h, on mittausdatasta havaittavissa $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$:n muodostumista. Korkeimmassa lämpötilassa transiialumiinioksidit ovat vallitsevia faasirakenteita lyhyillä pitoajoilla, mutta jo yhden tunnin jälkeen $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$:a alkaa muodostua 1383 K:ssa. Vuorokauden pitoajan jälkeen korkeimmassa lämpötilassa, on näyte muuttunut täysin $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$:ksi. Heidän kokeensa näyttää todeksi sen, että useita eri alumiinioksidin faasirakenteita (γ , θ , δ ja α) voi esiintyä yhtä aikaa ja että korkeassakin lämpötilassa faasimuutokset tapahtuvat suhteellisen hitaasti, johtuen hitaasta transiikiinetiikasta.

3 Alumiinioksidin käyttäytyminen termisessä ruiskutuksessa

Keraamisten pinnoitteiden ja etenkin alumiinioksidipinnoitteiden termistä ruiskutusta on tutkittu jo useita vuosikymmeniä. Jo pitkään on ollut tiedossa, että termisen ruiskutuksen aikana lähtöaineena usein käytetty α - Al_2O_3 -jauhe kokee faasimuutoksen termisen ruiskutusprosessin aikana ja muodostuva pinnoite on pääsääntöisesti γ - Al_2O_3 :a sisältäen pieniä määriä δ - ja α - Al_2O_3 :a. Termisesti ruiskutetuista alumiinioksidipinnoitteista on julkaistu lukuisia artikkeleita, mutta valtaosa kirjallisuudesta käsittelee alumiinioksidin mekaanisia ominaisuuksia ja mikrorakennetta sen sijaan että tarjoaisivat selitystä eri faasien muodostumiselle tai alumiinioksidin käyttäytymiselle termisessä ruiskutuksessa. Keraamisten pinnoitteiden on vain todettu muistuttavan ominaisuuksiltaan nopeasti karkaistuja materiaaleja. Alumiinioksidipinnoitteen ominaisuuksiin ja sen sisältämien faasien määrään on pyritty vaikuttamaan esimerkiksi ruiskutusparametreja optimoimalla, kuten ruiskutusetäisyyttä muuttamalla, esilämmittämällä alustamateriaalia, käyttämällä kokojakaumaltaan erilaisia raaka-aineita, yms. [8-14].

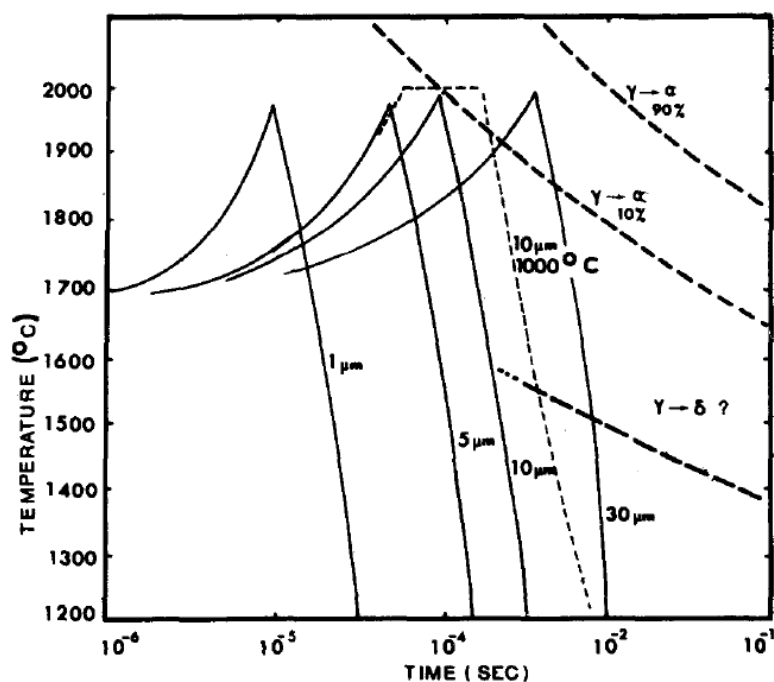
Kattavimman ja yleisesti hyväksytyyn teorian alumiinioksidin käyttäytymisestä ja faasien muodostumisesta termisessä ruiskutuksessa on esittänyt vuonna 1980 McPherson artikkelissaan ”On the formation of thermally sprayed alumina coatings”[5]. Kyseiseen artikkeliin löytyy useita viittauksia alumiinioksidia käsittelevästä kirjallisuudesta [3, 15-20], eikä teoriaa ole parhaan käsitykseni mukaan kirjallisuudessa kritisoitu. Artikkelissaan McPherson käsittelee mm. metastabiilien, eli transitioalumiinioksidien sekä α - Al_2O_3 :n muodostumista sulatilasta, joista seuraavassa enemmän.

Transitioalumiinioksidien muodostuminen sulatilasta

Artikkelissaan McPherson kumooa yleisesti vallalla olleen käsityksen transitioalumiinioksidien muodostumisesta termisessä ruiskutuksessa, jossa oletetaan transitioalumiinioksidien muodostuvan kaasu- tai nestefaasista karkaisuefektin vaikutuksesta partikkelien osuessa alustamateriaaliin. Metastabiilien faasien on oletettu muodostuvan nopean jäähtymisen seurauksena, jolloin oletettu alumiinikationien tetraedrinen järjestäytyminen sulatilassa säilyy jäähtymisen aikana ja happikationit muodostavat kuutiollisen tiivispakkausrakenteen. Oletuksen kumoamisensa McPherson perustaa kolmelle eri väitteelle. 1) Transitioalumiinioksidoilla, kuten γ - ja δ - Al_2O_3 :lla alumiinikationit ovat pääsääntöisesti järjestäytyneet oktaedrivalisijoihin. 2) Alumiinikationit ovat sulatilassa oktaedrisesti järjestäytyneet. 3) Alumiinikationien uudelleen järjestäytymiselle nestefaasissa ei ole riittävästi aikaa johtuen nopeasta jäähtymisestä.

Sen sijaan hän esittää, että transitoalumiinioksidien ja varsinkin γ - Al_2O_3 :n muodostuminen voidaan selittää ydintymiskinetiikan avulla. Sen mukaan γ - Al_2O_3 :lla ydintymisellä sulasta on alhaisempi energiavalli, kuin α - Al_2O_3 :lla johtuen alhaisemmasta sula-kiinteä rajapintaenergiasta, eli γ - Al_2O_3 ydintyy sulasta jäähtymisnopeuden ollessa riittävän suuri. Lämpötilan, jonka alapuolella γ - Al_2O_3 voidaan odottaa ydintyvän ennen α - Al_2O_3 :a, on karkeasti arvioiden oletettu olevan noin 1750 °C. Jos ja kun γ - Al_2O_3 ydintyy, lopullinen pinnoitteen faasirakenne riippuu faasien kokemasta kiteytymisen jälkeisestä termisestä historiasta, sekä muodonmuutoskinetiikasta γ - Al_2O_3 :sta δ - Al_2O_3 :ksi, θ - Al_2O_3 :ksi ja lopulta α - Al_2O_3 :ksi.

Artikkelin mukaan yllä esitetty oletamus tarjoaa myös selityksen havainnoille pyöreistä, irrallaan keräytyistä Al_2O_3 -partikkeleista. Ne koostuvat pääsääntöisesti γ - tai δ - Al_2O_3 :sta, mikäli niiden kokoluokka on alle 15 μm ja kokoluokan ollessa tätä suurempi, partikkelit ovat pääsääntöisesti α - Al_2O_3 :a. Eri faasien muodostuminen eri kokoluokan partikkeleihin johtuu partikkelien koon kasvaessa hidastuvasta jäähtymisnopeudesta. Sama ilmiö pätee myös plasma- ja liekkiruiskutettuihin Al_2O_3 -pinnoitteisiin, joihin muodostuvia faaseja riippuen splättien paksuudesta ja siten jäähtymisnopeudesta on esitetty kuvassa 3.



Kuva 3. Jäähdytysnopeuden ja lämpötilan vaikutus Al_2O_3 -splättiin muodostuviin faasirakenteisiin [5].

Jäähdytysnopeudella on siis merkittävä vaikutus Al_2O_3 -pinnoitteeseen muodostuviin faaseihin. Splättien paksuuden ollessa alle 10 μm , on jäähdytysnopeus luokkaa $3,5 \cdot 10^7$ K/s lämpötilavälillä 2000–1200 °C ja vallitseva faasirakenne γ - Al_2O_3 . Kasvattamalla splättien paksuutta yli 10 μm :n, voidaan jäähdytysnopeutta laskea, johtuen Al_2O_3 :n heikosta lämmönjohtuvuudesta. Tästä johtuen splättien paksuuden ollessa 10–30 μm , pinnoitteeseen muodostuu γ - Al_2O_3 :n lisäksi sekä α - että δ - Al_2O_3 :a. Myös ruiskutusalaustaa lämmittämällä

voidaan laskea splättien jäähtymisnopeutta, joka on esitetty katkoviivalla kuvassa 3. Nostamalla alustan lämpötila 1000 °C:een saadaan 10 µm paksun splätin jäähtymisnopeudeksi noin $3,5 \cdot 10^6$ K/s ja muodostuvan α -Al₂O₃:n määrää pystytään kasvattamaan. Alustaa lämmittämällä voidaan myös todeta jäähtymisnopeuden vaikutus pinnoitteeseen muodostuviin faaseihin, sillä alustan lämpötilan ollessa noin 900 °C:een, on muodostuvan pinnoitteen vallitseva faasirakenne δ -Al₂O₃, kun taas lämpötilan ollessa yli 1100 °C:ta on vallitseva faasi α -Al₂O₃, γ -Al₂O₃:n sijaan [5].

α -Al₂O₃:n muodostuminen

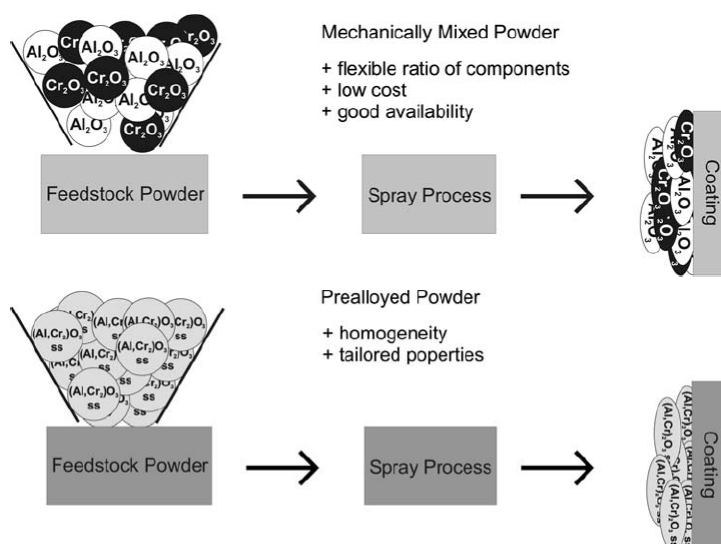
Kuten todettua, α -Al₂O₃:n muodostuminen pinnoitteeseen on mahdollista, mikäli partikkelien jäähtymisnopeus on tarpeeksi alhainen α -Al₂O₃:n ydintymiseksi. Riittävän alhaista jäähtymisnopeutta ei kuitenkaan voida saavuttaa normaaleissa ruiskutusolosuhteissa, sillä vaaditut olosuhteet olisivat esim. alustan lämmitys yli 1100 °C:een tai splättien paksuuden kasvattaminen yli 10 µm:iin. Tästä huolimatta termisesti ruiskutetut Al₂O₃-pinnoitteet sisältävät usein jonkin verran α -Al₂O₃:a, lopun ollessa pääsääntöisesti γ -Al₂O₃:a. Artikkelissaan McPherson [5] esittää selityksen α -Al₂O₃:n muodostumiselle termisessä ruiskutuksessa.

Usein ruiskutettaessa termisesti Al₂O₃-pinnoitteita, käytetään raaka-aineena α -Al₂O₃-jauheita. Täysin sulaaessaan jauhepartikkelit pääsääntöisesti kiteytyvät γ -Al₂O₃:ksi, mutta mikäli jauhepartikkelit ovat vain osittain sulaneita iskeytyessään alustaan, toimii partikkelin sulamaton α -Al₂O₃ ydin siemenkiteenä, jonka ympärille sula kiteytyy α -Al₂O₃:n mukaiseksi faasiksi. Siemenkiteeksi riittää mikroskooppisenkin pieni sulamaton ydin sulan pisaran sisällä. Kokeissaan McPherson on huomannut α -Al₂O₃:n osuuden kasvavan pinnoitteissa α -Al₂O₃:a raaka-aineena käyttäen sekä jauheen partikkelikokoa kasvattamalla, että plasmaruiskun tehoa alentamalla. Lisäksi hän on kokeissaan havainnut, että vain osittain sulaneiden partikkelien määrä kasvaa merkittävästi jauheen partikkelikokoa kasvattaessa. Havaintojensa pohjalta hän ehdottaakin että pinnoitteessa esiintyvä α -Al₂O₃ muodostuu ainoastaan kiteytymällä sulamattomien ydinten ympärille ja γ -Al₂O₃ muodostuu kiteytymällä täysin sulaneista partikkeleista, jotka eivät sisällä sulamatonta ydintä, joka toimisi siemenkiteenä.

Kuvan 3. perusteella voidaan todeta, että alumiinioksidin faasimuutos α -Al₂O₃:ksi kiteytymisen aikana muodostuu merkittäväksi vasta, kun splättien paksuus on noin 20 µm kylmää alustaa käytettäessä tai splättien paksuuden ollessa yli 10 µm ja lämpötilan ollessa yli 1000 °C. Normaaleissa termisen ruiskutuksen olosuhteissa splättien paksuus on alle 5 µm, joten α -Al₂O₃:n muodostuminen ei ole merkittävää vaikka alustaa lämmitettäisiin useisiin satoihin asteisiin. Tästä johtuen α -Al₂O₃:n kiteytymiseksi sulatilasta, olisi alustaa lämmitettävä jopa 1200 °C:een.

4 α -kiderakenteen saavuttaminen seostamalla

Koska puhtaasti α - Al_2O_3 :sta koostuvan pinnoitteen valmistaminen normaaleilla termisen ruiskutuksen keinoilla on käytännössä mahdotonta, on myös kirjallisuudessa haettu ratkaisua ongelmaan Al_2O_3 :n seostamisen kautta. Seostamisella on pyritty vaikuttamaan joko α - Al_2O_3 :n muodostumiseen, tai Al_2O_3 -pinnoitteen ominaisuuksiin esim. lisäämällä aineita, jotka toimivat sidosmatriisina tai muuten parantavat saatavan pinnoitteen ominaisuuksia. Varsinainen seostaminen voidaan suorittaa mekaanisesti sekoittamalla eri jauheita keskenään, jolloin jauheiden faasirakenne säilyy osittain myös valmiiseen pinnoitteeseen, kuten kuvassa 4. on esitetty. Mekaanisen seostamisen etuna on edullinen ja helppo jauheiden valmistus, mutta haittana on että varsinaista atomitaso seostamista ei juuri tapahdu.

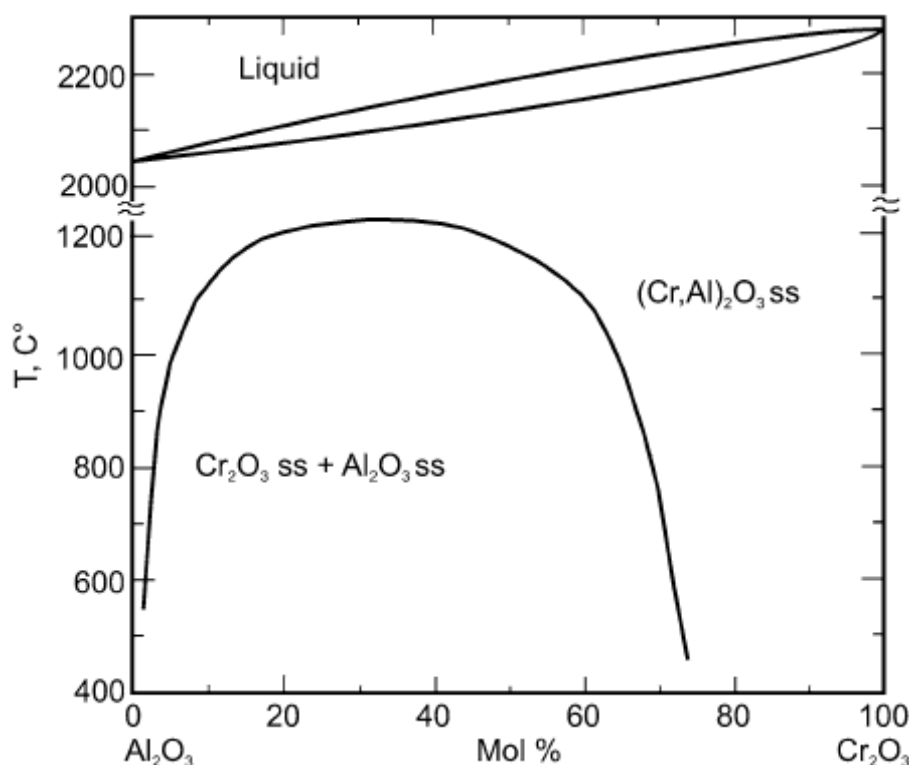


Kuva 4. Raaka-aineen eri seostamistapoja [15].

Toinen tapa raaka-aineena käytetyn jauheen seostamiseksi on jauheen esiseostaminen, eli tuotetaan jauheeseen haluttu homogeeninen koostumus ennen ruiskutusprosessia esimerkiksi lämpökäsittämällä jauhe. Esiseostaminen vaatii useampia työvaiheita jauheen valmistuksessa, mutta sen avulla voidaan varmistua jauheen homogeenisyydestä ja jauheen faasirakenne voidaan paremmin säilyttää valmiiseen pinnoitteeseen saakka.

Stahr et al. [15] ovat tutkineet α - Al_2O_3 :n stabilisoinnista termisessä ruiskutuksessa Cr_2O_3 :n avulla, käyttäen eri seostusmääriä ja -menetelmiä, sekä eri ruiskutusmenetelmiä. Lisäksi he ovat artikkelissaan esittäneet Al_2O_3 :n ja Cr_2O_3 :n faasidiagrammin, Kuva 5., josta on selvästi nähtävissä niiden välinen liukoisuusaukko, joka ulottuu aina 30 mol-%:sta Al_2O_3 :a lähes 100 mol-%:iin. Merkille pantavaa faasidiagrammissa on kuitenkin se että Al_2O_3 ja Cr_2O_3 ovat toisiinsa täysin liukenevia yli 1200 °C:een lämpötiloissa. Faasidiagrammin perusteella voidaan siis todeta, että termisessä ruiskutuksessa Al_2O_3 ja Cr_2O_3 , altistuessaan yli

1200 °C:een lämpötilalle, muodostavat yksifaasisen kiinteäntilanliuoksen. Tämä rakenne voidaan myös säilyttää normaalitapauksissa pinnoitteessa, sillä yhdisteen hajaantuminen riippuu diffuusionopeudesta, joka ei kasva merkittäväksi alle 1000 °C:een lämpötiloissa.



Kuva 5. Al_2O_3 :n ja Cr_2O_3 :n faasidiagrammi [15].

Ruiskutusmenetelmät, joita Stahr et al. [15] ovat tutkimuksissaan käyttäneet, ovat APS, WSP ja HVOF. Käytetyt jauheet ovat olleet puhtas alumiinioksidi, sekä Al_2O_3 , johon on seostettu 2, 8 ja 33 paino-% Cr_2O_3 :a. Kaikkia seostettuja koostumuksia on valmistettu sekä mekaanisesti sekoittamalla, että esiseostamalla. Tuloksissaan he toteavat Al_2O_3 :iin seostetun Cr_2O_3 :n määrän lisäävän α - Al_2O_3 :n stabilointia siten, että α - Al_2O_3 :n määrää pinnoitteessa on pystytty kasvattamaan puhtaan Al_2O_3 :n noin 20 %:sta Al_2O_3 -33 Cr_2O_3 :n noin 80 %:iin, käytettäessä esiseostettuja jauheita ja ruiskutusmenetelmänä WSP:a. Täydellistä α - Al_2O_3 :n stabilointia ei eri menetelmistä huolimatta pystytty saavuttamaan, mutta merkittävä lisäys α - Al_2O_3 :n määrään pystytään saavuttamaan jo 8 paino-%:n Cr_2O_3 seostuksella. Tulostensa perusteella he toteavat jauheiden esiseostuksen tuottavan suuremman määrän α - Al_2O_3 :a pinnoitteisiin, kuin mekaanisella seostamisella valmistetut jauheet. Tosin esiseostettuja jauheita ei ole heidän tutkimuksissaan ruiskutettu APS:lla, vaan pelkästään mekaanisesti seostettuja jauheita, joilla ei kuitenkaan ole saavutettu toivottua α - Al_2O_3 stabiloitumista.

Myös Chráska et al. [3] ovat tutkineet α - Al_2O_3 :n stabiloimista Cr_2O_3 :n avulla. Ruiskutusmenetelmänä he ovat kokeissaan käyttäneen vesistabiloitua plasmaruiskua (WSP). Puhtaan alumiinioksidin lisäksi he ovat ruiskuttaneet pinnoitteita Al_2O_3 -jauheista, joihin on lisätty 1,4–37,1 paino-% Cr_2O_3 :a, kuten kuvasta 6. selviää. Tulostensa mukaan pienimmällä Cr_2O_3 :n lisäyksellä pinnoitteen α - Al_2O_3 :n määrä on itse asiassa laskenut, verrattuna puhtaasta

alumiinioksidista valmistettuun pinnoitteeseen. Sen sijaan α - Al_2O_3 :n määrää on huomattavasti pystytty kasvattamaan jo 9,1 paino-%:n Cr_2O_3 lisäyksellä ja täysin $(\text{Cr},\text{Al})_2\text{O}_3$ pinnoite on onnistuttu saamaan 19,1 paino-%:n Cr_2O_3 lisäyksellä. Huomionarvoinen seikka heidän tuloksissaan on kuitenkin se, että pinnoitepaksuus on laskenut puhtaasti Al_2O_3 :n 610 μm :stä Al_2O_3 -37,1 Cr_2O_3 :n 30 μm :iin. Ruiskutusparametreja ei tosin ole artikkelissa selvitetty, mutta olettaa voisi, että parametrit on pidetty muuttumattomina eri näytteiden välillä, josta voidaan päätellä Cr_2O_3 :n lisäyksen alentavan ruiskutusprosessin saantoa.

Table 1 Feedstock powders

Sample code	Cr_2O_3 , wt %	Phases present	Particle size, μm
AB5	0.0	$\alpha\text{Al}_2\text{O}_3$	63 to 90
AC0	1.4	$\alpha\text{Al}_2\text{O}_3$	63 to 90
A1C	9.1	$\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$, Cr_2O_3	63 to 100
A2C	19.1	$\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$, $\theta\text{Al}_2\text{O}_3$, Cr_2O_3	36 to 90
A3C	26.8	$\alpha\text{Al}_2\text{O}_3$, Cr_2O_3	40 to 120
A5C	37.1	$\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$	63 to 100

Table 2 Phase composition and thickness of the as-sprayed samples

Sample code	Thickness, μm	α phase wt %	Other phases
AB5	610	8.1	$\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$, $\delta\text{Al}_2\text{O}_3$
AC0	520	6.4	$\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$, $\delta\text{Al}_2\text{O}_3$
A1C	150	67.1	$\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$, $\delta\text{Al}_2\text{O}_3$, traces Cr_2O_3
A2C	150	100	...
A3C	60	100	...
A5C	30	100	...

Kuva 6. Chráska et al. käyttämät jauhekoostumukset ja pinnoitteiden ominaisuuksia [3].

Chráskan tutkimusryhmä, Ilavsky et al. [21], on tutkinut myös eri seosaineiden vaikutusta α - Al_2O_3 :n muodostumiseen. Ruiskutusmenetelmänä he ovat käyttäneet WSP:a ja Al_2O_3 :n seosaineina Cr_2O_3 :a, ferrioksidia (Fe_2O_3) sekä titaanioksidia (TiO_2). Ferrioksidin lisäyksen vaikutusta α - Al_2O_3 :n muodostumiseen tai stabiloimiseen, ainakaan pieninä määrinä, ei heidän tutkimuksessaan pystytty selvittämään. Käytetyt Fe_2O_3 :n määrät ovat olleet noin 1 paino-%:n luokkaa. Sen sijaan Cr_2O_3 :n ja TiO_2 :n lisäyksellä he ovat pystyneet vaikuttamaan merkittävästi α - Al_2O_3 :n muodostumislämpötilaan. Kokeissaan he ovat käyttäneen noin 1 paino-%:n Cr_2O_3 lisäystä ja noin 5 paino-%:n TiO_2 lisäystä, joiden avulla on saavutettu noin 200 °C:een vaihteluväli α - Al_2O_3 :n muodostumislämpötilaan siten, että Cr_2O_3 :n lisäys nostaa ja TiO_2 :n lisäys laskee α - Al_2O_3 :n muodostumislämpötilaa. Lisäksi he ovat todenneet TiO_2 lisäyksen muuttavan ruiskutetun pinnoitteen faasirakennetta siten, että pinnoite koostuu pääasiassa δ - Al_2O_3 :sta γ - Al_2O_3 :n sijaan. TiO_2 lisäyksen on myös todettu kasvattavan hieman pinnoitteen α - Al_2O_3 -pitoisuutta, noin 23 %:iin. Vaikka kyseisessä koesarjassa ei α - Al_2O_3 :n täydellistä stabiloitumista saavutettukaan, pinnoitteen koostumuksen muuttaminen γ - Al_2O_3 :sta δ - Al_2O_3 :ksi TiO_2 lisäyksen avulla on ehdottomasti askel kohti α - Al_2O_3 -pinnoitetta, vrt. kuva 3.

Lin et al. [22] ovat myös tutkineet TiO_2 seostettuja alumiinioksideja. Lähtökohta heidän tutkimukseensa on ollut hieman erilainen, sillä tutkimus keskittyy lähinnä lähtöjauheen partikkelikoon vaikutukseen pinnoitteen rakenteeseen, ominaisuuksiin sekä faasirakenteeseen. Käytetty koostumus on ollut Al_2O_3 , johon on lisätty 3 paino-% TiO_2 :a ja pinnoitteen valmistusmenetelmänä APS. Pinnoitteet he ovat valmistaneet sekä normaalista jauheesta, sekä 70–80 nm nanojauheista agglomeroiduista jauheista. Käyttämällä nanojauheita, he ovat onnistuneet hieman kasvattamaan α - Al_2O_3 :n osuutta pinnoitteessa, mutta vallitsevana faasina on kuitenkin γ - Al_2O_3 . Johtuen jauheen pienestä primääripartikkelikoosta, ei nanojauheesta valmistetussa pinnoitteessa näy merkkejä erillisistä TiO_2 -faaseista, vaan Al_2O_3 ja TiO_2

partikkelit ovat reagoineet keskenään ruiskutusprosessin aikana. Pinnoitteen mikrokovuuteen ei käytetyllä jauheella sen sijaan ollut merkitystä. Sen sijaan nanojauheista valmistettu pinnoite on mikrorakenteeltaan homogeenisempi ja kulumiskestävyydeltään tavanomaisesta jauheesta valmistettua pinnoitetta noin kaksi kertaa parempi.

Chen et al. [23] ovat esittäneet mielenkiintoisen lähestymistavan alumiinioksidipinnoitteen valmistamiseksi termisellä ruiskutuksella. He ovat valmistaneet $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ komposiittipinnoitteita käyttäen ruiskutusmenetelmänä suspensioplasmaruiskutusta (SPS) ja raaka-aineena amorfisista jauheista valmistettu suspensiota. Raaka-aineet he ovat valmistaneet liuottamalla alumiininitraattia ($\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) ionivaihdettuun veteen ja lisäämällä halutun määrän zirkoniumasetaattia ($\text{Zr}(\text{CH}_3\text{COO})_2$), jotta koostumukseksi saadaan $\text{Al}_2\text{O}_3 + 40$ paino-% ZrO_2 . Saatu liuos on kuivattu $80\text{ }^\circ\text{C}$:ssa ja tämän jälkeen lämpökäsitelty $750\text{ }^\circ\text{C}$:ssa 2 h ajan. Saadusta amorfisesta jauheesta on valmistettu etanolipohjainen suspensio kuulamylyttämällä. Heidän tuloksissaan huomionarvoista on se, että amorfisista lähtöaineista ruiskutettu pinnoite sisältää ainoastaan $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ - ja ZrO_2 -faaseja. Tutkimuksessa ei kuitenkaan oteta kantaa $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$:n muodostumisen syihin, eikä toisaalta γ - tai $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$:n puuttumiseen. Lähtöaineiden amorfisuudella voi olla vaikutusta $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$:n muodostumiseen, kuten myös ZrO_2 seostuksellakin, mutta merkittävimmäksi syyksi $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$:n muodostumiseksi voisi epäillä suspensioplasmaruiskutuksen lyhyempää ruiskutusetaisyttä ja täten pinnoitteen ja alustan pidempää altistusta korkeammalle lämpötilalle ruiskutusprosessin aikana. Tutkimuksesta ei kuitenkaan käy ilmi käytetyt ruiskutusparametrit tai ruiskutusetaisyys.

Yhteenveto

Epästabiilien transiioalumiinioksidien muodostuminen termisesti ruiskutettuun alumiinioksidipinnoitteeseen ei ole suotavaa ajatellen mekaanisesti tai kemiallisesti vaativia käyttöolosuhteita. Suotavampaa olisi, mikäli pinnoite koostuisi ominaisuuksiltaan paremmasta α - Al_2O_3 :sta. Tästä johtuen selvityksessä pyrittiinkin selvittämään syitä eri Al_2O_3 :n faasirakenteiden muodostumiselle, sekä keinoja edesauttaa α - Al_2O_3 :n muodostumista pinnoitteeseen.

Vaikka alumiinioksidi on hyvin yleisesti ja pitkään käytetty pinnoitemateriaali ja Al_2O_3 :n termisestä ruiskutuksesta on julkaistu useita tuhansia artikkeleita, oli yllättävää huomata, kuinka pieni osa kirjallisuudesta paneutuu Al_2O_3 :n faasirakenteisiin ja niiden muodostumiseen. Myös α - Al_2O_3 :n muodostumisesta pinnoitteeseen ja eri seosaineiden vaikutuksesta α - Al_2O_3 :n faasirakenteen stabiloimiseksi on huomattavan vähän julkaistua kirjallisuutta verrattuna ylipäätään Al_2O_3 :n termisestä ruiskutuksesta julkaistuun määrään.

Selvityksen perusteella voidaan kuitenkin todeta Al_2O_3 :n käyttäytymisestä termisessä ruiskutuksessa että esteenä α - Al_2O_3 :n muodostumiselle ei ole riittämätön lämpö, vaan liian nopea jäähtymisnopeus. Ruiskutusprosessin aikana alumiinioksidipartikkelit täysin sulaessaan kiteytyvät pinnoitteessa γ - Al_2O_3 :ksi, johtuen γ - Al_2O_3 :n alhaisemmasta sula-kiinteä rajapintaenergiasta, verrattuna α - Al_2O_3 :iin. Pinnoitteeseen muodostuva α - Al_2O_3 muodostuu osittain sulaneista alumiinioksidi partikkeleista, joiden sulamaton ydin toimii partikkelin siemenkiteenä, jolloin sula alumiinioksidi kiteytyy siemenkiteen mukaiseksi faasirakenteeksi.

Kirjallisuudessa esiintyy useita erinäisiä keinoja α - Al_2O_3 :n määrän kasvattamiseksi pinnoitteissa, kuten ruiskutusparametrien säätäminen, partikkelikoon kasvattaminen, pinnoitusalueen esilämmittäminen, yms. Nämä keinot kuitenkin perustuvat joko osittain sulaneiden partikkelien määrän kasvattamiseen tai lämpötilan nostamiseen niin korkealla että, α - Al_2O_3 :n muodostuminen mahdollista. Keinot eivät kuitenkaan ole käytännön kannalta järkeviä tai välttämättä edes mahdollisia.

Paras tapa α - Al_2O_3 :n määrän kasvattamiseksi on Al_2O_3 -jauheen seostaminen α - Al_2O_3 :n muodostumista edesauttavilla lisäaineilla. Kromioksidin lisäyksen on todettu nostavan α - Al_2O_3 :n muodostumislämpötilaa, mutta sen avulla on kuitenkin saavutettu jopa 80 paino-%:n α - Al_2O_3 -pitoisuus valmiissa pinnoitteessa. Titaanidioksidin lisäyksellä ei sen sijaan ole saatu merkittävää lisäystä α - Al_2O_3 :n määrän, mutta sen on todettu alentavan α - Al_2O_3 :n muodostumiseen vaadittavaa lämpötilaa. Kirjallisuuden perusteella ei α - Al_2O_3 :n täydellistä stabilisoitumista ole kuitenkaan saavutettu, eikä toimivaa ratkaisua ole pystytty esittämään α - Al_2O_3 :n stabilisoimiseksi. Suurimmat α - Al_2O_3 -pitoisuudet on saavutettu noin 30 paino-%:n kromilisäyksellä käyttäen WSP:a.

Selvitys kuitenkin jättää useita kysymyksiä avoimeksi, kuten eri stabilisointimenetelmien vaikutus muita ruiskutumenetelmiä, kuin WSP:a, käyttäen. Myöskään mekanismeja eri seosaineiden vaikutuksesta ei kattavasti ole selvitetty, eikä viittauksia muiden seosaineiden kuin Cr_2O_3 :n, TiO_2 :n ja ZrO_2 :n käytöstä löydetty.

Selvityksen teon aikana heräsi kuitenkin muutamia ideoita $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$:n stabilisoimiseksi, joihin ei kirjallisuudesta löytynyt vastausta. Koska Cr_2O_3 :n avulla on onnistuttu kasvattavamman pinnoitteen $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ -pitoisuutta ja TiO_2 lisäyksen on todettu alentavan $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$:n muodostumislämpötilaa, olisi tutkimisen arvoista selvittää seostuksen vaikutus $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$:n muodostumiseen, mikäli Al_2O_3 :iin lisättäisiin molempia oksideja. Toinen mahdollisuus vaikuttaa $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$:n muodostumiseen, olisi valmistaa ruiskutusjauhe siten, että Al_2O_3 -partikkelin sisällä olisi suurempikokoinen Cr_2O_3 -partikkeli. Korkeamman sulamispisteen omaava ja suurempikokoinen Cr_2O_3 -partikkeli voisi tällöin jäädä osittain sulamatta pinnoitusprosessin aikana ja täten edesauttaa $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$:n muodostumista toimimalla siemenkiteenä.

Lähteet:

- [1] Powder Diffraction File Release 1999, JCPDS-ICCD, International Centre for Diffraction Data, PA, USA, 1999.
- [2] Boumaza, A., Favaro, L., Lédion, J., Sattonnay, G., Brubach, J.B., Berthet, P., Huntz, A.M., Roy, P. & Tétot, R. Transition alumina phases induced by heat treatment of boehmite: An X-ray diffraction and infrared spectroscopy study. *Journal of Solid State Chemistry* 182(2009)5, pp. 1171-1176.
- [3] Chráska, P., Dubský, J., Neufuss, K. & Písacka, J. Alumina-Base Plasma-Sprayed Materials Part I: Phase Stability of Alumina and Alumina-Chromia. *Journal of Thermal Spray Technology* 6(1997)3, pp. 320-326.
- [4] Boumaza, A., Djelloul, A. & Guerrab, F. Specific signatures of α -alumina powders prepared by calcination of boehmite or gibbsite. *Powder Technology* 201(2010)2, pp. 177-180.
- [5] McPherson, R. On the formation of thermally sprayed alumina coatings. *Journal of Materials Science* 15(1980)12, pp. 3141-3149.
- [6] Youn, H., Jang, J.W., Kim, I. & Hong, K.S. Low-Temperature Formation of α -Alumina by Doping of an Alumina-Sol. *Journal of Colloid and Interface Science* 211(1999)1, pp. 110-113.
- [7] Vuoristo, P. Plasmaruiskutetuista oksidipinnoitteista. Tampere 1985, Raportti 29/1985. 67 s.
- [8] Safai, S. A microstructural investigation of plasma-sprayed metal and oxide coatings. Dissertation. Stony Brook 1979. State University of New York, Materials Science. 250 p.
- [9] Wilms, V. & Herman, H. Plasma spraying of Al_2O_3 and $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3$. *Thin Solid Films* 39(1976), pp. 251-262.
- [10] Rangaswamy, S. & Herman, H. Thermal expansion study of plasma-sprayed oxide coatings. *Thin Solid Films* 73(1980), pp. 43-52.

- [11] Chuanxian, D., Zatorski, R.A. & Herman, H. Oxide powders for plasma spraying – the relationship between powder characteristics and coating properties. *Thin Solid Films* 118(1984), pp. 467-475.
- [12] Vardelle, M. & Besson, J.L. γ -Alumina Obtained by Arc Plasma Spraying: A Study of the Optimization of Spraying Conditions. *Ceramics International* 7(1981)2, pp. 48-54.
- [13] Iwamoto, N., Makino, Y. & Tanaka, K. Fundamental Considerations of Plasma Sprayed Ceramic Coating (Report II) – Structural Study of Plasma Sprayed Al_2O_3 . *Transactions of JWRI* 6(1977)2, pp. 107-111.
- [14] Thompson, V.S. & Whittemore, O.J. Jr, Structural Changes on Reheating Plasma-Sprayed Alumina. *Ceramic Bulletin* 47(1968)7, pp. 637-641.
- [15] Stahr, C. C., Saaro, S., Berger, L-M., Dubský, J., Neufuss, K. & Herrmann, M. Dependence of the Stabilization of α -Alumina on the Spray Process. *Journal of Thermal Spray Technology* 16(2007)5-6, pp. 822-830.
- [16] Lin, X., Zeng, Y., Lee, S. W. & Ding, C. Characterization of alumina-3 wt.% titania coating prepared by plasma spraying of nanostructured powders. *Journal of the European Ceramic Society* 24(2004)4, pp. 627-634.
- [17] Vippola, M., Ahmaniemi, S., Keränen, J., Vuoristo, P., Lepistö, T., Mäntylä, T. & Olsson, E. Aluminum phosphate sealed alumina coating: characterization of microstructure. *Materials Science and Engineering* 323(2002)1-2, pp. 1-8.
- [18] Sabiruddin, K., Joardar, J. & Bandyopadhyay, P. Analysis of phase transformation in plasma sprayed alumina coatings using Rietveld refinement. *Surface & Coatings Technology* 204(2010)20, pp. 3248-3253.
- [19] Jiansirisomboon, S., MacKenzie, K. J. D., Roberts, S.G. & Grant, P. S. Low pressure plasma-sprayed Al_2O_3 and $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiC}$ nanocomposite coatings from different feedstock powders. *Journal of the European Ceramic Society* 23(2003)6, pp. 961-976.
- [20] Chráska, T., Neufuss, K., Dubský, J., Ctibor, P. & Rohan, P. Fabrication of bulk nanocrystalline alumina-zirconia materials. *Ceramics International* 34(2008)5, pp. 1229-1236.
- [21] Ilavsky, J., Berndt, C.C., Herman, H., Chráska, P. & Dubský, J. Alumina-Base Plasma-Sprayed Materials Part II: Phase Transformations in Aluminas. *Journal of Thermal Spray Technology* 6(1997)4, pp. 439-444.

- [22] Lin, X., Zeng, Y., Lee, S.W. & Ding, C. Characterization of alumina-3wt.% titania coating prepared by plasma spraying nanostructured powders. *Journal of the European Ceramic Society* 24(2004)4, pp. 627-634.
- [23] Chen, D., Jordan, E.H. & Gell, M. Suspension plasma sprayed composite coating using amorphous powder feedstock. *Applied Surface Science* 255(2009)11, pp. 5935-5938.

Improving the Properties of Plasma and HVOF Sprayed Alumina Coatings by Chromia Addition

L. Hyvärinen*, J. Hakalahti, M. Kylmälahti, J. Silvonen, K. Niemi, P. Vuoristo

Tampere University of Technology, Tampere, Finland

*E-mail: leo.hyvarinen@tut.fi

Abstract

Alumina is a relatively low-cost material and easily processable by thermal spraying into wear and corrosion resistant coatings. However, thermally sprayed alumina coatings show inferior corrosion resistance versus chromia coatings, particularly in low and high pH electrolytes. Further, alumina possesses decreased mechanical properties in the as-sprayed state. In the present study, the effect of chromia addition on the properties of the plasma and HVOF sprayed alumina coatings were studied. Pure alumina powder and four different $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3$ powders were prepared in two different atmospheres and produced to coatings with APS and HVOF methods. Phase composition of the powders and coatings were studied by x-ray diffraction. Electron microscopy was used for the examination of the microstructure of the powders and coatings. The mechanical properties of the coatings were studied by hardness and abrasion resistance tests. The chemical properties of the coatings were examined by corrosion exposure tests. Results indicate that with chromia addition it is possible to improve the mechanical and chemical properties of the thermally sprayed alumina coatings.

Introduction

Alumina is a widely studied and utilized material in thermally sprayed coatings. Alumina possesses relatively good mechanical and chemical properties as a bulk material but those properties are compromised when alumina is produced into coatings by thermal spraying. Diminution of the properties is due to the phase changes of the alumina during the spraying process. One of the first ones to explain this kind of behaviour was McPherson (Ref 1). Alumina has a variety of different metastable phases, like γ or δ , but only one stable phase, α -phase (corundum). In the coatings, the dominant phase is normally $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ instead of $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (corundum) due to a lower nucleation energy needed for formation of γ -phase. The phase structure of the coatings could be stabilized to corundum by heat treatment at above 1200 °C, but it is not an option when metallic substrates are used. Other means for the stabilization of the α -phase in the coatings are needed, like alloying of the material or alteration of the spraying process.

Chromia (eskolaite) is a potential option for stabilizing the α -phase due to a similar phase structure as corundum and their tendency to form a solid solution (Ref 2). Results of stabilizing the corundum with chromia according to the open literature are equivocal. Stahr et al. (Ref 2) have been able to increase the amount of $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ in the coatings with the means of water stabilized plasma (WSP). They have also been using the atmospheric plasma spraying (APS) and high velocity oxygen fuel spraying (HVOF), but the effect has not been as obvious as with WSP. They have also studied the effect of using the prealloyed and mechanically mixed powders. They have been able to raise the α -content of the coating close to 80 % by WSP and 33 % by weight (wt%) of chromia doped powder, but concerning the other spray methods their studies are incomplete. Contrary to this Chráska et al. (Ref 3) have achieved a coating consisting only the $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ with WSP and only 20 wt% chromia addition. Yang et al. (Ref 4) have studied the effect of chromia addition to APS coatings. According to their studies, they have found out that chromia addition with mechanically mixed powders increases the amount of α -phase in the coating, contrary to (Ref 2). Further, they have found that increasing the amount of chromia results in improved density and mechanical properties up to a certain point. Also some other oxides, like TiO_2 and Fe_2O_3 , have been studied for a α -phase stabilization by Lin et al. (Ref 5) and by Ilavsky et al. (Ref 6), but no outstanding improvements have been achieved.

The aim of this study was to improve the properties of APS and HVOF sprayed alumina coatings by the means of chromia addition. The hypothesis was to increase the α -content of the coatings by chromia addition and by extension improve the wear and corrosion resistance of the coatings.

Experimental

In total of 18 different coatings were prepared, nine with atmospheric plasma spraying (APS) and nine with high velocity oxygen fuel spraying (HVOF), Table 1. For the coatings, five different powder compositions were prepared by

Table 1: Overview of the prepared samples and detected phases from the powder and coating samples.

Sample	Powder composition	Sintering atmosphere	Phase composition in the powder	Spraying method	Phase composition in the coating
C1	Al ₂ O ₃	Air (AA)	α -Al ₂ O ₃	TG-HVOF	α -Al ₂ O ₃ , γ -Al ₂ O ₃
C2	Al ₂ O ₃ - 4wt%Cr ₂ O ₃	Air (AA)	α -Al ₂ O ₃	TG-HVOF	α -(Cr,Al) ₂ O ₃ ss, γ -(Cr,Al) ₂ O ₃ ss
C3	Al ₂ O ₃ - 8wt%Cr ₂ O ₃	Air (AA)	α -Al ₂ O ₃	TG-HVOF	α -(Cr,Al) ₂ O ₃ ss, γ -(Cr,Al) ₂ O ₃ ss
C4	Al ₂ O ₃ - 16wt%Cr ₂ O ₃	Air (AA)	α -Al ₂ O ₃ , α -(Cr,Al) ₂ O ₃ ss	TG-HVOF	α -(Cr,Al) ₂ O ₃ ss, γ -(Cr,Al) ₂ O ₃ ss
C5	Al ₂ O ₃ - 32wt%Cr ₂ O ₃	Air (AA)	α -Al ₂ O ₃ , α -(Cr,Al) ₂ O ₃ ss	TG-HVOF	α -(Cr,Al) ₂ O ₃ ss, γ -(Cr,Al) ₂ O ₃ ss
C6	Al ₂ O ₃ - 4wt%Cr ₂ O ₃	Protective (PA)	α -Al ₂ O ₃ , Cr ₂ O ₃	TG-HVOF	α -(Cr,Al) ₂ O ₃ ss, γ -(Cr,Al) ₂ O ₃ ss, Cr ₂ O ₃
C7	Al ₂ O ₃ - 8wt%Cr ₂ O ₃	Protective (PA)	α -Al ₂ O ₃ , Cr ₂ O ₃	TG-HVOF	α -(Cr,Al) ₂ O ₃ ss, γ -(Cr,Al) ₂ O ₃ ss, Cr ₂ O ₃
C8	Al ₂ O ₃ - 16wt%Cr ₂ O ₃	Protective (PA)	α -Al ₂ O ₃ , Cr ₂ O ₃ , α -(Cr,Al) ₂ O ₃ ss	TG-HVOF	α -(Cr,Al) ₂ O ₃ ss, γ -(Cr,Al) ₂ O ₃ ss, Cr ₂ O ₃
C9	Al ₂ O ₃ - 32wt%Cr ₂ O ₃	Protective (PA)	α -Al ₂ O ₃ , Cr ₂ O ₃ , α -(Cr,Al) ₂ O ₃ ss	TG-HVOF	α -(Cr,Al) ₂ O ₃ ss, γ -(Cr,Al) ₂ O ₃ ss, Cr ₂ O ₃
C10	Al ₂ O ₃	Air (AA)	α -Al ₂ O ₃	APS	α -Al ₂ O ₃ , γ -Al ₂ O ₃
C11	Al ₂ O ₃ - 4wt%Cr ₂ O ₃	Air (AA)	α -Al ₂ O ₃	APS	α -(Cr,Al) ₂ O ₃ ss, γ -(Cr,Al) ₂ O ₃ ss
C12	Al ₂ O ₃ - 8wt%Cr ₂ O ₃	Air (AA)	α -Al ₂ O ₃	APS	α -(Cr,Al) ₂ O ₃ ss, γ -(Cr,Al) ₂ O ₃ ss
C13	Al ₂ O ₃ - 16wt%Cr ₂ O ₃	Air (AA)	α -Al ₂ O ₃ , α -(Cr,Al) ₂ O ₃ ss	APS	α -(Cr,Al) ₂ O ₃ ss, γ -(Cr,Al) ₂ O ₃ ss
C14	Al ₂ O ₃ - 32wt%Cr ₂ O ₃	Air (AA)	α -Al ₂ O ₃ , α -(Cr,Al) ₂ O ₃ ss	APS	α -(Cr,Al) ₂ O ₃ ss, γ -(Cr,Al) ₂ O ₃ ss
C15	Al ₂ O ₃ - 4wt%Cr ₂ O ₃	Protective (PA)	α -Al ₂ O ₃ , Cr ₂ O ₃	APS	α -(Cr,Al) ₂ O ₃ ss, γ -(Cr,Al) ₂ O ₃ ss, Cr ₂ O ₃
C16	Al ₂ O ₃ - 8wt%Cr ₂ O ₃	Protective (PA)	α -Al ₂ O ₃ , Cr ₂ O ₃	APS	α -(Cr,Al) ₂ O ₃ ss, γ -(Cr,Al) ₂ O ₃ ss, Cr ₂ O ₃
C17	Al ₂ O ₃ - 16wt%Cr ₂ O ₃	Protective (PA)	α -Al ₂ O ₃ , Cr ₂ O ₃ , α -(Cr,Al) ₂ O ₃ ss	APS	α -(Cr,Al) ₂ O ₃ ss, γ -(Cr,Al) ₂ O ₃ ss, Cr ₂ O ₃
C18	Al ₂ O ₃ - 32wt%Cr ₂ O ₃	Protective (PA)	α -Al ₂ O ₃ , Cr ₂ O ₃ , α -(Cr,Al) ₂ O ₃ ss	APS	α -(Cr,Al) ₂ O ₃ ss, γ -(Cr,Al) ₂ O ₃ ss, Cr ₂ O ₃

AA = air atmosphere

PA = protective atmosphere

ss = solid solution

spray drying, one pure alumina powder as a reference and four chromia doped alumina powders. The compositions of the doped powders were 4, 8, 16 and 32 wt% of chromia and alumina to balance. Doped powders were heat treated in two different atmospheres, in air and in a protective atmosphere.

Powder Preparation and Characterization

Feedstock materials used for spray drying suspensions were commercially available alumina and chromia powders sized from d_{10} - d_{90} , 0.1 - 3 and 0.4 - 3.7 μm , respectively. Appropriate amounts of feedstock materials were weighed and suspended to de-ionized water with dispersing agent and organic adhesive. The suspensions were dispersed with IKA Ultra-Turrax T 50 basic dispersing equipment. Prepared suspensions were agglomerated with Niro Production Minor spray dryer equipped with type FS1 Rotary Atomizer.

Agglomerated powders were sintered to obtain the required agglomerate strength for further processing of the powders. The sintering was carried out in two different setups to study the effect of the sintering atmosphere on powder composition. Used parameters were two hours at 1250 °C in air atmosphere (AA) and three hours at 1225 °C in protective atmosphere (PA), containing pure nitrogen. Pure alumina powder was sintered only in air atmosphere when the batches of the doped powders were sintered in both atmospheres, resulting in nine different powders. After the sintering, the powders were characterized by using an x-ray diffractometer (XRD, Siemens D 500) with Cu-K α radiation source, by a scanning electron microscope (SEM, Philips XL30) with secondary electron (SE) and back scattered electron (BSE) modes and by a field emission scanning electron microscope (FESEM, Zeiss ULTRApplus) with SE and energy dispersive spectroscopy (EDS) modes. Each one of the nine powders was sieved to two

desired fractions, from 36 to 63 μm and to less than 36 μm for APS and HVOF, respectively.

Coating Preparation

The coatings were produced by the means of thermal spraying with two different processes, APS and HVOF. APS coatings were prepared by using the Plasma Technic A3000S plasma spray equipment with 55 kW F4-MB plasma gun. TG coatings were prepared with TopGun HVOF gun. During the coating preparation, the aim was to eliminate the variables of the spraying parameters and therefore the parameters were preserved unaltered. Only exceptions were two powders with APS, C11 and C16 (4 wt% Cr₂O₃ AA and 8 wt% Cr₂O₃ PA, respectively), which were attempted to spray with less powerful parameters and could not be reproduced with more powerful parameters. Otherwise the spraying parameters were chosen to be the conventional parameters for pure alumina powders and maintained as constant. Used parameters for APS process were: current 610 A, argon flow 41 slpm, hydrogen flow 14 slpm and spraying distance 130 mm. For HVOF procedure used parameters were: ethylene flow 111 slpm, oxygen flow 278 slpm and spraying distance 150 mm.

Coating Characterization and Testing

Microstructures of the prepared coatings were investigated by the SEM with SE and BSE modes as well as the EDS mode was used for quantitative analysis of the chromia to alumina concentration. XRD was used for the qualitative analysis of occurring phases of the coatings besides the quantitative analysis of the alpha- to gamma-alumina phases.

Properties of the coatings were characterized through mechanical and chemical testing of the coatings. Performed tests were hardness tests, abrasion wear resistance tests and corrosion exposure tests of the coatings. Hardness tests were

carried out by Vickers microindentation using a microhardness tester (Matsuzawa MMT-X7) with a 300 g (2.94 N) load. The hardness was measured from the polished cross-sectional samples of the coatings.

Abrasion wear resistance tests for the coatings were performed by dry rubber-wheel abrasion test equipment with a three kg counterweight and 0.1 to 0.6 mm sized quartz as an abrasive media. Particular testing equipment is a modification from ASTM G 65 standard and the testing equipment and procedure is clarified in (Ref 7).

Chemical resistance of the coatings was evaluated by the corrosion exposure tests. Separate samples of the coatings were prepared for the corrosion test. Samples were sprayed on a thin and flexible metal base where the actual coating could be removed. Equal amount of the coatings were weighed and exposed to acidic and basic solutions at 85 °C for 310 hours. Used solutions had a pH-value of 2.0 and 13.2 and were prepared from de-ionized water with sulphuric acid (H₂SO₄) and sodium hydroxide (NaOH), respectively. After exposing the samples to acidic and basic solutions for 310 hours the samples were removed from the solutions. The exposure solutions were analysed by inductively coupled plasma-atomic emission spectrophotometry (ICP-AES) at Eurofins Scientific Finland Oy and the concentration of dissolved aluminium cations at the solutions was measured.

Results and Discussion

Characterization of the Powders

The spray dried powders were characterized with XRD before and after the sintering procedures. XRD patterns from the powders before the sintering are quite unequivocal. The only detectable phase in pure alumina powder is corundum (α -alumina, card no. 46-1212 from JCPDS database). For the doped powders, the detectable phases were corundum and eskolaite (chromia, 38-1479). Only the intensities of the peaks were altered as a result of chromia addition.

After the sintering of the powders, the influence between the chosen atmospheres was quite obvious. For the 4 and 8 wt% Cr₂O₃ doped powders changed their colour in air atmosphere from green to pink as a result of sintering whereas in protective atmosphere powders preserved their green colour. Colour change from green to pink occurs when the chromia is dissolved to alumina. The dissolving of the chromia can be also detected from the XRD patterns, once for the powder sintered in air atmosphere, the only detectable phase is corundum. The dissolution of the chromia shifts the peaks of XRD pattern slightly towards the chromia. Whereas the powders sintered at protective atmosphere are concerned the XRD patterns reveal two existing phases, eskolaite and corundum, and the shifting of the peaks is negligible. This phenomenon can be explained by different migration routes of chromia. In protective atmosphere, the chromia migration is controlled by diffusion whereas in air atmosphere migration is

controlled by chromium evaporation because of the high oxygen partial pressure. The dissolving of the chromia can be easily observed after the sintering procedures by electron microscopy, Fig. 1.

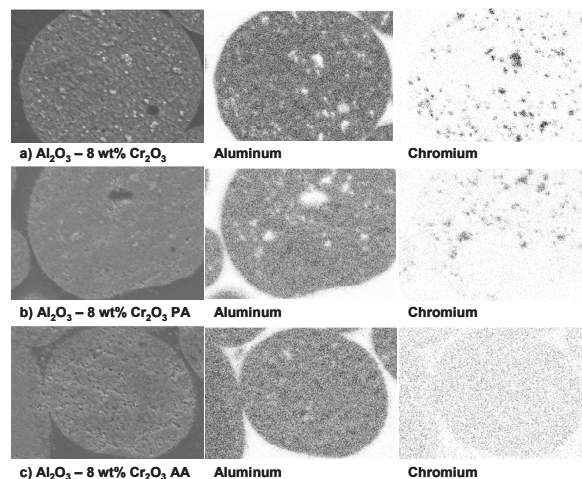


Figure 1: EDS-mapping of the elements of Al₂O₃ - 8 wt% Cr₂O₃ powder taken from cross-section with FESEM before a) and after the sintering procedures b) and c).

For the more chromia doped powders (16 and 32 wt%) the characterization is not so obvious. The colour change during the sintering is from green to greenish or brownish. Before the sintering they both contain only eskolaite and corundum, but after the sintering the phase structure differs from the less doped ones. In protective atmosphere three different phases are formed and they are close to a pure eskolaite, pure corundum and one mixed phase. The phase structures can be explained by the means of limited chromia distribution and by the miscibility gap in a chromia-alumina phase diagram (Ref 2).

In protective atmosphere the alumina and chromia form one doped phase in areas where they are both present, but due to a limited distribution of chromia the most of the eskolaite and corundum phases remain nearly unaltered. After the sintering in air atmosphere, the powders contain two or three different phases according to XRD. The most obvious phase is the corundum phase which is slightly alloyed with chromia. Other two phases that can be detected from the XRD-pattern are more doped ones. They have a similar crystal structure to corundum and eskolaite, but the chromia-alumina ratio is altered and detectable from the XRD-pattern.

Characterization of the Coatings

The prepared coatings were characterized with SEM and XRD. SEM was used for examination of the microstructure of the coatings as well as controlling the composition of the coatings. XRD was used for the determination of the phases of

the coatings and the level of α -alumina in the coatings compared to γ -alumina was determined from XRD-patterns by using the equation (Ref 8):

$$C_{\alpha}^{Al_2O_3} (\%) = \frac{A_{\alpha}(113)}{A_{\alpha}(113) + 0.89A_{\gamma}(400)} \times 100 \quad (\text{Eq 1})$$

where A is the integral area of the peak at issue.

The microstructural studies of the coatings revealed that the structure of the coatings was acceptable, Fig. 2, except for two APS coatings (C11, C16). Because of the used spraying parameters the optimization of the parameters was not performed and therefore the coatings contained moderate amount of unmelted particles. In general the density of the coatings seems to increase and the degree of the unmelted particles to decrease as the chromia content of the coating is increasing in spite of the used spraying method.

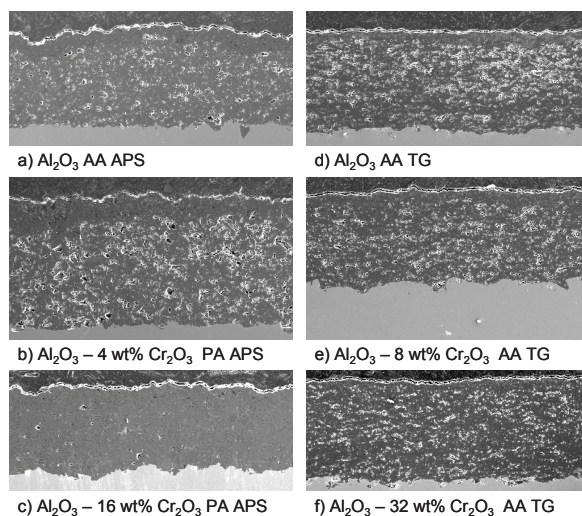


Figure 2: Cross-sectional SEM images of selected coatings.

XRD-studies of the coatings revealed that the coatings consist mainly of α - and γ -alumina or to be precise in the case of doped coatings the actual composition of the phases above is a solid solution of chromia and alumina ($(Cr,Al)_2O_{3,ss}$). The only remarkable difference between the spraying methods according to XRD-patterns is the difference in the α -content of the coatings, in favour of TG coatings, Fig. 3. Whereas the sintering parameters of the powders had a very detectable influence on the coatings. For the 4 and 8 wt% chromia doped effect was detectable with the naked eye as the coatings remained the pinkish or greenish colour of the powders. Every one of the coatings, produced from the doped powders and sintered in protective atmosphere, contained a chromium rich

phase close to an eskolaite peaks besides the doped α - and γ -phases.

With both spraying method the α -content of the coatings is higher than usual with the alumina coatings. High amount of α -alumina in the coatings is a consequence of unmelted particles in the coating. Nevertheless, with the TG coatings the amount of α -alumina remains at the same range regardless of the amount of doping. Also a sintering atmosphere does not seem to have an influence on the α -content.

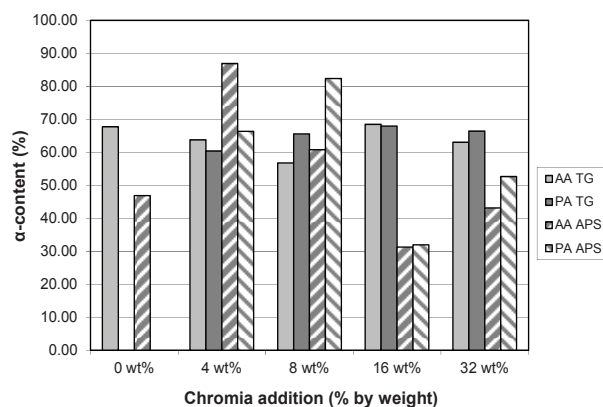


Figure 3: α -content of the produced coatings, determined from XRD-patterns.

When APS coatings are considered, two values, of samples C11 and C16 (4 wt% AA APS and 8 wt% PA APS), over 80 % should be neglected, because of the very poor melting of the particles and poor properties of the coatings. Otherwise the behaviour of APS coatings differs from the TG coatings. Increasing the amount of chromia from 0 to 8 wt% seems to increase the amount of α -alumina. Increasing the amount of doping from 8 to 16 wt% of chromia induces a drop at α -content which tend to rise again when the doping is increased to 32 wt% of chromia.

Testing of the Coatings

Properties of the coatings were tested by hardness, abrasion wear resistance and corrosion exposure tests. Resulting from unoptimized spraying parameters the mechanical properties are not as good as possible, but values seem to be at the same range as for example in (Ref 4). Despite the unoptimized parameters there are a couple of clear trends to be observed from the hardness measurements, Fig. 4. Also the above mentioned two coatings should be neglected from the results.

As expected the TG coatings possess higher hardness than APS coatings. Addition of chromia has an improving effect on the hardness values with the TG coatings as the hardness rises from 800 to above 1000 HV0.3 when chromia content rises from 0 to 32 wt%. Possibly there is a small drop in hardness

values when 4 wt% of chromia is doped to alumina powder. Already at 8 wt% chromia doping the hardness values are levelled to pure alumina or better.

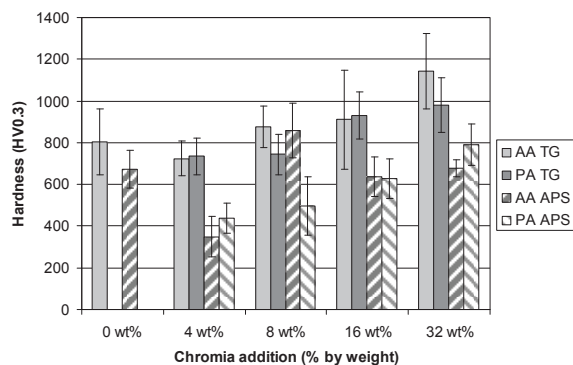


Figure 4: Microhardness of the coatings.

With APS coatings the same kind of slight improvement in the hardness values occurs when the chromia content of the coatings increases. A dramatic decrease in hardness values occurs when chromia content is increased from 0 to 4 wt%. This kind of behaviour is very much unexpected and is probably caused by poor spraying parameters. On the other hand, the coating C12 (8 wt% of chromia AA APS) shows remarkably high hardness values compared with the other ones and might give a preview where the parameter optimization might lead. According to the results there is no obvious effect of sintering parameters to hardness values in either one of the spraying methods.

Abrasion wear tests revealed the effect of spraying parameters to the mechanical properties of the coatings. Especially the APS coatings had problems with quality as only three of the nine samples survived from the test without wearing out in 60 minutes. Two of the samples that stood up to the tests were C5 and C9, 32 wt% chromia doped AA and PA samples. The wear rate was close to a previously done (Ref 9) APS alumina coatings with mass loss at the range of 250 to 300 mg per 60 min. The TG coatings stood up to the test significantly better as none of nine samples wore out, Fig. 5.

Abrasion wear results for TG coatings indicate that the small amount of chromia (0 to 8 wt%) has no significant effect on wear rate. Mass loss during the test remains at the same rate as for pure alumina. The rate of wear is not very competitive for previous results (Ref 9) as the mass loss is around 300 mg compared with 50 to 100 mg for pure alumina produced earlier. Only the 16 and 32 wt% chromia doped coatings show a competitive wear rate of 50 to 100 mg per 60 min. With higher amount of chromia (16 wt%) the wear rate drops to one third of the original and remains the same when the amount of chromia is increased to 32 % by weight. Sintering parameters

do not seem to have a significant effect of the abrasion wear results. Overall the chromia doping seems to increase the abrasion wear resistance. More tests and parameter optimization is needed to clarify if the effect is caused by actual chromia doping or just because of the more dense coating.

Results of the corrosion exposure tests in two different pH values are presented in Fig. 6. Two APS coatings (C11 and C16) were excluded from the tests because of the poor quality of the coatings. Overall, the results of the corrosion exposure tests seem to be surprisingly good and APS coatings succeeded better than TG coatings, as expected. Dissolution of the alumina from pure alumina APS coating is only half of the previously reported (Ref 9) and decreases when the chromia content is increased. For the TG coatings, the dissolution of alumina is also half of the previously reported (Ref 9) at the highest but decreases dramatically when the amount of chromia is increased.

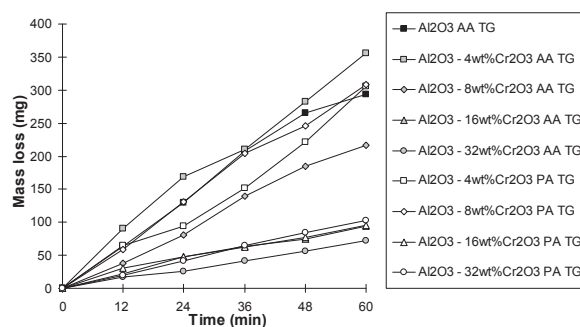


Figure 5: Abrasion wear resistance of TG sprayed coatings.

Low aluminium dissolution for pure alumina for both spraying method is most likely because of the poor melting of the particles. When the amount of chromia is increased, the melting of the particles, and therefore the properties of the coating increases. Increased melting of the particles decreases the α -alumina content, which should cause the increase also in the amount of dissolved alumina. Contrary to this for the APS coatings the dissolution of alumina seems to decrease with increasing chromia content in spite of decreasing α -content.

For TG coatings, the results are not so clear-cut. As the chromia content is brought from 0 to 8 wt% the dissolution of the alumina is doubled. However the higher amount of chromia causes a dramatic decrease in the dissolution of alumina in both pH values. With higher chromia content the amount of dissolved alumina can be reduced in comparison with pure alumina coatings. For the TG coatings there is no so obvious effect on chromia addition to the α -content of the coatings so the decreasing dissolution of alumina cannot be explained by that. Also improved mechanical properties and increasing density of the coatings should cause an increase in the dissolution of alumina.

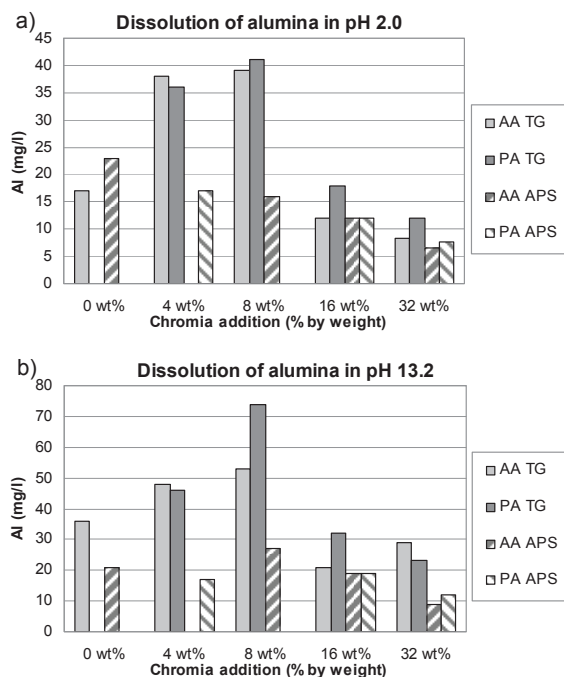


Figure 6: Dissolution of alumina during the corrosion exposure tests in pH 2.0 a) and in pH 13.2 b).

The sintering parameters do not seem to have a crucial effect on corrosion resistance. The only observable trend is that air atmosphere sintered samples might be more corrosion resistant because of the more homogeneous distribution of the chromia.

Conclusions

As mentioned above the parameters of the spraying procedures were not optimized for used powders and particle sizes. Therefore the properties of the coatings were not optimum and leaved some room for errors. Regardless of that the chromia addition to alumina powders seemed to have clear improvements on the properties of the coatings.

For the APS coatings the effects of the chromia addition were:

- The increased density of the coatings
- Decrease in α -content above 8 wt% addition
- Improving hardness values with increasing chromia content, but decrease when the chromia is initially added
- Improved wear resistance
- Improved corrosion resistance

For the TG coatings the effects of the chromia addition were:

- The increased density of the coatings
- α -content remained above 60 % regardless of the chromia content
- Improved hardness values with increasing chromia content
- Clearly improved wear resistance
- Improved corrosion resistance when the chromia content is raised above 8 wt%

More investigation is needed for clarifying the real effects of the chromia doping and to observing the optimum properties of the coatings. Nonetheless, the chromia addition seemed to have a positive effect on the mechanical and chemical properties of the coatings.

Acknowledgements

The authors would like to acknowledge Tekes – the Finnish Funding Agency for Technology and Innovation and a group of industrial partners of the High-ALPHA project.

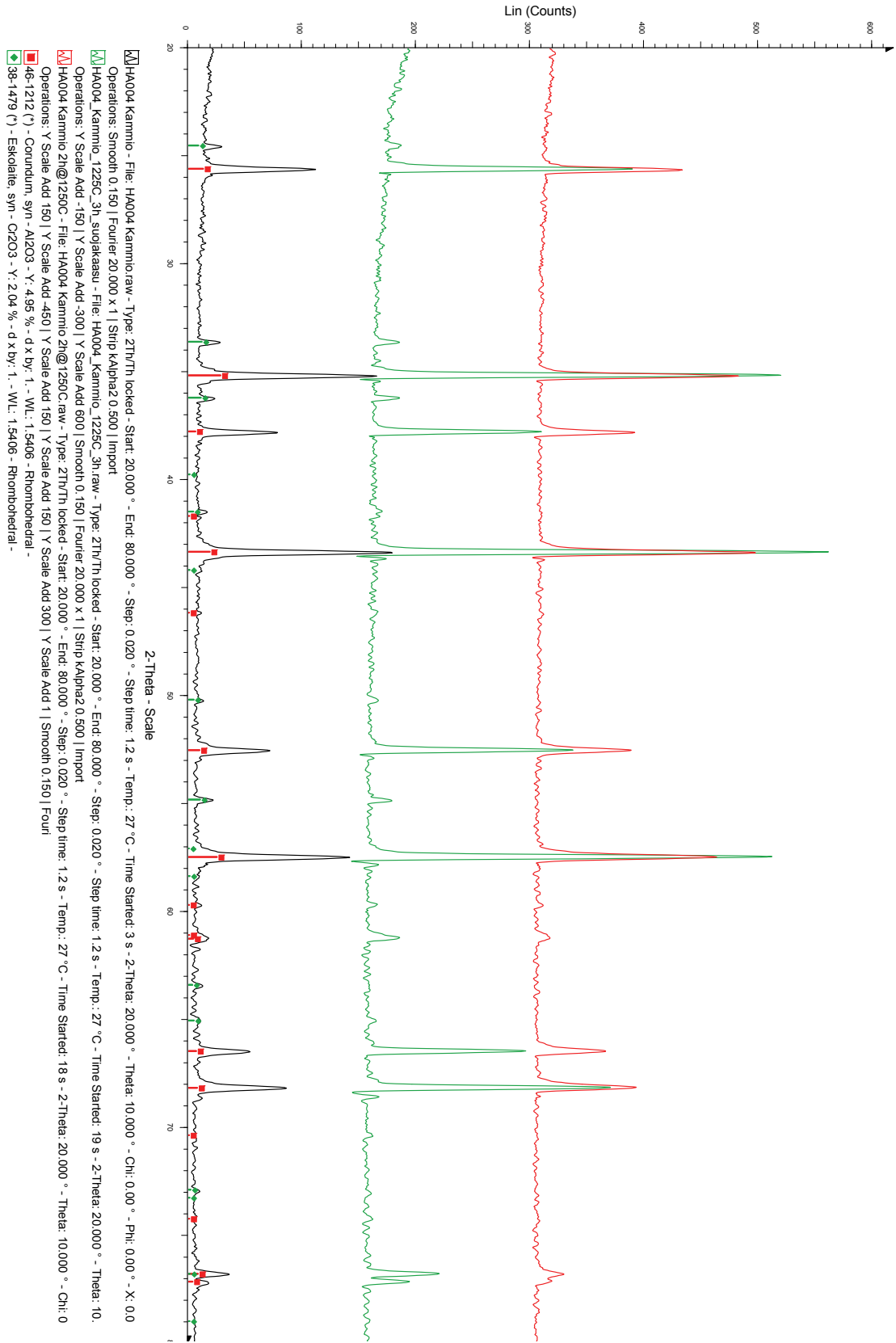
Literature

1. R. McPherson, On the Formation of Thermally Sprayed Alumina Coatings, *J. Mater. Sci.*, 1980, **15**(12) p 3141-3149
2. C.C. Stahr, S. Saaro, L-M. Berger, J. Dubský, K. Neufuss and M. Herrmann, Dependence of the Stabilization of α -Alumina on the Spray Process, *J. Therm. Spray Technol.*, 2007, **16**(5-6), p 822-830
3. P. Chráska, J. Dubský, K. Neufuss and J. Písacka, Alumina-Base Plasma-Sprayed Materials Part I: Phase Stability of Alumina and Alumina-Chromia, *J. Therm. Spray Technol.*, 1997, **6**(3), p 320-326
4. K. Yang, X. Zhou, H. Zhao and S. Tao, Microstructure and Mechanical Properties of $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3$ Composite Coatings Produced by Atmospheric Plasma Spraying, *Surf. Coat. Technol.*, 2011, **206**(6), p 1362-1371
5. X. Lin, Y. Zeng, S.W. Lee and C. Ding, Characterization of Alumina-3wt.% Titania Coating Prepared by Plasma Spraying Nanostructured Powders, *J. Eur. Ceram. Soc.*, 2004, **24**(4), p 627-634
6. J. Ilavsky, C.C. Berndt, H. Herman, P. Chráska and J. Dubský, Alumina-Base Plasma-Sprayed Materials Part II: Phase Transformations in Aluminas, *J. Therm. Spray Technol.*, 1997, **6**(4), p 439-444
7. K. Niemi, "Abrasion Wear Characteristics of Thermally Sprayed Alumina Based Coatings," Ph.D. Thesis, Tampere University of Technology, 2009
8. F.L. Toma, S. Scheitz, L-M. Berger, V. Sauchuk, M. Kusnezoff and S. Thiele, Comparative Study of the Electrical Properties and Characteristics of Thermally Sprayed Alumina and Spinel Coatings, *J. Therm. Spray Technol.*, 2011, **20**(1-2), p 195-204
9. K. Niemi, J. Hakalahti, L. Hyvärinen, J. Laurila and P. Vuoristo, Influence of Chromia Alloying on the Characteristics of APS and HVOF Sprayed Alumina Coatings. *DVS-Berichte* 2011, **276**, p 1179-1184

This paper is made available as an electronic reprint with the permission of ASM International. One print or electronic copy may be made for personal use only. Duplication or redistribution of any material in this paper, or modification of the content of this paper is prohibited.

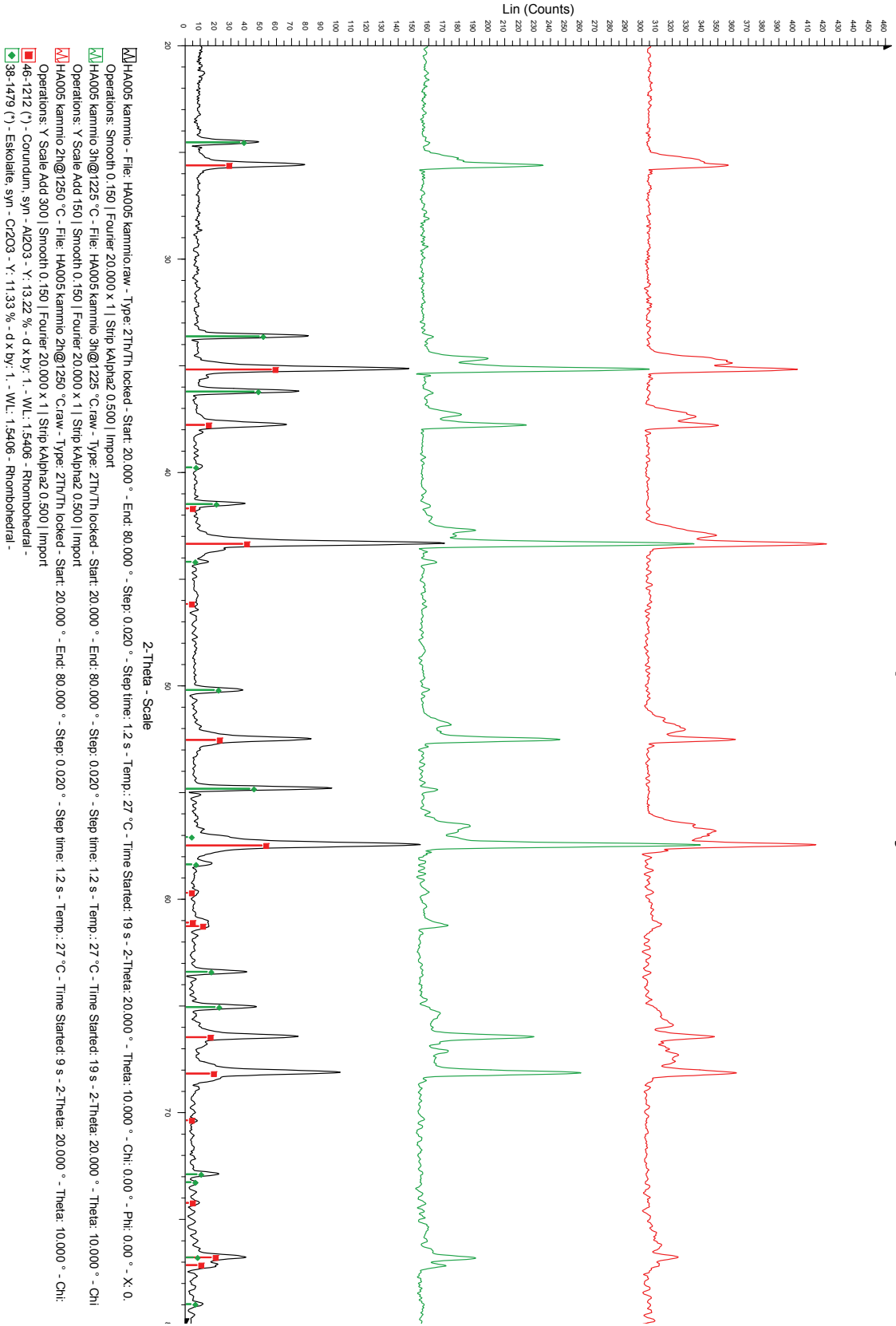
HA004 Lämpökäsittelyt

Liite 4: XRD-kuvaajat HA004 jauheesta ennen lämpökäsittelyä (musta) ja lämpökäsittelyjen jälkeen (punainen 1250 °C ilma-atmosfääri, vihreä 1225 °C suojakaasuatmosfääri).



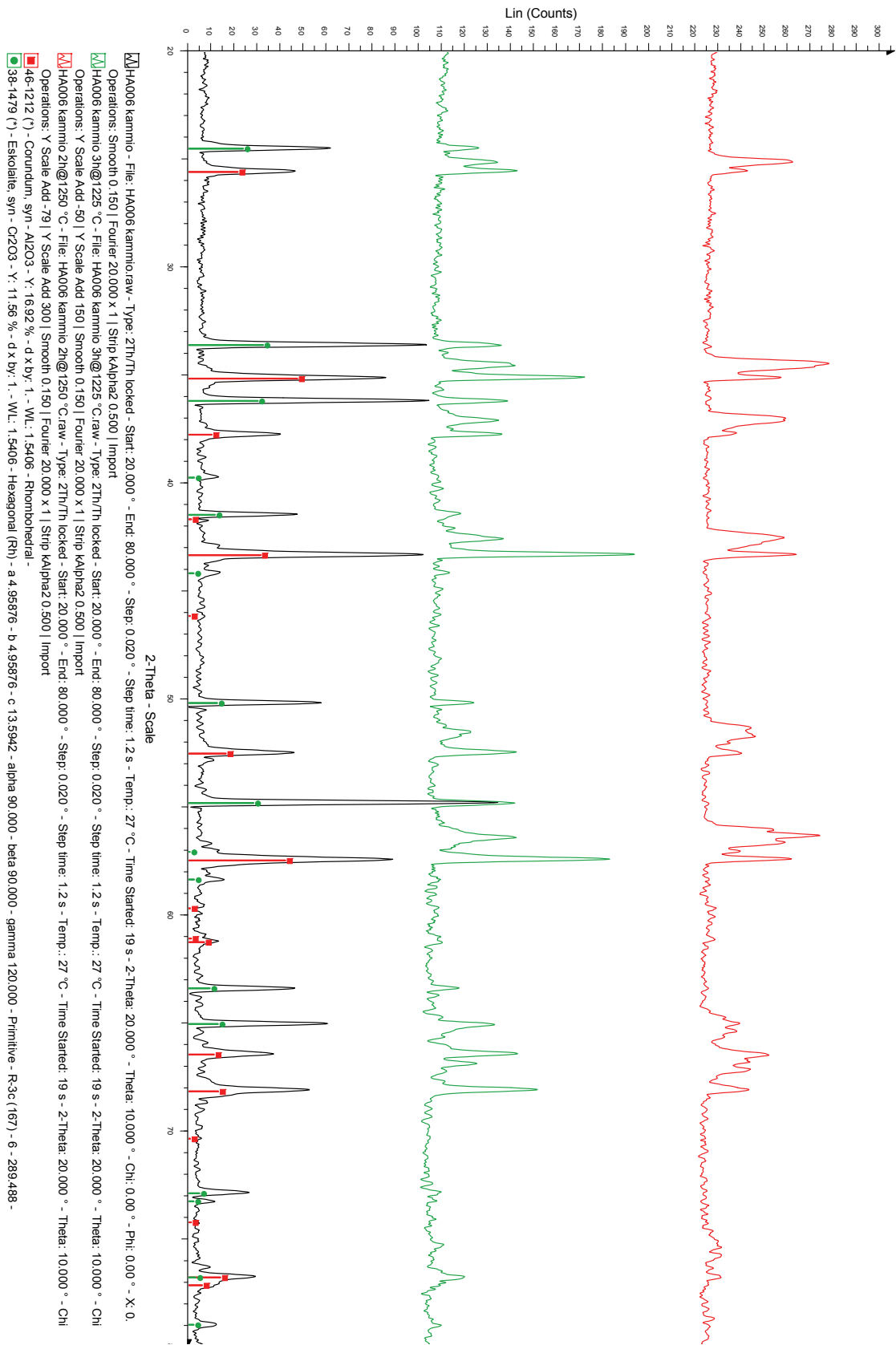
HA005 Lämpökäsittelyt

Liite 5: XRD-kuvaajat HA005 jauheesta ennen lämpökäsittelyä (musta) ja lämpökäsittelyjen jälkeen (punainen 1250 °C ilma-atmosfääri, vihreä 1225 °C suojakaasuatmosfääri).



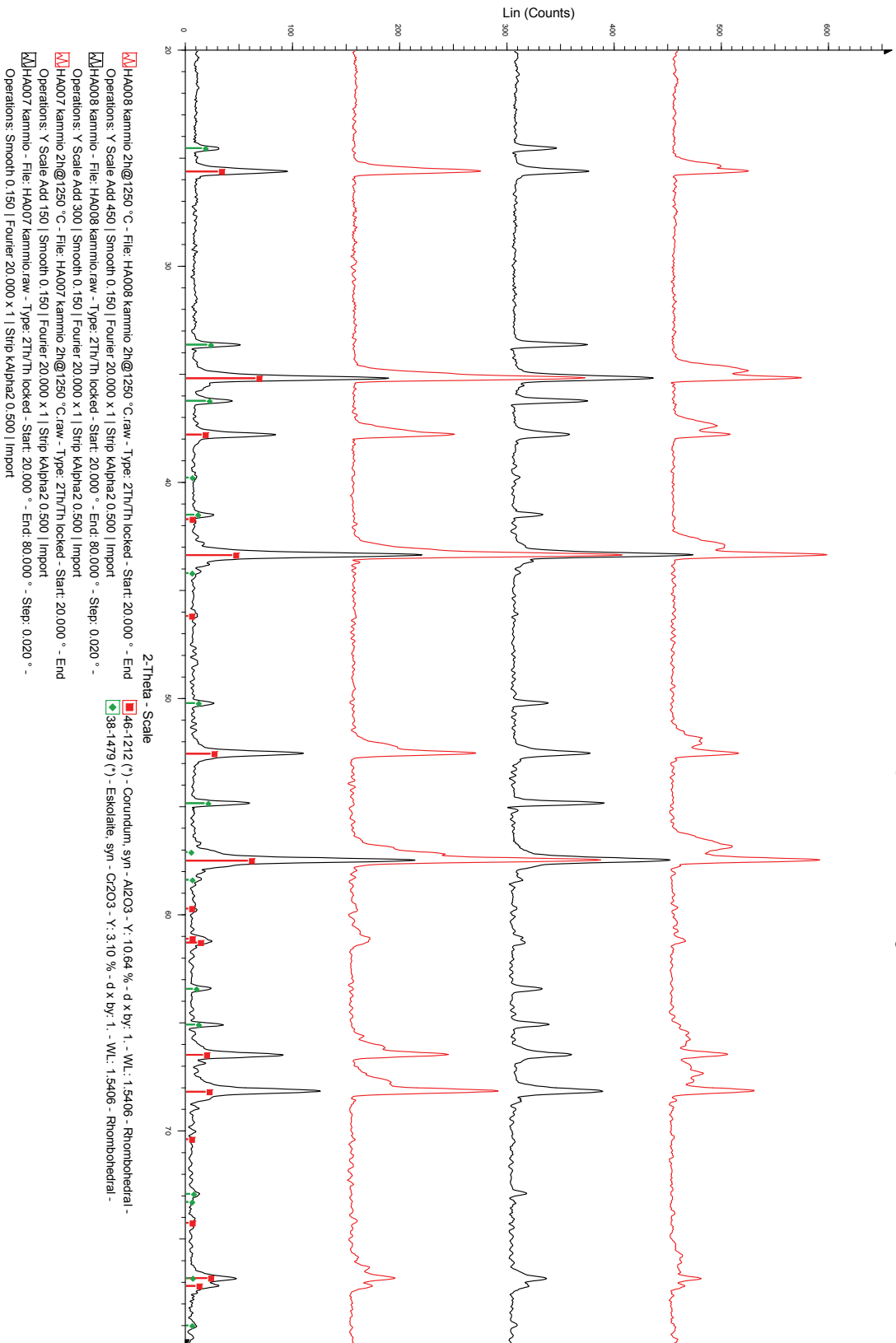
HA006 Lämpökäsittelyt

Liite 6: XRD-kuvaajat HA006 jauheesta ennen lämpökäsittelyä (musta) ja lämpökäsittelyjen jälkeen (punainen 1250 °C ilma-atmosfääri, vihreä 1225 °C suojakaasuatmosfääri).

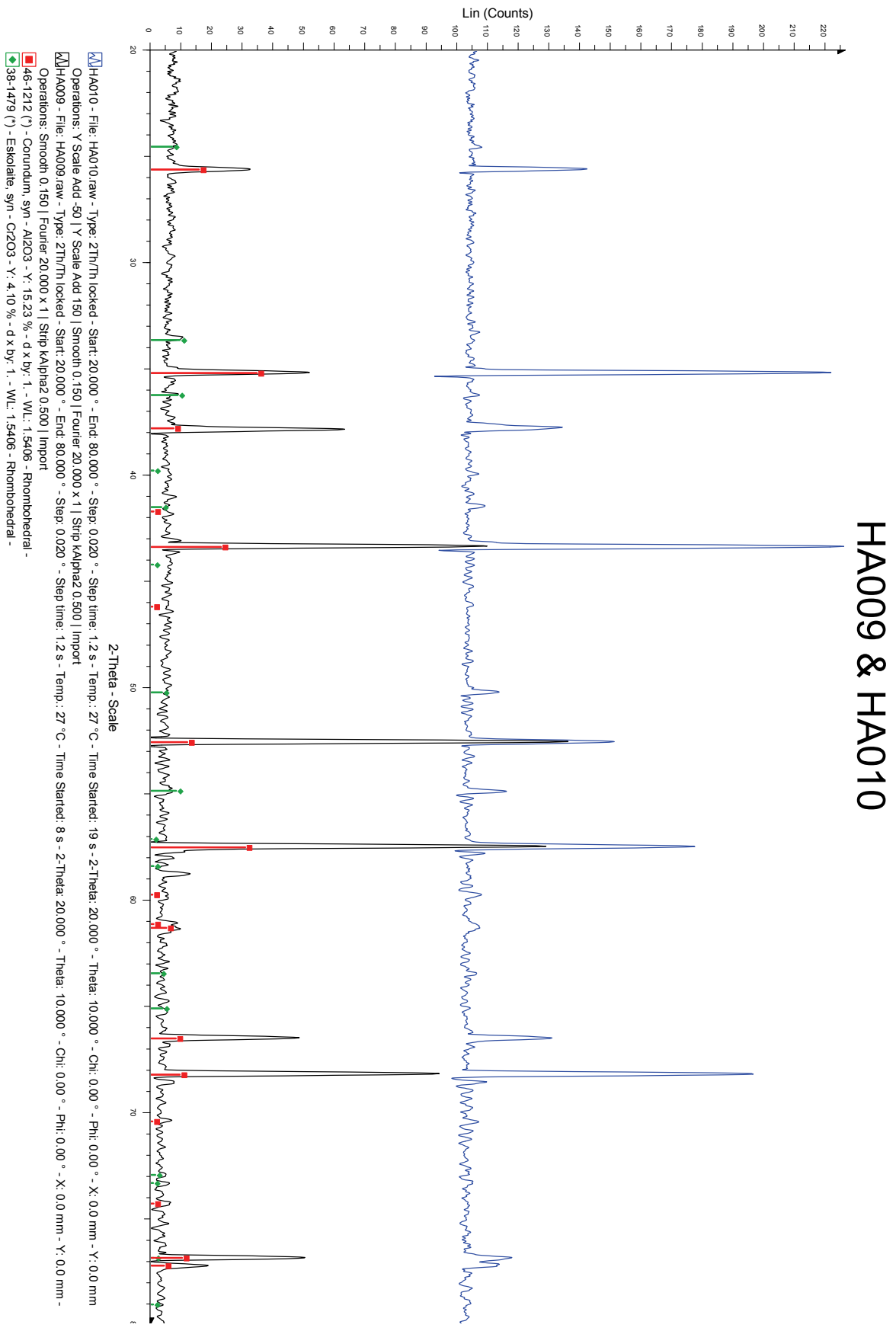


HA007 & HA008 Lämpökäsittelyt

Liite 7: XRD-kuvaajat HA007 ja HA008 jauheista ennen lämpökäsittelyä (musta,) ja lämpökäsittelyjen jälkeen (punainen 1250 °C ilma-atmosfääri), HA008 ylempät käyrät ja HA007 alemmat käyrät.



Liite 8: XRD-kuvaajat HA009 (musta) ja HA010 (sininen) jauheista.



Liite 9: Tehtyjä pinnoituksia ja käytetyt pinnoitusparametrit.

IS = sintrattu ilma-atmosfäärissä SK = sintrattu suojaakaasu atmosfäärissä

TG = pinnoitettu HVOF:llä APS = pinnoitettu APS:llä

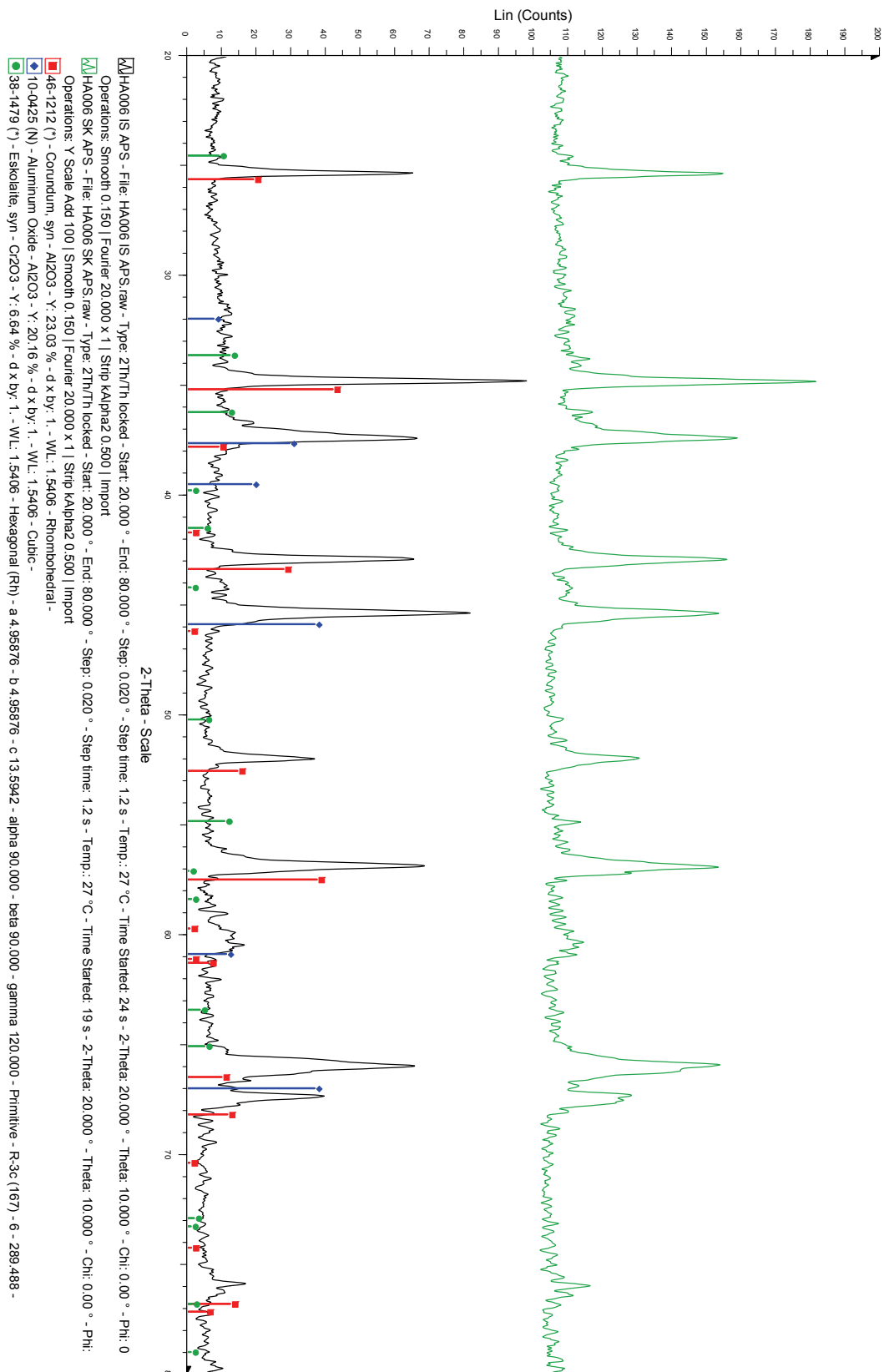
KAM = kammiojauhe SYK = syklonijauhe

Jauheille HA002-HA006 APS:lle fraktio 36-63 µm ja HVOF:lle fraktio alle 36 µm.

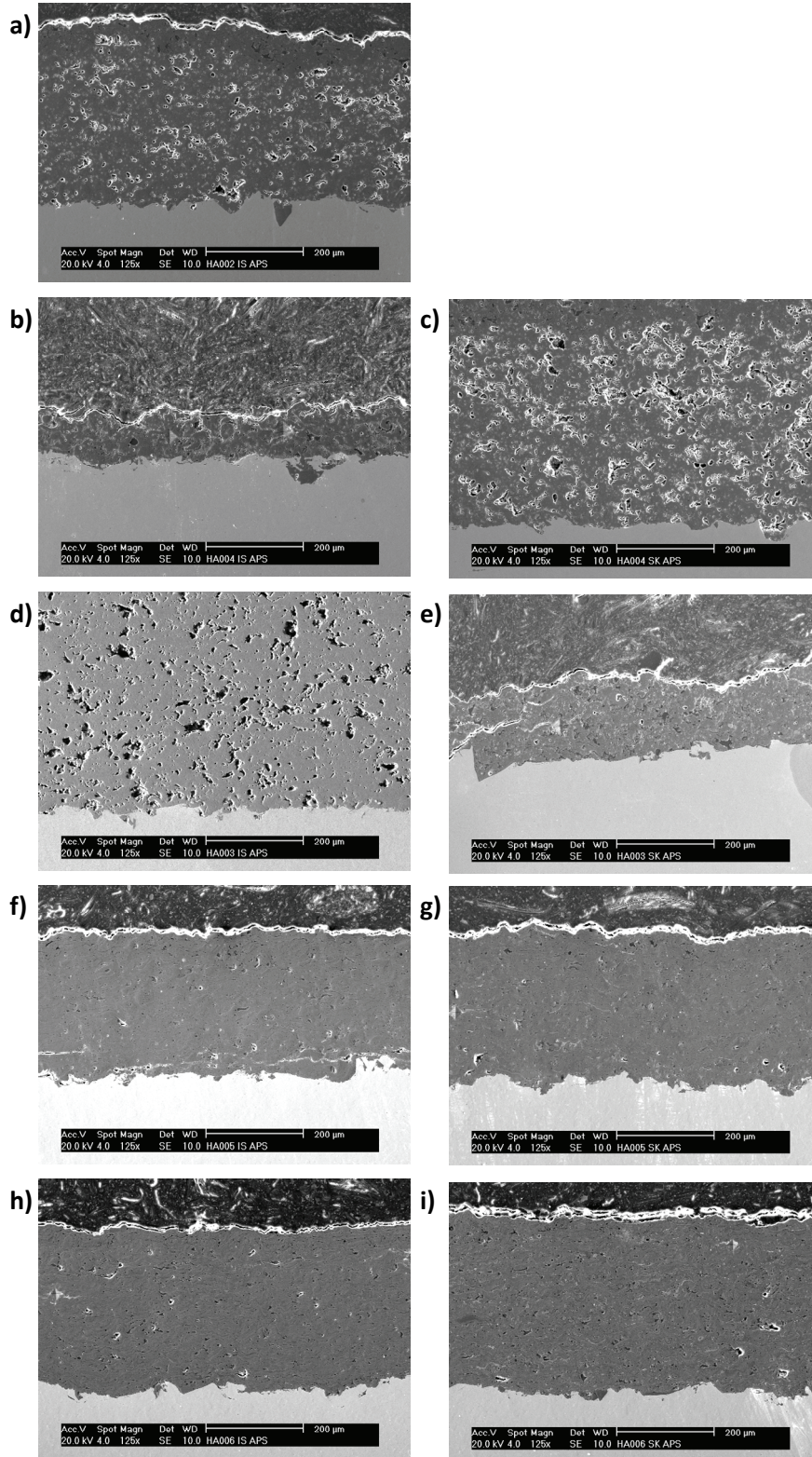
					Parametrit
P1	HA002	is		TG	
P2	HA002	is		APS	P1 = 610 14 41, 44.3kW, 30%feed carrier 3.8l/min, 120mm et
P3	HA003	is		TG	
P4	HA003	sk		TG	
P5	HA003	is		APS	P1 = 610 14 41, 44.3kW, 30%feed carrier 3.8l/min, 120mm et
P6	HA003	sk		APS	P4 = 580 10 41, 30%feed carrier 3.8l/min, 120mm et, ohut
P7	HA004	is		TG	
P8	HA004	sk		TG	
P9	HA004	is		APS	P4 = 580 10 41, 30%feed carrier 3.8l/min, 120mm et, ohut
P10	HA004	sk		APS	P1 = 610 14 41, 44.3kW, 30%feed carrier 3.8l/min, 120mm et
P11	HA005	is		TG	
P12	HA005	sk		TG	
P13	HA005	is		APS	P1 = 610 14 41, 44.3kW, 30%feed carrier 3.8l/min, 120mm et
P14	HA005	sk		APS	P1 = 610 14 41, 44.3kW, 30%feed carrier 3.8l/min, 120mm et
P15	HA006	is		TG	
P16	HA006	sk		TG	
P17	HA006	is		APS	P1 = 610 14 41, 44.3kW, 30%feed carrier 3.8l/min, 120mm et
P18	HA006	sk		APS	P1 = 610 14 41, 44.3kW, 30%feed carrier 3.8l/min, 120mm et
P19	HA007	is	kam	APS	P1 = 610 14 41, 44.3kW, 30%feed carrier 3.8l/min, 120mm et
P20	HA007	is	syk	APS	P1 = 610 14 41, 44.3kW, 30%feed carrier 3.8l/min, 120mm et
P21	HA008	is	kam	APS	P1 = 610 14 41, 44.3kW, 30%feed carrier 3.8l/min, 120mm et
P22	HA008	is	syk	APS	P1 = 610 14 41, 44.3kW, 30%feed carrier 3.8l/min, 120mm et
P23	HA007	is	kam	APS P2	P2 = 610 12 50, 42kW, 30%feed carrier 3.8l/min, 120mm et
P24	HA007	is	kam	APS P3	P3 = 630 14 60, 45kW, 30%feed carrier 4.5l/min, 120mm et
P25	HA008	is	kam	APS P2	P2 = 610 12 50, 42kW, 30%feed carrier 3.8l/min, 120mm et
P26	HA008	is	kam	APS P3	P3 = 630 14 60, 45kW, 30%feed carrier 4.5l/min, 120mm et
P27	HA007	is		TG	
P28	HA008	is		TG	
P29	HA009	blended		APS P1	P1 = 610 14 41, 44.3kW, 30%feed carrier 3.8l/min, 120mm et
P30	HA009	blended		APS P2	P2 = 610 12 50, 42kW, 30%feed carrier 3.8l/min, 120mm et
P31	HA010	blended		APS P1	P1 = 610 14 41, 44.3kW, 30%feed carrier 3.8l/min, 120mm et
P32	HA010	blended		APS P2	P2 = 610 12 50, 42kW, 30%feed carrier 3.8l/min, 120mm et
P33	740.1			APS P1	P1 = 610 14 41, 44.3kW, 30%feed carrier 3.8l/min, 120mm et

Liite 10: XRD-kuvaajat APS-pinnoitteista HA006 ilmasintrattu (musta) ja suojakaasussa sintrattu (vihreä).

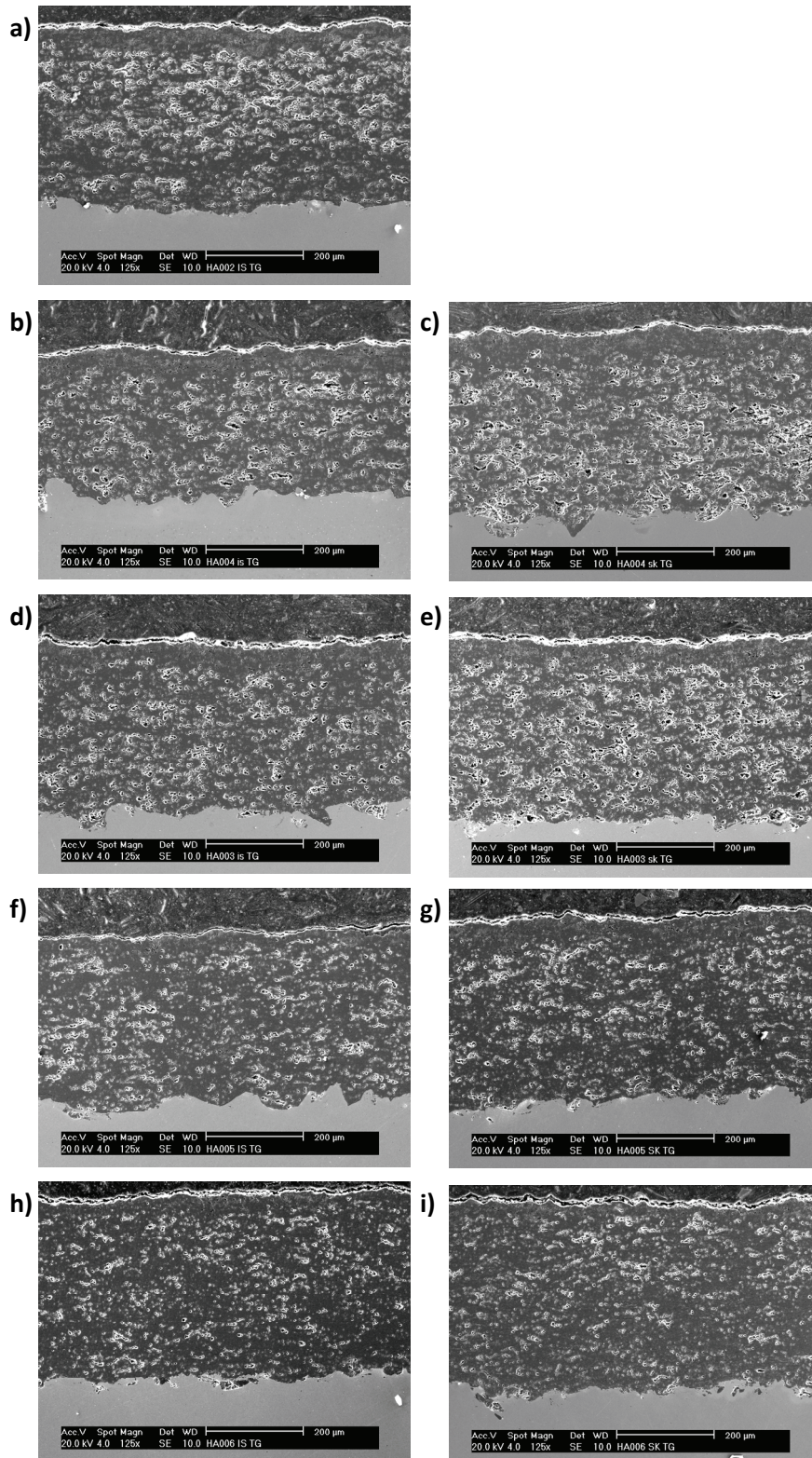
HA006 APS IS vs. SK



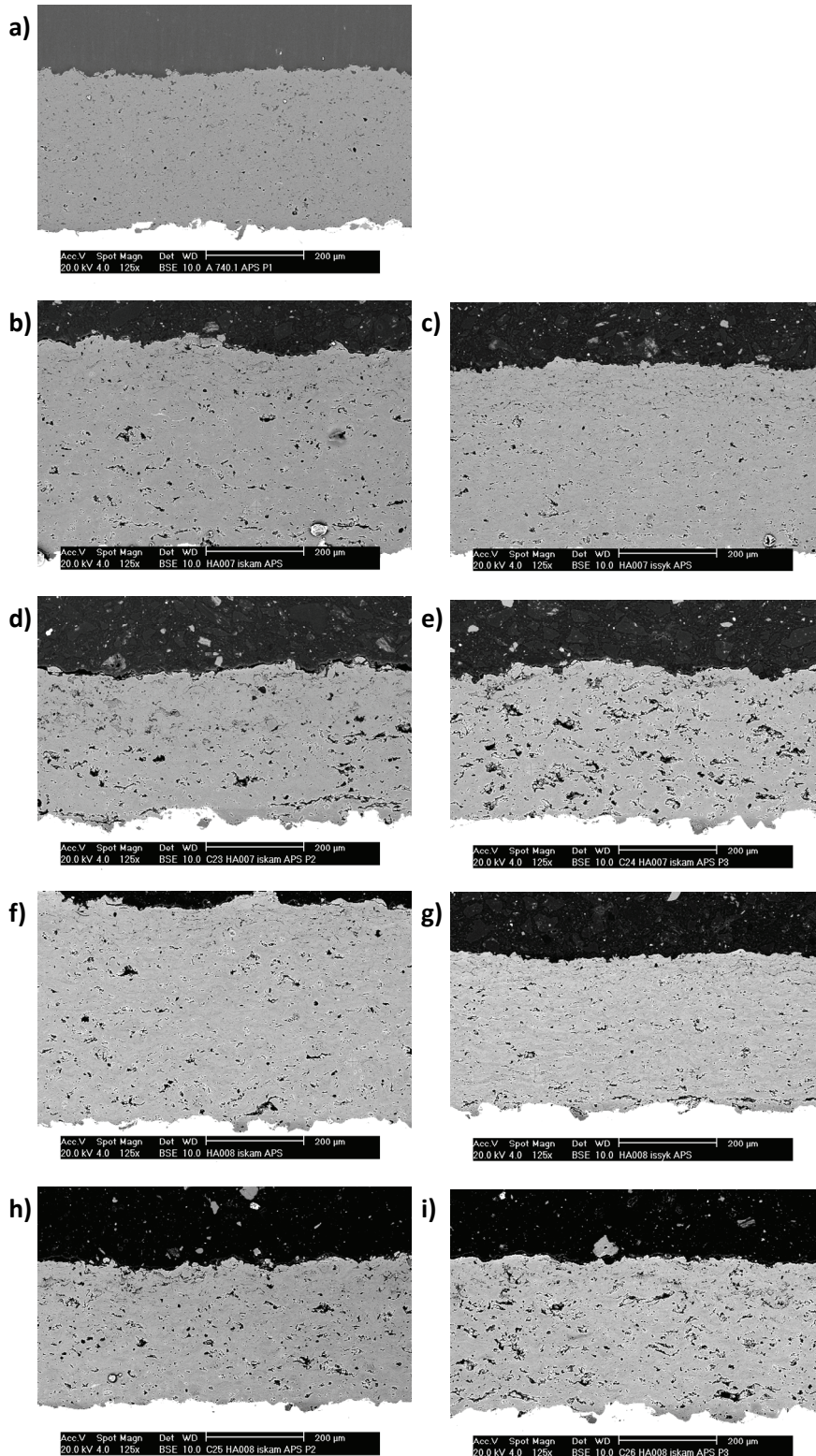
Liite 11: SEM-kuvat APS-ruiskutetuista pinnoitteista kromiseostuksen mukaan, a) 0 p-%, b) ja c) 4 p-%, d) ja e) 8 p-%, f) ja g) 16 p-% sekä h) ja i) 32 p-%. Vasemmalla ilmasintratuista jauheista ruiskutetut ja oikealla suojakaasussa sintratuista.



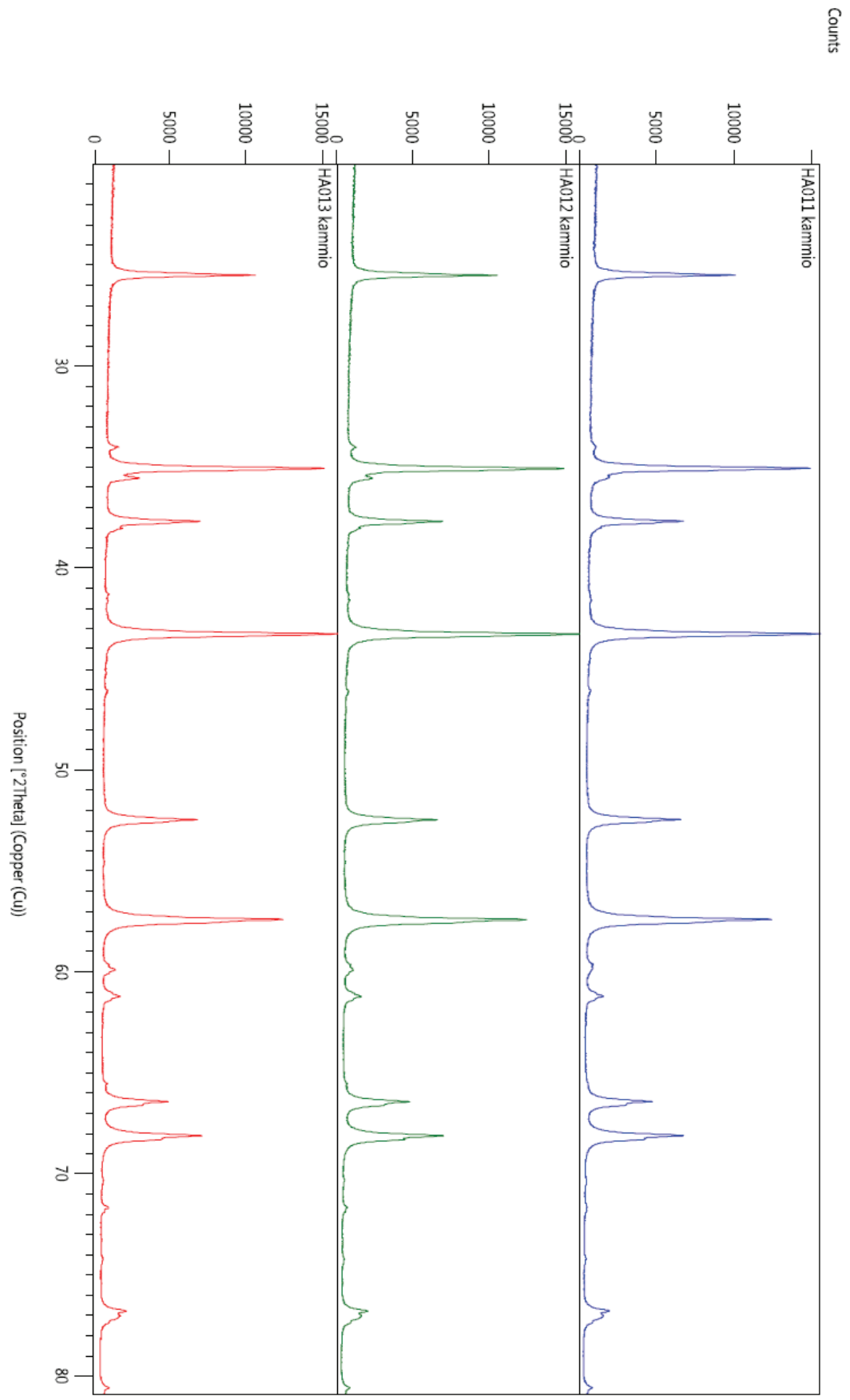
Liite 12: SEM-kuvat HVOF-ruiskutetuista pinnoitteista kromiseostuksen mukaan, a) 0 p-%, b) ja c) 4 p-%, d) ja e) 8 p-%, f) ja g) 16 p-% sekä h) ja i) 32 p-%. Vasemmalla ilmasintraatuista jauheista ruiskutetut ja oikealla suojakaasussa sintraatuista.



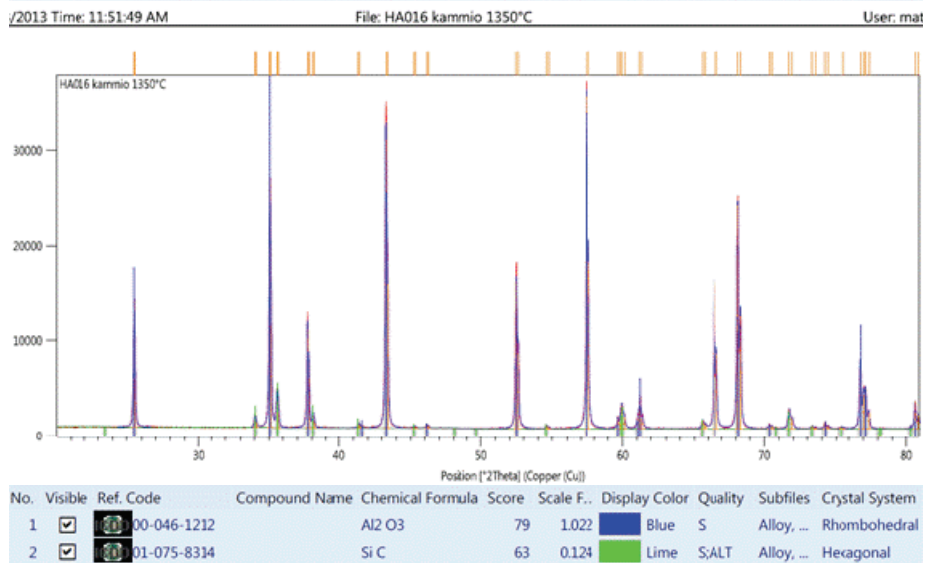
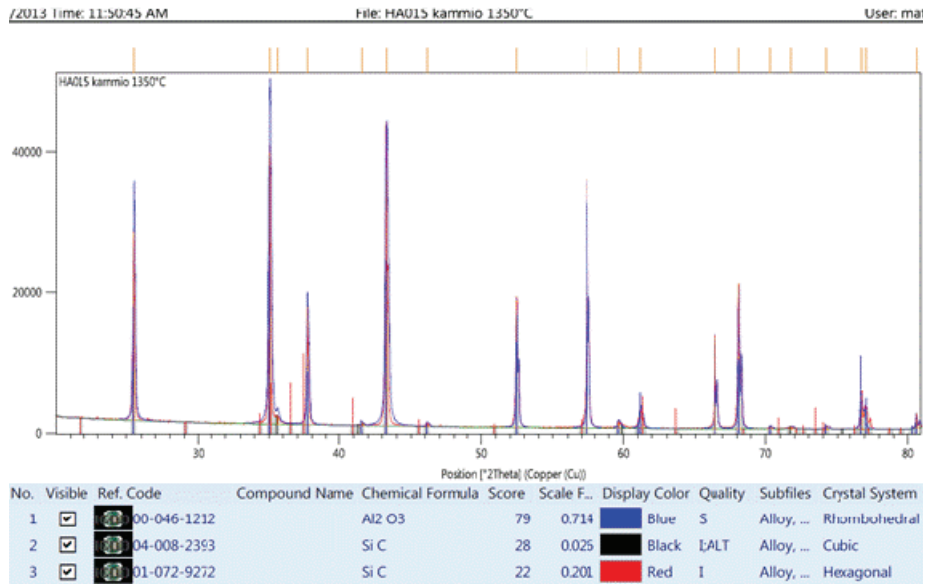
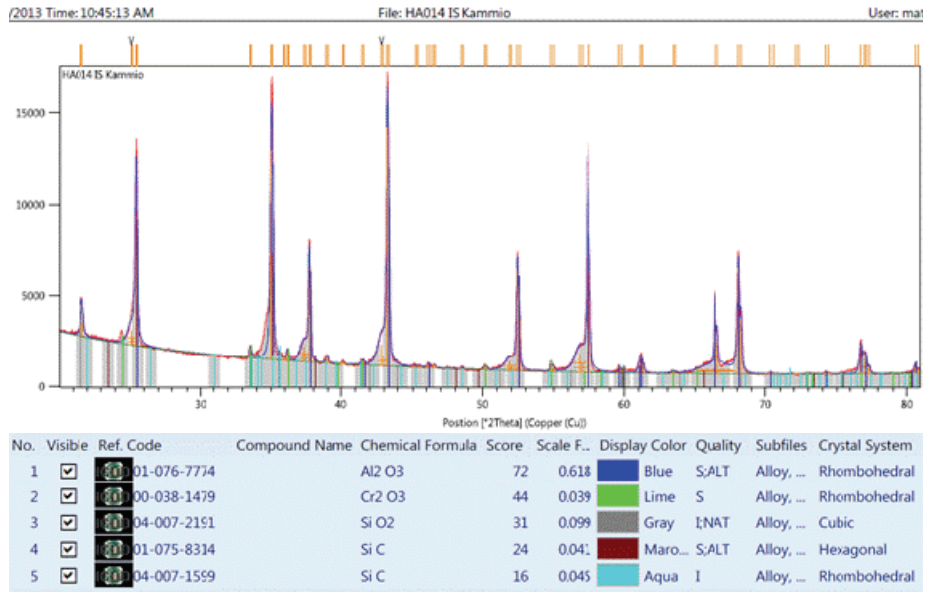
Liite 13: SEM-kuvat APS-ruiskutetuista pinnoitteista, a) A740.1 P1, b)-e) HA007 ja f)-i) HA008. b) ja f) kammio P1, c) ja g) sykloni P1, d) ja h) kammio P2 sekä e) ja i) kammio P3.



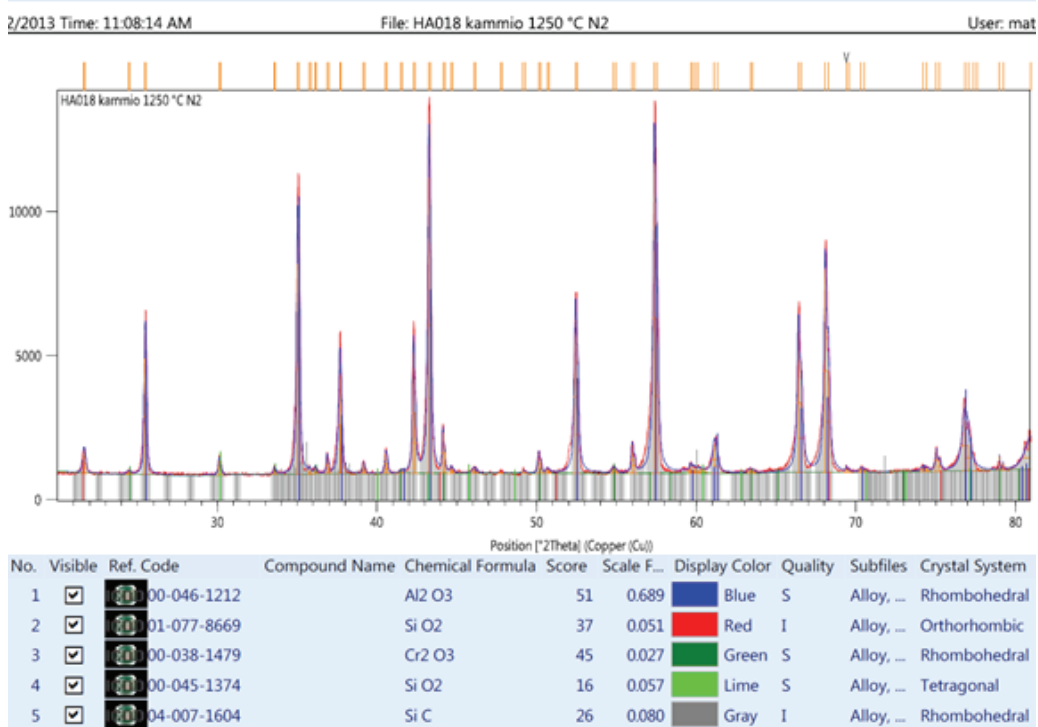
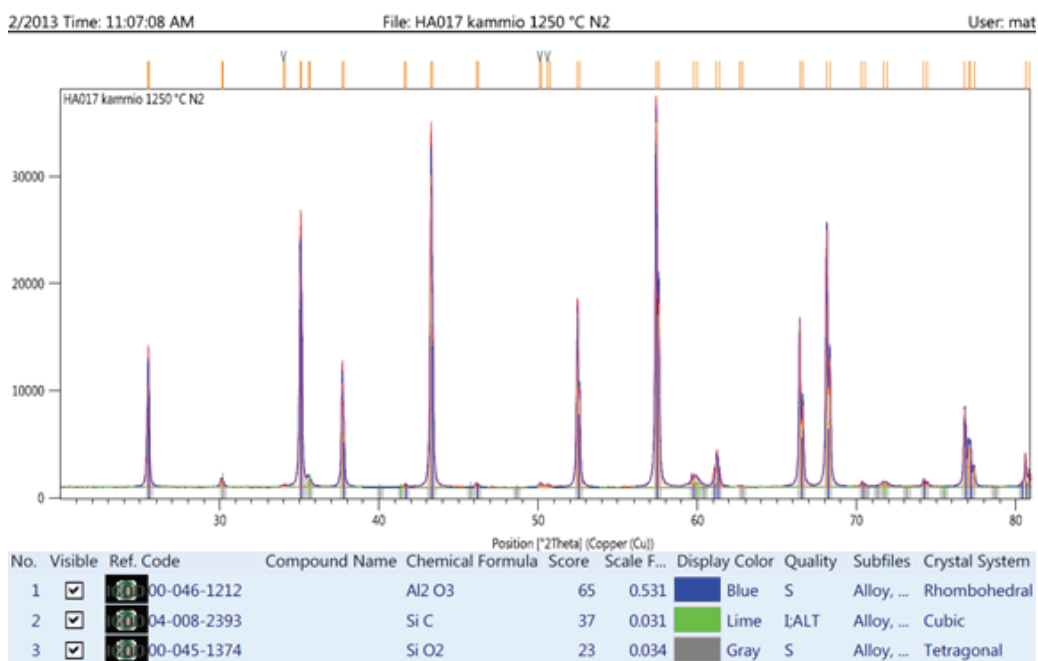
Liite 14: XRD-kuvaajat SiC-seostetuista jauheista HA011, HA012 ja HA013.



Liite 15: XRD-kuvaajat sintratuille jauheille HA014, HA015 ja HA016.



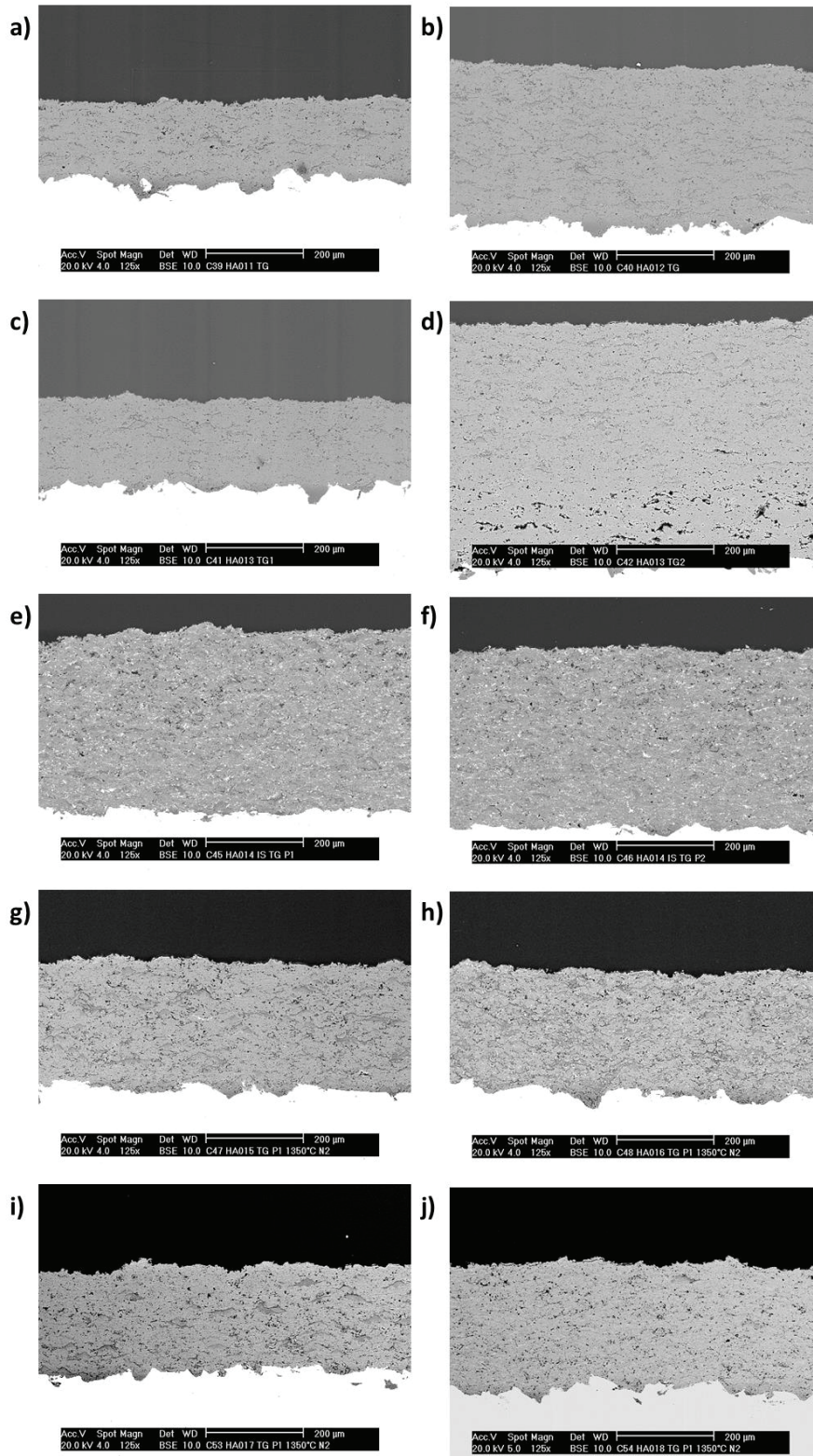
Liite 16: XRD-kuvaajat sintratuille jauheille HA017 ja HA018.



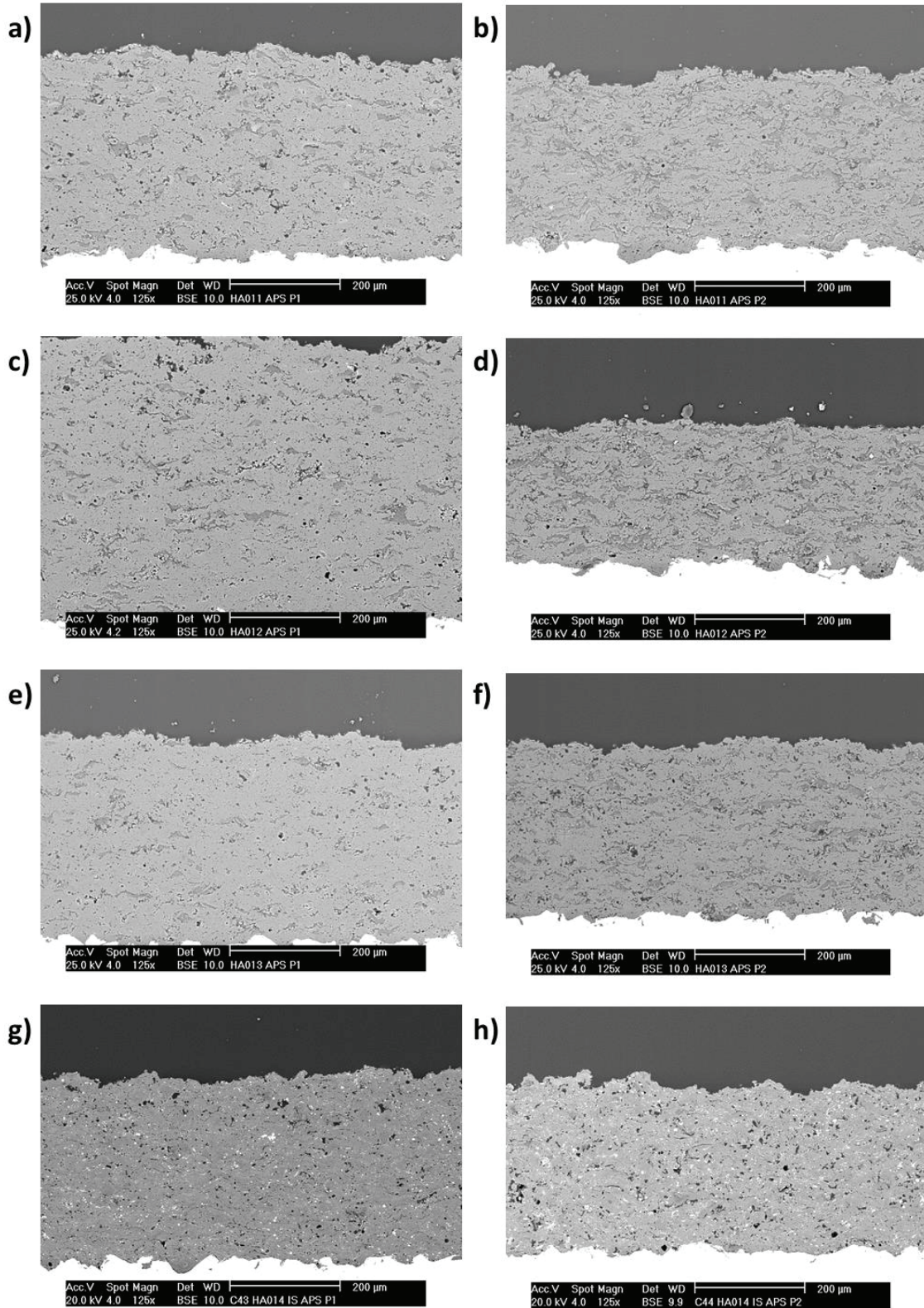
Liite 17: Piikarbidiseostetut pinnoitteet ja käytetyt pinnoitusparametrit.

			Koostumus	Parametri		
C33	HA011	-90 um	kam	APS P1	AIZ03 + 4p-% SiC NF 25	P1 = 610 14 41, 45kW, 30%feed carrier 3.8l/min, 40x-0.35mm, 120mm et
C34	HA011	-90 um	kam	APS P2	AIZ03 + 4p-% SiC NF 25	P2 = 610 12 50, 44.4kW, 30%feed carrier 3.8l/min, 40x-0.3mm, 120mm et
C35	HA012	-90 um	kam	APS P1	AIZ03 + 4p-% E-SiNSiC 10	P1 = 610 14 41, 45kW, 30%feed carrier 3.8l/min, 28x-0.4mm, 120mm et
C36	HA012	-90 um	kam	APS P2	AIZ03 + 4p-% E-SiNSiC 10	P2 = 610 12 50, 44.2kW, 30%feed carrier 3.8l/min, 28x-0.25mm, 120mm et
C37	HA013	-90 um	kam	APS P1	AIZ03 + 4p-% E-ABRASIC GT F 1200	P1 = 610 14 41, 45.1kW, 30%feed carrier 3.8l/min, 28x-0.35mm, 120mm et
C38	HA013	-90 um	kam	APS P2	AIZ03 + 4p-% E-ABRASIC GT F 1200	P2 = 610 12 50, 44.4kW, 30%feed carrier 3.8l/min, 28x-0.3mm, 120mm et
C39	HA011	-90 um	syk	TG	AIZ03 + 4p-% SiC NF 25	8x yli, 30g/min, happi 40, eteeni 40
C40	HA012	-90 um	syk	TG	AIZ03 + 4p-% E-SiNSiC 10	16x yli, 30g/min, happi 40, eteeni 40
C41	HA013	-90 um	syk	TG P1	AIZ03 + 4p-% E-ABRASIC GT F 1200	10x yli, 30g/min, happi 40 eteeni 40
C42	HA013	-90 um	syk	TG P2	AIZ03 + 4p-% E-ABRASIC GT F 1200	20x yli, 40g/min, happi 43, eteeni 41
C43	HA014	-90 um	is kam	APS P1	AIZ03 + 16p-% Cr2O3 + 4p-% E-ABRASIC GT F 1200	P1 = 610 14 41, 45.1 kW, 30%feed carrier 3.8l/min, 20x-0.35mm, 120mm et
C44	HA014	-90 um	is kam	APS P2	AIZ03 + 16p-% Cr2O3 + 4p-% E-ABRASIC GT F 1200	P2 = 610 12 50, 44.2 kW, 30%feed carrier 3.8l/min, 20x-0.30mm, 120mm et
C45	HA014	-90 um	is syk	TG P1	AIZ03 + 16p-% Cr2O3 + 4p-% E-ABRASIC GT F 1200	20x-0.36mm, 30g/min, happi 40 eteeni 40
C46	HA014	-90 um	is syk	TG P2	AIZ03 + 16p-% Cr2O3 + 4p-% E-ABRASIC GT F 1200	20x-0.38mm, 30g/min, happi 43, eteeni 41
C47	HA015	-90 um	syk	TG P1	AIZ03 + 4p-% SiC-B 45.55 mm	30g/min, happi 40 eteeni 40, 20x-0.25mm
C48	HA016	-90 um	syk	TG P1	AIZ03 + 8p-% E-ABRASIC GT F 1200	30g/min, happi 40 eteeni 40, 24x-0.24mm
C49	HA015	-90 um	kam	APS P1	AIZ03 + 4p-% SiC-B 45.55 mm	P1 = 610 14 41, 45.1 kW, 30%feed carrier 3.8l/min, 30x-0.4mm, 120mm et
C50	HA015	-90 um	kam	APS P2	AIZ03 + 4p-% SiC-B 45.55 mm	P2 = 610 12 50, 44.2 kW, 30%feed carrier 3.8l/min, 30x-0.38mm, 120mm et
C51	HA016	-90 um	kam	APS P1	AIZ03 + 8p-% E-ABRASIC GT F 1200	P1 = 610 14 41, 45.1 kW, 30%feed carrier 3.8l/min, 30x-0.4mm, 120mm et
C52	HA016	-90 um	kam	APS P2	AIZ03 + 8p-% E-ABRASIC GT F 1200	P2 = 610 12 50, 44.2 kW, 30%feed carrier 3.8l/min, 30x-0.35mm, 120mm et
C53	HA017	-90 um	syk	TG P1	AIZ03 + 4p-% SiC (Zr3 SiC-B 45.55 mm + 1/3 E-SiNSiC 10)	30g/min, happi 40 eteeni 40, 17x-0.22mm
C54	HA018	-90 um	syk	TG P1	AIZ03 + 16p-% SiC (Zr3 SiC-B 45.55 mm + 1/3 E-SiNSiC 10)	30g/min, happi 40 eteeni 40 20x-0.25mm
C55	HA017	-90 um	kam	APS P1	AIZ03 + 4p-% SiC (Zr3 SiC-B 45.55 mm + 1/3 E-SiNSiC 10)	P1 = 610 14 41, 45.1 kW, 30%feed carrier 3.8l/min, 30x-0.36mm, 120mm et
C56	HA017	-90 um	kam	APS P2	AIZ03 + 4p-% SiC (Zr3 SiC-B 45.55 mm + 1/3 E-SiNSiC 10)	P2 = 610 12 50, 44.2 kW, 30%feed carrier 3.8l/min, 30x-0.34mm, 120mm et
C57	HA018	-90 um	kam	APS P1	AIZ03 + 16p-% Cr2O3 + 4p-% SiC (Zr3 SiC-B 45.55 mm + 1/3 E-SiNSiC 10)	P1 = 610 14 41, 45.1 kW, 30%feed carrier 3.8l/min, 30x-0.3mm, 120mm et
C58	HA018	-90 um	kam	APS P2	AIZ03 + 16p-% Cr2O3 + 4p-% SiC (Zr3 SiC-B 45.55 mm + 1/3 E-SiNSiC 10)	P2 = 610 12 50, 44.2 kW, 30%feed carrier 3.8l/min, 30x-0.3mm, 120mm et

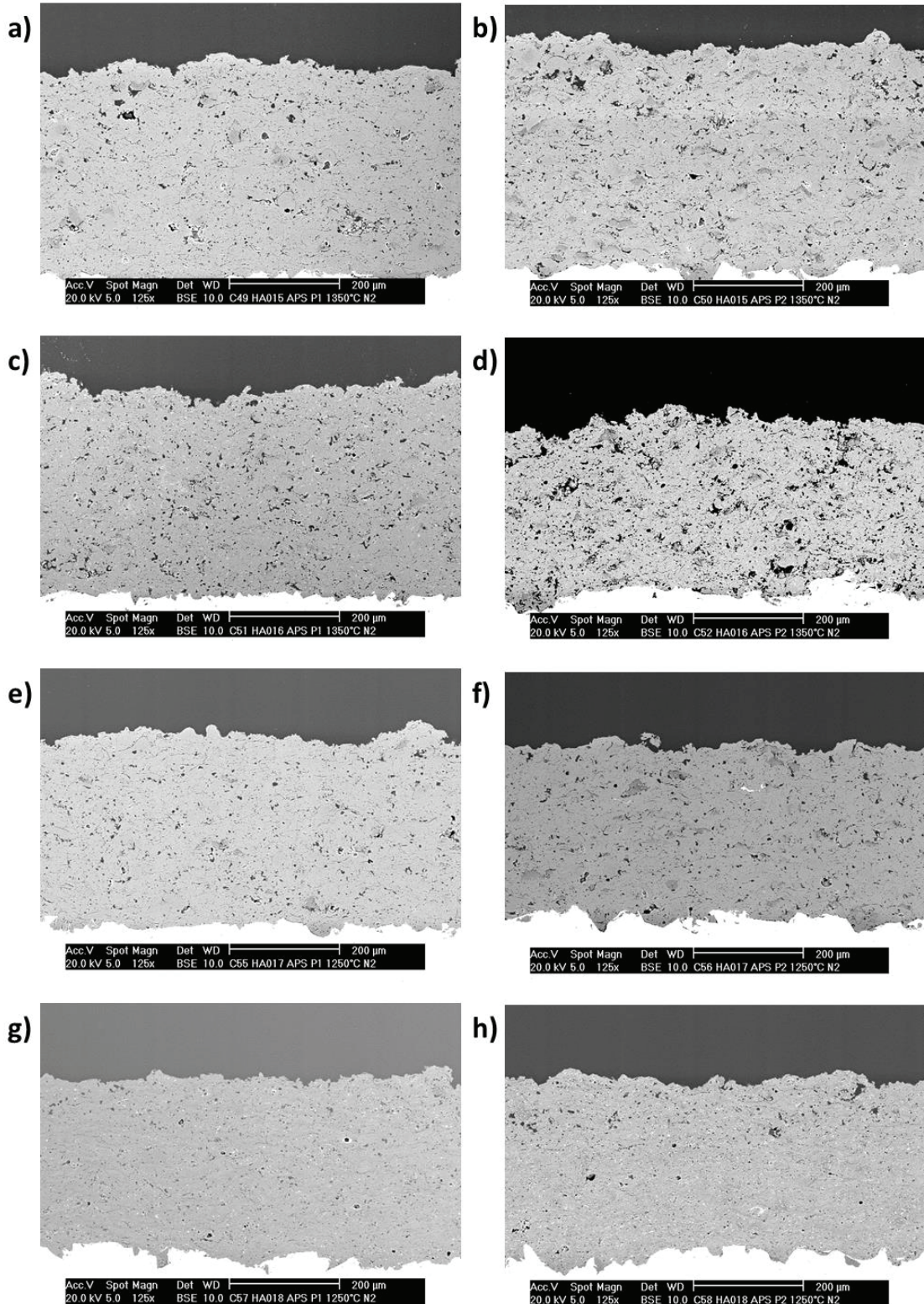
Liite 18: Piikarbidilla seostettujen HVOF-pinnoitteiden SEM-kuvat. a) C39 HA011 TG P1, b) C40 HA012 TG P1, c) C41 HA013 TG P1, d) C42 HA013 TG P2, e) C45 HA014 TG P1, f) C46 HA014 TG P2, g) C47 HA015 TG P1, h) C48 HA016 TG P1, i) C53 HA017 TG P1 ja j) C54 HA018 TG P1.



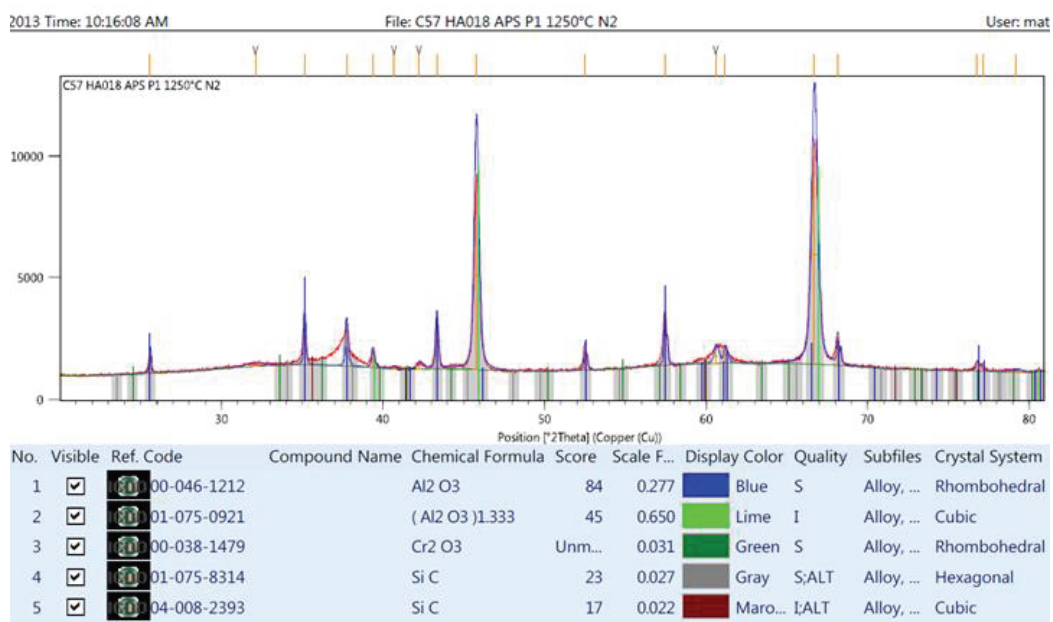
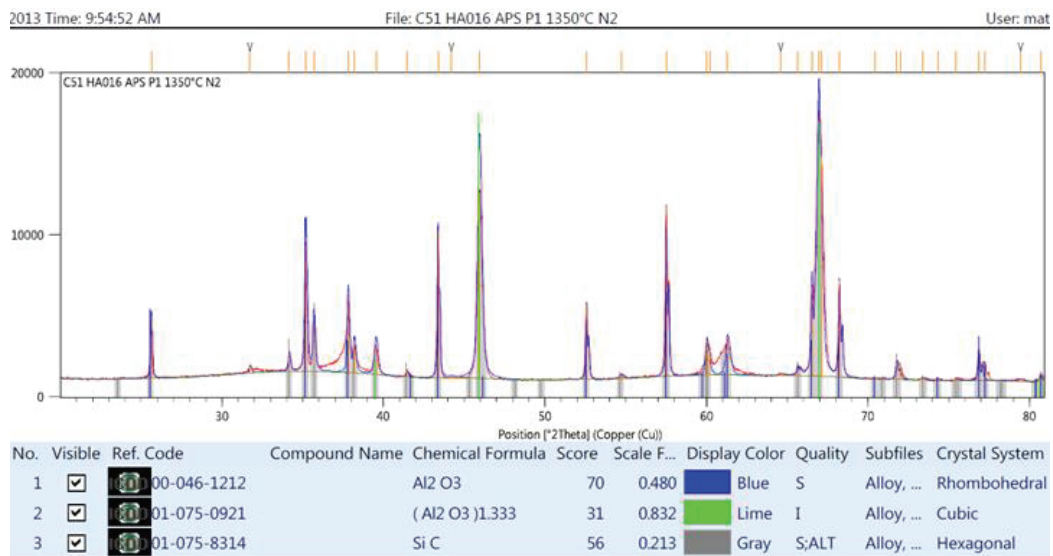
Liite 19: Piikarbidilla seostettujen APS-pinnoitteiden SEM-kuvat. a) C33 HA011 APS P1, b) C34 HA011 APS P2, c) C35 HA012 APS P1, d) C36 HA012 APS P2 e) C37 HA013 APS P1, f) C38 HA013 APS P2, g) C43 HA014 APS P1 ja h) C44 HA014 APS P2.



Liite 20: Piikarbidilla seostettujen APS-pinnoitteiden SEM-kuvat. a) C49 HA015 APS P1, b) C50 HA015 APS P2, c) C51 HA016 APS P1, d) C52 HA016 APS P2 e) C55 HA017 APS P1, f) C56 HA017 APS P2, g) C57 HA018 APS P1 ja h) C58 HA018 APS P2.



Liite 21: XRD-käyrät pinnoitteille C51 HA016 APS P1 sekä C57 HA018 APS P1.



Influence of chromia alloying on the characteristics of APS and HVOF sprayed alumina coatings

K. Niemi, J. Hakalahti, L. Hyvärinen, J. Laurila, P. Vuoristo, Tampere/FIN, L.-M. Berger, F.-L. Toma and I. Shakhverdova, Dresden/D

In order to improve both corrosion and wear resistance of standard plasma sprayed alumina coatings chromia alloyed feedstock powders and high velocity oxygen fuel (HVOF) spraying as an alternative process were used in this work. Alumina and alumina-chromia powders with different chromia contents (27% and 50%-mass., but with different amount of $(Al,Cr)_2O_3$ solid solution formed) were deposited by TopGun HVOF spraying and atmospheric plasma spraying (APS). The coatings were evaluated by optical microscopy, microhardness measurements, XRD and SEM. Abrasion wear resistance of the coatings was tested with the rubber-wheel abrasion test. Corrosion characteristics of the coatings were evaluated by exposure tests at 85 °C for 310 hours at low and high pH conditions. The amount of dissolved elements in solution, as analysed by ICP, was found to be a direct indication of the corrosion resistance of the coatings.

Coatings deposited by TopGun HVOF spraying resulted in a denser microstructure, higher microhardness and significantly improved abrasion wear resistance as compared to corresponding coatings deposited by APS. For the tested conditions, corrosion resistance of both APS and HVOF-sprayed alumina coatings was low but significantly improved by chromia addition for both spray processes. However, the content of chromia addition alone does not allow to draw conclusions on the effectiveness of this measure.

1 Introduction

Thermally sprayed alumina based coatings are widely utilized in various wear applications and are predominantly deposited by atmospheric plasma spraying (APS). High velocity spray methods, such as HVOF, are seldom used for production of ceramic coatings due to lower spray rate and deposition efficiency. However, ceramic coatings deposited by HVOF have been reported to give greatly improved wear resistance [1]. These coatings can be utilized e.g. in applications where the spraying time is relatively short or coating thickness is low. Also these coatings can fulfill demands that are normally obtained only by more expensive materials and manufacturing processes.

Thermally sprayed alumina based coatings can be safely used in liquid environment at pH range of 4-10. Outside that range dissolution of alumina will weaken also the wear resistance of the coating [1].

Lower corrosion resistance of thermally sprayed alumina coatings as compared to sintered alumina (α -alumina) is proposed to be due to metastable phases, such as γ -alumina, formed in result of the spray process. Chromia alloying can stabilize the α -alumina phase [2-4] and improve corrosion and wear resistance [2]. As HVOF coatings are denser than corresponding APS coatings also a higher corrosion and wear resistance is expected [1,5].

Corundum (α -alumina) and the isostructural eskolaite (Cr_2O_3) form solid solutions that can be designated as $(Al,Cr)_2O_3$. At high temperatures, the formation of a solid solution is possible for the full range of concentrations [6], its decomposition due to an existing miscibility gap in the phase diagram depends on the reaction kinetics. As confirmed by Rossi and Lawrence [7] a linear dependence between the lattice parameters and concentrations of the constituent elements exists according to the Vegard's law. A high importance of the formation of the solid solution in the feedstock powder preparation process for α -phase

stabilization in the APS and HVOF processes was expected [4], but is not yet experimentally confirmed.

2 Experimental procedures

2.1 Materials and spray processes

The commercially available feedstock powders and the spray processes used for preparation of coatings are detailed in **Table 1**. The SEM micrograph of the Al_2O_3 -50% Cr_2O_3 powder shown in **Figure 1** demonstrates that the fine grains in this feedstock powder particle are of different composition, while the grains of the Al_2O_3 -50% Cr_2O_3 powder were coarse.

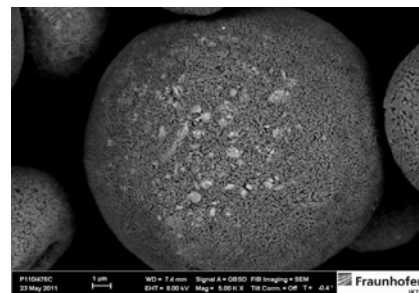


Fig. 1. High-magnification SEM-micrograph (BSE image) of an Al_2O_3 -50% Cr_2O_3 powder particle.

Coatings were prepared by APS and HVOF at the Department of Materials Science at Tampere University of Technology, (Finland). APS was performed with a F4 plasma gun (Plasma-Technik A3000S). TopGun process with H_2 or C_2H_4 as fuel gas was used to produce the HVOF coatings. APS Al_2O_3 -50% Cr_2O_3 coatings were manufactured with the Axial III™ plasma spraying at Northwest Mettech Corporation, Vancouver (Canada).

Table 1. Spray powders used in manufacturing coatings by different spray methods.

Powder chemistry	Powder manufacturing method	Commercial designation and manufacturer	Particle size range (μm)	Spray method and fuel gas
Al_2O_3	F/C	Amperit 740.8, H.C.Starck	-20+5	HVOF (TopGun), H_2 and C_2H_4
Al_2O_3	F/C	Amperit 740.1, H.C.Starck	-45+22	APS (Plasma-Technik A3000S, F4 gun)
Al_2O_3 -27% Cr_2O_3	A/S	Amperit 750.0*, H.C.Starck	-22+5	HVOF (TopGun), H_2 and C_2H_4
Al_2O_3 -50% Cr_2O_3	A/S	Neoxid C106, Millidyne Oy	-25+6	HVOF (TopGun), H_2 and C_2H_4
Al_2O_3 -50% Cr_2O_3	A/S	Neoxid C106, Millidyne Oy	-32+5	APS (Mettech Axial III™)

F/C=fused and crushed, A/S=agglomerated and sintered, *old commercial designation

2.2 Characterization

The coating microstructures were evaluated by optical microscopy on metallographically polished cross sections. The phase compositions of powders and coatings were investigated by X-ray diffraction (XRD). Coating microhardnesses were determined using Vickers microindentation with 300 g (2.94N) load.

2.3 Abrasion wear resistance test

Abrasion wear resistance of the coatings was evaluated using dry rubber-wheel abrasion test equipment, a modified version of ASTM G 65 standard. The testing procedure is described in detail and shown schematically in [1].

Abrasion wear resistance of a commercial sintered bulk alumina (Durafrax™ 2000, Saint-Gobain Advanced Ceramics) was also tested for comparison. It consists of 90% α - Al_2O_3 the remainder being SiO_2 and MgO and has a microhardness of 1253 ± 85 HV0.3

2.4 Corrosion exposure test

Corrosion exposure tests were carried out to evaluate the long-term chemical stability of the alumina and alumina-chromia coatings in very acidic (pH1, pH2) and basic (pH 10.2 and pH 13.2) solutions at 85 °C for 310 hours. The coatings were removed from steel substrates as fragments and cleaned in acetone using ultrasonic. The detached fragments were dried in an oven, cooled in a desiccator and weighed. The fragments were placed in plastic vessels containing 200 ml of the exposure solution with desired acidity. The pH values, 1, 2, 10.2 and 13.2, were selected to reveal possible differences in chemical resistance of different thermally sprayed coatings. Also the effect of the spray method, APS vs HVOF, was of interest. The pH 1 and 2 exposure liquids were prepared to ion exchanged water using H_2SO_4 and the pH 10.2 and 13.2 exposure liquids to ion exchanged water using NaOH . After exposure tests the solution was analysed using ICP-AES (Inductively Coupled Plasma-Atomic Emission Spectrophotometry) by Eurofins Scientific

Finland Oy and the contents of the dissolved Al and Cr were determined.

3 Results and discussion

3.1 Phase compositions of powders and coatings

An overview of the phase compositions of the feedstock powders and the sprayed coatings is given in **Table 2** and the XRD-patterns of selected powders and coatings are shown in **Fig. 2**.

Table 2. Overview of the phase compositions of feedstock powders and sprayed coatings.

Material Trade name	Phase composition in powder	Phase composition in coating
Al_2O_3 Amperit 740.8	α - Al_2O_3	HVOF: γ - Al_2O_3 ; α - Al_2O_3
Al_2O_3 Amperit 740.1	α - Al_2O_3	APS as-sprayed: γ - Al_2O_3 ; α - Al_2O_3 APS annealed (at 1250°C): α - Al_2O_3
Al_2O_3 -27% Cr_2O_3 Amperit 750.0	α -(Al,Cr) $_2\text{O}_3$ -ss; α - Al_2O_3 ; chromium [#]	HVOF: α -(Al,Cr) $_2\text{O}_3$ -ss; γ - Al_2O_3 *; amorphous phases; chromium [#]
Al_2O_3 -50% Cr_2O_3 Neoxid C106	α -(Al,Cr) $_2\text{O}_3$ -ss; Cr_2O_3 *	HVOF/APS: α -(Al,Cr) $_2\text{O}_3$ -ss; γ - Al_2O_3 *; Cr_2O_3 *; amorphous phases

"*" – indicates shifted lattice parameters with respect to standard
"#" – indicates traces

The Al_2O_3 spray powders (99.5% purity) consisted of α - Al_2O_3 and impurities of β - Al_2O_3 . The Al_2O_3 -27% Cr_2O_3 contains mostly the α -(Al,Cr) $_2\text{O}_3$ solid solution (**Fig. 2a**). However, a small content of α - Al_2O_3 indicates that the solid solution formation was not fully complete. Traces of metallic chromium could be also observed. The XRD-pattern of the Al_2O_3 -50% Cr_2O_3 powder indicates that the formation of the solid solution has occurred, but is significantly more incomplete as in the Al_2O_3 -27% Cr_2O_3 powder. Besides the α -(Al,Cr) $_2\text{O}_3$ solid solution, peaks of

eskolaite Cr_2O_3 -phase with slightly shifted lattice parameters appeared (**Fig. 2b**). This corresponds with the existence of different grains in the particle shown in **Fig. 1**, as also confirmed by EDX.

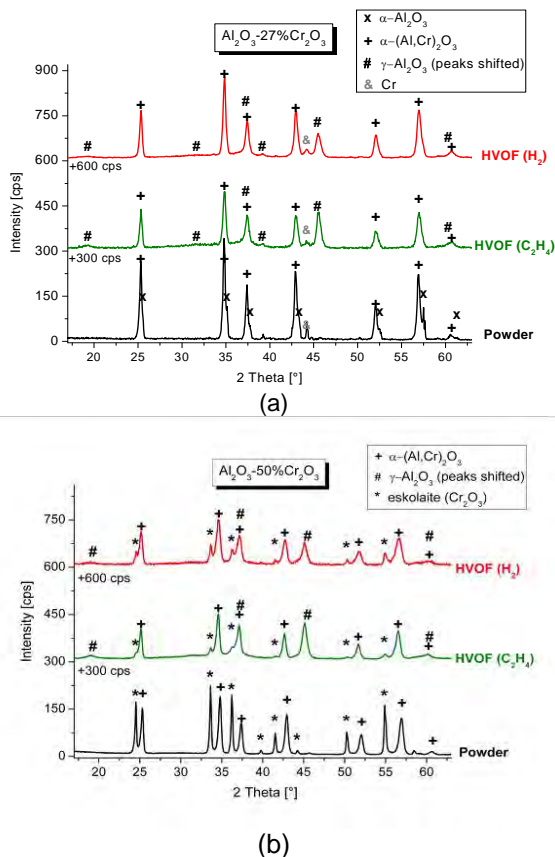


Fig. 2. XRD-patterns of powders and sprayed coatings with different compositions: (a) Al_2O_3 -27% Cr_2O_3 ; (b) Al_2O_3 -50% Cr_2O_3 .

Compared with the feedstock powders, changes in the phase compositions were observed for the thermally sprayed coatings. Alumina coatings contained the metastable γ - Al_2O_3 as the main phase and α - Al_2O_3 . The content of corundum in the alumina coatings without additions was estimated using the relation [8]:

$$C_{\alpha}^{\text{Al}_2\text{O}_3} = \frac{A_{\alpha}(113)}{A_{\alpha}(113) + 0.89 \cdot A_{\gamma}(400)} \cdot 100 (\%)$$

where A represents the integral area of the respective peak.

The content of α - Al_2O_3 was of about 16% in the APS coating. HVOF spraying with H_2 as fuel gas showed a higher content of corundum (about 31%) compared with C_2H_4 as fuel gas (about 14%). The latter is characterized by a higher process temperature. The annealing treatment of the APS-coating at 1250°C for 2 hours involved, as expected, the complete transformation of the γ - Al_2O_3 to α - Al_2O_3 .

In the Al_2O_3 -27% Cr_2O_3 HVOF coatings mainly α - $(\text{Al,Cr})_2\text{O}_3$ solid solution was identified. γ - Al_2O_3 phase

with shifted peaks and traces of metallic chromium were also detected (**Fig. 2a**). The HVOF spray conditions, i.e. the fuel gas (H_2 or C_2H_4), seem to influence the phase composition and the stabilization of the α - Al_2O_3 in the coatings. From the analysis of the relative peak intensities, a higher content of α - $(\text{Al,Cr})_2\text{O}_3$ solid solution was observed when H_2 was used as fuel gas.

In the XRD-patterns of the HVOF Al_2O_3 -50% Cr_2O_3 coatings an α - $(\text{Al,Cr})_2\text{O}_3$ solid solution, as well as, γ - Al_2O_3 and eskolaite Cr_2O_3 phases with shifted lattice parameters were found (**Fig. 2b**). The content of α - $(\text{Al,Cr})_2\text{O}_3$ solid solution was almost the same in both HVOF coatings and did not depend on the fuel gas. Moreover differences appeared in the content of the other phases, i.e. γ - Al_2O_3 and eskolaite. The content of γ - Al_2O_3 was slightly higher in the coating sprayed with C_2H_4 as fuel gas, whereas the higher content of eskolaite was observed in the HVOF coating sprayed with H_2 as fuel gas. When compared with the spray powder, the peaks corresponding to the eskolaite phase have lower relative intensities in the coatings. This can be explained by a possible loss of chromia during spray process. The comparison of the XRD-pattern of the HVOF-sprayed Al_2O_3 -50% Cr_2O_3 and Al_2O_3 -27% Cr_2O_3 coatings indicates that the relative intensities of peaks corresponding to the α - $(\text{Al,Cr})_2\text{O}_3$ solid solution are clearly higher for the Al_2O_3 +27% Cr_2O_3 coating. It can be assumed that this results from the higher content of the solid solution in the feedstock powder.

The XRD-pattern of the APS Al_2O_3 -50% Cr_2O_3 coating was comparable to that of the HVOF-sprayed Al_2O_3 -50% Cr_2O_3 coating when H_2 was used as fuel gas.

Spraying of the Al_2O_3 - Cr_2O_3 powders allowed to prepare coatings with a significant higher content of α - Al_2O_3 phase when compared with Al_2O_3 coatings, nonetheless the complete stabilization of the α - Al_2O_3 could not be achieved.

3.2 Microstructure and microhardness

Optical micrographs of selected sprayed coatings are shown in **Fig. 3**. Denser microstructures were observed for the HVOF sprayed coatings (**Fig. 3a, c**) when compared with the APS ones (**Fig. 3b, d**). Particle size range of the powder should be fine enough for HVOF to obtain coatings with dense microstructures. This is due to the shorter dwell time of the powder particles in flame and lower temperature of the HVOF process as compared to APS. In addition, the HVOF coatings deposited using ethene as a fuel gas had a higher coating thickness deposited per torch pass than those sprayed using hydrogen.

In the optical micrographs of the Al_2O_3 -50% Cr_2O_3 coatings, different grey levels were observed, which can be due to the various contents of alumina and chromia (**Fig. 3c,d**).

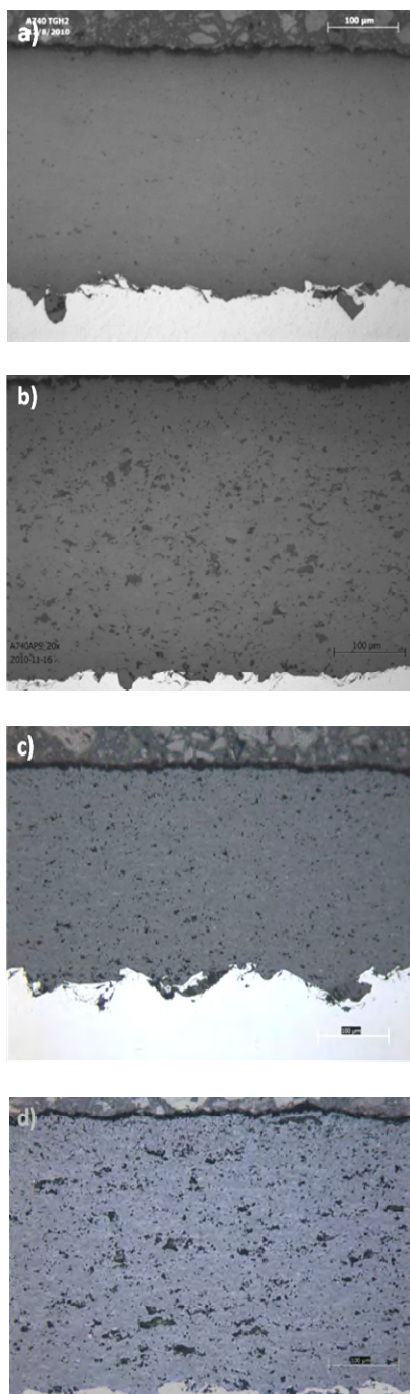


Fig. 3. Optical micrographs of selected sprayed coatings : a) HVOF H₂ Al₂O₃; b) APS Al₂O₃; c) HVOF H₂ Al₂O₃-50%Cr₂O₃; d) APS Al₂O₃-50%Cr₂O₃.

The feedstock powder and the spray process affected the microhardness, as shown in **Fig. 4**. The microhardness values of about 1100 HV_{0.3} for the HVOF-Al₂O₃ coatings were higher than those determined for the APS-Al₂O₃ coatings (of about 900 HV_{0.3}). The HVOF coatings prepared with H₂ showed higher hardness than those sprayed with C₂H₄. HVOF spraying of Al₂O₃-Cr₂O₃ resulted in coatings with higher hardness. The hardness for the HVOF-sprayed Al₂O₃-50%Cr₂O₃ coating was higher than for both Al₂O₃-27%Cr₂O₃ coatings. However, APS spraying of

Al₂O₃-50%Cr₂O₃ powder did not improve the coating microhardness when compared with the APS Al₂O₃ coating.

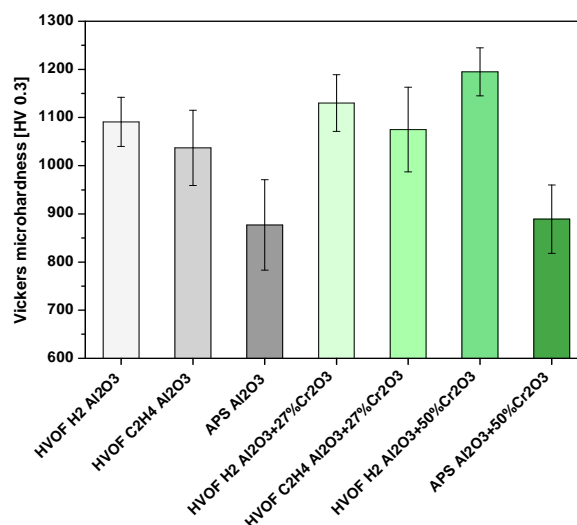


Fig. 4. Vickers microhardness as function of feedstock powders and spray processes.

3.3 Abrasion wear resistance

The mass loss values during the rubber-wheel abrasion test for selected coatings are presented in **Fig. 5**.

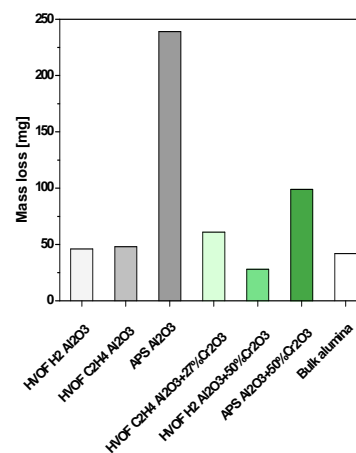


Fig. 5. Mass loss of alumina and alumina-chromia coatings in rubber-wheel abrasion test. Bulk alumina is for comparison.

The APS Al₂O₃ coating showed the lowest abrasion wear resistance. The mass loss values of HVOF-Al₂O₃ coatings were comparable to that of the reference bulk alumina. The abrasion wear resistance of the APS Al₂O₃-50%Cr₂O₃ coating was significantly higher than for the APS-Al₂O₃ coating. Contrary, the HVOF Al₂O₃-27%Cr₂O₃ coating sprayed with C₂H₄ as fuel gas were less abrasion resistant when compared to HVOF alumina coating. The highest abrasion wear resistance, even better than that of the reference bulk alumina, was obtained for HVOF Al₂O₃-50%Cr₂O₃ coatings deposited using H₂ as a fuel gas.

3.4 Corrosion resistance of the coatings

In result of the corrosion tests it was observed that the contents of Al and Cr dissolved in the solutions after 310 hours of exposure depended mainly on the pH conditions and coating composition and less on the spray process used for coating preparation.

Figure 6 summarizes the dissolution of aluminium in different conditions tests for sprayed coatings as a function of spray powders and spray processes. In all exposure solutions the APS Al_2O_3 coatings showed better corrosion resistance compared to Al_2O_3 coatings deposited by HVOF (up to 240 mg/l Al for the HVOF- Al_2O_3 coating sprayed with C_2H_4). Moreover the dissolution of Al was higher when coatings were exposed in very acidic corrosive solutions. Similar results, a higher corrosion stability of APS Al_2O_3 coatings, have been also reported by Toma et al. [2]. A very low amount of dissolved Al (0.4-2.3 mg/l) was determined after exposure of annealed APS alumina coating and dependence on the exposure conditions was very low.

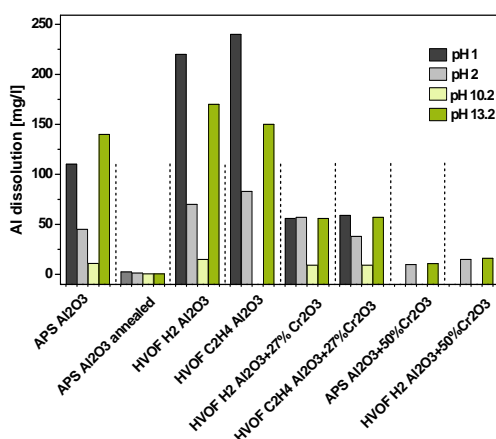


Fig. 6. Dissolution of aluminium from APS and HVOF Al_2O_3 and Al_2O_3 - Cr_2O_3 coatings at different pH conditions at 85 °C for 310 hours.

In our previous work [1] it was affirmed that alumina sprayed coatings are very stable in media with pH in the range of pH 4 to pH 10; outside this range dissolution of Al was important. Several authors [9] concluded from their investigations that γ - Al_2O_3 is less stable in corrosive media than α - Al_2O_3 . Baumgarten et al. [11] showed that γ - Al_2O_3 strongly dissolves in acidic media with a pH of less than 4, as well as in basic media with a pH of greater than 10.

The lower corrosion stability of the HVOF Al_2O_3 coating when C_2H_4 was used as fuel gas could be explained by the high content of γ - Al_2O_3 . Nonetheless, this presumption is not supported in the case of the HVOF Al_2O_3 coating obtained with H_2 as fuel gas. In this case the content of α - Al_2O_3 was significantly higher than in the other alumina coatings. The lower stability of HVOF H_2 Al_2O_3 coating compared to APS Al_2O_3 coating is supposed to be the result of a higher

surface area exposed to corrosion when compared to corresponding APS coatings, as shown in the SEM micrographs of the coating surfaces after exposure in pH 13.2 (**Fig. 7**).

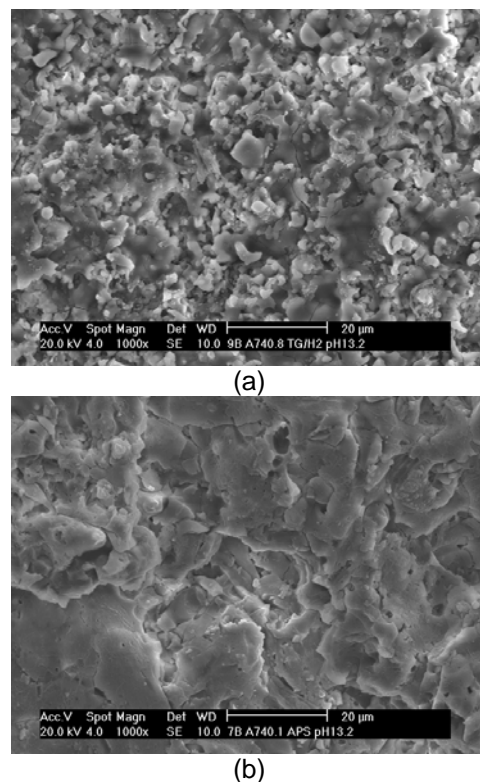


Fig. 7. SEM micrographs of top surfaces of alumina sprayed coatings obtained by HVOF with H_2 as fuel gas (a) and APS (b) after corrosion exposure test at pH 13.2.

Improved corrosion stability, especially in the very acidic (pH 1) and very basic (pH 13.2) test conditions, was obtained for Al_2O_3 - Cr_2O_3 coatings when the dissolution of Al was significantly reduced. Moreover the Al_2O_3 -50% Cr_2O_3 coatings showed the best chemical stability. In the first approximation the better corrosion stability of alumina-chromia can be explained by the presence of higher content of α - $(\text{Al,Cr})_2\text{O}_3$ solid solution. Nonetheless this affirmation can not well clarify the superior corrosion resistance of Al_2O_3 -50% Cr_2O_3 coatings, when the content of α - $(\text{Al,Cr})_2\text{O}_3$ solid solution was lower than in Al_2O_3 -27% Cr_2O_3 coatings (see **Fig. 2** and **Table 2**). The better chemical stability of Al_2O_3 -50% Cr_2O_3 coatings might be also connected with the presence of the eskolaite (Cr_2O_3), which shows a higher chemical inertia in corrosive media than alumina (see f.e. [12]).

Figure 8 presents a comparison of the Cr dissolution for alumina-chromia coatings. In acidic solutions a higher amount of chromium could be determined in the solutions of exposed Al_2O_3 -27% Cr_2O_3 coatings, which values slightly higher for HVOF coating using H_2 (40 mg/l). In very basic conditions, the Cr dissolution for the coatings with the two compositions was almost similar (3-6 mg/l). As illustrated in the

XRD patterns (**Fig. 2a**), metallic Cr was present in the $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}27\%\text{Cr}_2\text{O}_3$ coatings, which shows no chemical stability in the presence of acids like H_2SO_4 or HCl .

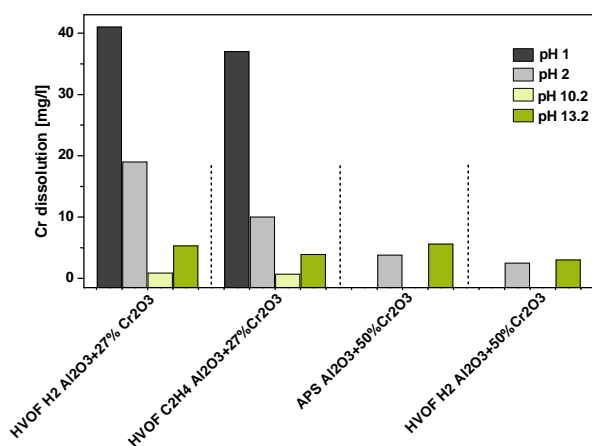


Fig. 8. Cr dissolution from APS and HVOF $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3$ coatings at different pH conditions at 85 °C for 310 hours.

4 Conclusions

The investigations of the alumina and alumina-chromia coatings revealed that HVOF spraying process resulted in significantly denser coatings with higher microhardness than corresponding APS coatings. Also wear resistance of the HVOF coatings as evaluated by the rubber-wheel abrasion test was very high, similar to that of the sintered bulk alumina, and clearly better than for the APS coatings. Also positive effects of alloying of alumina with chromia were observed.

Corrosion exposure tests showed that dissolution of aluminium controlled the overall corrosion resistance of the coatings in tested solution conditions (pH 1, pH 2, pH 10.2 and pH 13.2, $T=85$ °C). Corrosion resistance of the APS coatings was better. Chromia alloying to alumina results in the significant improvement of the corrosion resistance of both APS and HVOF coatings and was about equal with both spray methods.

There are indications that the existence of a $(\text{Al,Cr})_2\text{O}_3$ solid solution in the feedstock powders influences positively the properties of the coatings. However, the influencing factors are numerous and require future work.

Acknowledgments

The authors would like to thank Ms. K. Sempf (Fh-IKTS) for microscopic study of the $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}50\%\text{Cr}_2\text{O}_3$ powder.

References

[1] Niemi K.: Abrasion Wear Characteristics of Thermally Sprayed Alumina Based Coatings. Doctoral Thesis, Tampere University of Technology, Publication 820, Tampere 2009, ISBN 978-952-15-2186-7, 117 p.

[2] Niemi, K., Vuoristo, P. and T. Mäntylä: Properties of Alumina-Based Coatings Deposited by Plasma Spray and Detonation Gun Spray Processes. *J. Therm. Spray Technol.* 3 (1994), Issue 2, pp. 199/203.

[3] Chraska, P. and J. Dubsky: Alumina Based Plasma Sprayed Materials, Proc. 14th International Thermal Spray Conference, 22-26 May 1995, Kobe, Japan, pp. 495-500.

[4] Stahr, C.C., Saaro, S., Berger, L.-M., Dubský, J., Neufuss, K. and M. Herrmann, Dependence of the Stabilization of α -Alumina on the Spray Process, *J. Therm. Spray Technol.* 16 (2007), Issue (5-6), pp. 137/47.

[5] Toma, F.-L., Stahr, C.C., Berger, L.-M., Saaro S., Herrmann, M., Deska, D. and G. Michael: Corrosion Resistance of APS- and HVOF-Sprayed Coatings in the $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ System. *J. Therm. Spray Technol.* 19 (2010), Issue (1-2), pp. 137/47.

[6] Saalfeld, H.: Strukturuntersuchungen im System $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3$ (Structural Investigations in the $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3$ System), *Z. Kristallogr.* 120 (1964), pp. 342/48 (in German).

[7] Rossi, L.R. and W.G. Lawrence: Elastic Properties of Oxide Solid Solutions: The System $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3$. *J. Am. Ceram. Soc.* 53 (1970), Issue 11, pp 604/8.

[8] Toma, F.-L., Scheitz, S., Berger, L.-M., Sauchuk, V., Kusnezoff M. and S. Thiele: Comparative Study of Electrical Properties and Characteristics of Thermally Sprayed Alumina and Spinel Coatings. *J. Therm. Spray Technol.* 20 (2011) Issue (1-2), pp. 195/204.

[9] Yan, D., He, J., Wu, J., Qiu, W. and J. Ma: The Corrosion Behaviour of a Plasma Spraying Al_2O_3 Ceramic Coating in Dilute HCl Solution. *Surf. Coat. Technol.* 89 (1997), Issue (1-2), pp 191/5.

[10] Harju, M., Halme, J., Järn, M., Rosenholm, J.B. and T. Mäntylä: Influence of Aqueous Aging on Surface Properties of Plasma Sprayed Oxide Coatings: *J. Colloid Interface Sci.* 313 (2007), Issue 1, pp 194/201.

[11] Baumgarten, E., Geldsetzer, F.O. and U. Kirchhausen-Düsing: Investigation and Modelling of the $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{/Water}$ System, *J. Colloid Interface Sci.* 173 (1995), Issue 1, pp 104/11.

[12] Berger, L.-M., Stahr, C.C., Toma, F.-L., Saaro, S., Herrmann, M., Deska, D., Michael, G. and S. Thiele: Corrosion of Thermally Sprayed Oxide ceramic Coatings. *Thermal Spray Bull.* 2 (2009), Issue 1, pp. 40/56.

This paper is made available as an electronic reprint with the permission of ASM International. One print or electronic copy may be made for personal use only. Duplication or redistribution of any material in this paper, or modification of the content of this paper is prohibited.

Evaluation of corrosion properties of plasma and HVOF sprayed ceramic coatings by chemical dissolution methods

Johanna Hakalahti, Leo Hyvärinen, Kari Niemi, Petri Vuoristo

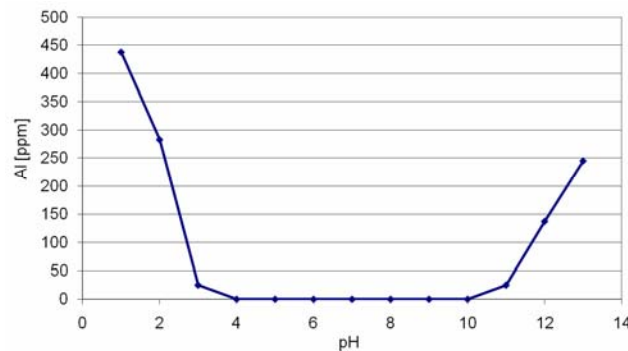
Tampere University of Technology
Department of Materials Science
Tampere, Finland

Contents

- Introduction
- Coating manufacturing
- Materials
- Corrosion exposure test method
 - ICP-AES
- Results and discussion
- Conclusions

Introduction

- Alumina is wear resistant and cheaper coating material compared to chromia
- Corrosion resistance of alumina is weak at very acid and basic chemical conditions as thermally sprayed coatings consist normally of γ -phase instead of α -phase.



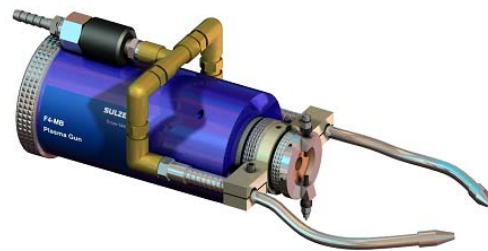
- Stable pH range for alumina coatings from 4 to 10.

Introduction

- HVOF sprayed ceramic coatings have shown significantly improved wear characteristics as compared to APS coatings.
- In order to evaluate corrosion properties at acid and basic conditions alumina and alumina based coatings deposited by APS and HVOF spraying were tested by chemical dissolution method.
- Alumina powders with different chromia alloying
 - manufactured by spray drying
 - sintered at air and protective gas atmosphere at TUT
- Commercial fused and crushed (F/C) alumina powders were used as reference materials for comparison.

Coating manufacturing methods

- TopGun HVOF spraying at Department of Materials Science in Tampere University of Technology, (Finland)
 - C_2H_4/O_2 process gas
- Plasma spraying (Sulzer Metco A3000S+F4 gun) at Department of Materials Science in Tampere University of Technology, (Finland)
 - Ar- H_2



Materials used in corrosion exposure test

- Alumina coatings alloyed with different amount of chromia (0-32 wt%) deposited by APS and TopGun HVOF spraying.
- Alumina coatings deposited by HVOF-suspension spraying were tested for comparison
- Also the spray powders were tested for comparison

Corrosion exposure testing

- Corrosion exposure tests were carried out at temperature of 85 C for 310 hours
- The corrosion tests were carried out at pH 2 and 13.2
- Coatings fragments were placed in plastic vessels with 200 ml of solution of NaOH or H₂SO₄
 - The pH2 exposure liquid was prepared to ion exchange water using H₂SO₄ and the pH13.2 exposure liquid was prepared to ion exchange water using NaOH
- Amount of elements dissolved is an indicator of corrosion
- After the corrosion exposure tests the electrolytes were analysed by ICP-AES at Eurofins Scientific Finland Oy to observe which elementary elements were dissolved from the coating material.

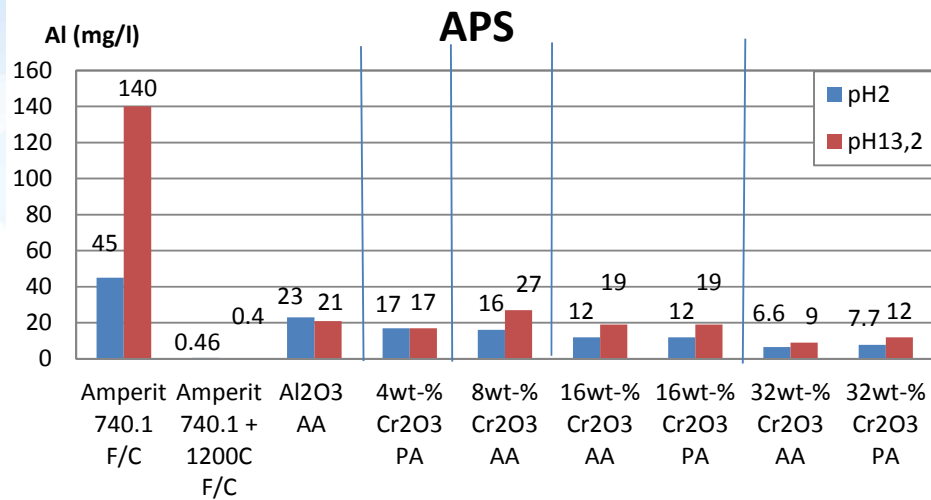


ICP-AES (Inductively Coupled Plasma-Atomic Emission Spectrophotometry)

- Analytical atomic spectrometry
 - atom formation, excitation and emission
- An element is separated from the matrix in order to get the atomic emission spectra free from interferences.
- Electron energy from the ground state to the excited state
- Quantifying the concentrations of elements, when each element emits the light in a different way



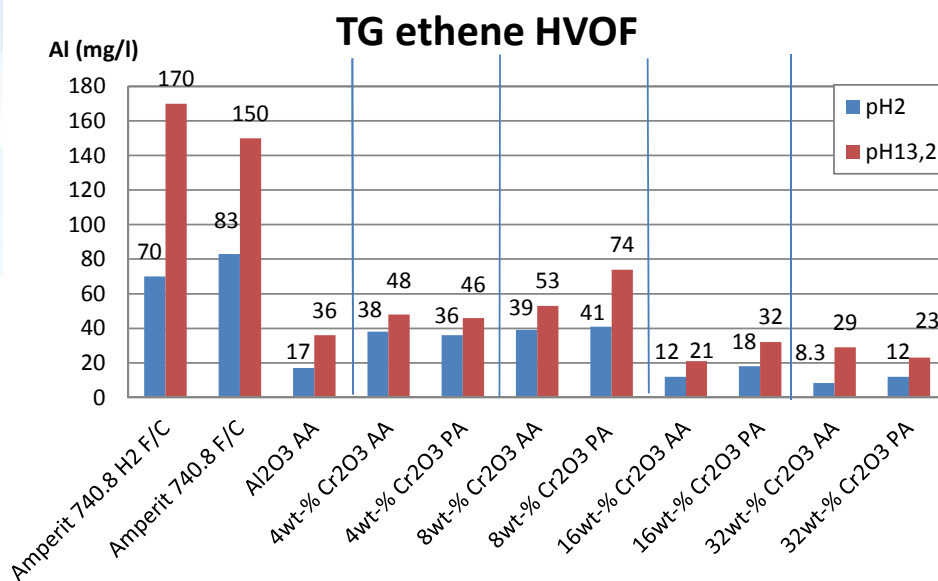
Corrosion resistance of APS coatings



AA = air atmosphere sintered

PA = protective atmosphere sintered

Corrosion resistance of HVOF coatings



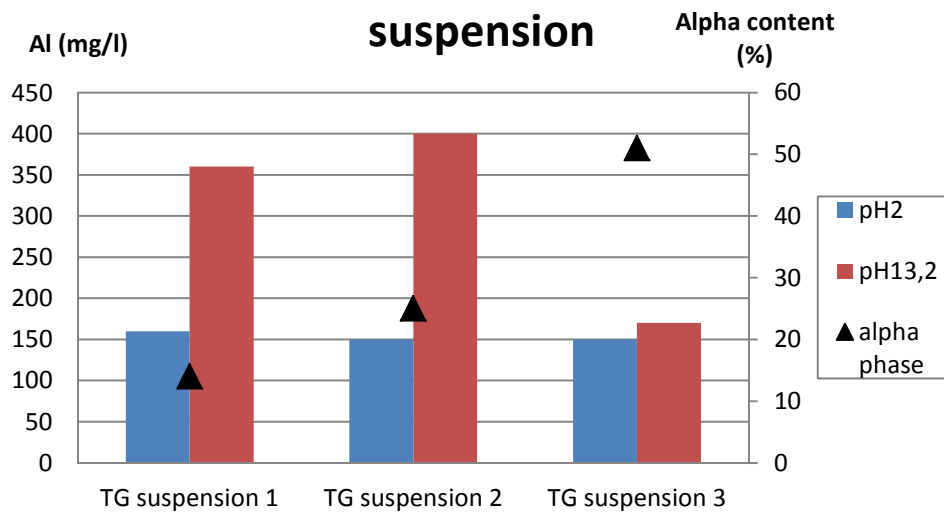
AA = air atmosphere sintered

PA = protective atmosphere sintered

TG ET=HVOF
TopGun ethene

TG H₂=HVOF
TopGun hydrogen

Corrosion resistance of Al₂O₃ suspension-HVOF coatings



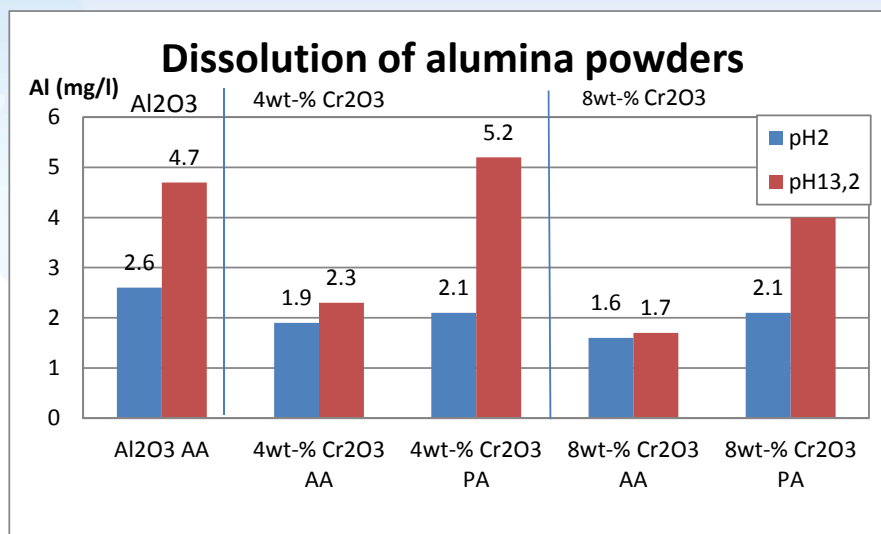
Content of alpha phase

TG suspension 1:
14%

TG suspension 2:
25%

TG suspension 3:
51%

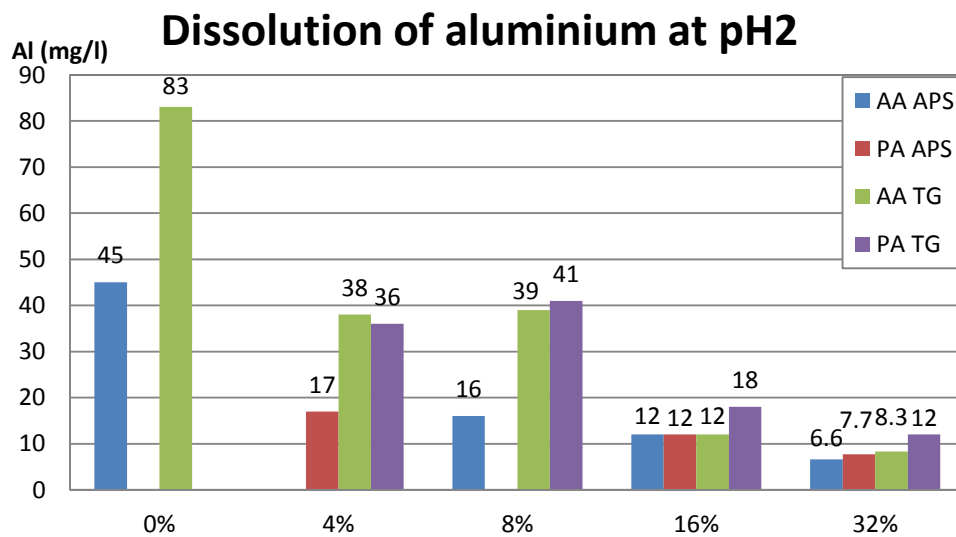
Corrosion resistance of powders



AA: air atmosphere sintered

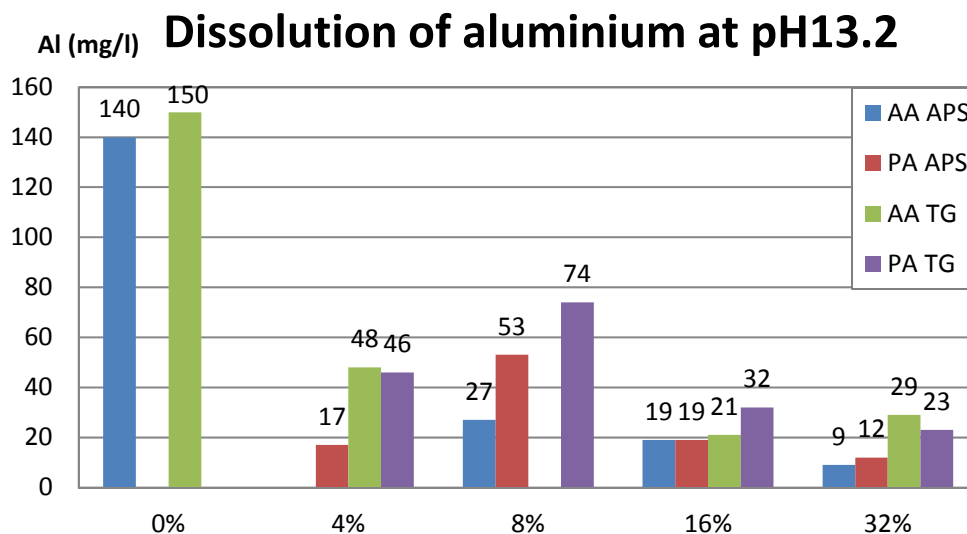
PA: protective atmosphere sintered

Corrosion resistance of coatings deposited by APS and HVOF at pH2



AA: air atmosphere sintered
PA: protective atmosphere sintered

Corrosion resistance of coatings deposited by APS and HVOF at pH13,2



AA: air atmosphere sintered
PA: protective atmosphere sintered

Corrosion exposure results

Pure alumina

- With plasma sprayed coatings dissolution of aluminium was smaller (pH2: 45 mg/l and pH13.2: 140 mg/l) than with HVOF sprayed coatings (pH2: 83 mg/l and pH13,2: 150 mg/l).
- The highest dissolution of aluminium was with suspension sprayed samples (about 400 mg/l).

Alloyed alumina

- With plasma sprayed coatings dissolution of aluminium was smaller (about 20 mg/l) than with HVOF sprayed samples (about 40 mg/l).
- Dissolution of alumina with the APS coatings decreased slightly as chromia content increased. The effect of chromia alloying was higher with HVOF coatings than with the APS coatings.



Corrosion exposure results

- The APS coatings were deposited using larger particle size powders than HVOF coatings
 - HVOF coatings having higher amount of surface area exposed to corrosion
- > APS coatings have better corrosion resistance than the HVOF coatings.
- Assumption of the influence of the higher surface area was supported by the lower corrosion resistance of the suspension sprayed alumina coatings.



Conclusions

- Alumina and alumina powders with different chromia contents (0-32 wt-% of chromia) manufactured by spray drying and sintering (at air and protective atmosphere) were used to deposit coatings by plasma and HVOF spraying.
- Corrosion exposure tests were carried out at pH2 and pH13.2 at 85 C for 310 hours.
- Corrosion resistance of the alumina based coatings was controlled by the corrosion resistance of alumina at both tested pH conditions.



Conclusions

- Corrosion resistance of alumina coatings was improved as a function of chromia addition for both APS and HVOF spray methods.
- APS coatings showed better corrosion resistance than the corresponding HVOF sprayed coatings as they had less surface area exposed to corrosion.
- Exposure tests and measurement of dissolved elements from exposure liquid proved to be a good method to evaluate corrosion behavior of thermally sprayed coatings in various corrosion conditions.



Tailoring morphology of spray dried powders for thermal spraying

Jussi Silvonen, Leo Hyvärinen, Erkki Levänen,
Kari Niemi, Petri Vuoristo

Tampere University of Technology Finland
Department of Materials Science
Surface Engineering

Tailoring morphology of spray dried powders for thermal spraying

Presentation outline

- Spray drying process in general
- Typical morphologies
- Suspension formulation
- Agglomerate forming
- Advantages of spray drying in thermal spraying

Tailoring morphology of spray dried powders for thermal spraying

Benefits of spray dried agglomerates

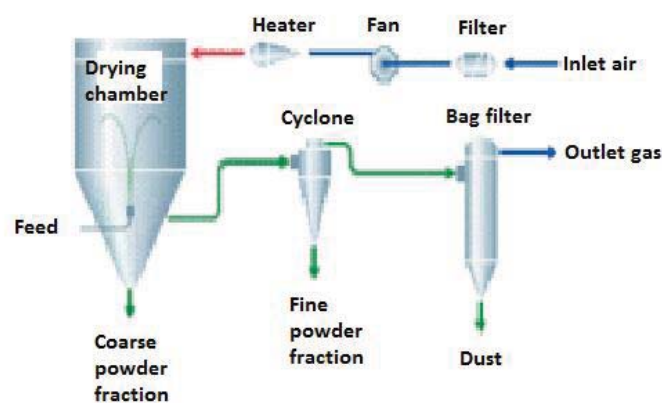
- Excellent flowability in thermal spraying processes
- Possibility of adjust morphology even in nanometer scale
- Better deposition efficiency vs. F/C powders (esc. Cr_2O_3 based powders)
- Uniform heat transfer



Tailoring morphology of spray dried powders for thermal spraying

The principle of spray drying

Open-mode design with two-point powder discharge



- Shear rate in atomizer wheel
~30000 1/s
- Viscosity
- Surface tension
(water ~70 mN/m)

Photo: Niro Inc.



Tailoring morphology of spray dried powders for thermal spraying

Typical metal oxide powder agglomerate morphologies



Doughnut
(buckled)
Well dispersed
feed



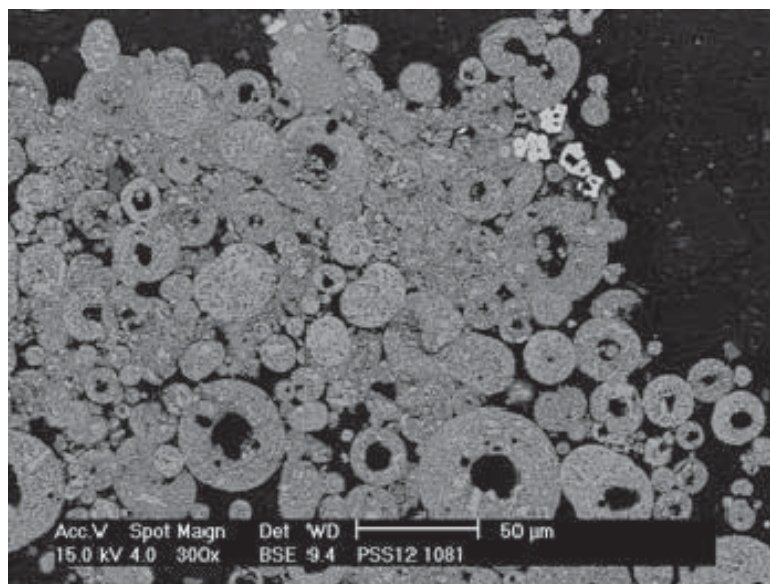
Spherical
Flocculated feed



Elongated,
barrel shaped
Too fast drying
High solids

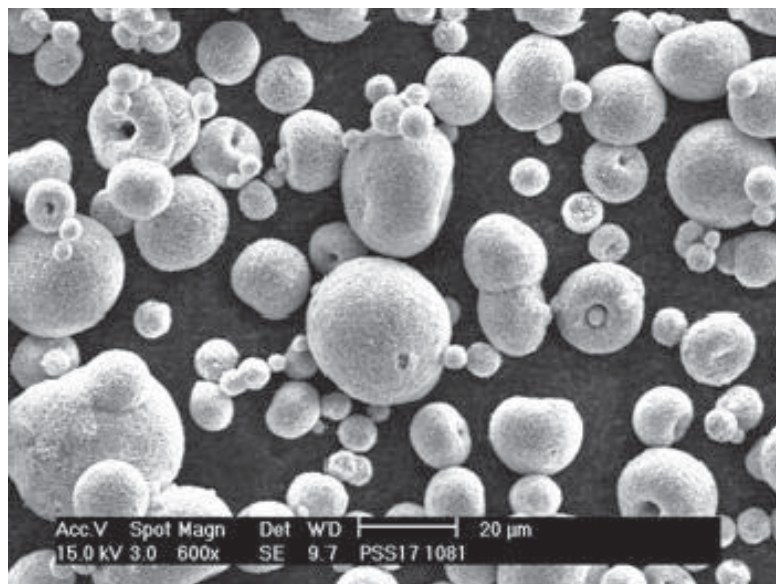
Tailoring morphology of spray dried powders for thermal spraying

Typical morphologies, cross section



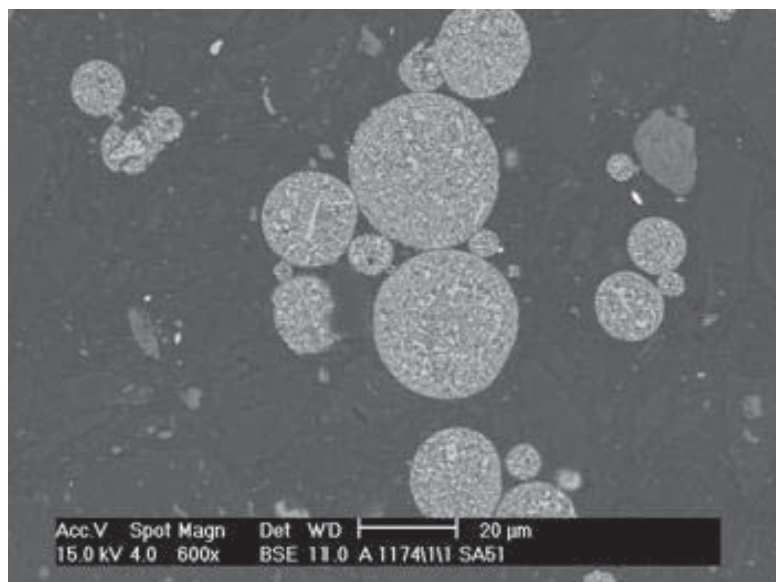
Tailoring morphology of spray dried powders for thermal spraying

Typical morphologies, surface



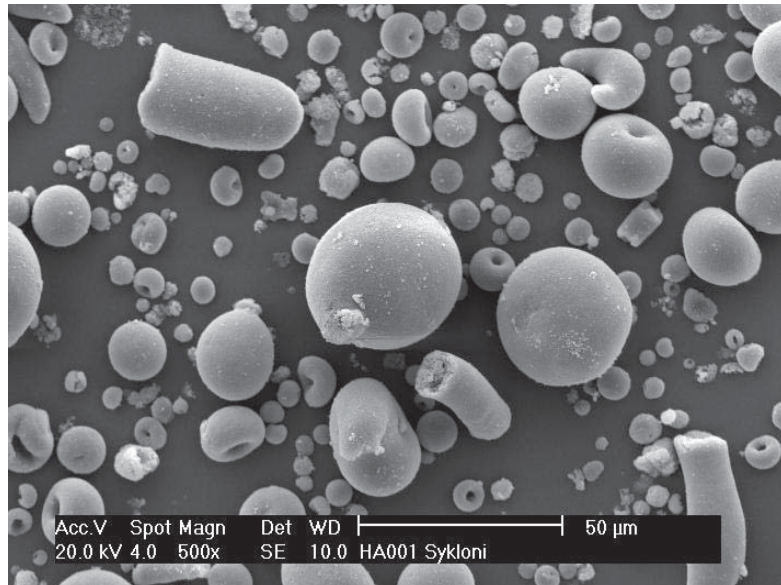
Tailoring morphology of spray dried powders for thermal spraying

Typical morphologies, cross section, flocculated feed



Tailoring morphology of spray dried powders for thermal spraying

Typical morphologies, surface



Tailoring morphology of spray dried powders for thermal spraying

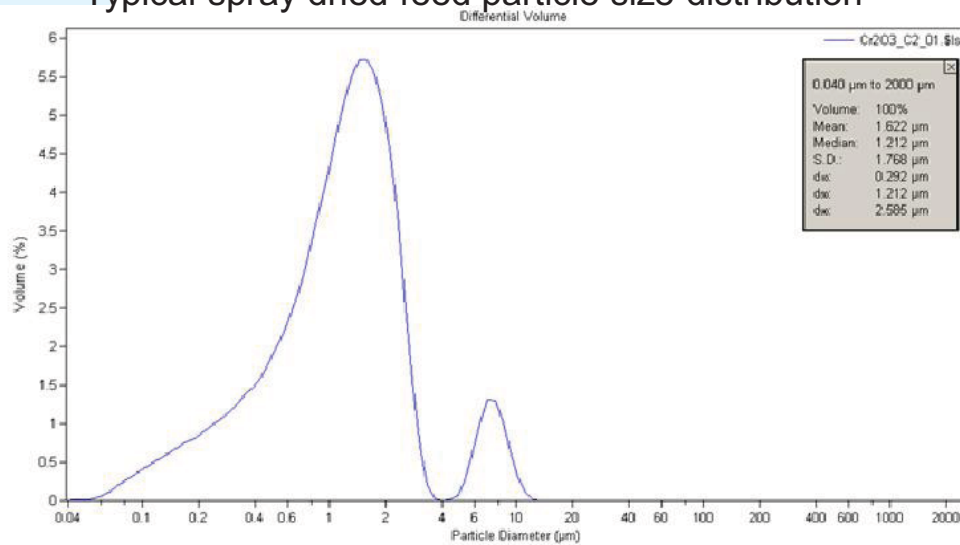
Typical composition of spray dried oxide suspension

- Submicron size oxide powder (10...50 vol -%), (<1μm as colloid)
- Solvent (usually water), if other closed loop equipment
- Dispersant
 - pH shifting (electrostatic)
 - Polyelectrolyte (electrosteric)
- Binders
 - PVA
 - Latices (acrylate, styrene-acrylate etc.)
- Additives (defoamers, plasticizers)



Tailoring morphology of spray dried powders for thermal spraying

Typical spray dried feed particle size distribution



- Colloid=at least one dimension under 1 µm



Tailoring morphology of spray dried powders for thermal spraying

Different colloidal states of the suspension



A)

Well dispersed



B)

Weakly flocculated

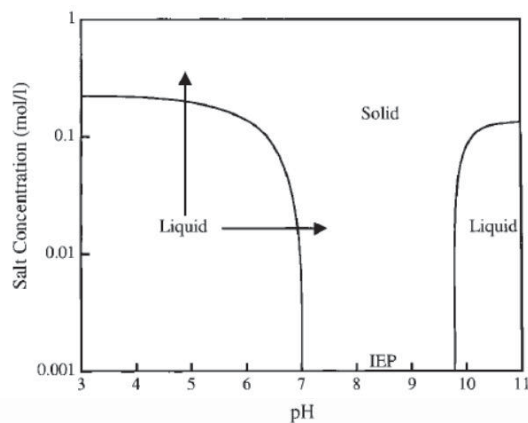


C)

Heavily flocculated
or coagulated

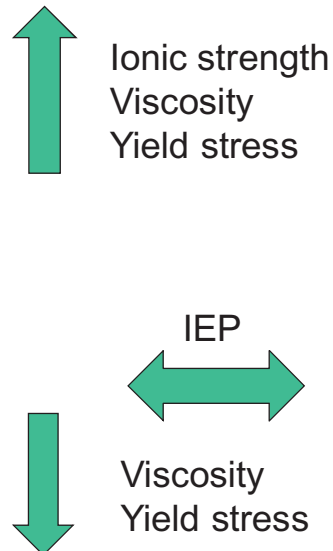
Tailoring morphology of spray dried powders for thermal spraying

Stability map for alumina suspension



Source: Colloidal processing of ceramics, Jennifer Lewis
J. Am. Ceram. Soc., **83** [10] 2341–59 (2000)

Rheology



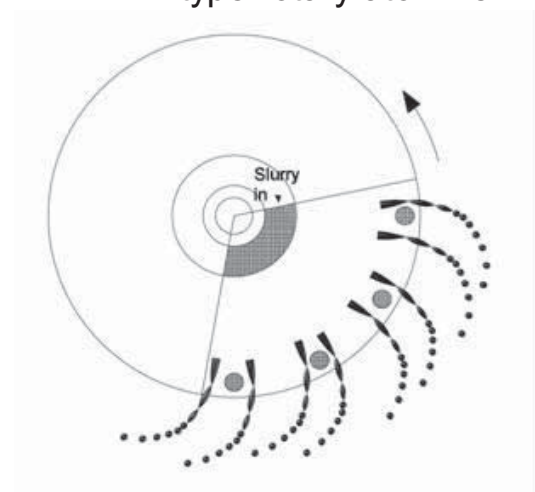
Tailoring morphology of spray dried powders for thermal spraying

Atomising

Droplet formation

- Shear rate ~ 30000 1/s
- Surface tension (F/m)/ Interfacial energy l/g (J/m^2)
- Viscosity, yield stress
- Colloidal state
- Suspension composition

Pin type rotary atomizer



Tailoring morphology of spray dried powders for thermal spraying

Driving force for drying:

- Vapour pressure in the boundary layer near the surface is higher than in drying air, $T_{in} > 200^{\circ} \text{C}$, $T_{out} > 100^{\circ} \text{C}$

Driving forces for shrinkage:

- Capillary pressure, pore size (at the drying front)
- Osmotic pressure, concentration gradients

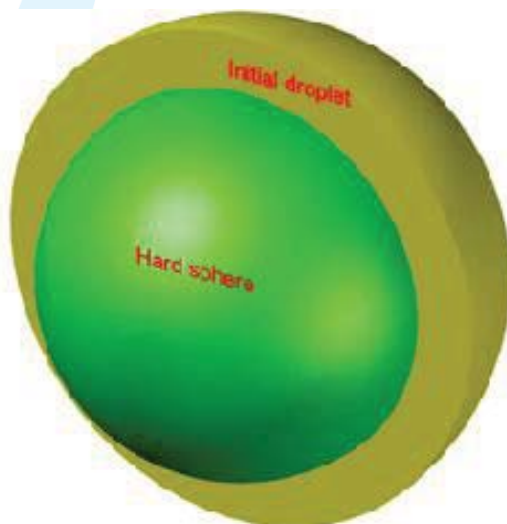
Radial gradients

- Moisture content
- Concentration of dissolved substances



Tailoring morphology of spray dried powders for thermal spraying

Shrinkage in drying

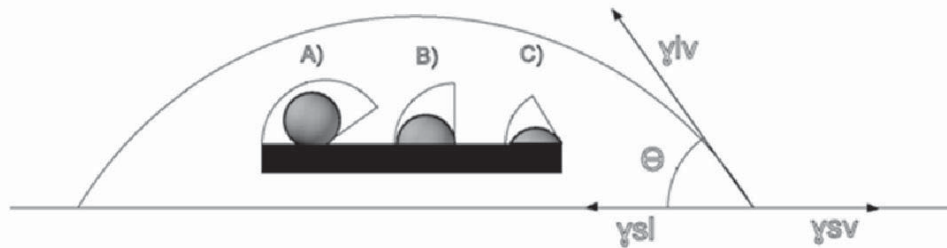


- Primary particle rearrangement
- Mobility of colloids
- Surface crowding (skin formation)
- Capillary pressure due to uncovered surface



Tailoring morphology of spray dried powders for thermal spraying

Capillary pressure

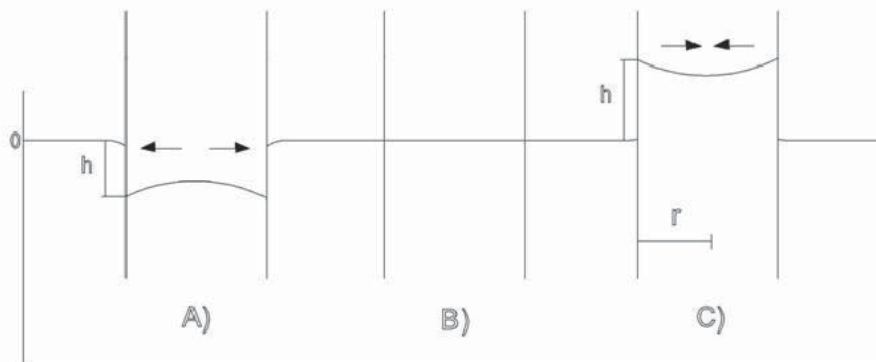


$$\gamma_{sv} + \gamma_{sl} + \gamma_{lv} \cos \Theta = 0$$

- A) Hydrophobic
- B) $\Theta = 90^\circ$
- C) Hydrophilic



Tailoring morphology of spray dried powders for thermal spraying



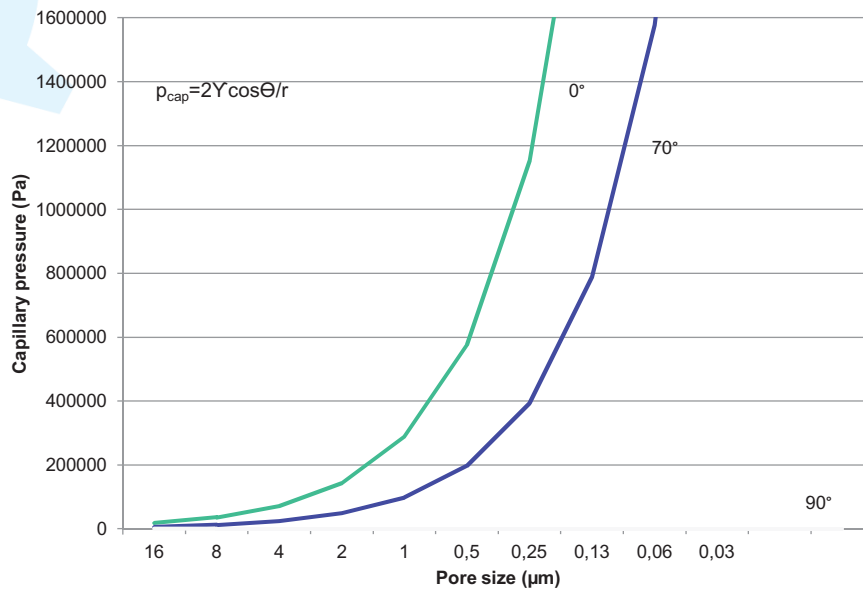
Young-Laplace equation

$$p = \frac{2\gamma_{lv} \cos \Theta}{r}$$



Tailoring morphology of spray dried powders for thermal spraying

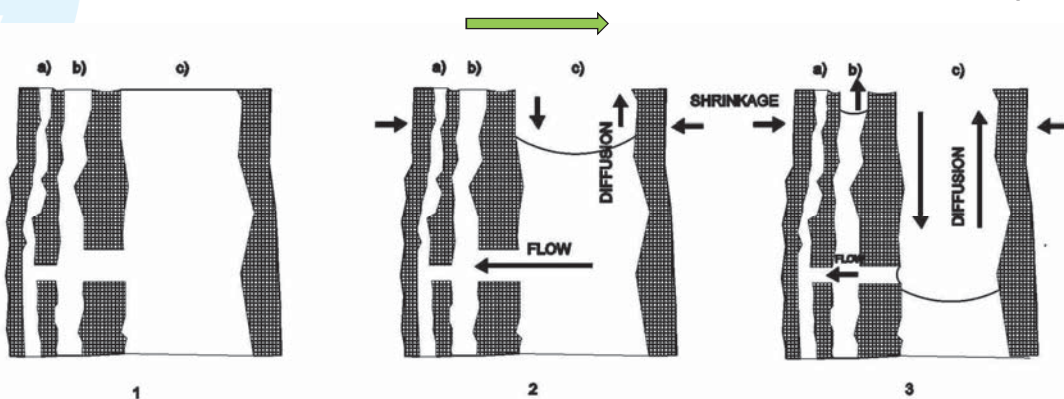
Capillary pressure vs. pore size



Tailoring morphology of spray dried powders for thermal spraying

Pore size distribution

Heat convection and mass transport

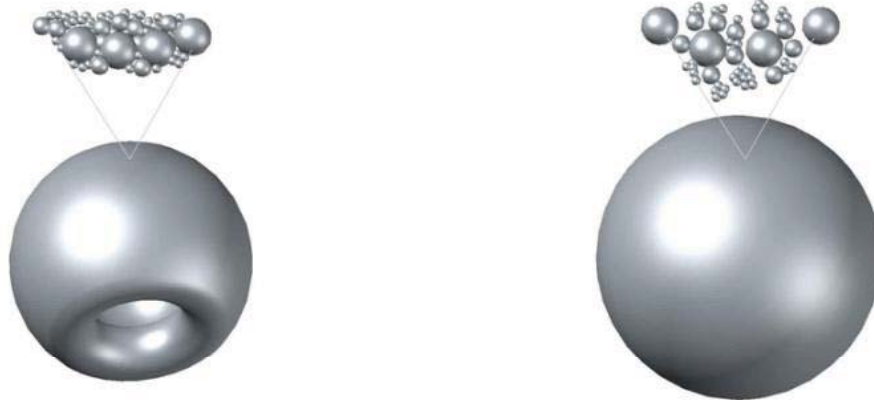


- Largest pores are emptied first



Tailoring morphology of spray dried powders for thermal spraying

Conclusion



- Pore size at the drying front
- Permeability of the dried region
- Position of drying front (uniformity)
- Amount of colloid fraction



Tailoring morphology of spray dried powders for thermal spraying

Formation of shell structure

Strength of the shell

- particle size → van der Waals forces
- binder+additives

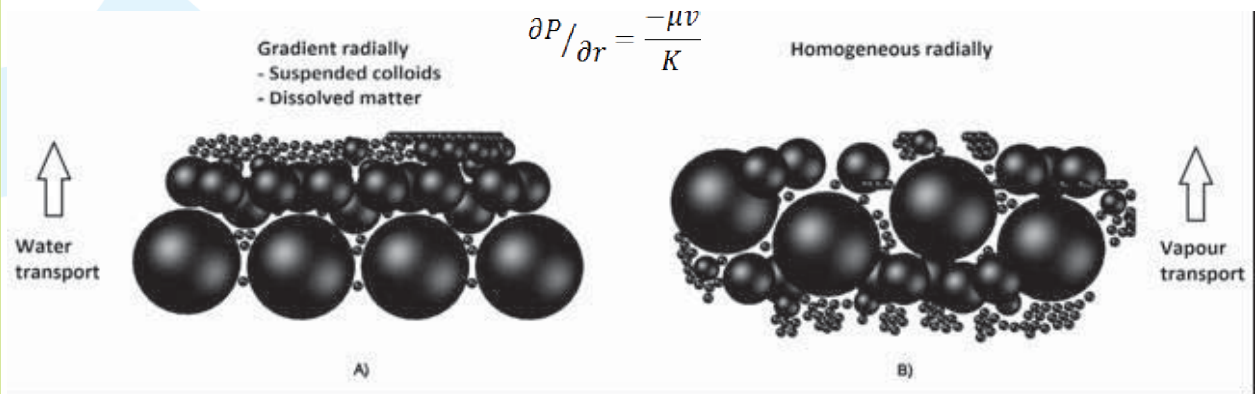
Permeability

Darcy's law

$$\frac{\partial P}{\partial r} = \frac{-\mu v}{K}$$



Tailoring morphology of spray dried powders for thermal spraying



Structure and Properties of HVOF and Plasma Sprayed Ceramic Alumina-Chromia Coatings Deposited from Fused and Crushed Powders

P. Vuoristo*, K. Niemi, V. Matikainen, L. Hyvärinen, H. Koivuluoto
Tampere University of Technology, Department of Materials Science, Tampere, Finland
*E-mail: petri.vuoristo@tut.fi

L.-M. Berger
Fraunhofer Institute for Material and Beam Technology (IWS), Dresden, Germany

S. Scheitz, I. Shakhverdova
Dresden University of Technology, Dresden, Germany

Abstract

Different feedstock powder compositions of the alumina-chromia system (75/25, 60/40 and 25/75 in wt.-%) were deposited by conventional plasma spraying, 3-anode plasma spraying and by HVOF spraying. The powders for the plasma spray processes had particle sizes of $-38+10\ \mu\text{m}$ and for HVOF spraying $-25+5\ \mu\text{m}$ and $-25+10\ \mu\text{m}$. The coatings were evaluated by their microstructure, phase composition, wear and corrosion properties as well as electrical properties. The study showed that the effect of the spray process is crucial for the wear properties and revealed that particularly the HVOF spray process results in coatings with dense structures and excellent wear properties. Despite of still high porosity 3-anode plasma coatings show higher hardness than conventional APS coatings and can be sprayed with higher feed rates. The coating properties appear not to have a linear dependence on the chromia content.

Introduction

Both alumina (Al_2O_3) and chromia (Cr_2O_3) are widely used for preparation of thermally sprayed coatings. These coatings are predominantly deposited by atmospheric plasma spraying (APS). High velocity spray methods, such as high velocity oxy-fuel (HVOF), are still seldom used due to lower feeding rates and deposition efficiency. However, coatings deposited by HVOF have been reported to give greatly improved wear resistance (Ref 1). These coatings can be utilized e.g. in applications where the spraying time is relatively short or coating thickness is low. Also these coatings can fulfill demands that are normally obtained only by more expensive materials and manufacturing processes.

Corundum (α -alumina) and the isostructural eskolaite (Cr_2O_3) form solid solutions that can be designated as $(\text{Al,Cr})_2\text{O}_3$. At

high temperatures, the formation of a solid solution is possible for the full range of concentrations; its decomposition due to an existing miscibility gap in the phase diagram depends on the reaction kinetics.

Both Al_2O_3 and Cr_2O_3 show also a specific material behavior in the thermal spray processes (Ref 2). The transformation of the thermodynamically stable corundum (α -alumina) and the formation of metastable phases, such as γ -alumina, is widely discussed in the literature. Stabilization of α -alumina by alloying with chromia has already widely been studied (Ref 3–10). A stabilization can be obtained by using mechanically blended Al_2O_3 and Cr_2O_3 feedstocks and special spray processes, such as water stabilized plasma (WSP) (Ref 5). However, the use of $(\text{Al,Cr})_2\text{O}_3$ solid solution feedstock particles is more effective approach (Ref 5).

Main problem of spraying chromia is the high volatility and associated low deposition rate, which is in connection with the high melting point particularly critical for HVOF (Ref 2). For this reason powder compositions Cr_2O_3 -25 wt.-% TiO_2 are used, but titania alloying lowers the hardness and wear resistance of the coatings too much. In order to improve the deposition efficiency and to maintain the coating properties compared with pure chromia, alloying with alumina is regarded as a better choice (Ref 11).

Thus, the disadvantages of Al_2O_3 and Cr_2O_3 can be at least minimized by addition of the other oxide. However, hardness and abrasion wear resistance of APS-sprayed coatings show no linear behavior in dependence of the chromia content (Ref 12).

In this work a range of compositions (75/25, 60/40 and 25/75) of the Al_2O_3 - Cr_2O_3 -systems has been studied with particular focus on the sprayability of the feedstock powders by HVOF

and 3-anode plasma. Comparison between the HVOF and plasma processes was carried out.

Experimental

Powders

Fused and crushed powders used in the present study were supplied by Ceram GmbH (Albruck-Birndorf, Germany) and are listed in Table 1. Three different compositions $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Cr}_2\text{O}_3$ 75/25, 60/40, and 25/75 (in wt.-%) were studied. Different particle sizes were available; these were -38+10 μm , -25+5 μm and -25+10 μm . The coarsest powder was used in the plasma spray and the two finer powders in the HVOF spray process.

Table 1: Powders used for APS and HVOF spraying at TUT⁽¹⁾ and IWS⁽²⁾ and particle size, values of d_{90} , d_{50} and d_{10} as given by the producer.

$\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Cr}_2\text{O}_3$	Particle size	d_{90} [μm]	d_{50} [μm]	d_{10} [μm]
25/ 75	-38+10 μm ^{(1),(2)}	45.3	25.8	10.9
	-25+5 μm ^{(1),(2)}	23.6	15.8	7.1
	-25+10 μm ⁽¹⁾	27.0	16.8	9.1
60/ 40	-38+10 μm ^{(1),(2)}	41.5	24.8	12.4
	-25+5 μm ^{(1),(2)}	22.4	15.6	7.6
	-25+10 μm ⁽¹⁾	25.6	16.9	10.2
75/ 25	-38+10 μm ^{(1),(2)}	43.9	24.6	12.4
	-25+5 μm ^{(1),(2)}	23.1	14.5	7.3
	-25+10 μm ⁽¹⁾	27.5	17.5	10.0

Spray Processes

The powders were sprayed by APS at Tampere University of Technology (TUT) using a Sulzer Metco A3000 system with F4 plasma gun (Ar/H₂ plasma) and at Fraunhofer IWS by using a F6 Plasma gun and a 3-anode Delta gun (both Ar/H₂ plasma; GTV mbH, Luckenbach, Germany). In both organizations, HVOF spraying was performed using a TopGun (GTV mbH) with ethene (C₂H₄) as fuel gas. The spray parameters are listed in Table 2.

Powder and Coating Characterization

The morphology of the feedstock powders was analyzed by SEM (XL30, Philips). The measurement of particle size was made with laser diffraction (CILAS 990LD, Quantachrome GmbH & Co. KG).

The microstructure was analyzed by conventional optical microscopy using metallographically prepared cross sections. The phase composition of the coatings as well as the powders was determined by X-ray diffraction (XRD) using a Bruker AXS D8 Advance diffractometer with a CuK α radiation. Vickers hardness (HV_{0.3}) was measured from the polished cross sections of the coatings (MMT-X7, Matsuzawa at TUT and HP-mikromat 1-HMV, Hegewald & Peschke Meß- und Prüftechnik GmbH at IWS). The results are given as an

average of ten measurements. The abrasion wear resistance was studied at TUT with a device modified from ASTM G65. Dry quartz sand (SiO₂) with a grain size of 0.1-0.6 mm was used as an abrasive.

Table 2: Parameters for APS and HVOF processes at TUT⁽¹⁾ and IWS⁽²⁾.

Process	Parameter	$\text{Al}_2\text{O}_3/\text{x Cr}_2\text{O}_3$			
		x = 25	x = 40	x = 75	
HVOF	TopGun ⁽¹⁾	C ₂ H ₄ [slpm]	93	93	93
		O ₂ [slpm]	272	272	272
		Nozzle [mm]	135	135	135
	TopGun ⁽²⁾	C ₂ H ₄ [slpm]	90	90	90
		O ₂ [slpm]	245	245	245
		Nozzle [mm]	135	135	200
APS	F4 ⁽¹⁾	Ar [slpm]	41	41	38
		H ₂ [slpm]	14	14	13
		Power [kW]	43	44	44
	F6 ⁽²⁾	Ar [slpm]	40	40	40
		H ₂ [slpm]	13	8	8
		Power [kW]	62	51	51
	Delta ⁽²⁾	Ar [slpm]	40	40	40
		H ₂ [slpm]	8	8	8
		Power [kW]	67	62	67

Corrosion exposure tests were carried out for evaluation of the long-term chemical stability of the coatings in acidic (pH 2) and basic (pH 13.2) solutions. The coatings were removed from the steel substrates as fragments and cleaned in acetone using ultrasonic bath. The detached fragments were dried in an oven, cooled in a desiccator and weighed. The fragments were placed in plastic vessels containing 200 ml of the exposure solution with desired acidity. The pH 2 exposure liquid was prepared to ion exchanged water using H₂SO₄ and the pH 13.2 exposure liquid to ion exchanged water using NaOH. After exposure tests (310 h at 85 °C), the solution was analyzed using ICP-AES (Inductively Coupled Plasma-Atomic Emission Spectrophotometry) by Eurofins Scientific Finland Oy and the contents of dissolved aluminum and chromium were determined.

The electrical resistivity was analyzed at IWS using an impedance spectrometer IM6ex (Zahnerlektrik GmbH & Co. KG, Germany) and the same procedure as described previously (Ref 13). The surface of the coatings was grinded before the measurement.

Results and Discussion

Powder Characterization

Figure 1 shows an example of the typical irregular shape of fused and crushed powders as studied by SEM. The morphologies were the same for all compositions. Powders

with a particle size of $-25+10\ \mu\text{m}$ was found to have somewhat better sprayability in the HVOF process compared to powders with a particle size of $-25+5\ \mu\text{m}$. The finer fraction caused slightly unstable powder feeding during spraying, due to presence of fine particles in these powders. The particle sizes (d_{90} , d_{50} and d_{10}) are compiled in Table 1 above.

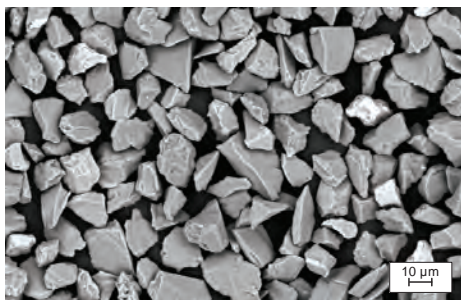


Figure 1: SEM (BSE) image of an $\text{Al}_2\text{O}_3/75\ \text{Cr}_2\text{O}_3$ powder with a particle size of $-25+10\ \mu\text{m}$.

Particles appearing white in the micrograph are metallic chromium according to the EDS analysis, which is detectable also in the XRD pattern (later). Also, variations in the grayscale are due to differences in the composition of the particles consisting of different amounts of Cr_2O_3 and Al_2O_3 .

Coatings Microstructures

Figure 2 shows the optical micrographs of all coatings prepared in this study. The APS-sprayed coatings (F4, F6 and Delta) have a different porosity. The highest porosity was observed in Delta sprayed coatings. The HVOF-sprayed TopGun coatings, especially those prepared at TUT, showed the highest density. The coating microstructures for each spray process were nearly independent from the Cr_2O_3 content. It appears also that the amount of bright stripes is higher in the APS coatings. Coating thicknesses in Fig 2 are not to be compared between processes as the powder feeding and deposition parameters were not exactly identical at IWS and TUT.

Figure 3 shows as an example the diffraction pattern of the 75/25 coating sprayed with the Delta process. The coatings consist mainly of α - and γ -phases, which composition is a solid solution of chromia and alumina $(\text{Al,Cr})_2\text{O}_3$. Besides these two phases, metallic chromium was observed by XRD and it is present as white lamellae in the cross sections (Fig. 2). Presence of the metallic chromium was highest for the 75/25 and 60/40 compositions. In APS coatings (F4, F6 and Delta) the white zones were larger and the Cr content was found up to 6 wt.-%, while less than 2 wt.-% Cr content was found in HVOF coatings.

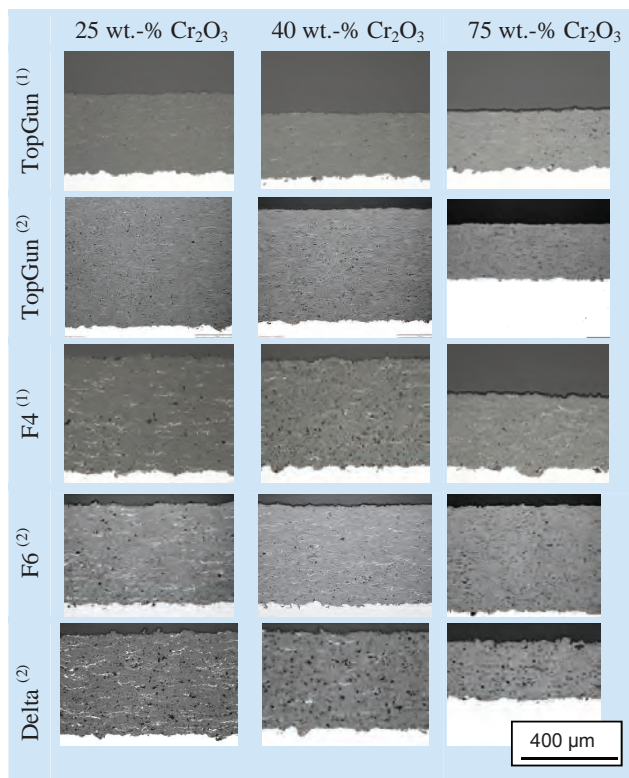


Figure 2: Coating microstructure for the different spray processes at TUT⁽¹⁾ and IWS⁽²⁾, (the length scale is valid for all micrographs).

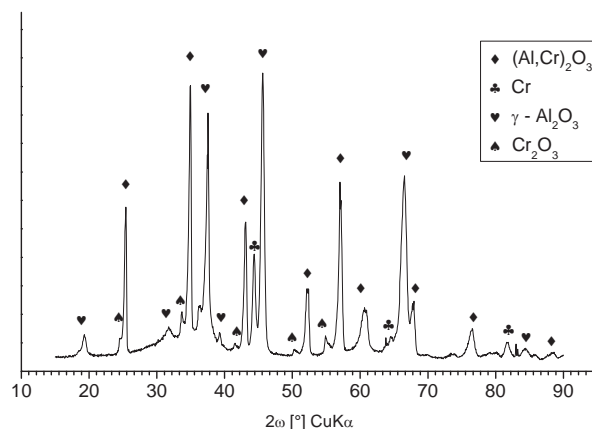


Figure 3: XRD of a Delta sprayed $\text{Al}_2\text{O}_3/25\ \text{Cr}_2\text{O}_3$ coating.

Table 3 shows a comparison of the used powders and sprayed coatings and the content of Cr_2O_3 in solid solution $(\text{Al,Cr})_2\text{O}_3$ as determined by XRD. Depending on the spray processes, the content of Cr_2O_3 in solid solution is different between the coatings as well as the used powders.

Table 3: Comparison of Cr_2O_3 content in solid solution for powders and coatings sprayed by TUT⁽¹⁾ and IWS⁽²⁾ from XRD analysis (\otimes can not be determined, too many side peaks).

Cr_2O_3 content / wt.-%	$\text{Al}_2\text{O}_3 / x \text{Cr}_2\text{O}_3$		
	x = 25	x = 40	x = 75
Powders	20 ⁽¹⁾	\otimes ⁽¹⁾	\otimes ⁽¹⁾
	20 ⁽²⁾	40 ⁽²⁾	79 ⁽²⁾
TopGun ⁽¹⁾	-	-	70
TopGun ⁽²⁾	20	39	76
F4 ⁽¹⁾	16	39	59
F6 ⁽²⁾	23	36	76
Delta ⁽²⁾	21	37	76

Microhardness of the Coatings

Figure 4 shows a comparison of the coating hardness. With increasing amount of Cr_2O_3 , the hardness increases. The highest values were reached at HVOF-sprayed 25/75 composition (1400 $\text{HV}_{0.3}$). Difference in hardness between the HVOF sprayed coatings from TUT and IWS may result from the different particle size (-25+10 μm at TUT and -25+5 μm at IWS). Despite of the high porosity of the Delta sprayed coatings, they showed a high hardness, somewhat similar to the HVOF sprayed coating (e.g. 60/40 composition). However, Delta sprayed coatings did not reach the hardness of TopGun sprayed 25/75 coatings but the deposition rate (thickness per pass with similar surface speed) was nearly ten times higher. This coating has also a high hardness of 1200 $\text{HV}_{0.3}$. F4 and F6 sprayed coatings showed lower hardness values.

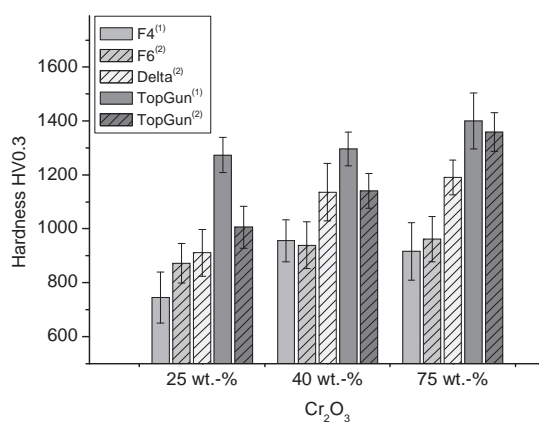


Figure 4: Microhardness ($\text{HV}_{0.3}$) of APS (F4, F6, Delta) and HVOF (TopGun) sprayed $\text{Al}_2\text{O}_3 / \text{Cr}_2\text{O}_3$ coatings at TUT⁽¹⁾ and IWS⁽²⁾.

Wear Resistance of the Coatings

Figure 5 shows a comparison of the mass loss in the abrasion wear test for the coatings sprayed at TUT. In the case of the HVOF coatings, the mass loss is practically independent from the Cr_2O_3 content. The mass loss of the APS sprayed coatings is significantly higher. The ratio of weight loss between the APS and HVOF sprayed $\text{Al}_2\text{O}_3 / \text{Cr}_2\text{O}_3$ coatings was about nearly 12:1, 6:1 and 11:1 for 75/25, 60/40 and 25/75 compositions.

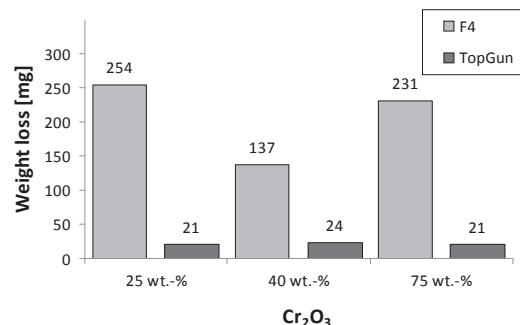


Figure 5: Wear resistance (weight loss) of APS (F4) and HVOF (TopGun) $\text{Al}_2\text{O}_3 / \text{Cr}_2\text{O}_3$ coatings sprayed at TUT.

Corrosion Properties

Figures 6 and 7 show the amounts of dissolved aluminum and chromium in the coatings. Improved corrosion stability in the acidic (pH 2) and basic (pH 13.2) test conditions was obtained for $\text{Al}_2\text{O}_3 / \text{Cr}_2\text{O}_3$ coatings when the dissolution of aluminum was significantly reduced. The stability was improved as a function of the chromia content as shown in Fig. 7. Exposure tests showed that also dissolution of chromium was low with these coatings as shown in Fig. 8.

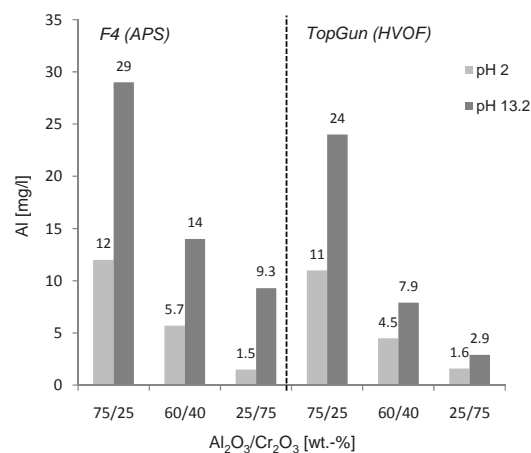


Figure 6: Dissolution of aluminum from APS (left) and HVOF (right) $\text{Al}_2\text{O}_3 / \text{Cr}_2\text{O}_3$ coatings at two pH conditions (pH 2 and pH 13.2) at 85 °C for 310 h.

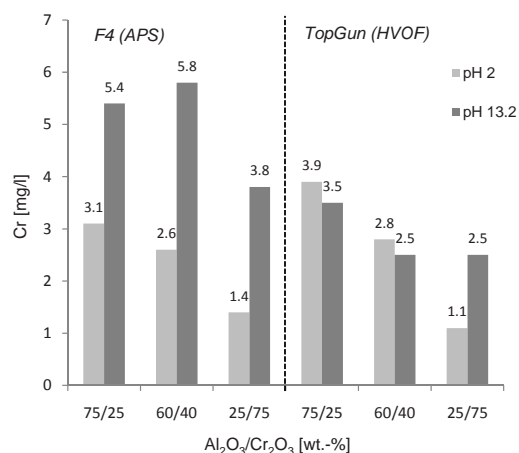


Figure 7: Dissolution of chromium from APS (left) and HVOF (right) $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Cr}_2\text{O}_3$ coatings at two pH conditions (pH 2 and pH 13.2) at 85 °C for 310 h.

Alumina coatings show a good corrosion resistance in the pH range of 4 to 10. Outside this range, the corrosion resistance decreases and dissolution of alumina controls the overall corrosion of the coatings (Ref 1). Earlier similar corrosion exposure tests have shown that dissolution of aluminum from plain Al_2O_3 coatings deposited by APS and HVOF was significantly higher, of the order of 130 mg/l at pH 2 and 290 mg/l at pH 13.2 for the APS coatings (Ref 8). As chromia alloying improves the corrosion resistance of alumina coatings it gives broader pH range where these coatings can be utilized.

Electrical Properties

Al_2O_3 coatings are widely used for electrical insulating applications. But the content of Cr_2O_3 will be influencing the resistivity of the coatings negatively. The spectra in Fig. 8 shows the resistivity of the coatings sprayed by APS (F6). The values of resistivity were calculated from the measured impedance spectrum (Ref 13). The resistivity of the coatings decreased from 2.1×10^{10} Ohm·m to 2.1×10^8 Ohm·m. Thermally sprayed coatings of pure Cr_2O_3 have a resistivity of nearly 10^6 Ohm·m (Ref 14) and of pure Al_2O_3 of nearly 10^{11} Ohm·m (Ref 12, 15). There is no linear dependence of the resistivity on the Cr_2O_3 content. The 60/40 coatings had a higher resistivity than the 25/75 and 75/25 coatings. The effects of the coating microstructure and the amount of metallic chromium on the resistivity have to be clarified in further experiments.

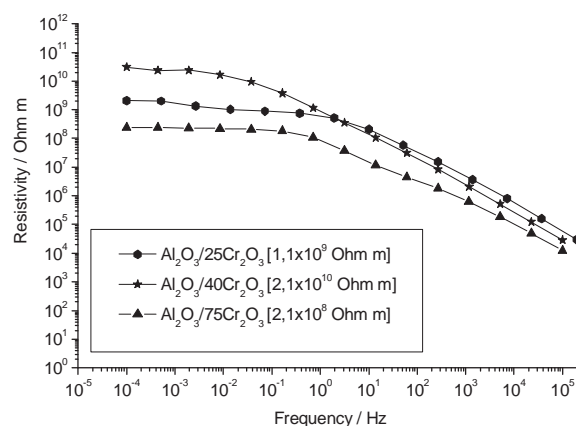


Figure 8: Impedance spectrum of F6-sprayed $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Cr}_2\text{O}_3$ coatings, calculated values of resistivity based on an R//C model are given in square brackets in the legend.

Summary and Outlook

Both plasma spraying and HVOF spraying were used in this study to prepare coatings of three compositions of the $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Cr}_2\text{O}_3$ system. The results can be summarized as follows:

- All coatings sprayed by HVOF and APS processes from powders of the $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Cr}_2\text{O}_3$ system were found to have good microstructures and properties;
- The HVOF sprayed coatings showed denser structures and much improved wear properties compared with the APS sprayed coatings;
- The HVOF sprayed coatings were significantly higher in their hardness, particularly due to better coatings microstructures;
- Removal of fine particles from $-25+5$ μm size powders improved significantly their processability by HVOF; for this reason a particle size of $-25+10$ μm was used for HVOF experiments at TUT resulting in coatings with highest hardness and excellent abrasion wear resistance;
- APS sprayed coatings in general had slightly higher porosity, but it was found that the Delta APS sprayed coating reached hardness values close to those of the HVOF coatings, but with a higher deposition efficiency than with HVOF processes;
- There are bigger influences of resistivity than the content of Cr_2O_3 ; i.e. the amount of chromium could decrease the value of resistivity.

In further experiments the corrosion and wear resistance of Delta sprayed coatings will be investigated. Also the electrical properties of the Delta and TopGun sprayed coatings will be studied in more detail.

Acknowledgement

Results of Dresden University of Technology presented here are part of the research project 'New ceramic coating powders for thermal sprayed coatings, ('Neue keramische Beschichtungspulver für thermisch gespritzte Schichten) contract KF 2097505KI9, which is funded via AiF by the Federal Ministry of Economics and Technology. Results of Tampere University of Technology were partly funded by the High-ALPHA project, which was funded by Tekes – the Finnish Funding Agency for Technology and Innovation, Tampere University of Technology, and by industry. The authors gratefully acknowledge these funding organisations for their support. The authors would also like to thank B. Wolf (IWS) for preparation of the cross sections and hardness measurements, and Mr. Mikko Kylmälahti, of Tampere University of Technology, Department of Materials Science, for the spraying of the coatings at TUT.

References

1. K. Niemi K, Abrasion Wear Characteristics of Thermally Sprayed Alumina Based Coatings. *Doctoral Thesis*, Tampere University of Technology, Publication 820, Tampere 2009, ISBN 978-952-15-2186-7, p. 117.
2. L.-M. Berger, C.C. Stahr, F.-L. Toma, G.C. Stehr, and E. Beyer, Ausgewählte Entwicklungstendenzen bei der Herstellung thermisch gespritzter keramischer Schichten, *Jahrbuch Oberflächentechnik 2007*, Vol. 63, Ed.: R. Suchentrunk, Eugen G.Leuze Verlag, Bad Saulgau, 2007, p. 71-84 (in German)
3. P. Chráska, J. Dubský, K. Neufuss, and J. Písacka, Alumina-Base Plasma-Sprayed Materials Part I: Phase Stability of Alumina and Alumina-Chromia, *J. Thermal Spray Technol.*, 6 (1997), Issue (3), p 320-326
4. B. R. Marple, J. Voyer, and P. Béchar, Sol Infiltration and Heat Treatment of Alumina Chromia Plasma-Sprayed Coatings, *J. Eur. Cer. Soc.*, 2001, **21** (7), p 861-868
5. C.C. Stahr, S. Saaro, L.-M. Berger, J. Dubský, K. Neufuss, K. and M. Herrmann, Dependence of the Stabilization of α -Alumina on the Spray Process, *J. Therm. Spray Technol.* **16** (2007), Issue (5-6), pp. 137-147.
6. J. Dubsky, P. Chraska, B. Kolman, C.C. Stahr, and L.-M. Berger, Phase Formation Control in Plasma Sprayed Alumina-Chromia Coatings. *Ceramics - Silikaty* **55** (2011), Nr.3, p.294-300
7. K. Yang, X. Zhou, H. Zhao, and S. Tao, Microstructure and Mechanical Properties of Al_2O_3 - Cr_2O_3 Composite Coatings Produced by Atmospheric Plasma Spraying., *Surf. Coatings Technol.*, 2011, **206**(6), p 1362-1371
8. K. Niemi, J. Hakalahti, L. Hyvärinen, J. Laurila, P. Vuoristo, L.-M. Berger, F.-L. Toma, and I. Shakhverdova, Influence of Chromia Alloying on the Characteristics of APS and HVOF Sprayed Alumina Coatings, *Proc. Int. Thermal Spray Conf, Hamburg, Sept. 27 - 29, 2011: DVS Media*, (DVS-Berichte 276), 2011, p 1179-1184
9. L. Hyvärinen, J. Hakalahti, M. Kylmälahti, J. Silvonen, K. Niemi and Vuoristo, P. Improving the Properties of Plasma and HVOF Sprayed Alumina Coatings by Chromia Addition. *Thermal Spray 2012: Proc. Int. Thermal Spray Conf. May 21-24, 2012, Houston, Texas, USA: ASM International*, 2012, p. 488-493
10. K. Yang, J. Feng, X. Zhou, and S. Tao, Microstructural Characterization and Strengthening-Toughening Mechanism of Plasma-Sprayed Al_2O_3 - Cr_2O_3 Composite Coatings, *J. Therm. Spray Technol.*, 2012, **21** (5), p. 1011-1024
11. S.H., Yu, H. Wallar, Chromia spray powders, Saint-Gobain Ceramics and Plastics, Inc., 2006, U.S. Patent No. 7012037
12. T. Börner, L.-M. Berger, S. Saaro, and S. Thiele, Systematische Untersuchung der Abrasionsbeständigkeit thermisch gespritzter Schichten aus dem Werkstoffsystem Al_2O_3 - TiO_2 - Cr_2O_3 , Tagungsband zum 13. Werkstofftechnischen Kolloquium in Chemnitz, 30. September - 01. Oktober 2010, Schriftenreihe "Werkstoffe und werkstofftechnische Anwendungen", Band 37, Herausgeber: B. Wielage. Chemnitz: TU Chemnitz, 2010, p. 178-187. (in German)
13. F.-L. Toma, L.-M. Berger, S. Scheitz, S. Langner, C. Rödel, A. Potthoff, V. Sauchuk and M. Kusnezoff, Comparison of the Microstructural Characteristics and Electrical Properties of Thermally Sprayed Al_2O_3 Coatings from Aqueous Suspensions and Feedstock Powders, *J. Thermal Spray Technol.* **21** (2012), Issue (3-4), p. 480-488.
14. L.-M. Berger, S. Saaro, C.C. Stahr, S. Thiele and M. Woydt, Entwicklung keramischer Schichten im System Cr_2O_3 - TiO_2 ., *Thermal Spray Bull.*, 2009, **2**(1), p 64-77
15. F.-L. Toma, S. Scheitz, L.-M. Berger, V. Sauchuk, M. Kusnezoff, and S. Thiele, Comparative Study of the Electrical Properties and Microstructures of Thermally Sprayed Alumina- and Spinel-Coatings, *J. Thermal Spray Technol.*, **20** (2011), Vol., Issue 1-2, p. 195-204.

This paper is made available as an electronic reprint with the permission of ASM International. One print or electronic copy may be made for personal use only. Duplication or redistribution of any material in this paper, or modification of the content of this paper is prohibited.



Tampereen teknillinen yliopisto
PL 527
33101 Tampere

Tampere University of Technology
P.O.B. 527
FI-33101 Tampere, Finland