

## بهبود چقرمگی شکست و مقاومت سایشی پوشش پلاسمایی اکسید کروم از طریق افزودن نانو ذرات YSZ

سید مهدی هاشمی<sup>۱</sup>، نادر پروین<sup>۲\*</sup>، ضیاء والفی<sup>۳</sup>

۱- دکتری، دانشکده مهندسی معدن و متالورژی، دانشگاه صنعتی امیرکبیر، تهران، ایران

۲- دانشیار، دانشکده مهندسی معدن و متالورژی، دانشگاه صنعتی امیرکبیر، تهران، ایران

۳- استادیار، دانشکده مواد فلزی، دانشگاه صنعتی مالک اشتر، تهران، ایران

\*عهده‌دار مکاتبات: [nparvin@aut.ac.ir](mailto:nparvin@aut.ac.ir)

(تاریخ دریافت: ۱۳۹۸/۰۹/۱۱، تاریخ پذیرش: ۱۳۹۹/۰۲/۱۷)

**چکیده:** در پژوهش حاضر، رفتار سایشی پوشش‌های  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ -20YSZ (CZ) و  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  (C) ایجادشده به روش پاشش پلاسمایی اتمسفری (APS) بررسی شده است. بدین منظور در ابتدا نانو پودرهای اکسید کروم و YSZ پس از ۵ ساعت آسیابکاری در آسیاب با انرژی بالا تولید شده و متعاقباً پاشش پلاسمایی مخلوط‌های پودری آگلومره بر سطح زیرلایه فولادی ضدزنگ 304L انجام گرفت. ارزیابی‌های ریزساختار این پوشش‌های سرامیکی از طریق پراش اشعه ایکس (XRD)، میکروسکوپ الکترونی گسیل مغناطیسی (FE-SEM) و میکروسکوپ نوری انجام شد. خواص مکانیکی پوشش‌ها شامل سختی، استحکام چسبندگی و چقرمگی شکست به منظور توجیه رفتار سایشی پوشش‌ها ارزیابی گردید. آزمون سایش گلوله بر دیسک، با به کارگیری گلوله آلومینا و در دمای محیط انجام شد. افزودن نانو ذرات YSZ به زمینه اکسید کروم، از طریق مکانیزم استحاله زیرکونیا موجب افزایش چقرمگی شکست پوشش تولیدی گردید که البته کاهش جزئی در سختی پوشش را نیز به همراه داشت. نتایج آزمون سایش نشان داد که هر دو پوشش دارای ضریب اصطکاک در بازه مناسب ۰/۱۵-۰/۱۱ بودند. پوشش کامپوزیتی CZ در مقایسه با پوشش C مقاومت سایشی بالاتری نشان داد به گونه‌ای که کاهش وزن پوشش‌ها به ترتیب برابر با ۱۱ و ۳۱ میلی‌گرم به دست آمد. بررسی‌های صورت گرفته در شیار ناشی از سایش پوشش CZ نشان داد که نرخ سایش پایین‌تر این پوشش مربوط به چقرمگی بالاتر پوشش و در نتیجه پر شدن تخلخل‌های پوشش از طریق تغییر شکل پلاستیکی براده‌های سایش بود.

### واژه‌های کلیدی:

پاشش حرارتی،  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ -YSZ، نانو/مولتی‌موдал، چقرمگی شکست، رفتار سایشی.

### ۱- مقدمه

و تردی سرامیک‌های بالک، مهم‌ترین چالش‌های توسعه این مواد به شمار می‌روند؛ لذا اعمال پوشش‌های سرامیکی بر زیرلایه‌های فلزی توسعه پیدا کرده‌اند. فرآیند پاشش پلاسمای اتمسفری (APS)<sup>۱</sup> به دلیل ایجاد دماهای بالا (تا ۸۰۰۰ درجه

مواد سرامیکی به دلیل سختی و استحکام بالا، پایداری شیمیایی و مقاومت به اکسیداسیون مناسب، برای کاربردهای مقاوم به خوردگی و سایش بسیار مورد توجه هستند. هزینه‌های تولید بالا

دست‌یافته‌اند [۱۱-۱۸]. از دلایل انتخاب و افزودن سرامیک‌های اکسیدی  $\text{Al}_2\text{O}_3$  و  $\text{TiO}_2$  به اکسید کروم می‌توان به دمای ذوب کمتر آن‌ها نسبت به اکسید کروم، تشکیل محلول جامد و همچنین ایجاد ترکیب یوتکتیک از آن‌ها در کنار اکسید کروم اشاره کرد [۱۶، ۱۷ - ۱۹].

اکسید زیرکونیوم (زیرکونیا) نسبت به سایر مواد سرامیکی، چقرمگی بالاتری دارد، اما به دلیل نقطه ذوب بالا (۲۶۸۰) درجه سانتی‌گراد)، احتمال بالاتری برای ایجاد ریزساختار با ذرات ذوب‌نشده و اسپلت‌های با درجه پهن‌شوندگی کمتر و در نتیجه ریزساختار متخلخل‌تر پوشش نسبت به دیگر اکسیدهای تک‌جزئی وجود دارد [۱۹]. مطالعات پیشین نشان داده است که پس از پاشش پلاسمایی زیرکونیا (و یا پوشش‌های حاوی زیرکونیا)، به دلیل انجماد سریع فاز غیرتعادلی زیرکونیای تتراگونال بدون تبدیل شدن به فاز زیرکونیای مونوکلینیک در پوشش باقی می‌ماند. البته با افزایش دما و یا اعمال تنش به پوشش، استحاله مارتنزیتی تتراگونال به مونوکلینیک ( $T \rightarrow M$ ) رخ می‌دهد. در نتیجه این استحاله، حجم پوشش حدود ۴ درصد افزایش یافته که در اثر آن تنش‌های فشاری در نواحی اطراف ترک در پوشش ایجاد می‌شود. این تنش‌های فشاری از رشد ترک‌های موجود در پوشش ممانعت به عمل آورده و در نتیجه چقرمگی پوشش را افزایش می‌دهند [۲۰-۲۱]. اگرچه جیمز و همکارانش [۲۲]، به بهبود قابل توجه‌ای در خواص مکانیکی و سایشی پوشش‌های آلومینای چقرمه شده با زیرکونیا ( $\text{ZTA}^2$ ) دست یافتند [۲۳-۲۴]، اما تاکنون تأثیر اکسید زیرکونیوم بر خواص پوشش‌های اکسید کروم ایجادشده به روش پاشش پلاسمایی، بررسی نشده است. همچنین در گزارش‌های زیادی که برای توسعه پوشش‌های سد حرارتی منتشر گردیده، ثابت شده که زیرکونیای پایدار شده با ایتریا ( $\text{YSZ}^3$ ) چقرمگی و پایداری فازی بهتری نسبت به زیرکونیای خالص دارد [۲۵-۲۷].

در تحقیق حاضر جهت افزایش چقرمگی و در نتیجه بهبود مقاومت سایشی پوشش پرکاربرد اکسید کروم، از ذره  $\text{YSZ}$

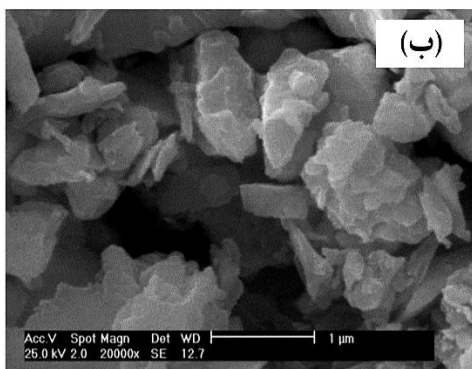
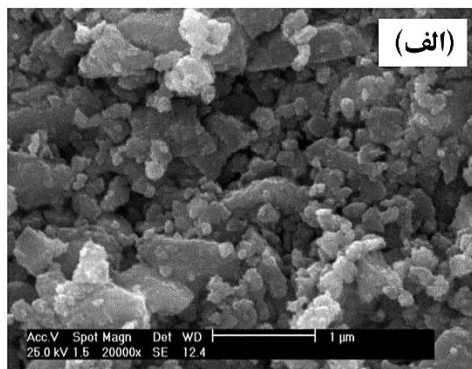
سانتی‌گراد در مرکز شعله پلاسما) و سرعت لایه نشانی بالا، گزینه مناسبی برای تولید باکیفیت پوشش‌های سرامیکی است [۴-۱].

یکی از زمینه‌های موردبحث در سال‌های اخیر که توجه بسیاری از محققین را به خود جلب کرده، تولید پوشش‌های نانو ساختار سرامیکی به‌منظور بهبود خواص مکانیکی و در نتیجه افزایش کاربری سرامیک‌ها در صنایع مختلف بوده است [۵-۶]. سریع‌ترین و ساده‌ترین روش برای ایجاد پوشش‌های نانو ساختار، استفاده از نانو پودرها است [۷]. از بین فرآیندهای رایج برای تولید پودرهای نانو، روش آسیاکاری مکانیکی در مقیاس وسیع‌تر و کاربردهای تجاری استفاده شده است [۸].

مسئله اصلی در سرامیک‌های اکسیدی نانو ساختار و پوشش‌های تولیدی، چقرمگی شکست پایین و تردی آن‌ها در دمای محیط و تحت تنش‌های فشاری است که کاربرد آن‌ها را در موقعیت‌های سایشی با مشکل روبرو می‌کند [۹]. البته گزارش‌هایی نیز مبنی بر بهبود چقرمگی و عملکرد سایشی پوشش‌های نانو ساختار اکسید کروم که با استفاده از پاشش پودرهای نانوی آگلومره شده ایجاد گردیده، در دسترس هستند [۱۰-۱۲].

از جمله ترکیباتی که پیش‌ازین از طریق پاشش پلاسما بر سطح زیرلایه‌های مختلف پاشش داده شده، اکسید کروم ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ) است. نقطه ذوب بالا (۲۴۰۰) درجه سانتی‌گراد)، مقاومت به خوردگی خوب و مقاومت سایشی عالی اکسید کروم، آن را برای بسیاری از کاربردهای صنعتی مناسب ساخته است. در این میان، به‌منظور بهبود خواص مکانیکی و عملکرد خوردگی و تریبولوژیکی پوشش‌های مقاوم به سایش/خوردگی اکسید کروم که دارای سختی ذاتی فوق‌العاده و پایداری شیمیایی در اکثر محیط‌ها هستند، مطالعات متعددی بر ریزساختار پوشش‌های اکسید کروم انجام شده است [۱۳-۱۵]. محققان پیشین از طریق ایجاد کامپوزیت اکسید کروم با تقویت‌کننده‌های  $\text{Al}_2\text{O}_3$  [۱۶] و  $\text{TiO}_2$  [۱۷] به ریزساختار متراکم‌تر، چقرمگی شکست بالاتر و عملکرد سایشی بهتر

پودرها، جهت تهیه پوشش CZ با ترکیب  $\text{Cr}_2\text{O}_3+20\text{YSZ}$ ، با در نظرگیری چگالی واقعی ذرات  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  و YSZ که به ترتیب برابر با ۵/۲ و ۵/۷ گرم بر سانتیمتر مکعب هستند، مخلوط پودری با درصدهای جرمی از ذرات مذکور به ترتیب برابر با ۷۸/۶ و ۲۱/۴ تهیه گردید.



شکل (۱): تصاویر میکروسکوپی الکترونی از مورفولوژی پودرهای آسیا شده: (الف):  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  و (ب): YSZ.

برای آماده‌سازی ذرات پودر جهت پاشش حرارتی، هر ۵ گرم مخلوط پودری را با ۱ گرم چسب پلی وینیل الکل مخلوط کرده و برای مدت ۱۰ دقیقه روی گرم کن برقی و در دمای ۸۰ درجه سانتی‌گراد حرارت داده تا پودرهای خشک و گرانول به دست آیند. پس از آن، پودرها از طریق الک‌های شماره ۱۲۰ و ۶۳۵ غربال گردیدند تا ذرات پودری با اندازه مناسب ۲۰ تا ۱۲۵ میکرون به دست آیند.

پاشش پلاسمایی اتمسفری توسط سیستم پلاسمای مدل F4 ساخت شرکت Sulzer Metco انجام شد. زیرلایه مورد استفاده

استفاده گردید؛ لذا پوشش کامپوزیتی زمینه اکسید کروم با ترکیب  $\text{Cr}_2\text{O}_3-20\text{vol.}\% \text{YSZ}$  (CZ) به روش APS تولید شد و سپس ریزساختار، خواص مکانیکی و عملکرد سایشی این پوشش با پوشش تک جزئی  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  (C) مقایسه گردید.

## ۲- مواد و روش انجام تحقیق

در این تحقیق به منظور ساخت پوشش کامپوزیتی CZ، از ذرات پودرهای اولیه اکسید کروم (زمینه) و ذره YSZ (به عنوان تقویت کننده) با ترکیب  $\text{ZrO}_2-8\text{wt}\% \text{Y}_2\text{O}_3$  و به ترتیب با توزیع اندازه‌های ۲۰-۷۰ و ۶۰-۱۰ میکرون استفاده شده است.

عملیات آسیاکاری مکانیکی از طریق دستگاه آسیاب سیاره‌ای دور بالا مدل NARYA MPM 2\*250 که از دو محفظه استوانه‌ای با حجم ۲۵۰ سی‌سی تشکیل شده بود انجام شد و در هر محفظه تعداد زیادی گلوله قرار گرفت. گلوله‌ها و محفظه از جنس فولاد سخت کاری شده بودند. نسبت وزنی گلوله به پودر ۱۰ به ۱ در نظر گرفته شد به گونه‌ای که در هر محفظه از ۲۵ گرم پودر به همراه ۲۵۰ گرم گلوله استفاده گردید.

برای جلوگیری از اکسیداسیون و یا نیتراسیون پودر، عملیات آسیاکاری مکانیکی در محیط گاز آرگون انجام شد. همچنین جهت جلوگیری از آگلومره شدن ذرات پودری در حین آسیاکاری، به میزان ۲ در صد وزنی اسید استتاریک (به همراه ۱۰ سی‌سی الکل اتانول) به عنوان عامل کنترل فرآیند (PCA)<sup>۴</sup> نیز به پودرهای محفظه اضافه گردید.

در این پژوهش جهت دستیابی به پودرهای نانو و یا نانو/میکرو (multimodal)، آسیاکاری با ماکزیمم سرعت چرخش محفظه آسیاب که برابر با ۵۰۰ دور بر دقیقه بود، انجام شد و پودرهای اولیه، هر کدام به صورت جداگانه و به مدت ۵ ساعت آسیاب شده و پس از آن در محفظه باز شده و پودرهای آسیا شده خارج گردیدند. شکل ۱ تصاویر میکروسکوپی الکترونی از مورفولوژی ذرات پودر آسیا شده را نشان می‌دهد. برای اندازه‌گیری توزیع ذرات پودر، از یک دستگاه اندازه‌گیر توزیع اندازه ذرات (PSA)<sup>۵</sup> استفاده شد. پس از ۵ ساعت آسیاکاری

آزمون زبری سنجی از طریق دستگاه زبری سنج مدل Mitutoyo SJ-201 برای تعیین زبری سطح نمونه‌های پاشش انجام گرفت. مقدار زبری‌های گزارش شده، میانگین پنج اندازه‌گیری از قسمت‌های مختلف سطح نمونه‌ها است.

برای اندازه‌گیری ریزسختی نمونه‌ها از آزمون سختی سنجی ویکرز و با استفاده از دستگاه سختی سنج مدل OSK 14218-1 محصول شرکت OGAWA SEIKI CO., LTD و تحت بار ۲۰۰ گرم در سطح پوشش‌ها استفاده شد. هر سختی میانگین انجام ده آزمون بر قسمت‌های مختلف نمونه‌ها بود. به منظور جلوگیری از اثر تنش‌ی فرورونده، فاصله بین هر محل آزمون سه برابر طول لوزی ناشی از اثر فرورونده بود.

ارزیابی استحکام چسبندگی پوشش به زیرلایه از طریق دستگاه کشش و تحت شرایط استاندارد ASTM C633 انجام گرفت. استحکام چسبندگی به دست آمده، میانگین نتایج حاصل از اعمال پنج آزمون بر هر نمونه است.

بهترین روش برای محاسبه و مقایسه چقرمگی شکست مواد ترد، روش فرورونده یا IF<sup>۱</sup> است که در آن از طریق اعمال نیرو به وسیله فرورونده ویکرز و اندازه‌گیری طول ترک ایجاد شده و با در نظرگیری سختی و مدول یانگ ماده، چقرمگی شکست ماده به دست می‌آید [۲۳، ۲۹ - ۳۰]. در پژوهش حاضر، برای اندازه‌گیری چقرمگی شکست پوشش، از آزمون IF و تحت نیروی ۱۰۰ کیلوگرم بر سطح پوشش استفاده شد. نتایج به دست آمده میانگین مقادیر به دست آمده از انجام شش آزمون بر هر نمونه است.

جهت محاسبه چقرمگی مواد، فرمول‌های مختلفی توسط محققان پیشین ارائه گردیده است. در این پژوهش از فرمول Shetty که در سال ۱۹۸۵ جهت محاسبه چقرمگی شکست مواد ترد پیشنهاد گردیده، استفاده شده است:

$$K_{IC} = 0.0319 \frac{P}{a.l^{1/2}} \quad (1)$$

که در آن  $K_{IC}$  چقرمگی شکست ماده بر حسب  $MPa.m^{1/2}$ ،  $P$  نیروی فرورونده به نیوتن،  $a$  نصف قطر فرورونده و  $l$  طول ترک (از مرکز اثر لوزی شکل تا نوک ترک) به متر هستند [۳۱].

در این پژوهش از جنس فولاد 304L و به شکل دیسک به قطر ۲۵ میلی‌متر و ارتفاع ۱۰ میلی‌متر انتخاب گردید. پیش از پوشش دهی، زیرلایه‌ها تحت عملیات ماسه‌پاشی با ماسه‌های سیلیسی قرار گرفتند و پس از آن به وسیله فشار باد و اتانول غبارزدایی شدند تا آلودگی‌هایی که مانع چسبیدن پوشش به زیرلایه می‌گردند، به طور کامل حذف شوند. زبری متوسط زیرلایه‌ها ۷/۳۵ میکرومتر به دست آمد. قبل از ایجاد پوشش نهایی، یک پوشش میانی (پوشش اتصالی) با ترکیب Ni-5wt.% Al (Amdry 956) پاشش داده شد. پوشش‌های اتصالی و اصلی مطابق با شرایط مندرج در جدول ۱ انجام شد.

جدول (۱): شرایط پاشش پلاسمایی جهت ایجاد پوشش اتصالی و اصلی

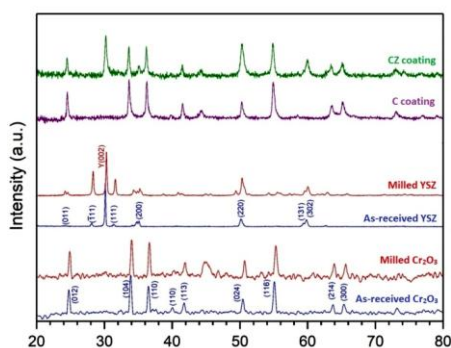
متغیرها	پوشش اتصالی	پوشش اصلی
شدت جریان (آمپر)	۶۰۰	۶۰۰
ولتاژ (ولت)	۵۷	۵۷
فاصله پاشش (سانتی‌متر)	۱۱	۶
جریان گاز هیدروژن (لیتر بر دقیقه)	۱۰	۱۰
جریان گاز آرگون (لیتر بر دقیقه)	۶۵	۴۵
جریان گاز حمل‌کننده (لیتر بر دقیقه)	۳/۲	۲/۹
سرعت گردش فیکسچر (دور بر دقیقه)	۱۰۰	۱۰۰
سرعت خطی تفنگ (میلی‌متر بر ثانیه)	۷	۷
نرخ تغذیه پودر (گرم بر دقیقه)	۵۱	۱۲
تعداد پاس	۱	۲۸
ضخامت پوشش (میکرون)	۹۰-۱۲۰	۲۷۰-۳۱۰

ذرات ذوب شده در فرآیند پاشش پلاسمایی در اثر برخورد با زیرلایه، به سرعت سرد و منجمد شده و در اثر این انجماد، در پوشش تنش کششی و در سطح زیرین تنش فشاری ایجاد می‌گردد. استحکام چسبندگی پوشش به زیرلایه در پاشش‌های حرارتی تابعی از زبری سطح قبل از پوشش دهی و تنش‌های پسماند ناشی از انقباض پوشش در حین انجماد است. به منظور کاهش این تنش‌ها می‌توان از پیشگرم زیرلایه استفاده کرد [۲۸]. لذا پاشش‌های اصلی پس از پیشگرم زیرلایه‌ها تا دمای ۲۰۰ درجه سانتی‌گراد، انجام گرفت.

فوقریز است. با توجه به اینکه مشکل اصلی در پاشش ذرات در اندازه نانو، رسوب‌دهی این ذرات از طریق فرایند پاشش پلاسمایی به دلیل جرم کم ذرات و جریان پذیری کم آنها است، لذا آگلومره شدن این ذرات جهت تولید ذراتی با قطر ۱۰ تا ۱۰۰ میکرون جهت استفاده در فرایند پاشش پلاسمایی اجتناب‌ناپذیر است [۱۰ و ۱۲].

در شکل ۲ الگوهای پراش اشعه ایکس پودرهای اولیه/آسیا شده و پوشش‌ها آورده شده است. همان‌گونه که مشخص است هیچ فاز اضافی در الگوهای پراش اشعه ایکس وجود نداشت به طوری که در محدوده زاویه اندازه‌گیری، تنها پیک‌های مربوط به  $Cr_2O_3$  و YSZ دیده می‌شوند که این امر ناشی از عدم وجود ناخالصی و یا ایجاد فاز جدید در حین آسیاکاری و همچنین پوشش‌دهی است. همان‌طور که مشاهده می‌شود در الگوی پراش پوشش CZ، پیک‌های مربوط به ذرات YSZ، در زوایای ۳۰، ۳۵ و ۶۰ درجه (به ترتیب مربوط به صفحات (۰۰۲)، (۲۰۰) و (۳۰۲))، به پوشش C اضافه شده‌اند.

عدم انحراف مشهود در پیک‌ها حاکی از عدم تشکیل محلول جامد در حین پاشش است. مهم‌ترین تفاوت الگوهای پراش پودرهای اولیه و آسیا شده، پهنای بیشتر پودرهای آسیا شده به دلیل ریزدانه شدن ذرات پودر بود [۳۲].



شکل (۲): الگوهای پراش اشعه ایکس پودرهای اولیه/آسیا شده  $Cr_2O_3$  و YSZ و پوشش‌های C و CZ.

اندازه دانه فاز اکسید کروم برای پوشش‌های C و CZ از طریق پیک‌های مربوط به صفحات (۰۱۲)، (۱۰۴) و (۱۱۰) و با به‌کارگیری رابطه ویلیامسون-هال<sup>۹</sup> برابر با ۵۴ و ۵۸ نانومتر

آزمون سایش گلوله بر دیسک چرخان بر اساس استاندارد ASTM G99-05a و با شرایط مندرج در جدول ۲ بر نمونه‌های دیسکی شکل انجام گرفت. جنس گلوله از سرامیک آلومینا انتخاب شد.

جدول (۲): شرایط آزمون سایش گلوله بر دیسک چرخان

دما	۲۵ درجه سانتی‌گراد
سرعت خطی گلوله	۱/ متر بر ثانیه
مسافت سایش	۱۰۰۰ متر
نیرو	۱۰ نیوتن
قطر دیسک	۲۵ میلی‌متر
قطر گلوله	۶ میلی‌متر

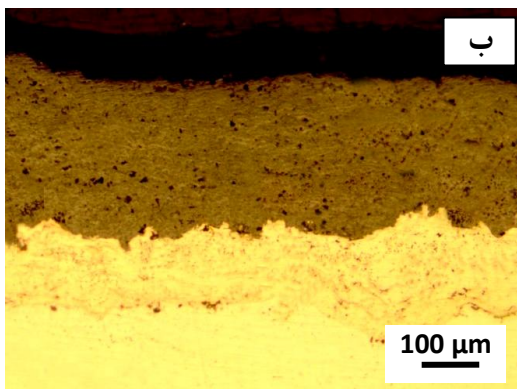
در آزمون سایش، پس از هر ۲۰۰ متر، کاهش وزن نمونه‌ها با استفاده از ترازویی با دقت ۰/۱ میلی‌گرم اندازه‌گیری شد و در نهایت کاهش وزن پوشش و گلوله در مسافت ۱۰۰۰ متری سایش به دست آمد. قبل از وزن کردن نمونه‌ها، براده‌های سایش توسط فشار هوا از روی نمونه‌ها زدوده شدند.

به‌منظور شناسایی ساختار و فازهای ذرات پودر و پوشش‌ها، از روش پراش پرتوایکس (XRD)<sup>۱</sup> استفاده گردید. ارزیابی‌ها از طریق دستگاه XRD ساخت شرکت آمریکایی Philips مدل X-PERT-MPD تحت ولتاژ ۴۰ کیلوولت و جریان ۳۰ آمپر صورت گرفت. در تمام آزمایش‌ها از اشعه ایکس  $CuK$  با طول‌موج ۱/۵۴ آنگستروم استفاده شد. اندازه گام ۰/۰۵ درجه و محدوده روبش از ۲۰ تا ۱۰۰ درجه انتخاب شد.

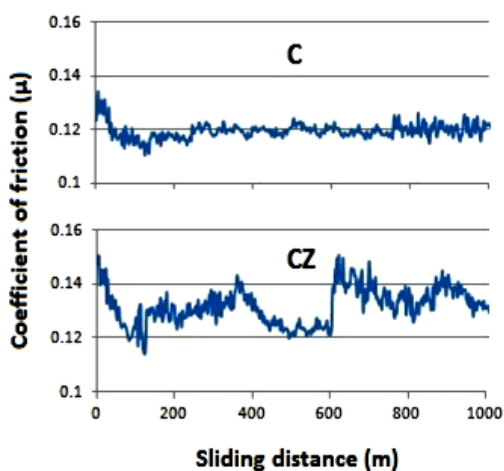
میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی (FE-SEM)<sup>۷</sup> مجهز به آنالیز توزیع انرژی پرتوایکس (EDS)<sup>۸</sup> برای مطالعه ریزساختار و مورفولوژی ذرات پودر و پوشش‌ها به کار گرفته شد.

### ۳- نتایج و بحث

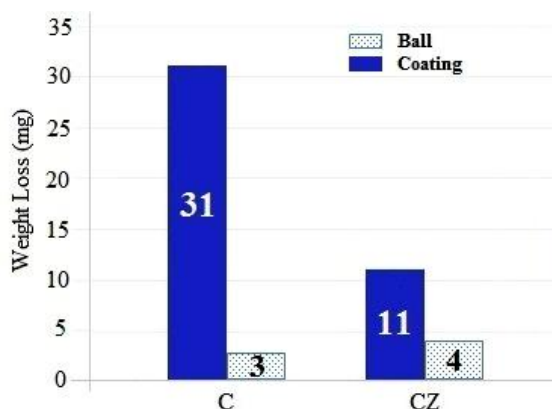
پس از آسیاکاری، از طریق دستگاه PSA، توزیع اندازه ذرات اکسید کروم و YSZ آسیاب‌شده به ترتیب در محدوده ۸۰-۶۰ و ۱۲۰-۹۰ نانومتر به دست آمد که محدوده اندازه نانو و



شکل (۳): تصاویر میکروسکوپی نوری از سطح مقطع پوشش‌های (الف) C و (ب) CZ.



شکل (۴): نمودار ضریب اصطکاک بر حسب مسافت سایش برای پوشش‌های C و CZ.

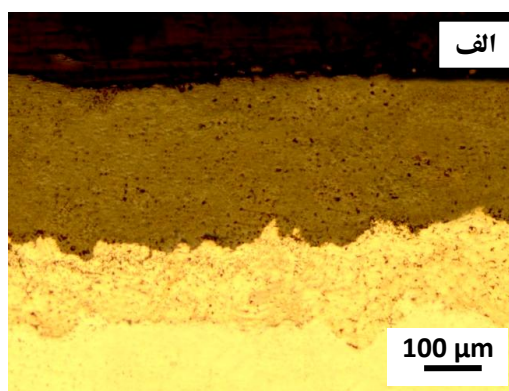


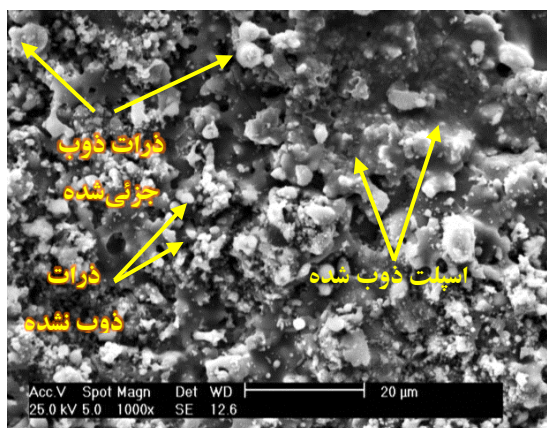
شکل (۵): نمودار ستونی کاهش وزن (بر حسب میلی‌گرم) در مسافت ۱۰۰۰ متر در آزمون سایش برای پوشش‌های C و CZ و گلوله آلومینا.

محاسبه گردید. همچنین اندازه دانه فاز YSZ موجود در پوشش CZ نیز به روش شرر<sup>۱</sup> و از طریق پراش‌های صفحه (۰۰۲) برابر با ۳۱ نانومتر محاسبه شد؛ بنابراین در پژوهش حاضر، پوشش‌های نانو ساختار از طریق آسیاکاری پودرهای میکرو و متعاقباً پاشش پودرهای نانوی تولیدی، ایجاد شد.

با استفاده از آنالیز رنگی تصاویر میکروسکوپ نوری از سطح مقطع پوشش‌های C و CZ (شکل ۳) و با استفاده از نرم‌افزار MIP، مقادیر میانگین درصد تخلخل در پوشش‌ها با توجه به اختلاف رنگ فازهای تشکیل شده در پوشش، به ترتیب  $10.7 \pm 2.7\%$  و  $8.7 \pm 2.2\%$  درصد محاسبه شد.

آزمون سایش در تمامی نمونه‌ها بر سطح پاشش داده شده (as-sprayed) انجام گرفت. بر اساس نتایج حاصل از آزمون سایش، نمودارهای ضرایب اصطکاک بر حسب مسافت سایش مربوط به پوشش‌های C و CZ مطابق با شکل ۴ به دست آمد. همچنین مقادیر کاهش وزن به دست آمده از سایش پوشش‌ها و گلوله آلومینا در مسافت ۱۰۰۰ متر در شکل ۵ نمایش داده شده است. همان‌گونه که مشاهده می‌شود کاهش وزن مربوط به پوشش اکسید کروم خالص (C) بسیار بیشتر از پوشش کامپوزیتی CZ به دست آمده است و در نتیجه پوشش کامپوزیتی CZ مقاومت سایشی بالاتری را نشان داده است.





شکل (۶): تصویر میکروسکوپی الکترونی از مورفولوژی پوشش C.

ضریب کل اصطکاک ( $\mu_{def} + \mu_{adh}$ ) به صورت تئوری برای فلزات بیش از  $0/3$  گزارش شده است. در مواد سرامیکی که سیستم‌های لغزش کمتری دارند ضریب اصطکاک به مراتب کمتر از  $0/3$  است [۳۵]. در پژوهش حاضر میانگین ضریب اصطکاک برای پوشش‌های C و CZ به ترتیب  $0/1 \pm 0/12$  و  $0/2 \pm 0/13$  به دست آمد که این ضریب‌های اصطکاک پایین، پوشش‌های مذکور را برای کاربردهای صنعتی مناسب می‌سازد. تغییرات ضریب اصطکاک پوشش‌ها در شکل ۴ مطابق با مدل زیهوس<sup>۱۱</sup> است [۳۶]. مدل زیهوس بیان می‌کند که فرایند سایش عموماً سه مرحله دارد:

۱. مرحله غیریکنواخت: طی این مرحله، لغزش بین پوشش سرامیکی و سطح مقابل (گلوله ساینده) رخ می‌دهد. در شروع آزمایش، این تغییرات ضریب اصطکاک به دلیل زبری زیاد دو سطح در تماس با یکدیگر، بالا است.

تحقیقات پیشین نشان داده است که در ابتدای آزمون سایش، به دلیل بالا بودن زبری سطح و یا به بیانی دیگر کم‌تر بودن سطح تماس نمونه با گلوله و در نتیجه بالاتر بودن تنش وارده بر سطوح تماس، ضریب اصطکاک بالاتر است که با ادامه سایش این سطوح تماس وسیع‌تر شده و ضریب اصطکاک کاهش می‌یابد. با ادامه بیشتر سایش، ضریب اصطکاک به حالت پایدارتر رسیده و تغییرات کمتری را از خود نشان می‌دهد [۲۴ - ۳۷ و

[۳۸].

در مطالعات قبلی نیز مشاهده شده که افزودن یک جزء نرم‌تر به یک کامپوزیت از طریق افزایش مقاومت به جوانه‌زنی و رشد ترک، می‌تواند مقاومت سایشی آن را بهبود بخشد [۳۳]؛ لذا انتظار می‌رفت با افزودن مقادیر YSZ به پوشش سخت اکسید کروم، مقاومت به سایش آن بهبود یابد. از طرف دیگر، در کامپوزیت‌های نانو ساختار، ذرات نانو با پخش شدن درون و بین اسپلت‌ها موجب افزایش استحکام چسبندگی اسپلت‌ها به یکدیگر و در نتیجه افزایش مقاومت به سایشی کامپوزیت می‌گردند [۳۴].

با بررسی تصاویر میکروسکوپی الکترونی از مورفولوژی سطح پوشش‌ها در شکل ۶، مشاهده می‌شود که ذرات پودری مجزا از یکدیگر که در حقیقت همان ذرات ذوب‌نشده هستند در کنار مناطق پیوسته که در واقع همان اسپلت‌های ذوب‌شده هستند قرار گرفته‌اند و همچنین زبری‌های سطحی ناشی از درجه پهن‌شوندگی متفاوت ذرات در جت پلاσμα، در سطح پوشش‌ها وجود دارند. حین سایش، در اثر کنده شدن ذرات ذوب‌نشده در سطح پوشش که دارای چسبندگی کم‌تری به سطح پوشش‌ها هستند و در نتیجه حذف آن‌ها یا پر شدن تخلخل‌های باز سطحی توسط آن‌ها، سطح هموارتر گردیده و ضریب اصطکاک روند نزولی به خود می‌گیرد. نقطه شروع ضریب اصطکاک برای نمونه C کمتر از نمونه CZ است. در این مورد دو نکته وجود دارد. اولاً پوشش C تخلخل‌های کمتر و درجه پهن‌شوندگی اسپلت بالاتری نسبت به پوشش CZ دارد. دوماً بر اساس توزیع اندازه ذرات به دست آمده و در نتیجه اندازه ذرات کوچک‌تر در مخلوط پودری آگلومره C، نقطه شروع ضرایب اصطکاک با زبری سطح پوشش‌ها مطابقت دارند.

سایش پوشش‌های حرارتی مهم و درعین حال بسیار پیچیده هستند.

تحقیقات پیشین بر خواص سایشی پوشش‌های سرامیکی نیز نشان داده که با افزایش چقرمگی، کاهش تخلخل و یا کاهش میزان ذرات ذوب نشده پوشش، مقاومت سایشی آن‌ها بهبود می‌یابد [۳۹-۴۱]. با این وجود، در حالت کلی بین خواص فیزیکی/مکانیکی مواد با مقاومت سایشی آن‌ها هیچ ارتباط معناداری که بتوان آن را به صورت یک رابطه ریاضی مشخص بیان کرد، وجود ندارد [۴۲].

مواد سرامیکی YSZ و  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  دارای دمای ذوب و هدایت حرارتی متفاوت هستند. همچنین توزیع ذرات پودر اولیه پاشش متفاوت است که تأثیر زیادی بر ریزساختار پوشش و توپوگرافی سطح آن دارند؛ بنابراین ریزساختار و مقادیر سختی، استحکام چسبندگی و چقرمگی شکست، میزان مقاومت به سایش پوشش‌های سرامیکی را تعیین می‌کند؛ لذا هر پارامتری که این عوامل را بهبود بخشد، باعث افزایش مقاومت به سایش و طول عمر این پوشش‌ها می‌گردد. به طور کلی، استحکام چسبندگی بالای پوشش، از پوسته شدن آن جلوگیری می‌کند. اگر چسبندگی پوشش به زیرلایه ضعیف باشد، پوشش به سرعت از بین رفته و تخریب زیرلایه توسط عوامل محیطی شدت می‌گیرد [۴۳]. از طرف دیگر بسته به پارامترهای پاشش پلاسما و خصوصیات پودر، میزان پهن شونده‌گی اسپلت‌ها و در نتیجه زبری سطح پوشش‌ها مختلف خواهد بود. زبری بیشتر پوشش منجر به اصطکاک بیشتر و در نتیجه سایش بیشتر پوشش می‌شود [۱۴].

استحکام چسبندگی متوسط پوشش‌های C و CZ به ترتیب ۴۹ و ۴۳ مگاپاسکال به دست آمد. همان گونه که مشاهده می‌شود هر دو پوشش دارای چسبندگی مناسبی به زیرلایه هستند. علت کاهش استحکام چسبندگی در پوشش کامپوزیتی می‌تواند به تفاوت در بازده پاشش، چگالی، ضریب انبساط حرارتی، ترشوندگی و تنش داخلی  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  و YSZ مربوط باشد. همچنین مقادیر میانگین چقرمگی شکست پوشش‌ها نیز به ترتیب ۱۱/۰۶

در نمودارهای ضریب اصطکاک برای هر دو نمونه C و CZ مشاهده می‌شود که ضریب‌های اصطکاک از یک مقدار بیشینه شروع شده و به ترتیب طی مسافت ۴۰ و ۱۳۰ متر روند پایداری به خود گرفته‌اند. ثابت شده که در نوسانات لحظه‌ای ضریب اصطکاک، نقاط پایین دیاگرام مربوط به لغزش سطح گلوله روی ذرات سایشی چسبیده به سطح پوشش (mixed contacts) و نقاط بالایی دیاگرام وابسته به تماس مستقیم پوشش و گلوله ساینده، پس از حذف ذرات سایشی است (clean contacts).

۲. مرحله پایا: طی این مرحله به دلیل کاهش زبری دو سطح، ضریب اصطکاک در محدوده کوچک تری تغییر می‌کند. در این مرحله تغییرات ضریب اصطکاک بیشتری برای پوشش CZ دیده شد که تا پایان آزمون سایش ادامه یافت. حالت پایا پس از طی مسافت حدوداً ۲۲۰ متر از مسافت سایش در پوشش C مشاهده شد.

۳. افزایش یا کاهش چشمگیر ضریب اصطکاک: پس از گذشت مدت زمانی از مرحله پایا، پیشامد دو حالت عمده محتمل است: (الف) تشکیل و چسبیدن براده‌های سایش به صورت یک لایه محافظ روی سطح و ایجاد اثر روانکاری که در این حالت ضرایب اصطکاک کاهش قابل توجهی خواهند داشت. (ب) افزایش تنش‌ها و به هم پیوستن ترک‌های به وجود آمده در پوشش یا رسیدن گلوله ساینده به سطح زیرلایه که موجب شدت گرفتن نرخ سایش تا مرحله شکست نهایی قطعه می‌شود. به دلیل مسافت کوتاه سایش اعمالی، این مرحله در پوشش‌های این تحقیق دیده نشد.

به طور کلی پذیرفته شده است که تغییرات ضریب اصطکاک بر اساس زبری‌های سطوح در تماس با یکدیگر، پارامتری مهم برای رفتار سایشی است به گونه‌ای که افزایش شدید آن تسریع سایش یا شکست را نشان می‌دهد [۳۵]. رفتار اصطکاک و سایش پوشش‌های پاشش حرارتی به طور قابل توجهی به ریزساختار تشکیل دهنده آن مثل اسپلت‌ها، تخلخل‌ها و توزیع فاز ثانویه وابسته است؛ بنابراین بررسی پارامترهای مؤثر بر



و  $13/81$  (MPa.m<sup>1/2</sup>) محاسبه شد به گونه‌ای که پوشش کامپوزیتی CZ دارای چقرمگی شکست بالاتری است. چقرمگی شکست بالاتر پوشش کامپوزیتی CZ ناشی از استحاله مارتنزیتی T→M زیر کونیا در اثر اعمال تنش در آزمون سایش، حضور تخلخل‌های بیشتر پوشش (افزایش مکان‌های انحراف و توقف ترک) و چقرمگی شکست ذاتی بالاتر YSZ است. پوشش‌های سرامیکی نسبت به اغلب پوشش‌های فلزی و سرامت دارای سختی بالاتری هستند. در این مطالعه مقادیر میانگین سختی پوشش‌های C و CZ به ترتیب ۸۲۳ و ۷۹۹ ویکرز (HV<sub>0.2</sub>) به دست آمد.

اگرچه پوشش‌ها در تحقیق حاضر چقرمگی بالاتری نسبت به سایر پوشش‌های سرامیکی نشان دادند اما باز به دلیل ماهیت سرامیکی آن‌ها، امکان فعال شدن مکانیسم جوانه‌زنی و رشد ترک در حین سایش وجود دارد [۴۴]. به بیان دیگر، پوشش‌های سرامیکی، علاوه بر سائیده شدن، ممکن است در اثر ترک خوردگی و ورقه شدن نیز مستهلک شوند.

شکل ۷، تصاویر میکروسکوپی الکترونی روبشی از شیار ناشی از سایش در سطح پوشش‌های C و CZ در بزرگنمایی‌های مختلف را نشان می‌دهد. پیکان‌ها در تصاویر (الف) و (ب) جهت سایش را نشان می‌دهند. همان‌طور که مشخص است، اثرات سایش خراشان (اثر راه‌راه مانند) روی سطح پوشش‌ها دیده می‌شود. همچنین با توجه به مشاهده کندگی‌ها در سطح سایش پوشش CZ، حضور سایش چسبان بدیهی به نظر می‌رسد، به طوری که کنده شدن ماده از سطح پوشش و پهن‌شدگی<sup>۱۳</sup> براده‌های ناشی از سایش در سطح اثر ناشی از سایش اتفاق افتاده است. البته میزان و توزیع کندگی‌ها برای پوشش‌ها به دلیل سختی، چسبندگی، مقاومت به رشد ترک، میزان زبری و تراکم تریوفیلیم انتقالی متفاوت پوشش‌ها، مقادیر متفاوتی خواهد بود. یک اصل بنیادی در یک زوج تریبولوژیکی با دو سطح متفاوت، آن است که جسم سخت‌تر، سطح جسم نرم‌تر را می‌ساید. سختی گلوله مورد آزمایش به‌عنوان ساینده، ۱۵۰۰ ویکرز است. با توجه به اینکه نسبت

سختی ساینده به سختی پوشش‌ها بیش از ۱/۲ است، مکانیسم سایش خراشان قابل انتظار است [۴۴]؛ بنابراین مکانیسم غالبی که توسط آن ماده می‌تواند از سطح پوشش‌ها حذف شود، سایش خراشان و بعد از آن تشکیل ترک و گسترش آن توسط خستگی سیکلی طی تماس است. همچنین مقداری از براده‌های سایشی روی سطح پوشش‌ها چسبیده‌اند که میزان تراکم و پیوستگی این لایه انتقالی<sup>۱۴</sup> می‌تواند اثرات چشمگیری روی خواص تریبولوژیکی (اصطکاک، سایش و روان‌سازی) پوشش‌ها داشته باشد.

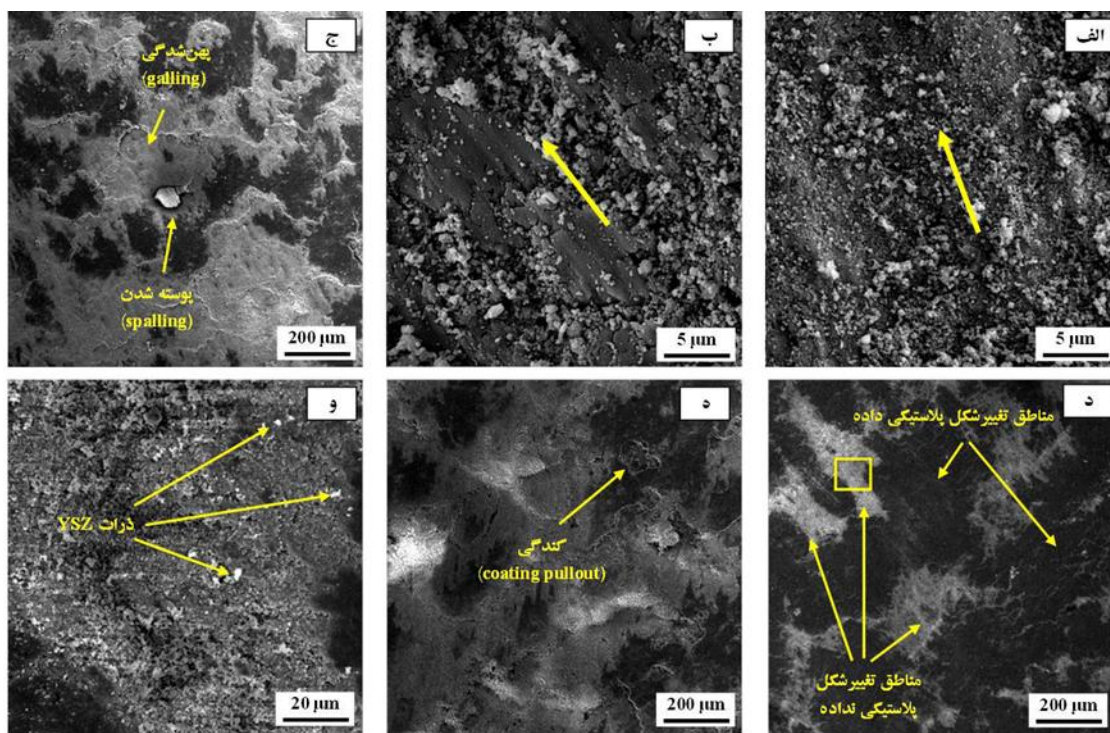
تریوفیلیم انتقالی می‌تواند شامل براده‌های سایش تغییر شکل پلاستیک یافته، ماده پوشش تغییر شکل پلاستیک یافته یا یک تغییر شیمیایی سطح پوشش باشد. اگر تریوفیلیم تشکیل نشود، پوشش قادر نیست در مقابل حذف پیاپی ماده توسط ناهمگونی‌های سطح مقابل مقاومت کند. در مورد پوشش‌های سرامیکی، تریوفیلیم شامل اسپلت‌های تغییر شکل پلاستیک یافته و براده‌های سایش است [۴۴].

براده‌های ریز ناشی از سایش و یا براده‌های با انعطاف‌پذیری بالا که می‌توانند تغییر شکل پلاستیکی حین سایش دهند، می‌توانند تخلخل‌های باز و عیوب سطح نمونه تحت سایش را پر کرده و سطح سایش صاف‌تر نموده و در نتیجه میزان سایش را کاهش دهند [۴۵]. در تحقیق حاضر نیز به دلیل نانو بودن ذرات و در نتیجه ریز بودن براده‌های ناشی از سایش، این براده‌ها می‌توانند حین سایش درون تخلخل‌های باز نفوذ کرده و کاهش وزن ناشی از سایش را بهبود بخشند. یکی از علل افزایش مقاومت به سایش پوشش کامپوزیتی CZ می‌تواند رخ دادن توأمان سایش‌های چسبان (adhesive wear) و خراشان (abrasive wear) در پوشش باشد [۴۰].

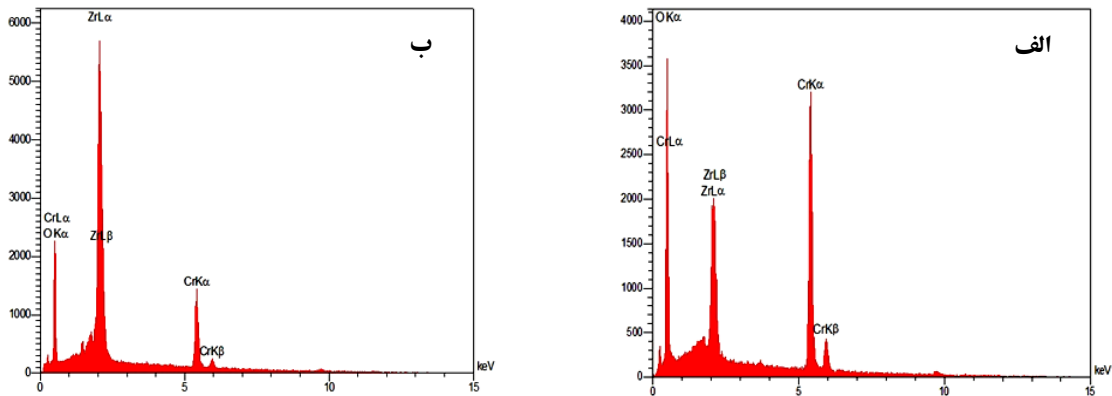
در شکل ۷ (ج، د و ه) در مسیر سایش دو منطقه دیده می‌شوند، یکی منطقه‌ای که نرم و مسطح است و در آن تغییر شکل پلاستیکی رخ داده است و در تصاویر به رنگ تیره‌تر دیده می‌شود و منطقه دیگر که ناهموار است و بخشی از پوشش است که هنوز دچار تغییر شکل نگردیده و به رنگ روشن‌تر

سرامیک‌ها تحت تنش هیدرواستاتیک می‌توانند در مقیاس میکرو، تغییر شکل پلاستیک دهند. مطالعات تریبولژیکی روی هردو نوع سرامیک‌های بالک و پوشش پلاسما، وقوع تغییر شکل پلاستیک در مقیاس میکرو در سرامیک‌ها را تأیید می‌کند. لغزش ماده در نقایص برشی ناپیوسته (برای مثال لغزش مرزدانه)، دلیل این پدیده شناخته شده است [۴۷]. از طرفی، به نظر می‌رسد خود اسپلت‌ها دستخوش تغییر شکل پلاستیک شدیدی می‌گردند. مشخص شده که به علت سرد شدن سریع ذرات مذاب پاشش، اندازه دانه در اسپلت‌ها بسیار کوچک ( $< 1 \mu\text{m}$ ) خواهد بود [۴۸]؛ بنابراین وجود مرزدانه زیاد، مقدار زیادی نقایص برشی برای تغییر شکل پلاستیک فراهم می‌کند. علاوه بر این، مرز خود اسپلت‌ها نواحی مساعدی برای لغزش پلاستیک هستند [۴۹ و ۵۰].

است [۲۴]. همان‌گونه که در شکل ۷ (و) مشخص است پوشش CZ از درصد بالایی از مناطق تیره‌رنگ تشکیل شده که نقاطی سفیدرنگ به صورت نسبتاً همگن در آن زمینه تیره‌رنگ توزیع شده است. تصاویر ۸ (الف) و ۸ (ب) به ترتیب آنالیز عنصری مناطق تیره‌رنگ و نقاط روشن را نشان می‌دهند. همان‌گونه که مشخص است در آنالیز هر منطقه حضور عناصر Cr و Zr مشهود است که حاکی از وجود فازهای  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  و YSZ در آن مناطق است. با توجه به اینکه عمق نفوذ اشعه ایکس مورد استفاده در آنالیز عنصری ۱-۲ میکرون است [۴۶]، لذا دریافت اطلاعات عنصری از خود ذره نانو و نواحی اطراف آن صورت می‌پذیرد و بنابراین اطلاعات عنصری مربوط به هر دوفاز به دست می‌آیند. مناطق مشکی رنگ در تصویر ۷ (و) نیز تخلخل‌های پوشش هستند.



شکل (۷): تصاویر میکروسکوپی الکترونی از شیار ناشی از سایش در پوشش‌های (الف، ج، ه): C و (ب، د، و): CZ. تصویر (و) بزرگنمایی مربع زردرنگ در تصویر (د) است. پیکان‌ها در تصاویر (الف) و (ب) جهت سایش را نشان می‌دهند.



شکل (۸) - آنالیز عنصری از فازهای مختلف در پوشش CZ: الف)  $Cr_2O_3$  (منطقه تیره رنگ در شکل ۷ (و)) ب) YSZ (نقاط روشن در شکل ۷ (و)).

در حین سایش پوشش‌ها، انتقال از حالت داکتیل به حالت ترد پس از یک حد تحمل کرنش بحرانی رخ می‌دهد. حد تحمل کرنش بحرانی برابر با نسبت چقرمگی به سختی پوشش است. بالاتر بودن حد تحمل کرنش بحرانی پوشش‌های کامپوزیتی به معنی داشتن ناحیه تغییر شکل پلاستیک وسیع‌تر در حین سایش است [۱۱ و ۵۴]. با توجه به مقادیر سختی و چقرمگی شکست پوشش‌ها، فاکتور حد تحمل کرنش بحرانی (واحد:  $10^{-3} \times m^{1/2}$ ) برای پوشش‌های C و CZ به ترتیب به میزان ۶/۰۷ و ۵/۴۹ محاسبه شد. همان‌طور که ملاحظه می‌گردد پوشش کامپوزیتی CZ دارای میزان بالاتری از حد تحمل کرنش بحرانی است و انتظار می‌رود که این پوشش مقاومت به سایش بالاتری را نیز داشته باشد. مقادیر کاهش وزن‌های ناشی از سایش به‌دست‌آمده در این پژوهش نیز مؤید نتایج تحقیقات پیشین است.

#### ۴- نتیجه‌گیری

در پژوهش حاضر، تلاش نویسندگان در زمینه بررسی رفتار سایشی پوشش‌های  $Cr_2O_3$  (C) و  $Cr_2O_3$ -20YSZ (CZ) تولیدشده به روش پاشش پلاسمایی در آزمون سایش گلوله آلومینا بر دیسک چرخان و از طریق ارزیابی ریزساختار و

بر اساس مطالعات صورت گرفته پیشین، مقاومت سایشی سرامیک‌ها با افزایش سختی، چقرمگی و همچنین نسبت چقرمگی به سختی آن‌ها افزایش می‌یابد به گونه‌ای که تأثیر چقرمگی بیش از تأثیر سختی بر مقاومت سایشی سرامیک‌ها است [۵۱-۵۲]. برخی دانشمندان نیز دلیل بالا بودن مقاومت به سایش پوشش‌ها را به دلیل بالا بودن مقادیر "سختی+چقرمگی" آن‌ها می‌دانند [۵۳].

با مشاهده تصاویر میکروسکوپی الکترونی FE-SEM و میزان کاهش وزن نمونه‌ها ناشی از سایش، می‌توان استنباط کرد که افزایش چقرمگی در نمونه CZ در مقایسه با نمونه C نیز موجب افزایش مکانیسم چسبان سایش در برابر مکانیسم خراشان گردیده که در مواقعی نیز منجر به پرشدن تخلخل‌های باز در سطح نمونه توسط براده‌های ناشی از سایش و در نتیجه کاهش وزن کمتر در نمونه CZ گردیده است. در پوشش CZ که دارای مقاومت به رشد ترک بالاتری است، انتظار می‌رود که طول ترک‌هایی که منجر به ورقه‌ورقه شدن می‌گردند، کمتر باشد؛ بنابراین در هر مرحله از سایش، سطحی از پوشش رویی که ورقه‌ورقه می‌گردد، کوچک‌تر بوده و سایش کمتری رخ می‌دهد.

- خواص مکانیکی پوشش‌ها بوده است. نتایج حاصل از پژوهش به شرح ذیل است:
- با استفاده از آنالیزهای پراش اشعه ایکس (XRD) صورت گرفته بر پودرها و پوشش‌های تولیدی، مشخص گردید که هیچ ناخالصی و یا واکنشی در حین آسیاکاری و همچنین پاشش پلاسمایی پودرهای آسیا شده ایجاد نگردیده است.
  - افزودن ذره YSZ به میزان ۲۰ درصد حجمی به پوشش C، اگرچه موجب کاهش جزئی در سختی پوشش از ۸۲۳ به ۷۹۹ ویکرز گردید، چقرمگی شکست پوشش را به میزان قابل ملاحظه‌ای (به میزان حدودی ۲۵ درصد) از ۱۱/۰۶ تا ۱۳/۸۱  $\text{Mpm}^{1/2}$  افزایش داد.
  - ضریب اصطکاک پوشش‌های تولیدی در آزمون سایش، در بازه مناسب ۰/۱۱-۰/۱۵ قرار داشت که این امر، پوشش‌ها را برای بسیاری از کاربردهای صنعتی مناسب می‌سازد.
  - کاهش وزن پوشش‌های C و CZ حین آزمون سایش به ترتیب ۳۱ و ۱۱ میلی‌گرم به دست آمد که این مقاومت سایشی بالاتر پوشش CZ را می‌توان به استحاله چقرمه شدن در اثر وجود فاز تتراگونال  $\text{ZrO}_2$  در این کامپوزیت و لذا ایجاد یک فیلم تریبولوژیکی با انعطاف‌پذیری بالاتر در مسیر سایش نسبت داد.
  - تحقیق حاضر نشان داد که پوشش کامپوزیتی CZ می‌تواند یک جایگزین مناسب برای پوشش‌های اکسید کروم بر زیرلایه 304L در محیط‌های سایشی و در دمای محیط باشد.
- ۵- مراجع**
- [1] J. Mehta, V. K. Mittal & P. Gupta, "Role of thermal spray coatings on wear, erosion and corrosion behavior: a review", Applied Science and Engineering, Vol. 20, pp. 445-452, 2017.
- [2] P. L. Fauchais, J. V. R. Heberlein & M. I. Boulos, "Thermal spray fundamentals", Springer, 2014.
- [3] M. Akhtari-Zavareh, A. A. D. Mohammed Sarhan & B. B. AbdRazak, "Plasma thermal spray of ceramic oxide coating on carbon steel with enhanced wear and corrosion resistance for oil and gas applications", Ceramics International, Vol. 40, pp. 14267-14277, 2014.
- [4] R. F. Bunshah, "Handbook of hard coatings", Chapter3, NOYES Publications, New York, USA, 2001.
- [5] A. Vardelle, et al., "The 2016 plasma roadmap: low temperature plasma science and technology", Journal of Thermal Spray Technology, Vol. 25, pp. 1376-1440, 2016.
- [6] I. Adamovich, S. D. Baalrud, A. Bogaert, P. J. Bruggeman, M. Cappelli, V. Colombo, U. Czarnetzki, U. Ebert, J. G. Eden & P. Favia, "The 2017 plasma roadmap: low temperature plasma science and technology", Journal of Physics D: Applied Physics, Vol. 50, pp. 1-46, 2017.
- [7] M. Gell, E. H. Jordan, & D. Goberman, "Development and implementation of plasma sprayed nanostructured ceramic coatings", Surface and Coatings Technology, Vol. 146, pp. 48-54, 2001.
- [8] D. Ghosh, A. K. Shukla & H. Roy, "Nano structured plasma spray coating for wear and high temperature corrosion resistance applications", Journal of the Institution of the Engineers, Vol. 95, pp. 57-64, 2014.
- [9] W. M. Rainforth, "The wear behaviour of oxide ceramics- a review", Journal of Materials Science, Vol. 39, pp. 6705-6721, 2004.
- [10] A. Cellard, V. Garnier, G. Fantozzi, G. Baret, & P. Fort, "Wear resistance of chromium oxide nanostructured coatings", Ceramics International, Vol. 35, pp. 913-916, 2009.
- [11] V. P. Singh, A. Sil & R. Jayaganthan, "Wear of plasma sprayed conventional and nanostructured  $\text{Al}_2\text{O}_3$  and  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , based coatings", Transactions of the Indian Institute of Metals, Vol. 65, pp. 1-12, 2012.
- [12] R. S. Lima & B. R. Marple, "Thermal spray coatings engineered from nanostructured ceramic agglomerated powders for structural, thermal barrier and biomedical applications: a review",

- crystalline Ytria-Stabilized tetragonal zirconia nanopillars”, *Acta Materialia*, Vol. 120, pp. 337–347, 2016.
- [22] J. W. Murraya, A. Levaa, Sh. Joshib & T. Hussain, “Microstructure and wear behaviour of powder and suspension hybrid  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -YSZ coatings”, *Ceramics International*, Vol. 44, pp. 8498-8504, 2018.
- [23] A. Nastic, A. Merati & M. Bielawski, “Instrumented and Vickers indentation for the characterization of stiffness, hardness and toughness of zirconia toughened  $\text{Al}_2\text{O}_3$  and SiC armor”, *Journal of Materials Science & Technology*, Vol. 31, pp. 773-783, 2015.
- [24] J. Gou, J. Zhang & Q. Zhang, “Effect of nano- $\text{Si}_3\text{N}_4$  additives and plasma treatment on the dry sliding wear behavior of plasma sprayed  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -8YSZ ceramic coatings”, *Journal of Thermal Spray Technology*, Vol. 26, pp. 764–777, 2017.
- [25] E. Bakan, & R. Vaben, “Ceramic top coats of plasma-sprayed thermal barrier coatings: Materials, processes, and properties”, *Journal of Thermal Spray Technology*, Vol. 26, pp. 992-1010, 2017.
- [26] S. R. Choi, D. Zhu, & R. A. Miller, “Mechanical properties/database of plasma sprayed  $\text{ZrO}_2$ -8wt%  $\text{Y}_2\text{O}_3$  thermal barrier coatings”, *International Journal of Applied ceramic technology*, Vol. 1, pp. 330-342, 2005.
- [27] س.ع. صادقی فدکی، ض. والفی و ک. زنگنه مدار، "ارزیابی میکرو ساختاری پوشش‌های YSZ پاشش پلاسمایی"، فرآیندهای نوین در مهندسی مواد، دوره ۹، شماره ۱، صفحه ۱۰۵-۹۵، بهار ۱۳۹۴.
- [28] J. R. Davis, “Handbook of thermal spray technology”, ASM International, 2004.
- [29] R. Banerjee & I. Manna, “Ceramic nanocomposites”, Woodhead Publishing Limited, 2013.
- [30] K. Strecker, S. Ribeiro & M. J. Hoffmann, “Fracture toughness measurements of LPS-SiC: a comparison of the indentation technique and the SEVNB method”, *Materials Research*, Vol. 8, pp. 121-124, 2005.
- [31] D. K. Shetty, I. G. Wright & P. N. Mincer, “Indentation fracture of WC-Co cermets”, *Journal of Thermal Spray Technology*, Vol. 16, pp. 40-63, 2007.
- [13] P. S. Babu, D. Sen, A. Jyothirmayi, L. RamaKrishna & D. SrinivasaRao, “Influence of microstructure on the wear and corrosion behavior of detonation sprayed  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  and plasma sprayed  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  coatings”, *Ceramics International*, Vol. 44, pp. 2351-2357, 2018.
- [۱۴] م. طهری، "بررسی تأثیر افزودن تقویت‌کننده  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  بر خواص مکانیکی و رفتار اکسیداسیون دمای بالای پوشش استلایت ۶ تولید شده به روش پاشش پلاسمایی بر روی زیرلایه IN-738"، فرآیندهای نوین در مهندسی مواد، دوره ۱۱، شماره ۱، صفحه ۱۶۰-۱۴۹، بهار ۱۳۹۶.
- [15] K. V. S. Rao, C. S. Ramesh, K. G. Girishaa & Y.D. Rakesh, “Slurry erosive wear behavior of plasma sprayed  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  coatings on steel substrates”, *Materials today: proceedings*, Vol. 4, pp. 10283-10287, 2017.
- [16] P. Zamani & Z. Valefi, “Microstructure, phase composition and mechanical properties of plasma sprayed  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  and  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  composite coatings”, *Surface and Coatings Technology*, vol. 316, pp. 138-145, 2017.
- [17] L. Vernhes, C. Bekins, N. Lourdel & R.S. Lima, “Nanostructured and conventional  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$ , and  $\text{TiO}_2$ - $\text{Cr}_2\text{O}_3$  thermal-sprayed coatings for metal-seated ball valve applications in hydrometallurgy”, *Journal of Thermal Spray Technology*, Vol. 25, pp. 1068–1078, 2016.
- [18] B. Cantor, F. Dunne & I. Stone, “Metal and Ceramic Matrix Composites”, IOP Publishing Ltd, 2004.
- [19] L. M. Berger, “Thermal sprayed coatings and their tribological performances”, Chapter 8: Tribology of thermally sprayed coatings in the  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{Cr}_2\text{O}_3$ - $\text{TiO}_2$  system, Fraunhofer Institute IWS, Germany, pp. 227-267, 2015.
- [20] O. Roberts, A. J. G. Lunt, S. Ying, T. Sui, N. Baimpas, I.P. Dolbnya, M. Parkes, D. Dini, S. M. Kreyenin, T. K. Neo & A.M. Korsunsky, “A study of phase transformation at the surface of a zirconia ceramic”, in: Proc. World Congr. Eng. Vol II, London, UK, 2014.
- [21] N. Zhang & M. A. Zaeem, “Competing mechanisms between dislocation and phase transformation in plastic deformation of single

- [۴۱] ر. رحیم‌زاده، ع. شفیعی و ک. امینی، "بررسی ریزساختار و خواص سایشی پوشش‌های NiCrAlY تقویت‌شده با ذرات  $Al_2O_3$  اعمالی به روش پاشش پلاسمایی"، فرآیندهای نوین در مهندسی مواد، دوره ۱۲، شماره ۱، صفحه ۵۷-۴۱، بهار ۱۳۹۷.
- [42] S. T. Siegmann, O. Brandt, & N. Margadant, Tribological Requirements of Thermally Sprayed Coatings for Wear Resistant Applications, 1st International Thermal Spray Conference - Thermal Spray: Surface Engineering via Applied Research, Quebec, Canada, pp. 1135-1140, 2000.
- [43] K. Yang, X. Zhou & Ch. Liu, "Sliding wear performance of plasma-sprayed  $Al_2O_3$ - $Cr_2O_3$  composite coatings against graphite under severe conditions", Journal of Thermal Spray Technology, Vol. 22, pp. 1154-1162, 2013.
- [44] Y. Wang & S. M. Hsu, "Wear and wear transition mechanisms of ceramics", wear, Vol. 195, pp. 12-122, 1996.
- [45] J. Jie, L. Huan & L. Xiaohan, "Friction and wear behavior of micro arc oxidation coatings on magnesium alloy at high temperature", Rare Metal Materials and Engineering, Vol. 46, pp. 1202-1206, 2017.
- [46] F. Onoue & K. Tsuji, "X-Ray elemental imaging in depth by combination of FE-SEM-EDS and glow discharge sputtering", ISIJ International, Vol. 53, pp. 1939-1942, 2013.
- [47] A. Kulkarni, J. Gutleber & S. Sampath, "Studies of the microstructure and properties of dense ceramic coatings produced by high-velocity oxygen-fuel combustion spraying", Materials Science and Engineering A, Vol. 369, pp. 124-137, 2004.
- [48] Y. Xie & H. M. Hawthorne, "Wear mechanism of plasma-sprayed alumina coating in sliding contacts with harder asperities", Wear, Vol. 225, pp. 90-103, 1999.
- [49] S. M. Hsu & M. Shen, "Wear prediction of ceramics", Wear, Vol. 256, pp. 867-878, 2004.
- [50] L. Berger, C. C. Stahr & S. Saaro, "Development of ceramic coatings in the  $Cr_2O_3$ - $TiO_2$  system", Thermal Spray Bulletin, Vol. 2, pp 64-77, 2009.
- 51] S. Jahanmir, "Friction and wear of ceramics", Chapter 11, CRC Press, 2010.
- of Materials Science, Vol. 20, pp. 1873-1882, 1985.
- [32] E. I. C. Suryanarayana & T. Klassen, "Synthesis of nanocomposites and amorphous alloys by mechanical alloying", Journal of Materials Science, Vol. 46, pp. 6301-6315, 2011.
- [33] E. P. Song, J. Ahn & S. Lee, "Microstructure and wear resistance of nanostructured  $Al_2O_3$ -8wt.% $TiO_2$  coatings plasma-sprayed with nanopowders", Surface and Coatings Technology, Vol. 201, pp. 1309-1315, 2006.
- [34] J. Ahn, B. Hwang & E. P. Song, "Correlation of microstructure and wear resistance of  $Al_2O_3$ - $TiO_2$  coatings plasma sprayed with nanopowders", Metallurgical and Materials Transactions A, Vol. 37, pp. 1851-1861, 2006.
- [35] N. L. Parthasarathi, U. Borah & Sh. K. Albert, "Correlation between coefficient of friction and surface roughness in dry sliding wear of AISI 316L stainless steel at elevated temperatures", Computer Modeling and New Technologies, Vol. 17, pp. 51-63, 2013.
- [36] H. Czichos, "A systems approach to the science and technology of friction, lubrication and wear", Tribology series 1, 1978.
- [37] A. Amanov & Y. S. Pyun, "Friction reduction and wear resistance enhancement of SiC and  $Si_3N_4$  ceramics under dry conditions", Tribology Transactions, Vol. 59, pp. 491-501, 2016.
- [38] Y. Zhou, H. Zhu, W. Zhang, X. Zuo, Y. Li, & J. Yang, Influence of surface roughness on the friction property of textured surface, Advances in Mechanical Engineering, pp 1-9, 2015.
- [39] S. T. Aruna, N. Balaji & K. S. Rajam, "Phase transformation and wear studies of plasma sprayed yttria stabilized zirconia coatings containing various mol% of yttria", Materials Characterization, Vol. 62, pp. 697-705, 2011.
- [40] P. Ganapathy, G. Manivasagam, S. Rajamanickam, & A. Natarajan, "Wear studies on plasma-sprayed  $Al_2O_3$  and 8mole% of Yttrium-stabilized  $ZrO_2$  composite coating on biomedical Ti-6Al-4V alloy for orthopedic joint application", International Journal of Nanomedicine, Vol. 10, pp. 213-222, 2015.

## ۶- پی نوشت

- [1] Atmospheric Plasma spray
- [2] Zirconia-toughened alumina
- [3] Ytria-stabilized zirconia
- [4] Process control agent
- [5] Particle size analyzer
- [6] Indentation fracture
- [7] Field Emission Scanning Electron Microscope
- [8] Energy Dispersive X-ray Spectroscopy
- [9] Williamson-Hall
- [10] Scherrer
- [11] Czihos' model
- [12] Spalling
- [13] Galling
- [14] Transferred Lay

- [52] T. E. Fischer, M. P. Anderson & S. Jahanmir, "Influence of fracture toughness on the wear resistance of Ytria-doped zirconium oxide", *Journal of American Ceramic Society*, Vol. 72, pp. 252-257, 1989.
- [53] L. Wu, X. Guo & J. Zhang, "Abrasive resistant coatings- a review", *Lubricants*, Vol. 2, pp. 66-89, 2014.
- [54] P. Svec, A. Brusilova & J. Kozankova, "Effect of microstructure and mechanical properties on wear resistance of silicon nitride ceramics", *Materials Engineering*, Vol. 16, pp. 34-40, 2008.

## Improvement in Fracture Toughness and Wear Resistance of Plasma-Sprayed Chromia Coating by Addition of YSZ Nanoparticles

Seyed Mahdi Hashemi<sup>1</sup>, Nader Parvin<sup>2,\*</sup>, Zeia Valefi<sup>3</sup>

1- Ph.D., Department of Mining and Metallurgical Engineering, Amirkabir University of Technology, Tehran, Iran

2- Associate Professor, Department of Mining and Metallurgical Engineering, Amirkabir University of Technology, Tehran, Iran

3- Assistant Professor, Department of Metallic Materials, Malek-Ashtar University of Technology, Tehran, Iran

\*Corresponding author: nparvin@aut.ac.ir

---

### Abstract

In the present research, wear behavior of Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-20YSZ (CZ) and Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (C) coatings created using atmospheric plasma spray (APS) process was evaluated. For this purpose, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and YSZ nanopowders were produced after milling for 5h in a high-energy ball mill and subsequently plasma spraying of the agglomerated powders was carried out on 304L substrates. Microstructural characterization of these ceramic coatings was performed using X-ray diffraction (XRD), field emission scanning electron microscopy (FE-SEM) equipped with energy dispersive X-ray spectroscopy (EDS) and optical microscope. Mechanical tests including adhesive strength, fracture toughness, and micro-hardness were used so as to explain the coatings wear behavior. Sliding wear test was conducted using a ball-on-disk configuration against an alumina counterpart at room temperature. Addition of YSZ particles to the Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> matrix due to the phase transformation toughening mechanism associated with tetragonal zirconia resulted in an increase in the fracture toughness while decreased the micro-hardness. It was found that the composite coatings had the friction coefficients of the proper order of 0.11-0.15. The CZ composite coating compared to the C coating showed the higher wear resistance so that the weight loss was obtained as 11 and 31 mg, respectively. Observation of the wear tracks of the coatings indicated that the lower wear rate of the CZ coating was attributed to its higher toughness and therefore filling the pores due to the higher plastic deformation of its wear debris.

**Keywords:** Thermal Spray, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-YSZ, Nano/Multimodal, Fracture Toughness, Wear Behavior.

---

Journal homepage: [ma.iaumajlesi.ac.ir](http://ma.iaumajlesi.ac.ir)

### Please cite this article using:

Seyed Mahdi Hashemi, Nader Parvin, Zeia Valefi, Improvement in Fracture Toughness and Wear Resistance of Plasma-Sprayed Chromia Coating by Addition of YSZ Nanoparticles, *New Process in Material Engineering*, 2020, 14(3), 1-16.